



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro Biomédico  
Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes

Eduardo Delfino Sodré

**Emissões atmosféricas e implicações potenciais sobre a biota terrestre  
devido as atividades antrópicas na Baía do Almirantado/ Ilha Rei George –  
Antártica**

Rio de Janeiro

2011

Eduardo Delfino Sodré

Emissões atmosféricas e implicações potenciais sobre a biota terrestre devido as atividades antrópicas na Baía do Almirantado/ Ilha Rei George – Antártica

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-graduação em Biociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Orientador: Prof. Dr. Heitor Evangelista da Silva

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Machado Corrêa

Rio de Janeiro

2011

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CB-A

S679 Sodré, Eduardo Delfino.  
Emissões atmosféricas e implicações potencias sobre a biota terrestre devido as atividades antrópicas na Baía do Almirantado / Ilha Rei George Antártica / Eduardo Delfino Sodré. - 2011.  
167 f.

Orientador: Heitor Evangelista da Silva.  
Coorientador: Sergio Machado Corrêa.  
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Biologia Roberto Alcantara Gomes, Pós-graduação em Biociências.

1. Impacto ambiental – Antártida - Teses. 2. Efeito estufa (Atmosfera). 3. Monitoramento ambiental – Teses. 4. Aerossóis - Antártida- Teses. 5. Atmosfera – Poluição –Teses. I. Silva, Heitor Evangelista da. II. Corrêa, Sergio Machado. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Biologia Roberto Alcantara Gomes. IV. Título.

CDU 504.06(99)

Autorizo apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

---

Assinatura

---

Data

Eduardo Delfino Sodré

**Emissões atmosféricas e implicações potenciais sobre a biota terrestre devido as atividades antrópicas na Baía do Almirantado/ Ilha Rei George – Antártica**

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-graduação em Biociências, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro.

Aprovada em 30 de setembro de 2011.

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Heitor Evangelista da Silva (Orientador)  
Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes - UERJ

---

Prof. Dr. Willian Zanboni de Mello  
Instituto de Geociências UFF

---

Prof. Dr. Ricardo Henrique Moreton Godoi  
Departamento de Engenharia Ambiental UFPR

---

Prof. Dr. . João Paulo Machado Torres  
Instituto de Biofísica UFRJ

---

Prof. Dr. Antônio Carlos de Freitas  
Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes - UERJ

Rio de Janeiro

2011

## **DEDICATÓRIA**

Dedico essa tese a minha amada esposa, Cristiane Zago Sodré, aos meus filhos Luizandr e e Luana, com a mais sincera convic ao de que viveremos, ainda, o melhor de nossas vidas.

## AGRADECIMENTOS

Aos orientadores Prof. Dr. Heitor Evangelista da Silva & Prof. Dr. Sergio Machado Corrêa pelo seu inestimável apoio e consideração sem a qual a conclusão desta Tese seria impossível.

Ao PROANTAR pela oportunidade em participar de trabalhos com pessoas do mais alto nível intelectual.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro que possibilitou grande parte das análises desta Tese.

Ao Prof. Dr. Antônio Carlos de Freitas pela amizade, apoio e consideração nas horas difíceis e os comentários valiosos que enriqueceram esta Tese.

Ao Prof. Dr. Kenny Tanizaki da Fonseca pela consideração, amizade e a ajuda em compilar os dados topográficos da IRG.

A Prof. Dr. Graciela Arbilla pelo apoio em ceder a infraestrutura do seu laboratório para realização do trabalho.

A Prof. Dr. Luciana Vanni Gatti do IPEN pelas análises de COV importantes para o trabalho.

A Dr. Lorna Rubenich pelos conselhos valiosos e sua análise objetiva.

Aos colegas de trabalho do LARAMG pela cooperação e companheirismo em todos os momentos.

Todo estado atual de uma substância simples é naturalmente consequência de seu estado anterior, de tal modo que seu presente está impregnado do seu futuro.

*Leibniz*

## RESUMO

SODRÉ, Eduardo Delfino. *Emissões atmosféricas e implicações potenciais sobre a biota terrestre devido às atividades antrópicas na Baía do Almirantado/ Ilha Rei George – Antártica*. 2011. 159f. Tese (Doutorado em Biociências) - Instituto de Biologia Roberto Alcântara Gomes, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre o impacto sobre a atmosfera e a biota terrestre devido às emissões antrópicas na Baía do Almirantado/Ilha Rei George – Antártica. Foram monitoradas as emissões dos compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, tanto nas fontes emissoras como no entorno da Estação Antártica Comandante Ferraz e estimadas as emissões dos navios, dos geradores a diesel e da incineração de lixo. Na avaliação do entorno, coletaram-se amostras de ar, neve e penas de aves. Com os resultados das emissões, do estudo topográfico e da meteorologia, realizou-se uma modelagem de plumas gaussianas para avaliar os impactos. Quatro cenários foram avaliados: dois com a presença dos navios NApOc Ary Rongel e Maximiano apresentaram concentrações máximas de até  $356 \mu\text{g m}^{-3}$  de COV e  $18 \mu\text{g m}^{-3}$  de material particulado, enquanto os demais, sem a presença dos navios, apenas considerando as estações de pesquisa EACF e Arctowski, apresentaram concentrações máximas de até  $2,5 \mu\text{g m}^{-3}$  de COV e  $1,3 \mu\text{g m}^{-3}$  de material particulado. Amostras de COV coletadas foram compatíveis com o cenário mais crítico. O estudo de correlação para carbonilas e HPA atmosférico e Carbono elementar e HPA, depositados em neve, apontaram a EACF como a principal fonte de emissão. As concentrações de levoglucosano detectadas a aproximadamente 2 km da EACF apontaram para a prática de incineração de lixo da EACF. Todas as áreas de interesse biológicas, anteriormente mapeadas, dentro da AAEG, são vulneráveis às emissões antrópicas, como sugeriu o modelo de dispersão e a sobreposição dos resultados encontrados.

Palavras-chave: Impacto sobre a atmosfera. Emissões antrópicas. Modelagem de plumas gaussianas.



## ABSTRACT

In this study it was conducted a study on the impact on the atmosphere and terrestrial biota due to anthropogenic emissions in Admiralty Bay / King George Island - Antarctica. It was monitored the emissions of volatile organic compounds and semi-volatile, both in emission sources and in the surrounding of Antarctic Station Comandante Ferraz, and estimated emissions from ships, diesel generators and waste incineration. In assessing the environment, it were collected air, snow and feathers samples. With the emissions results, meteorology database and topographical study, it was used a Gaussian plume modeling to assess impacts. Four scenarios were evaluated: the presence of two ships NApOca Ary Rongel and Maximiano had concentrations up to  $356 \text{ mg m}^{-3}$  for VOCs and  $18 \text{ mg m}^{-3}$  for particulate matter, while the other, without the presence of the vessels, only considering research stations EACF Arctowski showed concentrations of up to  $2.5 \text{ mg m}^{-3}$  for VOC and  $1.3 \text{ mg m}^{-3}$  for particulate matter. VOC samples collected were consistent with the most critical scenario. The correlation study for atmospheric carbonyls and HPA and HPA and Black Carbon, deposited on snow, EACF pointed to be the main emissions source. The levoglucosan concentrations found approximately 2 km from EACF pointed to the practice of waste incineration at EACF. All areas of biological interest, previously mapped within the AAEG are vulnerable to anthropogenic emissions, as suggested by the dispersion model and the overlap of results.

**Keywords:** Impact on the atmosphere. Anthropogenic Emissions. Gaussian plume modeling.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Península Antártica, ilhas Shetlands do Sul e a ilha Rei George em vermelho. (fonte: Imagem modificada dos mapas gerados pelo CPC/UFRGS).....	24
Figura 2	Ilha Rei George e a delimitação da Área Antártica Especialmente Gerenciada. (FONTE: Imagem modificada dos mapas gerados pelo CPC/UFRGS).....	25
Figura 3	Pontos de ocupação humana, retração de gelo entre 1956 e 2000, limites da ASMA (“Antarctic Specially Managed Área”) e SSSI8 na Baía do Almirantado. (Fonte: Imagem do banco de dados do SIG do CPC). .....	26
Figura 4	Batimetria e Altimetria da Baía do Almirantado, Imagem do banco de dados do SIG (Fonte: Imagem do banco de dados do SIG do CPC).....	27
Figura 5	Serie da temperatura do ar reconstruída para a Ilha Rei George, (Fonte: FERRON et al. 2004).....	28
Figura 6	Distribuição espacial das principais estações de pesquisa no continente antártico. Imagem modificada da “Scientific Committe on Antarctic Research”. (fonte: <a href="http://www.scar.org/information">http://www.scar.org/information</a> ).....	29
Figura 7	Flagrante desrespeito ao protocolo de Madri, (a) despejo de resíduos pela estação alemã Wilkes, (b) lixo exposto a céu aberto em Frei (c) Uma bateria esquecida em Frei (d) queima de lixo a céu aberto em Frei (e) Embalagem de produto químico em lixo a céu aberto em Frei, (f) estação abandonada em Decepcion.....	30
Figura 8	Estação Baleeira Inglesa da Península Keller, em 1947 (foto: Scott Polar Research Institute).....	31
Figura 9	Fontes de primeira ordem na emissão atmosférica na AAEG.....	34
Figura 10	Fontes de segunda ordem na emissão de poluentes na AAEG.....	34
Figura 11	Localização dos tanques de combustível na EACF.....	35
Figura 12	Razão de mistura de COV para o Hemisfério Norte (a) e Hemisfério Sul (b). (Baseado em Figura EOS, 2009).....	38
Figura 13	Distribuição espacial dos locais de amostragem com canister. Estações 2A, 6A, 7A e 4A estão no transecto Norte-Sul em relação à EACF; 6A, módulo Ipanema, é o representante do nível local e 4B representante da influência da Estação Arctowski.....	41
Figura 14	COV coletados com canisters próximos a EACF e Arctowski.....	45

Figura 15	Concentrações de BTEX em um raio de 250 m em relação à EACF.....	46
Figura 16	Concentrações de naftaleno coletado com canister próximos a EACF....	47
Figura 17	Pontos de coleta de amostras para avaliação de carbonilas na Península Keller com destaque na EACF.....	52
Figura 18	Reação entre a hidrazina e a carbonila para formar a hidrazona.....	52
Figura 19	Locais de amostragem dos cartuchos para Carbonilas. (Fonte: mapa disponibilizado pelo CPC/UFRGS).....	55
Figura 20	Concentrações em relação a distância da EACF de Carbonilas totais (formaldeído, acetaldeído, acetona + acroleína, benzaldeído e propinaldeído).....	56
Figura 21	Variação do Formaldeído na Estação Antártica Alemã Neumayer/Leste Antártico – Baseado em Riedel et al. (1999).....	58
Figura 22	Análise de agrupamento para carbonilas HPA e dados meteorológicos.....	59
Figura 23	Correlação entre as concentrações de HPA totais e a distancia da fonte.....	65
Figura 24	Correlação entre o naftaleno e a distância da fonte.....	65
Figura 25	Concentração de HPA totais em relação a distância do termo fonte. (vermelho –Península Keller, azul – Baía do Almirantado).....	67
Figura 26	Correlação entre a distância em metros (por frequência de classe) da EACF e a média do HPA totais.....	67
Figura 27	Análise de agrupamento para Carbono elementar e HPA comparados com variáveis meteorológicas e distancia da EACF.....	69
Figura 28	Imagem em microscopia de varredura de uma partícula de “Carbono elementar”, à esquerda, e um modelo de sua estrutura molecular, direita.....	70
Figura 29	Estimativas de concentrações globais de Carbono elementar em ng/m <sup>3</sup> (KOCH, 2009).....	71
Figura 30	Média mensal da forçante radioativa medida diretamente em CE e em neve no Himalaya. (Imagem modificada de KOPACZ, 2011).....	72
Figura 31	Concentrações de CE encontradas e rosa dos ventos dos respectivos	

	períodos de amostragens no Módulo de Meteorologia.....	75
Figura 32	concentrações de CE encontradas e rosa dos ventos e respectivos períodos de amostragens no Módulo Punta Plaza.....	76
Figura 33	concentrações de CE encontradas e rosa dos ventos e respectivos períodos de amostragens no Módulo Ipanema.....	77
Figura 34	Correlação das Médias das concentrações de CE encontradas nos respectivos módulos com a distancia do termo fonte (vermelho – módulo meteorologia; azul – módulo Punta Plaza; verde – módulo Ipanema).....	78
Figura 35	Pluma de CE sobre a península Keller.....	79
Figura 36	Imagem de microscopia de varredura com gráficos de suas respectivas abundâncias relativas.....	81
Figura 37	Distribuição espacial das coletas de neve na Península Keller e na Baía do Almirantado e subdivisão das amostras em três subgrupos para análise.....	82
Figura 38	Concentração de CE em neve coletadas no entorno da Baía do Almirantado e Península Keller apresentando linha de tendência logarítmica.....	84
Figura 39	Correlação entre as concentrações de CE em neve e a distancia da EACF em metros das amostras do subgrupo 1.....	84
Figura 40	Linearidade das amostras de CE em neve, realizada em um aclave de 100 m de altura, com exceção das amostras do topo próximo a geleira Ferguson e perfil topográfico – imagem modificada - Fonte: Imagem do banco de dados do SIG do CPC).....	85
Figura 41	Correlação entre as concentrações de CE em neve e a distância da fonte em metros das amostras do subgrupo 2.....	86
Figura 42	correlação entre as concentrações de CE em neve e a distância da fonte em metros das amostras do subgrupo 3.....	86
Figura 43	Imagem de microscopia de varredura com gráficos de suas respectivas abundâncias relativas.....	88
Figura 44	1,6 anidro $\beta$ -D-glucopiranosose (Levoglucosano).....	89
Figura 45	Correlação entre particulados e o levoglucosano – gráfico modificado do trabalho de Jordan et al. (2006).....	90

Figura 46	Detecção de Levoglucosano encontradas em amostras de gelo na Groelândia (A) e Antártica (B). Figura modificada do trabalho de Kehrwald (2010b). .....	96
Figura 47	Serie temporal de queimadas globais e concentração de levoglucosano amostrado. Fonte dos dados de queimadas globais: European Space Agency (ESA) .....	97
Figura 48	Focos de queimadas globais para 1998. Fonte dos dados de queimadas globais: European Space Agency (ESA).....	98
Figura 49	Estimativas dos valores médios mínimos e máximos de levoglucosano segundo Locker (1988) produzidos pelo processo de incineração de EACF.....	99
Figura 50	Serie temporal da estimativa de produção de levoglucosano no período de 2001 a 2008 pela EACF.....	100
Figura 51	Resultados gerados pelo modelo gaussiano AERMOD para levoglucosano sobre a Península Keller, usando as estimativas de emissão de .... para o ano de .....	101
Figura 52	Diagrama das válvulas e loops de amostragem para análise cromatográfica destina a análise dos GEE.....	106
Figura 53	Comparação das concentrações de GEE amostrados na exaustão dos geradores da EACF.....	108
Figura 54	Localização dos pontos de amostragem atmosférica na Baía do Almirantado e Península Keller e suas respectivas concentração dos GEE.....	109
Figura 55	Série temporal das concentrações de CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> e N <sub>2</sub> O monitoradas a partir da estação de pesquisa Americana PALMER– Península Antártica (figura modificada da NOAA).....	111
Figura 56	Concentração de CO <sub>2</sub> no entorno da IRG. Imagem modificada da NASA ( <a href="http://www.nasa.gov/topics/earth/features/AIRSCO2.html">http://www.nasa.gov/topics/earth/features/AIRSCO2.html</a> ).....	112
Figura 57	Modelo HYSPLITt das trajetórias reversas das massas de ar chegando a EACF nos períodos de (a) 1 à 5, (b) 6 à 10, (c) 11 à 15 de março de 2011. Abaixo, as altitudes das famílias de massas de ar.....	113
Figura58	Análise de agrupamento para o GEE: N <sub>2</sub> O; CH <sub>2</sub> e CO <sub>2</sub> comparado com dados meteorológicos e COV e Clorofila-a de fitoplâncton. Fonte dos dados de clorofila: SeaWiFS.....	114

Figura 59	Modelo de dispersão de pluma gerada pela emissão fugitiva de HC no processo de abastecimento dos tanques da EACF (12,5 horas).....	117
Figura 60	Detalhe da distribuição da pluma na Península Keller, ampliado da figura 59.....	118
Figura 61	Áreas de interesse biológicos na Península Keller afetada pela pluma de COV. Imagem modificada de Weber e Montone (2006).....	119
Figura 62	Modelo simplificado de distribuição de pluma de aerossóis na Baía do Almirantado – Imagem modificada do trabalho de Licínio (2006).....	120
Figura 63	Fluxograma do modelo AERMOD. (Modificado do “Air Dispersion Modelling Guideline for Ontário”, 2005).....	124
Figura 64	Rosa dos ventos com velocidade e direção do vento referente ao ano de 2009 para a EACF. Aqui é preciso dizer se a rosa dos ventos foi montada no modo blowing to ou bowing from.....	126
Figura65	Distribuição de Classes de Estabilidade Atmosférica Referente ao Ano de 2009.....	127
Figura 66	Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de COV oriundas de 4 fontes de emissão dentro da Baía do Almirantado.....	131
Figura 67	Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de COV oriundas de 3 fontes de emissão dentro da Baía do Almirantado.....	132
Figura 68	Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de COV oriundas de 2 fontes de emissão dentro da Baía do Almirantado.....	133
Figura 69	Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de COV oriundas de 1 fonte de emissão dentro da Baía do Almirantado.....	134
Figura 70	Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de material particulado oriundas de 4 fontes de emissão dentro da Baía do Almirantado.....	137
Figura 71	Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de material particulado oriundas de 3 fontes de emissão dentro da Baía do Almirantado.....	138
Figura 72	Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de material particulado oriundas de 2 fontes de emissão dentro da Baía do Almirantado.....	139

Figura 73	Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de material particulado oriundas de 1 fonte de emissão dentro da Baía do Almirantado.....	140
		141
Figura 74	Contribuição Média Anual de MP2,5 de Navios ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), imagem modificada do trabalho de COBERTT (2007).....	
Figura 75	Impacto da Poluição Atmosférica sobre o Patrimônio Vegetal na Península Keller – Imagem modificada do trabalho de Weber e Montone (2006).....	144
Figura 76	Impacto da Poluição Atmosférica sobre Ninhos de Skuas na Península Keller – Imagem modificada do trabalho de Weber e Montone (2006).....	145
Figura 77	Áreas de reprodução de aves expostas a concentrações de poluentes atmosféricos de origem antrópica - Imagem modificada do trabalho de Weber e Montone (2006).....	146
Figura 78	Áreas de mudas de pinguins expostas a concentrações de poluentes atmosféricos de origem antrópica - Imagem modificada do trabalho de Weber e Montone (2006).....	147
Figura 79	Áreas de mudas de pelo de pinípedes expostas a concentrações de poluentes atmosféricos de origem antrópica - Imagem modificada do trabalho de Weber e Montone (2006).....	148

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	COV encontrados em seis pontos da Baía do Almirantado utilizando canisters.....	42
Tabela 2	COV Totais coletados com canisters em seis locais próximos a estação de pesquisa italiana Zucchelli.....	44
Tabela 3	Análise sinóptica das componentes principais de ventos para o período de coletas dos COV.....	48
Tabela 4	Amostras de neve divididas em subgrupos.....	66
Tabela 5	Concentrações de HPA em neve em alguns locais remotos.....	68
Tabela 6	concentração de CE modelado e medido. ....	79
Tabela 7	Abundância relativa (%) de elementos em filtros de ar.....	80
Tabela 8	Concentração de Carbono elementar em neve coletado na Baía do Almirantado.....	83
Tabela 9	Abundância relativa (%) de elementos em filtrados de neve analisados por EDS.....	87
Tabela 10	Concentrações de levoglucosano em amostras de ar.....	95
Tabela 11	Concentração de levoglucosano encontrado na atmosfera de alguns do hemisfério norte.....	95
Tabela 12	Componentes principais de vento modelados pelo HYSPLIT para os períodos de amostragem do levoglucosano.....	102
Tabela 13	Classes de estabilidade segundo Pasquill-Giffort-Turner.....	122
Tabela 14	Dados de emissão do gerador modelo 175DGFB da Cummins utilizado na EACF.....	128
Tabela 15	Fatores de Emissão de Poluentes para Navios Estacionados, Endresen (2003), e Emissão Calculada para o NApOC Ary Rongel.....	129
Tabela 16	Agrupamento das principais fontes poluentes atmosféricos na Baía do Almirantado para construção de cenários.....	130
Tabela 17	Concentrações de COV dos cenários modelados.....	136
Tabela 18	Concentração de Material Particulado dos Cenários Modelados.....	141



Tabela 19	Limite Máximo Permitido de Poluentes Perigosos por algumas agências comparados com concentrações medidas e Modeladas na Baía do Almirantado.....	149
-----------	--	-----

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAEG	Área Antártica Especialmente Gerenciada
BPC	Bifenila poli-cloradas
BTEX	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos
CE	Carbono Elementar
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
COMNAP	Council of Managers of Antarctic Programs
COSV	Compostos Orgânicos Semi-voláteis
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
EACF	Estação Antártica Comandante Ferraz
EDS	Espectrômetro por Dispersão de Raio X
FEN	Fenantreno
FLU	Fluoranteno
GEE	Gases do efeito estufa
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IRG	Ilha Rei George
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NUPAC	Núcleo de Pesquisas Antárticas e Climáticas
PIR	Pireno
POP	Poluente Orgânico Persistente
PROANTAR	Programa Antártico Brasileiro
WMO	World Meteorological Organization

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	21
1	<b>ÁREA DE INTERESSE CIENTÍFICO</b> .....	23
1.1	<b>Histórico de Impacto Humano na Antártica</b> .....	28
1.2	<b>Histórico de impacto na Ilha Rei George</b> .....	31
1.3	<b>Potenciais Fontes de emissão da EACF</b> .....	32
1.3.1	<u>Fontes de Primeira Ordem</u> .....	33
1.3.1.1	Geradores (fonte fixa).....	33
1.3.1.2	Incineradores (fonte fixa).....	33
1.3.1.3	Navios (fonte móvel).....	33
1.3.2	<u>Fontes de Segunda Ordem na emissão de poluentes na AAEG</u> .....	34
1.3.2.1	Veículos diversos (fonte móvel).....	34
1.3.2.2	Tanques de combustível (fonte fixa).....	35
1.4	<b>Objetivo Geral</b> .....	35
1.5	<b>Objetivos Específicos</b> .....	36
2	<b>ESTUDOS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS – COV</b> .....	37
2.1	<b>Metodologia</b> .....	39
2.2	<b>Resultados e discussão</b> .....	41
3	<b>ESTUDOS DAS CARBONILAS</b> .....	50
3.1	<b>Metodologia</b> .....	51
3.2	<b>Resultados e discussão</b> .....	54
4	<b>ESTUDOS DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)</b> .....	60
4.1	<b>Metodologia</b> .....	62
4.2	<b>Resultados e discussão</b> .....	64
4.2.1	<u>HPA na atmosfera</u> .....	64
4.2.2	<u>HPA em Neve</u> .....	66
5	<b>ESTUDOS DO CARBONO ELEMENTAR- CE</b> .....	70
5.1	<b>Metodologia</b> .....	73
5.2	<b>Resultados e discussão</b> .....	75
5.2.1	<u>Carbono elementar na atmosfera</u> .....	75
5.2.2	<u>Abundância relativa de elementos nos filtros amostrados</u> .....	80
5.2.3	<u>Carbono elementar em neve</u> .....	81

5.2.4	<u>Análise da Abundância relativa com MEV e EDS acoplado em filtrados de Neve</u> .....	87
6	<b>ESTUDOS DO LEVOGLUCOSANO</b> .....	88
6.1	<b>Metodologia</b> .....	91
6.1.1	<u>Amostragem e análise de Levoglucosano</u> .....	91
6.1.2	<u>Extração do levoglucosano</u> .....	91
6.1.3	<u>Análise por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas</u> .....	92
6.1.4	<u>Modelo HYSPLIT</u> .....	94
6.2	<b>Resultados e discussão</b> .....	94
7	<b>ESTUDOS DOS GASES DE EFEITO ESTUFA (GEE)</b> .....	105
7.1	<b>Metodologia</b> .....	106
7.2	<b>Resultados e discussão</b> .....	107
8	<b>ESTIMATIVAS DE EMISSÕES FUGITIVAS NO PROCESSO DE ABASTECIMENTO DOS TANQUES DE ARMAZENAMENTO DE COMBUSTÍVEL DA EACF</b> .....	115
8.1	<b>Metodologia</b> .....	115
8.2	<b>Resultados e discussão</b> .....	116
9	<b>ESTUDOS DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO DOS IMPACTOS DA OCUPAÇÃO HUMANA NA ANTÁRTICA</b> .....	120
9.1	<b>Metodologia</b> .....	121
9.2	<b>Resultados e discussão</b> .....	125
9.2.1	<u>Meteorologia da Ilha Rei George</u> .....	125
9.2.2	<u>Estimativas de Emissão dos Geradores da EACF</u> .....	127
9.2.3	<u>Estimativas de Emissão dos Navios de Apoio Oceanográficos dentro da Baía do Almirantado</u> .....	128
9.2.4	<u>Modelagens de COV para a Península Keller</u> .....	131
9.2.5	<u>Modelagens de material particulado para a Baía do Almirantado</u> .....	136
10	<b>RISCOS PARA AS COMUNIDADES BIOLÓGICAS DA BAÍA DO ALMIRANTADO – IRG</b> .....	143
10.1	<b>Resultados e discussão</b> .....	144
10.1.1	Análise de Risco para as Comunidades Biológicas da Baía do Almirantado <u>IRG</u> .....	144
11	<b>CONCLUSÕES</b> .....	150

<b>REFERÊNCIAS</b> .....	152
<b>ANEXO A</b> – Cromatograma do padrão das carbonílas .....	160
<b>ANEXO B</b> – Cromatograma de análise de carbonílas .....	161
<b>ANEXO C</b> - Cromatograma para HPA.....	162
<b>ANEXO D</b> - Cromatograma para N <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> .....	163
<b>ANEXO E</b> – Cromatograma do Diesel Ártico.....	164
<b>ANEXO F</b> – Operação XXVII com participação do NApOc ARY	
<b>RONGEL</b> .....	165
<b>ANEXO G</b> - Dados de emissão do fabricante do Gerador Cummins modelo 175DGFB.....	166
<b>ANEXO H</b> - Planilha da Magee utilizada para transformação da atenuação óptica em massa.....	167

## INTRODUÇÃO

Nos últimos 30 anos, as atividades de pesquisa e a taxa de ocupação da Estação Antártica Comandante Ferraz (EACF) aumentaram significativamente e por consequência, a demanda por energia, deslocamento local, exigindo um complexo aparato logístico para dar suporte a pesquisadores, militares, jornalistas e políticos. Isso promoveu a compra de novos equipamentos de transporte de carga, mais um navio e o aumento do espaço físico da EACF. Além das questões relacionadas à estação de pesquisa, a comunidade científica tem alertado sobre o impacto das emissões dos navios sobre a atmosfera (CORBETT *et al.*, 2007). Apesar de tratar-se de uma questão relacionada aos grandes portos em centros urbanos, onde há grandes concentrações de navios, isso nos leva a crer que o impacto das emissões de navios sobre a atmosfera, em áreas prístinas, seja algo a ser estudado. No contexto do PROANTAR, a matriz energética utilizada na Antártica, é principalmente o diesel, um dos principais poluentes estudados nas grandes cidades, soma-se a isso a presença de dois navios fundeados por períodos de 45 dias, em média, por ano. Eles podem queimar quase 11 toneladas de diesel por dia, cada um, dentro de uma bacia aérea, onde se encontra um dos principais focos de estudo na Antártica, “a biota local”.

A preocupação com a influência da atividade humana sobre o ambiente antártico é objeto de estudos de alguns dos pesquisadores que atuam no continente gelado, apreensivos com a fragilidade dos sistemas ecológicos local. Segundo COSTA *et al.* (2011), há cerca de quarenta e oito espécies de aves que nidificam na Antártica e em ilhas sub-Antárticas e dentre elas, três estão ameaçadas de extinção, oito são consideradas vulneráveis e outras oito estão quase ameaçadas de extinção. Levanta-se a hipótese se as emissões atmosféricas oriundas das estações poderiam modificar a composição do ar e prejudicar a biota local. Em relação a outros substratos, muitos autores apresentam evidências de impacto sobre o solo e a água, devido a lançamento de esgoto não tratado, derramamento de combustível e disposição de lixo, (TIN, 2009; BARGAGLI, 2008; PINESCHI, 2001; KING & RIDDLE, 2007; WEBER E MONTONE, 2006), no entanto, comparativamente, são poucos os estudos sobre os impactos oriundos da degradação da qualidade do ar decorrente de fontes locais na Antártica.

Em 2006, a partir da criação da REDE 2/MMA-CNPq, que visou, entre vários temas, uma análise abrangente do impacto das fontes humanas na Baía do Almirantado, resultando em um relatório intitulado “Gerenciamento Ambiental na Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica”, subdividido em três temas principais: O Ambiente Terrestre; O ambiente

Aquático e o Ambiente Atmosférico. Dentro do tema ambiente atmosférico foram desenvolvidos os subitens: emissões locais de dióxido de carbono atmosférico; poluentes orgânicos persistentes e aporte atmosférico continental e emissões locais na Ilha Rei George. As conclusões do trabalho, acima citado, sugerem que as bifenílas poli-cloradas (BPC), têm contribuições locais das espécies com maior peso molecular. Essas moléculas podem ser oriundas da disposição e queima de lixo. A maior parte das grandes estações científicas, como a EACF e Arctowski (Polonesa), queimavam lixo a céu aberto dentro da Baía do Almirantado, no passado.

Estudos iniciais sobre o comportamento dos poluentes atmosféricos, com base em um modelo simplificado de dispersão gaussiana proposto por LICÍNIO (2006), apresentaram muitas informações importantes sobre o comportamento das plumas de aerossóis na Baía do Almirantado. No entanto, o modelo aplicado não considerava a orografia da região estudada, limitando assim a sua aplicação. A partir dessa iniciativa, foi adquirido um modelo gaussiano mais consistente, o AERMOD, que contemplou a topografia, entre outros parâmetros, e gerou dados mais realísticos sobre a distribuição das plumas.

As principais fontes de emissões atmosféricas na Ilha Rei George são: a queima de diesel dos geradores das estações, refúgios e acampamentos; a presença de navios, aviões e helicópteros associados à logística e a queima seletiva de lixo. A monitoração do impacto ambiental atmosférico da Baía do Almirantado tem sido de grande relevância no contexto da presença e manutenção da EACF uma vez que a sensibilidade da biota local ao aporte de poluentes atmosféricos pode causar a diminuição da população em algumas espécies.

## **1 ÁREA DE INTERESSE CIENTÍFICO**

O continente antártico possui características bastante particulares, detém 90% do gelo e 80% da água doce do planeta, possui grandes jazidas minerais, funciona como um sorvedouro do calor terrestre e como consequência, influencia significativamente o clima global. Controla as circulações atmosféricas e oceânicas no hemisfério sul e a formação de água fina de fundo dos oceanos (MMA, 2007). Além disso, no manto de gelo está preservada, a milhões de anos, a história do clima do nosso planeta. A região antártica sofre influência do sistema ambiental global e, em função disso, tem seu clima afetado (MMA, 2007). Esses são alguns motivos pelos quais o meio ambiente antártico é um laboratório a céu aberto.

Através do Programa Antártico Brasileiro é realizada pesquisa na região desde 1983, congregando diversos pesquisadores de inúmeras áreas do conhecimento, dando assim uma contribuição significativa para o conhecimento aprofundado das questões relativas ao “continente gelado”. O foco deste trabalho limita-se a uma região na ilha Rei George (fig.1) que fica no arquipélago de Shetland do Sul, no extremo norte da Península Antártica, denominado de Baía do Almirantado.



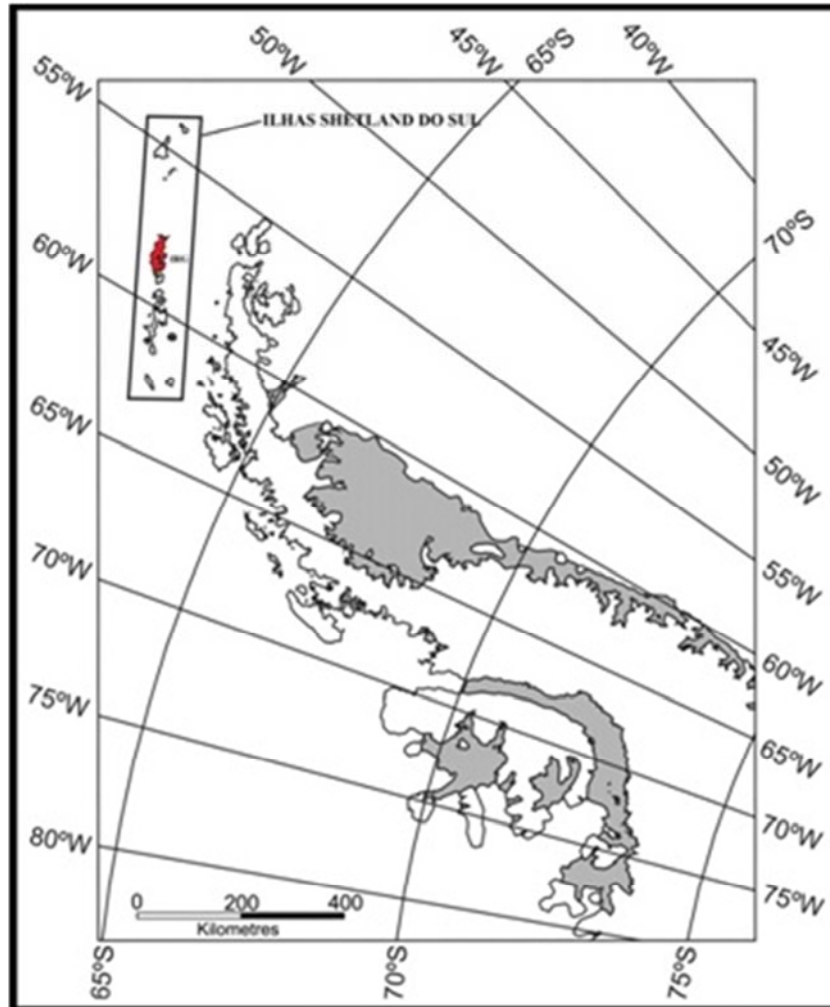


Figura 1 - Península Antártica, ilhas Shetlands do Sul e a ilha Rei George em vermelho. (fonte: Imagem modificada dos mapas gerados pelo CPC/UFRGS).

A ilha Rei George (fig.2) está localizada no arquipélago das Shetlands do Sul próxima ao continente antártico e é considerada a maior das ilhas. Foi descoberta por Willian Smith em 1819 e é uma das áreas de maior densidade de Estações Científicas na Antártica, além de destino turístico de centenas de pessoas ao longo do ano.

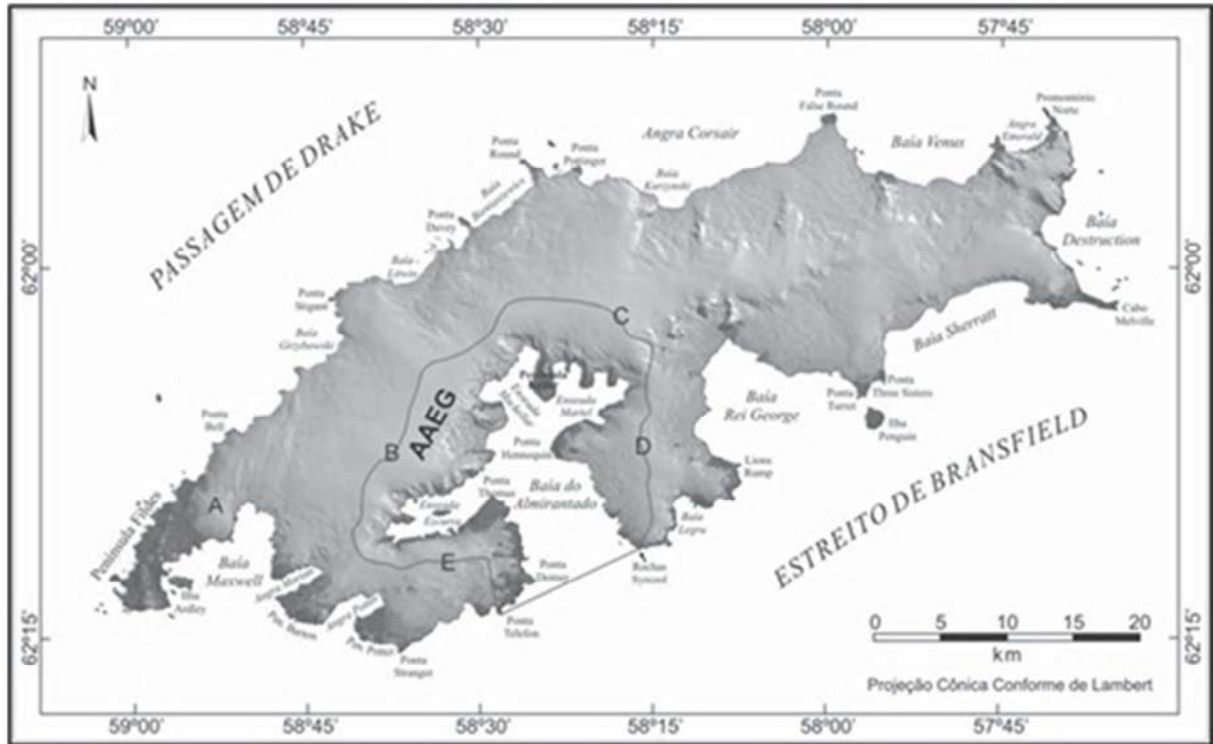


Figura 2 -Ilha Rei George e a delimitação da Área Antártica Especialmente Gerenciada. (FONTE: Imagem modificada dos mapas gerados pelo CPC/UFRGS).

As principais estações na Ilha Rei George são a Estação Antártica Comandante Ferraz (Brasil), Henryk Arctowski (Polônia), Jubany (Argentina), King Sejong (Coreia), Artigas (Uruguai), Bellingshausen (Rússia), Presidente Eduardo Frei (Chile) e Great Wall (China).

A baía do Almirantado foi designada uma Área Antártica Especialmente Gerenciada (AAEG), (fig.2) para evitar o impacto cumulativo das diversas nações que atuam na área e para otimizar esforços na obtenção de dados científicos. A AAEG da baía do Almirantado (fig.2) está localizada no setor central da ilha Rei George, arquipélago das Shetlands do Sul, separada por 120 quilômetros do norte da península Antártica. A AAEG constitui-se uma área de grande interesse ambiental e científico, pois está numa região que apresenta grande variabilidade na cobertura de gelo marinho e das condições climáticas durante o ano, o que, naturalmente, influencia as condições de todo ecossistema. A AAEG tem uma área de 362 km<sup>2</sup>, divididos em setores cobertos por gelo, setores livres de gelo permanente e o setor da baía, ocupada pelas águas do mar. Da área total, 195 km<sup>2</sup> (54 %) são ocupados pelas 36 geleiras que drenam a massa glacial da ilha, que supera a altitude de 700 metros no domo central do campo de gelo da mesma. As águas da baía do Almirantado ocupam 138 km<sup>2</sup> (38 %) com profundidades variáveis, desde regiões rasas até locais com profundidades que superam 550 metros, como o observado na região de comunicação do fiorde que constitui a

baía do Almirantado com o estreito de Bransfield. Os 29 km<sup>2</sup> restantes (8 %) são constituídos de áreas livres de gelo, localizadas ao longo da zona de praia com algumas proeminências rochosas, na maior parte, como a península Keller, ponta Hennequin, ponta Demay e a região de ponta Thomas (área em torno da Estação Polonesa Henrik Arctowski). O atual Centro Polar e Climático (CPC/UFRGS) desenvolveu um Sistema de Informação Geográfica (SIG), com as principais características físicas da Baía do Almirantado (fig.3, 4)

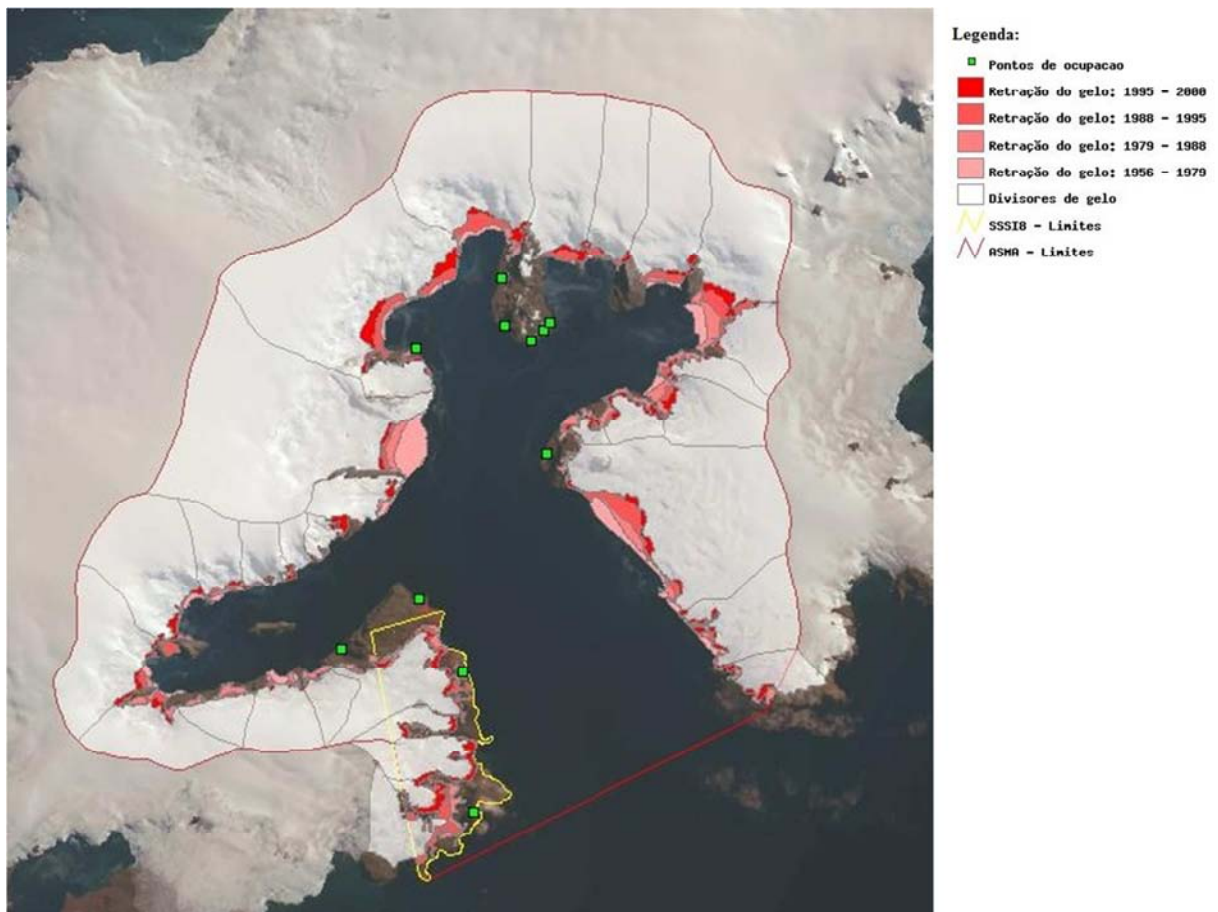


Figura 3– Pontos de ocupação humana, retração de gelo entre 1956 e 2000, limites da ASMA (“Antarctic Specially Managed Área”) e SSSI8 na Baía do Almirantado. (Fonte: Imagem do banco de dados do SIG do CPC).

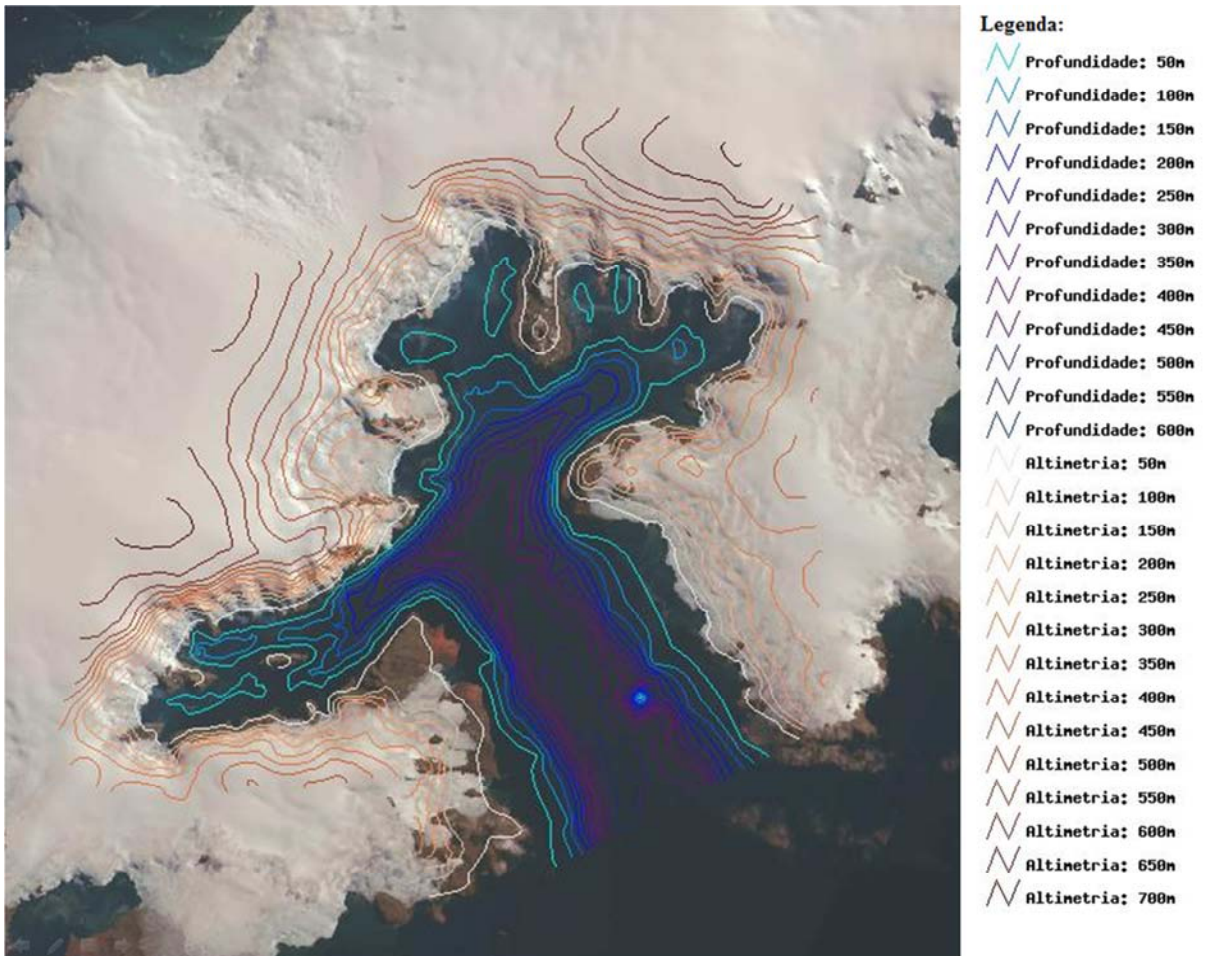


Figura 4– Batimetria e Altimetria da Baía do Almirantado, Imagem do banco de dados do SIG (Fonte: Imagem do banco de dados do SIG do CPC)

Nos últimos 30 anos, o aumento do impacto das atividades humanas, no meio ambiente antártico, passou a ser motivo de grande preocupação, por isso, o Comitê Científico de Pesquisas Antárticas (SCAR) recomenda o estudo abrangente do estado do meio ambiente dessa região para permitir uma real avaliação do impacto da atividade humana causado por cientistas, turistas e pessoal de apoio das estações e operações logísticas atuais e pretéritas, (WEBER E MONTONE, 2006). Tem-se observado, nos últimos sessenta anos, um aumento da temperatura média para a Baía do Almirantado (fig.5).

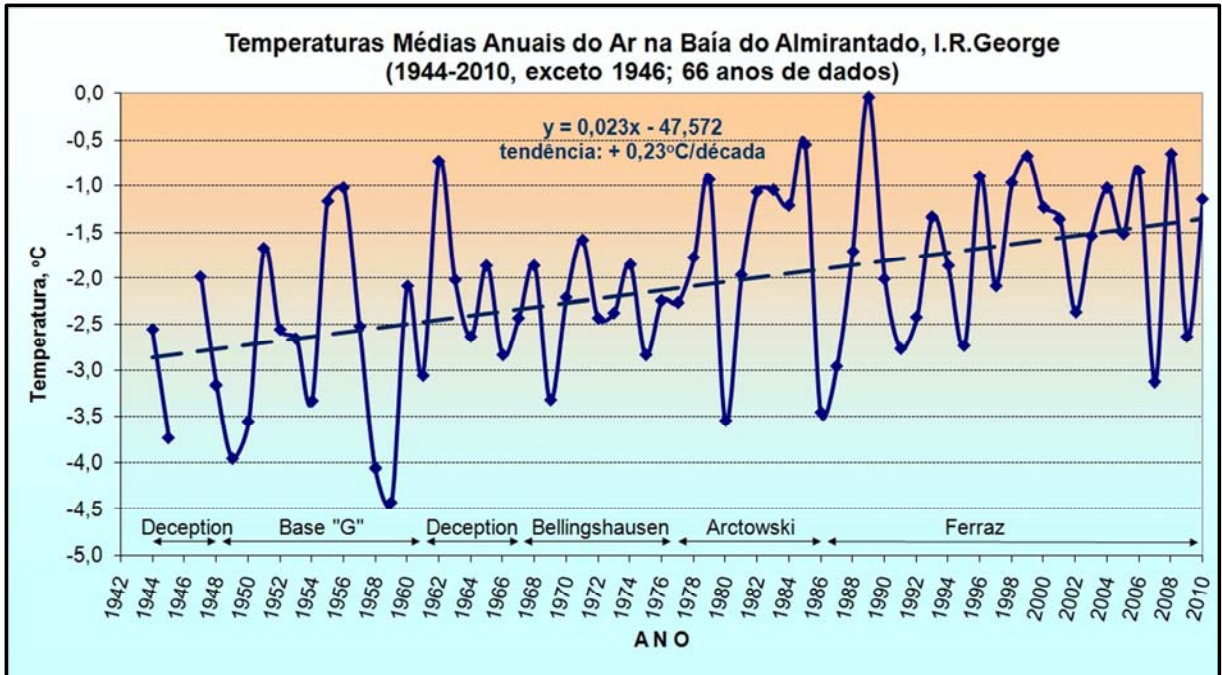


Figura 5 - Serie da temperatura do ar reconstruída para a Ilha Rei George, (Fonte: FERRON *et al.* 2004).

Segundo Weber e Montone (2006), para a avaliação ambiental da baía do Almirantado, foi considerada a necessidade de compreender as variáveis que vêm sendo identificadas e estudadas ao longo do tempo nos ambientes terrestre e marinho. Essa avaliação preliminar permite a identificação de parâmetros relevantes que podem ser utilizados de forma integrada numa caracterização ambiental ampla e num acompanhamento de modificações temporais. No sentido de facilitar a integração da grande diversidade de temas, nesse tipo de estudo, identificam-se perguntas e objetivos comuns, que podem convergir para uma compreensão multidisciplinar do meio ambiente. Nesse contexto e respeitando as metodologias diferenciadas de acordo com a característica própria de cada área de pesquisa, estabelecem-se os nós para a formação do trabalho em rede.

### 1.1 Histórico de impacto humano na Antártica

As primeiras indicações de impactos no meio ambiente antártico surgiram logo no início do século XVIII com a caça de baleias, focas e pinguins. No final do século XIX e começo do século XX iniciou o que chamaram de “Era Heroica” onde diversos exploradores tentaram chegar a pólo sul geográfico como Enest Sharckleton, Robert Falcon Scott e Roald

Engelbregt Gravning Amundsen. Segundo a COMNAP (Council of Managers of Antarctic Programs) há atualmente no continente antártico 53 estações de pesquisas (fig.6) com um máximo de 4000 pessoas no verão e 1000 no inverno.

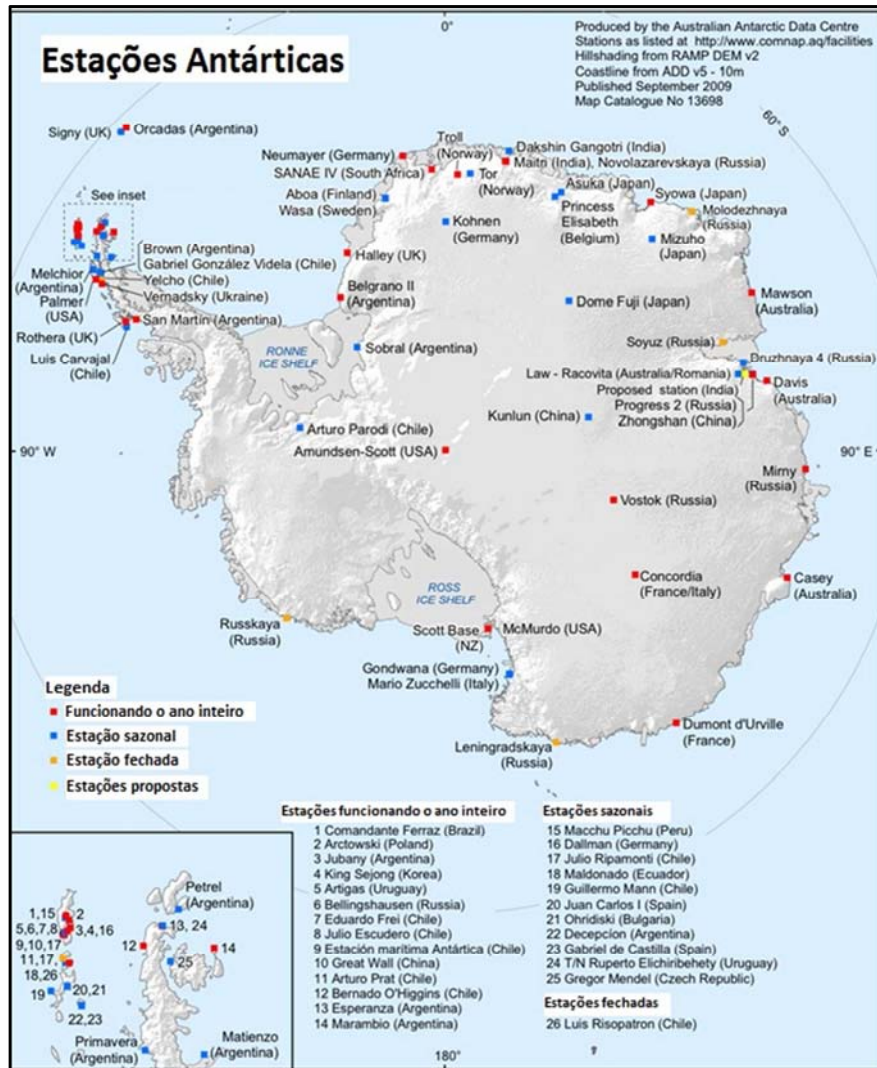


Figura 6- Distribuição espacial das principais estações de pesquisa no continente antártico. Imagem modificada da “Scientific Committee on Antarctic Research”. (fonte: <http://www.scar.org/information>).

Segundo BARGAGLI (2008) a contaminação química que ocorre no ambiente antártico é, em geral, oriunda de derrame de óleo e emissões de gases produzidos na queima de combustível fóssil. Um exemplo de impacto foi o abandono de resíduos gerados na estação alemã de Wilkes no leste da Antártica onde, nos períodos mais frios, os resíduos derretem pouco e não se observam vestígios, no entanto, em anos onde há um derretimento mais

intenso observa-se uma extensa pluma de contaminação dentro da Baía Newcomb por vários quilômetros.

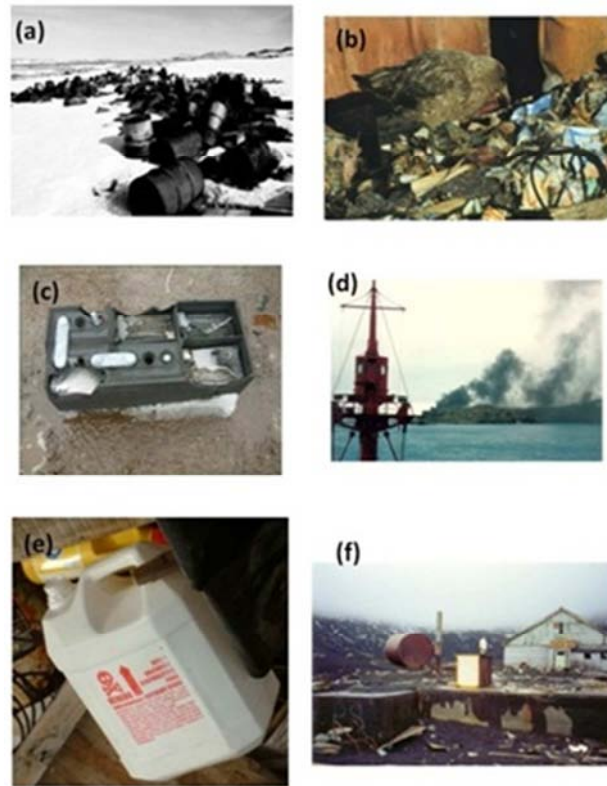


Figura 7 -Flagrante desrespeito ao protocolo de Madri, (a) despejo de resíduos pela estação alemã Wilkes, (b) lixo exposto a céu aberto em Frei (c) Uma bateria esquecida em Frei (d) queima de lixo a céu aberto em Frei (e) Embalagem de produto químico em lixo a céu aberto em Frei, (f) estação abandonada em Decepcion.

A contaminação, em locais abandonados, por eliminação ou derrame de combustível, no passado, demonstra a herança de uma má gestão ambiental. Isso demonstra como era pouco rigoroso o controle de poluentes antes de o protocolo ambiental entrar em vigor a partir de 1998.

Não existe um inventário de contaminação na Antártica, embora a quantidade de solo contaminado e resíduos sejam estimados em torno de 1-10 milhões de m<sup>3</sup>. Quando falamos em poluição na Antártica, alguns, talvez, imaginem um pouco de exagero, levando em consideração o tamanho do continente e o número de pesquisadores que não passa de 4000, no entanto, segundo a British Antarctic Survey, a quantidade de área descoberta de gelo, no continente antártico, está em torno de 0,34% da área total do continente, e se levarmos em consideração que é justamente essa pequena área, onde se concentra o maior número de espécies animais e vegetais, estações científicas e a presença de turistas, pode-se entender a amplitude e o significado de impacto ambiental na Antártica. O protocolo de Madri visa

estabelecer parâmetros para minimizar o impacto das atividades humanas sobre o ecossistema local, no entanto, temos observado frequentes ações de desrespeito (fig.7). Segundo PINESCHI (2001) sem remediação ativa e mudanças nas práticas de gestão, a contaminação química localizada continuará a ter um impacto significativo e de longo prazo no ambiente e na investigação científica. Segundo KING & RIDDLE (2007), vários estudos químicos e biológicos, em vários habitats terrestres e marinhos costeiros, indicaram que os impactos são de longa duração em ambientes antárticos. Foram feitos estudos em locais contaminados na “Winter Quarter Bay” que serviu de depósito de lixo para a estação americana McMurdo sobre a ilha Ross até meados de 1980 e constataram-se que ela está tão contaminada quanto regiões costeiras de qualquer lugar do mundo. Eles concluíram que impactos sobre a Antártica são muito significantes, devido ao fato de existirem tipos de habitats raros e que a atenuação natural em local muito frio é extremamente lenta. É de grande preocupação a contaminação química associada ao descarte de esgoto. Na estação americana de McMurdo e Scott, as ações de prevenção se mostraram insuficientes para evitar o acúmulo de éteres difenílicos polibromados.

## 1.2 Histórico de impacto na Ilha Rei George

A Baía do Almirantado possuía uma estação baleeira (fig.8) onde foi ocupada pelos ingleses até 1947, quando foi desativada pela “British Antarctic Survey”. A estação baleeira utilizava como matriz energética o carvão mineral que ainda é encontrado espalhado pela Península Keller.



Figura 8 - Estação Baleeira Inglesa da Península Keller, em 1947 (foto: Scott Polar Research Institute)



A AAEG está circunscrita no entorno da Baía do Almirantado (fig. 2). As principais estações que possuem atividade o ano inteiro são: EACF e Arctowski. Ambas possuem um sistema de produção de energia a base de combustível fóssil e incineração de lixo. Isso torna as estações fontes de poluição local. A estação brasileira é a que possui maior atividade devido ao número de pessoas que chegam à estação todos os anos, à utilização de transporte local, de equipamentos, de insumos entre outros. Essas estações também possuem grandes tanques de armazenamento de combustível. Os tanques da EACF tem capacidade para armazenar mais de 300 mil litros de diesel ártico e a estação Arctowski tem tanques com capacidade de até 1 milhão de litros. A Baía do Almirantado também recebe, todos os anos, visitas de navios de turismo, o que contribui para o aumento no aporte de poluentes atmosféricos locais.

A Baía do Almirantado está rodeada de montanhas, o que a torna uma grande bacia aérea que, por questões físicas, dificultam a saída de poluentes atmosféricos. Bicego et. al (2009) identificaram hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em sedimentos e na água do mar dentro da Baía do Ammirantado. O resultado mostrou que a maioria dos locais contaminados encontra-se no entorno das estações Brasileira e Polonesa e que as fontes são provavelmente a queima de combustível e derrame de derivados de petróleo. Oliveira et al. (2007) estudaram o solo e sedimentos na Baía do Almirantado e identificaram hidrocarbonetos que se assemelham aos encontrados no diesel.

### **1.3 Potenciais Fontes de emissão da EACF**

Nos últimos anos, a EACF tem sido ampliada, ganhando novas dimensões com a finalidade de dar conforto e segurança aos seus usuários. Desta forma, a demanda por energia vem aumentando, principalmente no verão onde a estação recebe um número maior de pesquisadores. As principais fontes fixas da estação são: quatro geradores industriais e um incinerador de lixo.

### 1.3.1-Fontes de primeira ordem

#### 1.3.1.1-Geradores (fonte fixa)

A principal fonte de poluentes atmosféricos da EACF são os quatro geradores de 175 kVA Cummins, modelo C135 D6 (fig. 9) que consomem em média 35 mil litros de diesel por mês para suprir a necessidade de toda estação. A exaustão do grupo gerador é feita por duas tubulações, uma para cada par de geradores. As tubulações da exaustão possuem aproximadamente 200 mm de diâmetro e projeta-se no máximo 0,5 m do telhado. A baixa altura das chaminés dificulta a dispersão dos poluentes atmosféricos.

#### 1.3.1.2-Incineradores (fonte fixa)

A estação possui um incinerador de lixo (fig. 9) que é utilizado com maior frequência no verão. Ali é queimado todo o lixo orgânico produzido pela estação. O incinerador é uma fonte de poluição local. A estação utiliza um incinerador da marca LUFTECH modelo RGL 200 SE para incinerar periodicamente resíduos orgânicos (papel e madeira) gerados na EACF. Esse modelo possui uma capacidade de queima de aproximadamente 50 quilos de resíduos/hora. Lixo inorgânico, metal, pilhas e outros inapropriados para queima são trazidos de volta ao Brasil para receberem o destino adequado.

#### 1.3.1.3 Navios (fonte móvel)

Navios são hoje reconhecidos como uma fonte relevante de emissão de poluentes atmosféricos e vários artigos demonstram que o setor de transporte marítimo é uma fonte significativa de poluição do ar (LLOYD'S REGISTER ENGINEERING SERVICE, 1995). Os principais poluentes emitidos por navios são o SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, MP, CO, CO<sub>2</sub> e HPA. Segundo Deniz e Dermusoglu (2008), o total de NO<sub>x</sub> global emitido por navios tem sido estimado em torno de 10,2 Mt para o consumo de 150 Mt de combustível marítimo.

Segundo Trozzi e Vacaro (1998), a média de consumo de diesel entre navios de médio e grande porte pode variar de 21 a 70 toneladas por dia. O PROANTAR possui dois navios de

apoio à pesquisa, o Ary Rongel e o Maximiano. O navio Ary Rongel, em modo cruzeiro, chega a queimar 11 toneladas de diesel por dia (fig. 9).

**Navios de Apoio e Turismo**



**Grupo Geradores**



**Incinerador de lixo**



Figura 9 - Fontes de primeira ordem na emissão atmosférica na AAEG.

### 1.3.2 Fontes de Segunda Ordem na emissão de poluentes na AAEG

#### 1.3.2.1 Veículos diversos (fonte móvel)

A EACF também possui veículos de apoio (fig. 10) como motos de neve, tratores, quadriciclos e guindastes.

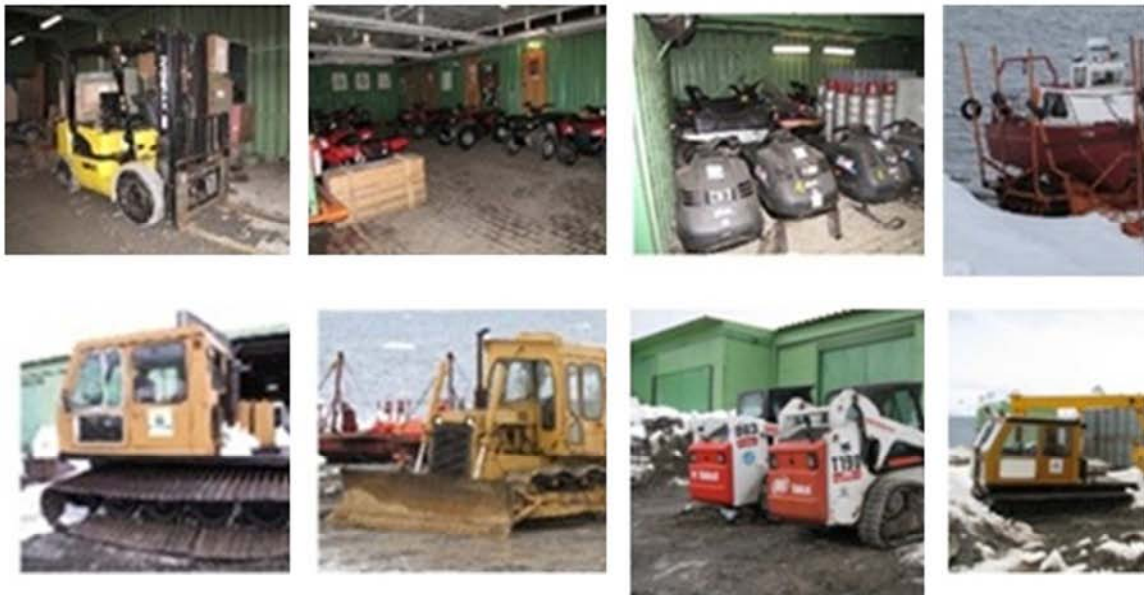


Figura 10 - Fontes de segunda ordem na emissão de poluentes na AAEG

### 1.3.2.2 Tanques de combustíveis (fonte fixa)

A EACF possui 10 tanques de aço inox (fig.11) com parede dupla para armazenamento de combustível (*diesel ártico*) com capacidade de 30 mil L com respiros tipo cachimbo que permitem a saída dos gases saturados. Quando os tanques estão vazios com pequenas quantidades no fundo, os compostos orgânicos voláteis saturam a atmosfera do interior dos tanques. Um total de 300 m<sup>3</sup> de gases saturados é expurgado para atmosfera exterior, no momento do abastecimento.

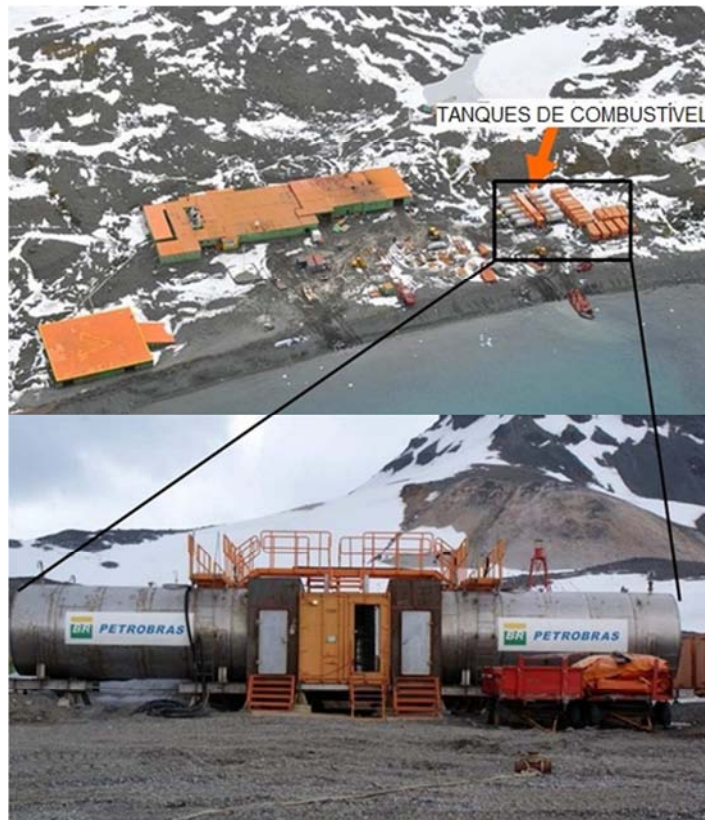


Figura 11- Localização dos tanques de combustível na EACF.

## 1.4 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho é identificar, caracterizar e avaliar as emissões atmosféricas e as implicações potenciais sobre a biota terrestre, devido às atividades antrópicas, na Baía do Almirantado, utilizando-se marcadores químicos atmosféricos e a construção de cenários de dispersão de poluentes através de um modelo topográfico para a região.

## 1.5 Objetivos Específicos

- Identificar as fontes emissoras mais relevantes dentro da AAEG;
- Analisar as concentrações na atmosfera de Carbonilas; HPA; COV totais; GEE e “Carbono elementar” (CE) na Baía do Almirantado e proximidades da EACF;
- Avaliar a deposição de CE e HPA em neve recente na Baía do Almirantado e proximidades da EACF;
- Estimar impacto por incineração de lixo nas proximidades da EACF por análise de inventário de queima e modelar as concentrações de Levoglucosan na atmosfera;
- Estimar as emissões fugitivas de COV no processo de abastecimento dos tanques de combustível da EACF e sua dispersão local;
- Aplicar um modelo numérico, neste caso o AERMOD, no estudo de cenários de dispersão de poluentes emitidos pela EACF e dos navios de apoio do PROANTAR. Inclui-se, nesta análise, uma estimativa de emissão da estação polonesa Arctowski;
- Baseado no desenvolvimento de um modelo de dispersão atmosférica para a AAEG, identificar locais críticos sujeitos a contaminação em áreas definidas como de interesse biológico.

## 2 ESTUDOS DE COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS - COV

Os compostos orgânicos voláteis são uma importante classe de poluentes atmosféricos. Segundo Derwent et al. (2008), há necessidade de entender detalhadamente os processos fotoquímicos e de oxidação dos COV, na presença de NO<sub>x</sub>, formação do smog fotoquímico. Eles influenciam diretamente as concentrações de O<sub>3</sub> troposférico que é reconhecidamente um importante gás do efeito estufa, depois do dióxido de carbono, metano e óxido nitroso. Os problemas ambientais relacionados aos compostos orgânicos, na atmosfera, podem ser identificados como, por exemplo, a depleção do ozônio estratosférico e formação de ozônio troposférico, efeitos carcinogênicos sobre a biota e contribuição como gás do efeito estufa.

Um programa da World Meteorological Organization (WMO) chamado Global Atmosphere Watch (GAW) implementou um programa de monitoramento global de COV juntamente com a National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), através de uma rede cooperativa de amostragem, onde se analisou mais de nove espécies de COV, no último programa, enquanto, o Institute of Arctic and Alpine Research coletou anualmente mais de duas mil amostras. Os resultados de COV realizados pela GAW de 1998 a 2009 compararam as concentrações dos dois hemisférios, (a) norte e (b) sul, e demonstraram que os valores de alguns COV encontrados para o hemisfério sul são significativamente menores (EOS, 2009).

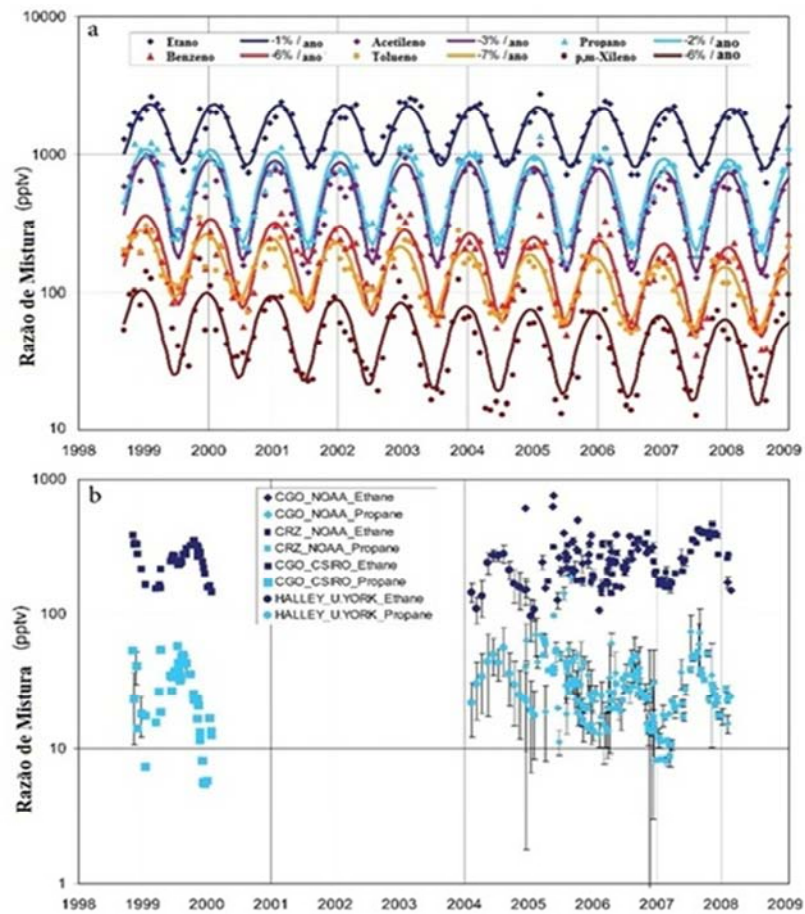


Figura 12- Razão de mistura de COV para o Hemisfério Norte (a) e Hemisfério Sul (b). (Baseado em Figura EOS, 2009).

Segundo EOS (2009), compostos orgânicos voláteis desempenham um papel importante, na química da atmosfera, influenciando o ozônio e as concentrações de radical hidroxila e as taxas de conversão de óxidos de nitrogênio. Níveis elevados de COV e  $\text{NO}_x$  levaram a uma duplicação das concentrações de ozônio na baixa troposfera, nos últimos dois séculos. Concentrações altas de ozônio danificam a vegetação, resultando em uma redução de sequestro de  $\text{CO}_2$ . Os COV são removidos da atmosfera via oxidação ou por deposição seca ou úmida sobre a superfície da terra.

Desde 1998, o German Weather Service Station at Hohenpeissenberg vem monitorando os COV no topo de uma montanha no sul da Alemanha e uma série de 50 espécies de COV foram quantificadas por dois sistemas de cromatografia.

As fontes naturais de COV são oriundas de plantas ou microorganismos. Segundo Lenzi e Favero (2009), muitas plantas emitem compostos orgânicos de natureza simples como o eteno e outras mais complexas como os terpenos.

Tin *et al.* (2009) enfatizaram que as estações científicas produzem um impacto relevante sobre o solo, a água e o ar por reproduzir um padrão de consumo inadequado para aquela região. Os tipos de atividades inadequadas seriam: queima de combustível fóssil e de lixo e as produções de gases oriundos da decomposição orgânica de estações de tratamento de esgotos, além da utilização de produtos químicos. Dessa forma, a presença de COV na Antártica é inevitável.

Ciccioli *et al.* (1995) estudaram as concentrações de COV em seis locais próximos à estação Antártica italiana na Baía Terra Nova, próximo ao Mar de Ross, utilizando canisters e detectaram a presença de um total de 76 espécies. Segundo os autores, a maior contribuição de COV pode ser de fontes marinhas. Alguns isoprenos encontrados podem ter sido oriundos de líquens e musgos, muito abundantes na região.

Os COV de origem antrópica têm recebido a sua maior contribuição da queima de combustível fóssil. Segundo Lenzi (2009), as consequências do desenvolvimento tecnológico humano, sem os devidos cuidados, são: buraco de ozônio, efeito estufa, *smog* fotoquímico, chuva ácida, poluição de corpos hídricos, poluição do solo e poluição atmosférica por compostos orgânicos gasosos, voláteis e particulados. Entre os cinquenta compostos químicos mais produzidos pelo ser humano, a maioria é de natureza orgânica. Entre eles encontram-se: hidrocarbonetos alcoóis, aldeídos, ácidos, ésteres, éteres, epóxidos, e derivados halogenados (LENZI e FAVERO, 2009).

## 2.1 Metodologia

No período de novembro de 2009 a janeiro de 2010, foram realizadas diversas amostragens no entorno da EACF, para o estudo dos COV oriundos da queima do diesel dos geradores, utilizando canisters. Os *canisters* são recipientes esféricos de aço inoxidável, com superfície interna eletropolida, a qual dá uma característica inerte a este meio de amostragem. Esses *canisters* foram previamente limpos em um sistema (Xontech modelo 960) que emprega quatro ciclos de vácuo (até  $10^{-3}$  Torr) e vapor d'água com aquecimento a 120°C em ambas as etapas. Cada ciclo tem duração de uma hora. Este processo de limpeza é finalizado, deixando o *canister* em alto-vácuo, de forma que uma vez aberta a sua válvula, ocorre a entrada do ar que se deseja amostrar, apenas, necessitando controlar o fluxo de entrada de ar para a integração do tempo de amostragem desejado.



Amostras de COV foram coletadas com canisters de 1,8 L, conforme o método TO-15 (U.S. EPA). Esta metodologia tem a capacidade de identificar dezenas de COV. Os canisters empregados foram da marca Restek.

Seis amostras de ar foram coletadas, no período de 01 a 08 de março de 2011, sendo cinco na Península Keller e uma próxima a estação polonesa Arctowski.

A metodologia de amostragem dos COV utilizada, neste trabalho, foi baseada nos métodos TO-14 e TO-15 da U.S. Environmental Protection Agency (EPA) (U.S.EPA, 1999a; 1999b), a qual consiste de pré-concentração criogênica da amostra e posterior análise por cromatografia gasosa com diversos detectores. Esta técnica permite medir concentrações muito pequenas de uma grande variedade de compostos presentes no ambiente, Ciola (1998).

Os canisters, contendo ar amostrado, foram levados ao laboratório onde foram realizadas as análises químicas, usando-se um cromatógrafo de fase gasosa da Marca VARIAN CP3800 acoplado a um detector seletivo de massas Saturn 2000. A análise é realizada conectando-se a válvula do *canister* à uma tubulação que se conecta a outra válvula posicionada no injetor do cromatógrafo, então o ar amostrado do *canister* é retirado com auxílio de uma bomba de vácuo. Isso permite a entrada de quantidade conhecida do ar amostrado, por meio de um controlador de vazão mássico (Sierra Mass Flow Meter), para dentro de uma alça de amostragem de 1 mL, onde é efetuada a pré-concentração criogênica da amostra. Na pré-concentração, a amostra passa por um tubo de aço inox de 9 cm de comprimento, empacotado com pérolas de vidro de 60/80 mesh. Estas são eletropolidas para evitar que ocorra a adsorção dos compostos, no vidro. Durante a passagem da amostra pelo tubo pré-concentrador, este está imerso em nitrogênio líquido à uma temperatura de  $-180^{\circ}\text{C}$ . Após a pré-concentração, a amostra é enviada à coluna cromatográfica pelo processo de aquecimento ( $200^{\circ}\text{C}$ ) e carregada pelo gás de arraste Hélio. Ocorre então o processo de separação dos COV individuais e posterior detecção. Utiliza-se um detector de espectrometria de massas (DEM) e um detector de ionização de chama (DIC), sendo que o primeiro tem a função de identificar os picos e o outro, de quantificá-los.

É empregada uma armadilha a  $-18^{\circ}\text{C}$  para evitar que a umidade do ar entre no sistema. Em média, são passados pelo trap cerca de 250 mL de ar contido no canister a 50 mL por minuto por 5 minutos. Um fluxo de Hélio  $5.0$  a  $1,8 \text{ mL min}^{-1}$  é usado como fase móvel. A coluna empregada é uma DB-1 de 60 m com 0,36 mm de diâmetro e  $1,0 \mu\text{m}$  de filme de fase estacionária.

A análise da amostra inicia-se na armadilha a  $-180^{\circ}\text{C}$ , temperatura esta mantida por 5 min. Em seguida, o loop é fechado e aquecido a  $66,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e quando está a  $-50^{\circ}\text{C}$  o fluxo de

Hélio arrasta a amostra volatilizada para a coluna, que é então aquecida a 215°C a uma taxa de 6°C por minuto.

A calibração dos COV é realizada empregando-se uma mistura padrão contendo 30 COV em teores próximos a 20 nmol mol<sup>-1</sup> adquiridas na empresa NPL (30 component EU Directive Ozone Precursor Mixture). A curva de calibração é realizada em duplicata pela injeção de seis diferentes volumes do padrão gasoso.

## 2.2 Resultados e discussão

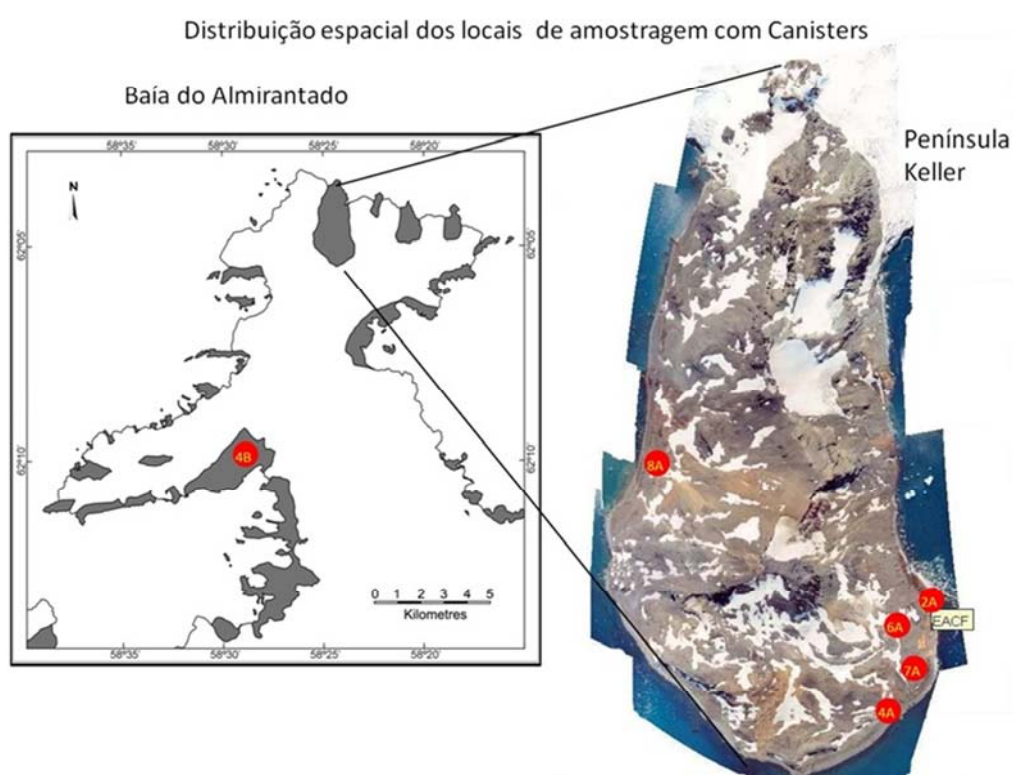


Figura 13 - Distribuição espacial dos locais de amostragem com canister. Estações 2A, 6A, 7A e 4A estão no transecto Norte-Sul em relação à EACF; 6A, módulo Ipanema, é o representante do nível local e 4B representante da influência da Estação Arctowski.

Os locais onde foram coletadas as amostras de ar com canister estão apresentadas na figura 13. Os resultados dos COV coletados com canisters estão dispostos na tabela 1, e foram detectados 49 espécies químicas. A figura 13 ilustra os pontos de coleta de COV, utilizando amostragem com canisters. Cinco locais foram próximos a EACF e um, próximo à estação polonesa Arctowski.

Tabela 1 - COV encontrados em seis pontos da Baía do Almirantado utilizando canisters.

Espécie\µg m <sup>-3</sup>	Concentrações atmosféricas (µg m <sup>-3</sup> )					
	Transecto Norte-Sul (EACF)			Ipanema	Arctowski	
	2A	6A	7A	4A	8A	4B
Isobutano	0,30	1,10	0,86	4,88	0,19	0,22
1-buteno	15,23	10,02	9,94	13,00	13,31	12,20
1,3-butadieno	6,71	5,12	5,53	6,88	3,29	4,41
butano	3,54	3,05	2,34	5,32	5,01	3,12
trans-2-buteno	2,17	4,14	2,87	7,04	2,25	3,89
cis-2-buteno	3,78	4,11	3,02	6,62	2,02	3,09
3-metil-1-buteno	2,44	4,85	2,66	6,61	0,57	1,34
isopentano	18,48	11,98	11,32	20,58	14,81	19,86
penteno	3,81	7,11	5,65	10,20	2,11	1,44
2-metil-2-buteno	5,19	6,09	4,34	5,43	3,31	5,51
pentano	5,44	3,38	2,03	7,07	3,53	5,01
trans-2-pentano	4,87	5,14	4,85	7,23	3,37	1,75
cis-2-penteno	3,25	3,39	3,03	4,04	1,74	3,38
ciclopenteno	2,87	5,19	3,34	8,20	0,87	2,23
ciclopentano	5,38	5,23	4,23	6,15	2,64	4,23
2,3-dimetilbutano	2,23	3,09	4,90	7,74	2,28	1,04
2-metil pentano	5,92	7,75	6,12	8,69	2,48	4,47
3-metil pentano	6,66	3,12	3,68	2,88	3,73	5,54
2-metil-1-penteno	1,19	4,99	3,41	3,03	0,20	1,03
hexeno	1,14	4,65	3,30	5,04	0,72	1,99
hexano	7,74	8,39	7,44	11,39	5,31	8,43
3-hexeno	6,09	4,39	5,09	3,90	0,49	3,10
3-metil-2-penteno	3,30	5,76	3,51	7,39	0,22	2,78
metilciclopentano	2,75	6,27	3,39	8,02	2,36	2,90
4-metil-2-penteno	2,02	2,03	3,47	3,31	1,21	0,34
<b>Benzeno</b>	<b>16,64</b>	<b>16,22</b>	<b>17,74</b>	<b>21,21</b>	<b>9,58</b>	<b>14,66</b>
ciclohexano	1,06	2,82	2,44	5,89	1,15	0,44
2-metil hexano	3,14	5,12	2,06	8,48	1,92	2,85

(continua)

(continuação)

2,3-dimetilpentano	1,65	3,84	3,01	4,02	1,02	1,57
3-metil hexano	3,04	4,01	2,99	5,58	2,30	3,32
Heptano	5,02	6,63	7,39	6,21	2,60	5,53
<b>Tolueno</b>	<b>14,40</b>	<b>14,45</b>	<b>17,19</b>	<b>21,76</b>	<b>12,30</b>	<b>15,58</b>
2-metil-heptano	2,38	3,99	2,07	5,26	0,79	2,25
3-metil-heptano	2,25	1,66	3,33	3,30	0,46	1,28
Octano	3,06	1,38	2,31	2,14	0,98	2,55
<b>Etil benzeno</b>	<b>11,15</b>	<b>14,20</b>	<b>10,08</b>	<b>18,03</b>	<b>0,14</b>	<b>8,32</b>
<b>p-xileno</b>	<b>5,48</b>	<b>6,06</b>	<b>7,83</b>	<b>10,21</b>	<b>4,02</b>	<b>5,67</b>
<b>m-xileno</b>	<b>5,33</b>	<b>8,56</b>	<b>8,12</b>	<b>10,44</b>	<b>2,48</b>	<b>4,02</b>
Estireno	2,32	3,79	4,99	8,90	0,69	1,15
<b>o-xileno</b>	<b>2,65</b>	<b>4,41</b>	<b>5,15</b>	<b>6,16</b>	<b>2,94</b>	<b>4,98</b>
Nonano	2,04	0,89	2,21	3,30	1,89	0,99
isopropil benzeno	3,03	5,15	3,30	8,80	0,50	2,21
propil benzeno	5,72	7,08	5,33	6,15	1,06	2,04
1,3,5 trimetilbenzeno	5,90	4,89	4,05	5,93	2,51	4,24
1,2,4 trimetilbenzeno	4,40	4,34	5,50	5,05	1,90	3,05
Decano	3,41	0,34	2,29	2,88	2,50	1,05
1,2,3-trimetilbenzeno	2,87	3,90	4,41	5,10	1,57	2,22
<b>Naftaleno</b>	<b>0,78</b>	<b>2,43</b>	<b>3,31</b>	<b>3,32</b>	<b>0,13</b>	<b>0,28</b>
Undecano	1,21	3,40	2,93	2,83	1,41	2,07
<b>TOTAL</b>	<b>231,43</b>	<b>356,71</b>	<b>195,62</b>	<b>259,9</b>	<b>240,35</b>	<b>134,84</b>

Ciccioli *et al.* (1995) amostraram COV em seis locais diferentes, na Baía Terra Nova, na Antártica, com canisters e analisaram usando a mesma metodologia deste trabalho. Eles encontraram 76 espécies, entre eles, compostos oxigenados e identificaram que origem biogênica pode ser a maior fonte deles.

Tabela 2 - COV Totais coletados com canisters em seis locais próximos a estação de pesquisa italiana Zucchelli.

<b>Locais Próximos a Estação Italiana Zucchelli</b>	<b>(<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>
Tourmaline Plateau	217,96
Kay Island	38,74
Edmonson Point	26,92
Mt. Melbourne	66,39
Starr Nunatk	114,07
Cape Russel	74,49

A estação Zucchelli fica na latitude 75 e comparando os resultados de COV totais vemos que as concentrações encontradas estão bem abaixo das encontradas na IRG, com exceção da encontrada em Tourmaline Plateau. Cabe ressaltar que este trabalho italiano foi há 16 anos. Neste trabalho, Ciccioli e colaboradores (1995) concluiu que a maior contribuição para os COV encontrados é de origem oceânica.

Segundo Beyersdorf et al. (2010) foram monitorados com canisters de 2000 a 2006 a abundância e variabilidade de COV no Polo Sul, na estação de pesquisa Amundsen-Scott. Algumas espécies, como o benzeno e o isobutano, podem ser comparadas com nossas amostras. Para o isobutano foram encontradas, na estação Amundesen-Scott, uma média de  $28,51 \text{ ng m}^{-3}$  em 2004 e  $21,38 \text{ ng m}^{-3}$  em 2006, enquanto as amostras da IRG variaram de 0,22 a  $4,88 \mu\text{g m}^{-3}$ . Na figura 14 apresentam-se as concentrações de COV encontradas próximas a EACF, ao módulo Ipanema e a estação de pesquisa polonesa Arctowski.

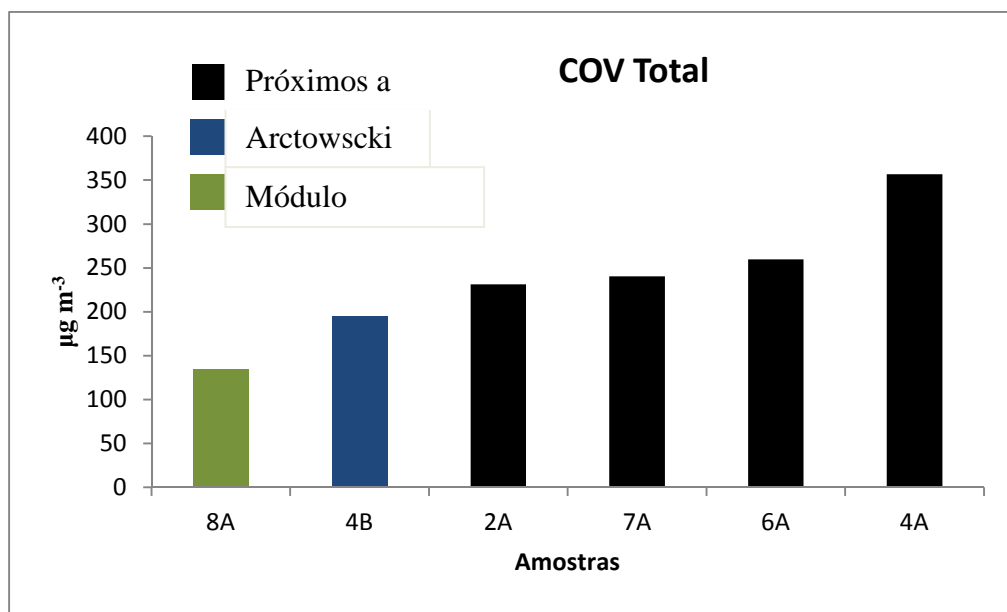


Figura 14 - COV coletados com canisters próximos a EACF e Arctowski.

Os resultados apresentados na figura 14 exibem um decréscimo da concentração das amostras próximas da EACF em relação ao módulo Ipanema, o qual encontra-se a 2000 m de distância no sentido NW da EACF. No entanto, a concentração encontrada na estação Arctowski sugere uma contaminação local, visto que se encontra a aproximadamente 9000 m a SSW da EACF.

Os BTEX são uma subclasse dos COV com anel aromático. As concentrações obtidas para um transecto Norte-Sul em relação à EACF na figura 13, evidenciaram um decréscimo significativo, no caso da estação Ipanema, na ordem de 50% apresentado na figura 15, o que mostra a ação orográfica sobre a dispersão dos BTEX.

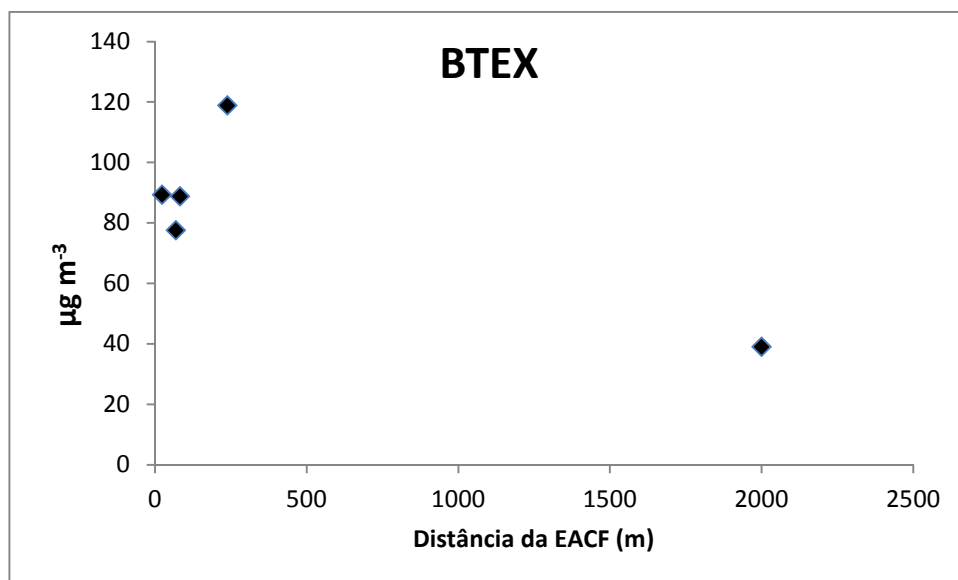


Figura 15 – Concentrações de BTEX em um raio de 250 m em relação à EACF.

Concentrações de benzeno coletadas com canisters e observadas por Beyersdorf et al. (2010), na estação de pesquisa Amundsen-Scott, tiveram médias de  $21,38 \text{ ng m}^{-3}$  em 1997 e  $19,00 \text{ ng m}^{-3}$  em 2000 e na IRG as concentrações para benzeno variou de  $9,58$  a  $21,21 \text{ µg m}^{-3}$  em 2010. Observam-se que as concentrações encontradas na IRG são superiores às encontradas no Polo Sul. Existem fatores importantes que podem explicar as concentrações maiores na IRG, o primeiro fator é a proximidade com o oceano que é fonte de inúmeros COV, outro é a concentração de animais nas áreas de reprodução e a vegetação; e um terceiro fator é a abundância de estações de pesquisas na IRG.

O limite recomendado pela EPA para o benzeno, em ar ambiente, é de  $5 \text{ µg m}^{-3}$ . Observam-se que os períodos das operações de pesquisas coincidem com as atividades de manutenção da EACF, onde são utilizados produtos químicos que podem no período de coleta interferir nos resultados. Um exemplo é o uso intensivo de combustíveis, tintas, solventes e materiais de limpeza.

Segundo Baird (2002) o componente BTEX do petróleo constitui a parte mais tóxica para várias espécies marinhas como moluscos e peixes. Segundo Fonte *et al.* (2009), o benzeno foi o primeiro poluente carcinogênico a ser regulamentado pelas diretivas da União Europeia, no ano de 2000, tendo estabelecido como valor anual máximo permitido de  $5 \text{ µg m}^{-3}$  e, além disso, o INDEX (Executive Summary of a European Union Project on Indoor Air Pollutants) determinou o benzeno como poluente de ação prioritária.

Segundo Weber e Montone *et al.* (2006), os BTEX são hidrocarbonetos aromáticos constituintes da gasolina e apresentam propriedades carcinogênicas e muito resistentes à degradação, possuem baixa viscosidade e alta volatilidade. Essas frações de BTEX, em ambientes polares, constituem-se mais persistentes e perigosas, pois as baixas temperaturas dificultam a sua degradação natural, proporcionando uma maior sensibilidade à pressão antrópica. Sieg *et al.* (2008) utilizaram a técnica de “Headspace” com extração dinâmica na fase sólida (HS-SPDE), seguido de uma cromatografia de fase gasosa com espectrometria de massas (CG-EM) para análise de BTEX, em água de degelo de neve.

Beyersdorf *et al.* (2010) estudaram a abundância e a variabilidade de vários COV, inclusive, o benzeno na troposfera do Polo Sul e outras localidades, na Antártica. Observou, em altitude maior, uma razão de mistura para compostos orgânicos antropogênicos, sugerindo o transporte de longa distância para o continente. O monte Erebus, um vulcão ativo, mostra-se como emissor de vários compostos orgânicos.

Na figura 16 são apresentadas as concentrações de naftaleno obtidas pelo método de amostragem com canisters e compiladas da tabela 1.

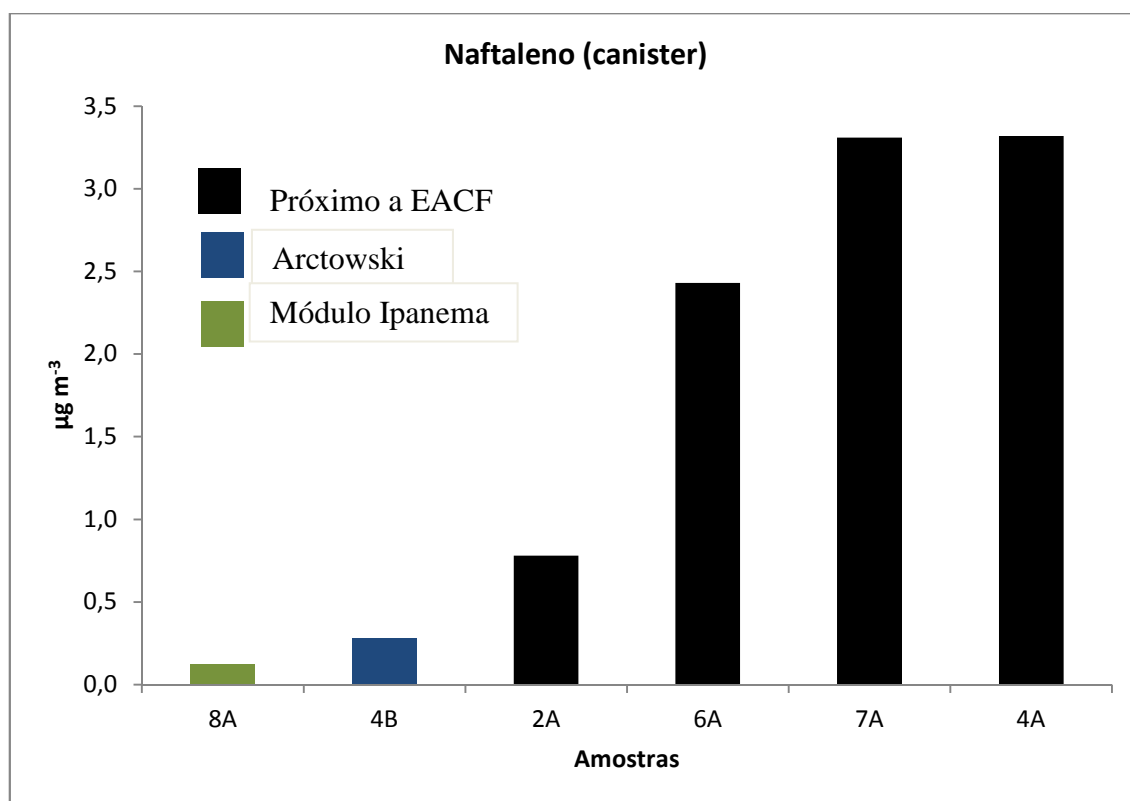


Figura 16 - Concentrações de naftaleno coletado com canister próximos a EACF.



Observamos que as maiores concentrações apresentadas na figura 16 são as encontradas próximas a EACF e isso corrobora a hipótese de emissão local.

Para um melhor entendimento dos resultados das concentrações de gases encontrados, próximos à EACF, foi feita uma análise sinóptica das componentes de vento, tabela 3, para o período de coleta dos COV, utilizando o modelo HYSPLIT para reconstrução das trajetórias reversas e ser observada a possibilidade de contribuições de outras fontes.

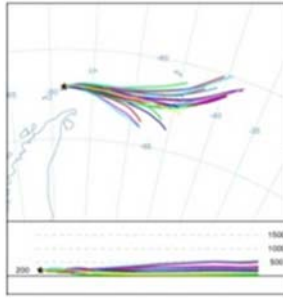
Tabela 3– Análise sinóptica das componentes principais de ventos para o período de coletas dos COV.

Análise Sinóptica das Componentes Principais de Vento que Chegam a IRG		
2009 Dezembro 01 à 07	2009 Dezembro 08 à 14	2009 Dezembro 15 à 21
As componentes de vento da trajetória reversa apresentaram contribuições vindas de baixa altitude do pacífico sul e de altitudes maiores vindas próximas do mar de Amundesen.	Neste caso a maior contribuição foi de ventos de altitudes próximas a 2000 metros vindas das proximidades do Mar de Ross.	Essas componentes vindas do mar de Ross afastam-se da costa do continente antártico e se aproxima um pouco mais da America do sul até chegar a IRG.
2009 Dezembro 22 à 28	2009 Dezembro 29 à 31	2010 Janeiro 01 à 07
Neste caso as contribuições originam-se de um sistema ciclônico vindo do oeste do mar de Weddell com altitude que chegam a 2000 metros até atingir a IRG.	Componentes com altitude menores, entre 200 e 600 metros vindas próximas do mar de Amundesen.	Ventos de advecção acima de 2000 metros acompanhando o contorno da costa leste do continente antártico.

(Continua)

(Continuação)

2010 Janeiro 08 à 14



Contribuições de componentes de vento vindas no sentido leste/oeste do atlântico sul em altitudes abaixo de 500 metros

Observamos que a maior parte dos componentes de vento para o período, com exceção do período de 15 a 21 de dezembro de 2009, onde os componentes passam mais próximas da América do Sul, origina-se de locais remotos sem contribuição de fontes antropogênicas. Pode-se sugerir, em função da análise de correlação do naftaleno e os modelos de trajetória reversa, que as concentrações dos COV são de origem local e que a EACF pode ser a fonte principal.

### 3 ESTUDOS DAS CARBONILAS

As carbonilas são uma família de compostos que possui uma extensa variedade de membros e, por esse motivo, em se tratando de poluição atmosférica, tem um lugar de destaque. As carbonilas possuem um carbono em estado parcial de oxidação e é chamado grupo carbonílico (C=O).

Segundo Andrade *et al.* (2002), os compostos carbonílicos, basicamente aldeídos e cetonas, são emitidos diretamente para atmosfera por um grande número de fontes. Desempenham um papel de grande relevância na química atmosférica por resultarem da primeira fotooxidação dos hidrocarbonetos, por configurar-se a maior fonte de radicais livres e como precursores de aerossol orgânico, em áreas urbanas. Eles podem ser emitidos para atmosfera, a partir de uma grande variedade de fontes naturais e antropogênicas, e, podem ser formados *in situ*, a partir da fotólise e fotooxidação de hidrocarbonetos e outros compostos orgânicos.

Segundo Andrade *et al.* (2002) as indústrias que mais emitem compostos carbonílicos são aquelas que sintetizam e usam esses compostos como matéria-prima, como por exemplo, refinarias e petroquímica, plantas de tratamento de esgotos, indústria de plástico, tintas e vernizes. Concentrações atmosféricas de formaldeído e acetaldeído apresentam uma relação estreita com a composição da frota veicular. Segundo Machado e Arbilla (2008) o uso de combustíveis oxigenados, como o etanol, tem influência direta sobre a qualidade do ar. Segundo Andrade *et al.* (2002), nas últimas décadas, o estudo das emissões veiculares de compostos carbonílicos tem recebido mais atenção dos pesquisadores, devido ao aumento da utilização de combustíveis alternativos derivados de biomassa.

Os compostos carbonílicos mais abundantes, na atmosfera, são o formaldeído (HCHO) e o acetaldeído (CH<sub>3</sub>CHO). Os aldeídos e cetonas afetam a química atmosférica de áreas poluídas por uma série de rotas bastante complexas. O aumento da concentração desses compostos diminui o período de indução de geração do “smog” fotoquímico. O monitoramento ambiental destes é uma exigência da agência ambiental americana (EPA).

Riedel *et al.* (1999) estudaram o ciclo anual do formaldeído em locais remotos, na Antártica, do ponto de vista das variações sazonais e diurnas, assim como processos químicos, na troposfera. A pesquisa foi feita, na estação alemã de Neumayer, que fica localizada em 70° 37'S, 8° 22'O. Eles concluíram que a concentração do formaldeído variava acima do limite de detecção (0,03 ppbv) a um valor máximo de 0,4 ppbv no inverno e 0,7 ppbv no verão austral.

Apresentaram também variações diurnas onde as concentrações maiores eram encontradas, no período da tarde.

### 3.1 Metodologia

As amostras foram coletadas na Baía do Almirantado da Ilha Rei George, Antártica, nos meses de novembro, dezembro de 2009 e janeiro de 2010, referente à OPERANTAR XXVIII, e fevereiro a março de 2011 na OPERANTAR XXIX. Foram coletadas diversas amostras de ar e neve, além de se obter os parâmetros operacionais das fontes de energia e queima de lixo. A coleta seguiu estritamente protocolos reconhecidos pela comunidade científica e com todos os cuidados de manipulação, transporte e conservação, como detalhados na metodologia U.S.EPA TO-11A (1999c).

O planejamento para coleta de amostras gasosas, no entorno da EACF, restringiu-se a alguns parâmetros importantes como, por exemplo, a direção e velocidade do vento. Para coleta de amostras foi necessário que as condições meteorológicas estivessem adequadas, ou seja, velocidade do vento abaixo de  $7\text{ m s}^{-1}$ , o que caracteriza uma região de alta turbulência e, com isso, dificulta a identificação das possíveis fontes. Os pontos de coletas das amostras estão ilustrados na figura 17.

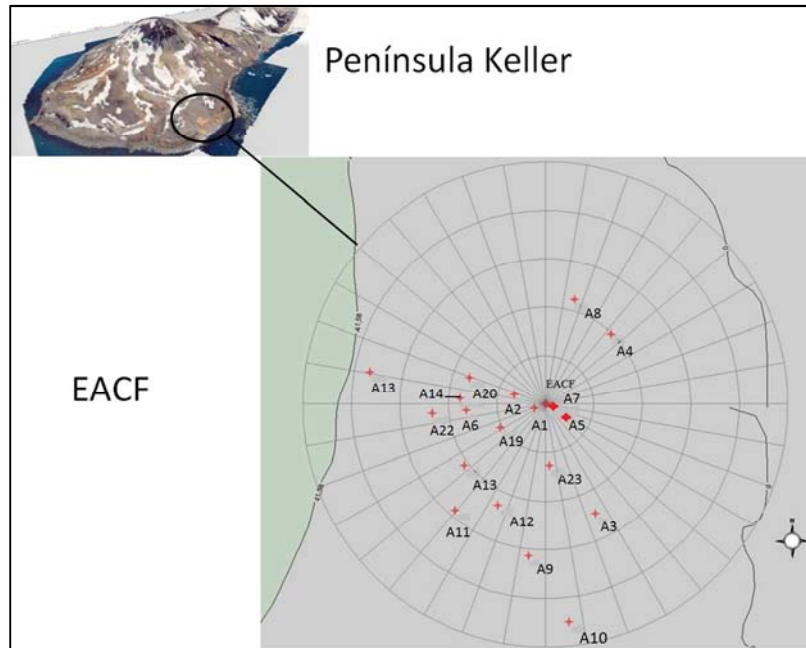


Figura 17 – Pontos de coleta de amostras para avaliação de carbonilas na Península Keller com destaque na EACF.

A retenção das carbonilas se dá através da reação com a hidrazina do cartucho, originando a respectiva hidrazona, como apresentado na figura 18.

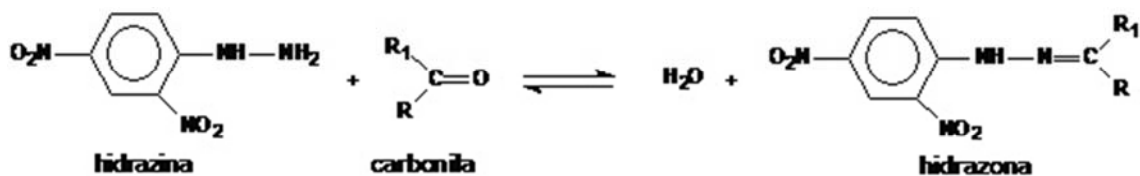


Figura 18 - Reação entre a hidrazina e a carbonila para formar a hidrazona.

A reação é de adição nucleofílica ao grupo carbonílico, seguido da eliminação 1,2 da água do derivado 2,4 difenilhidrazona. As hidrazonas formadas absorvem em um comprimento de onda, na faixa do ultravioleta, em 360 nm. As amostras foram coletadas empregando-se uma bomba amostradora autônoma KNF UNMP 850 KNDC. Foram empregados cartuchos contendo sílica revestida de octadecil (SiO<sub>2</sub>-C18) impregnados com 2,4-dinitrofenilhidrazina (2,4-DNPH) para a retenção das carbonilas.

Os cartuchos de SiO<sub>2</sub>-C18 foram impregnados com uma solução de 2,4-DNPH. O preparo da solução de hidrazina foi feito adicionando-se 100 mg de 2,4-DNPH, 85 mL de

CH<sub>3</sub>CN, 14 mL de CCl<sub>4</sub> (impede que outras substâncias presentes, no ar, entrem em contato com a hidrazina) e 1 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para acidificar a solução. As substâncias, acima, foram colocadas em um recipiente hermeticamente fechado e agitadas, durante 3 minutos. Após esse processo, foram retirados 50 mL da solução preparada e colocados em um funil de separação, onde foram adicionados 200 mL de água destilada e deionizada para extrair a hidrazina. A separação das fases é atingida, após 10 minutos de repouso. A fase orgânica de CCl<sub>4</sub> foi descartada, na qual, poderia estar localizada a contaminação por hidrazonas (fase inferior). A solução menos densa (aquosa) foi, então, estocada, em frasco âmbar, no freezer.

Todas as vidrarias necessárias ao procedimento com uso dos cartuchos foram limpas com acetoneitrila. A limpeza prévia dos cartuchos adquiridos foi feita com a passagem de 10 mL de metanol, que também tem a função de ativar e separar as partículas de SiO<sub>2</sub>-C18. A impregnação dos cartuchos foi realizada, passando 7 mL da solução de 2,4-DNPH pelos mesmos e após a passagem de um fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 300 a 400 mL min.<sup>-1</sup>, retirando o excesso. Foi empregado um cartucho previamente impregnado com DNPH, como armadilha, para eliminar qualquer impureza que estivesse associada ao gás. Os cartuchos foram estocados, com tampas apropriadas, envolvidos, em papel alumínio e acondicionados, em refrigerador com temperaturas abaixo de 4°C. Colocou-se um papel filtro embebido em solução DNPH, para armadilhar qualquer carbonila que pudesse contaminá-los. Teve-se extremo cuidado, nesta operação, pois, é comum o uso de acetona em laboratórios químicos para limpeza de vidrarias e como a rede de esgotos é costumeiramente intercomunicada, a contaminação dos cartuchos por essas carbonila é frequente.

O cartucho utilizado para amostragem foi conectado a bomba de ar através de um tubo de silicone de ¼ de polegada, envolto em papel alumínio, para protegê-lo dos raios solares. No local a ser amostrado, colocou-se o sistema montado em um tripé a 1,0 m do solo. Uma vez posicionado o conjunto, ajustou-se a vazão para 1,0 L min.<sup>-1</sup> e realizou-se a amostragem por 4 horas, em média, dependendo das condições meteorológicas. Ao final do período de amostragem, o cartucho foi retirado, lacrado, identificado e acondicionado. As amostras foram estocadas em local refrigerado e protegidas da luz até a análise. Para cada período de amostragem foi reservado no mínimo um cartucho para ensaio em branco. Estes cartuchos em branco foram transportados ao local de amostragem e expostos às mesmas condições de manipulação que os demais cartuchos.

Padrão de carbonilas: procedência SUPELCO (cat. 47649-U), mistura de carbonilas derivatizadas nas respectivas hidrazonas, contendo 1500 µg.mL<sup>-1</sup> de formaldeído, 1000

$\mu\text{g.mL}^{-1}$  de acetaldeído e  $500 \mu\text{g.mL}^{-1}$  de acetona. 2,4-dinitrofenilhidrazina: procedência Spectrum, grau de pureza PA, usado como recebido.

Para quantificação e identificação foram utilizados misturas padrão da SUPELCO (CARB Carbonyl-DNPH Mix 1) que contém 7 aldeídos: formaldeído, acetaldeído, acroleína, acetona, propionaldeído, butiraldeído e benzaldeído, conforme cromatograma do fabricante (Anexo I). Os padrões foram preparados na faixa de 0,1 a  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$  de carbonila. Foi usada como solvente a acetonitrila, sempre objetivando obter um coeficiente de correlação superior a 0,99 para as curvas de calibração. Aplicou-se a metodologia de padronização externa.

As amostras eluídas dos cartuchos foram analisadas pela Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) através da metodologia recomendada pela U.S.EPA TO 11-A (1997), segundo os parâmetros operacionais: Volume de injeção de  $10 \mu\text{L}$  ; Fase móvel: 45% de acetonitrila e 55% de água (v/v); Vazão da fase móvel:  $1,3 \text{ mL.min}^{-1}$ ; Coluna  $\text{C}_{18}$  250 mm de comprimento, 4,6 mm de diâmetro e partículas de  $5 \mu\text{m}$ ; Detetor UV 360nm; Temperatura da coluna a  $30^\circ\text{C}$ .

### **3.2 Resultados e discussão**

Os locais de amostragem dos cartuchos de DNPH foram baseados nas áreas de maior atividade e circulação humana, no entorno da EACF. Os cartuchos foram instalados a aproximadamente 1 m do solo cujos locais de amostragem encontram-se representados na figura 19.



Figura 19 – Locais de amostragem dos cartuchos para Carbonilas. (Fonte: mapa disponibilizado pelo CPC/UFRGS).

Os resultados das concentrações de carbonilas, e as funções de ajuste em relação a distância do termo fonte principal (EACF) estão representados na figura 20.



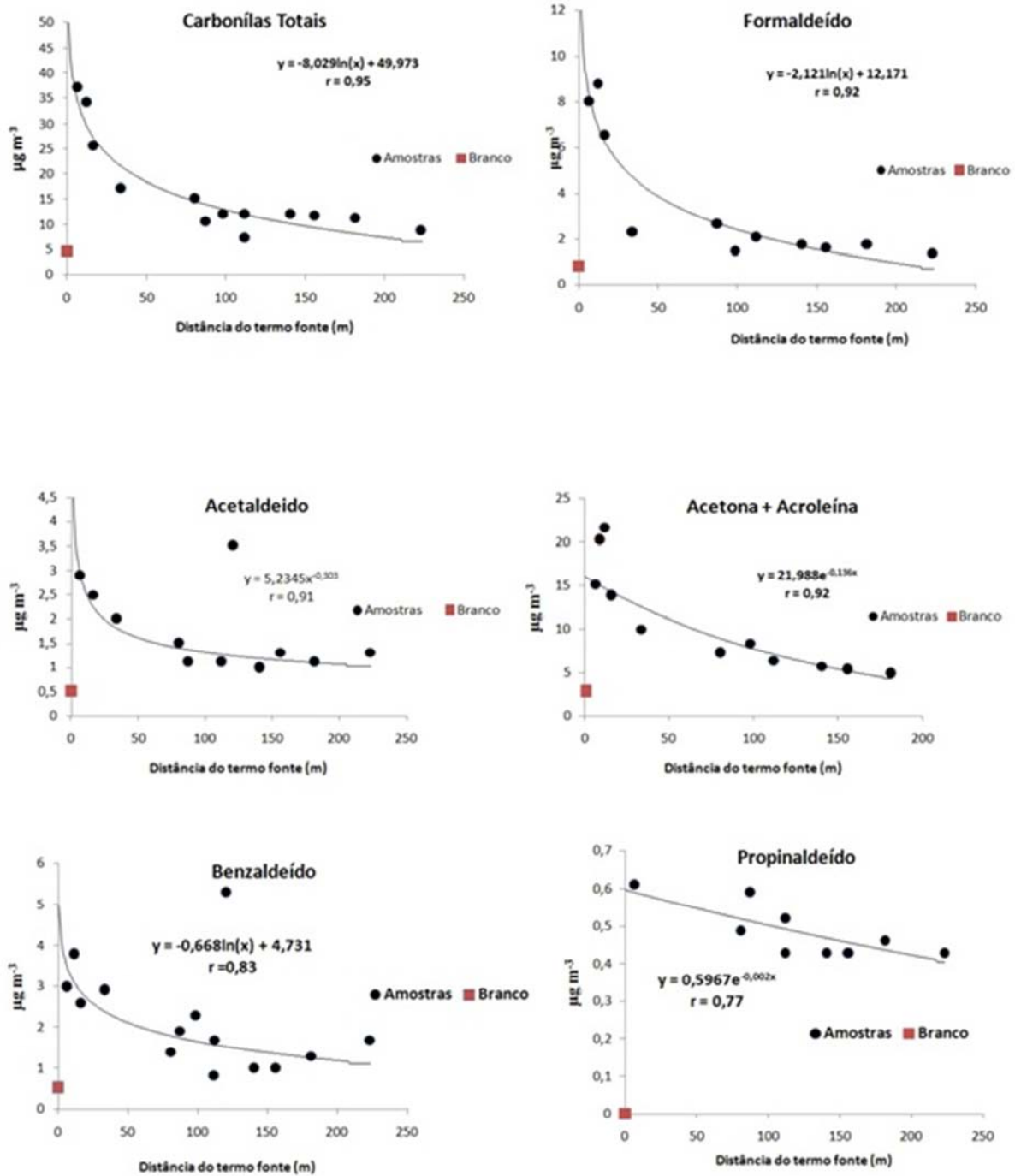


Figura 20 – Concentrações em relação a distância da EACF de Carbonilas totais (formaldeído, acetaldeído, acetona + acroleína, benzaldeído e propinaldeído).

As concentrações de carbonilas encontradas, figura 20, apresentaram valores acima da média esperada para regiões remotas, de acordo com RIEDEL *et al.* (1999). Foi observado que houve forte correlação entre os pontos amostrados e o termo fonte,  $-0,77 < r < -0,95$ , sugerindo a EACF como fonte primária local. A média das concentrações de carbonilas totais foram de  $18,16 \mu\text{g m}^{-3}$  com o valor máximo de  $37,30 \mu\text{g m}^{-3}$ . Grannaet *al.* (2002), durante o

projeto ALERT 2000, estudaram os processos fotoquímicos e físicos que afetam os compostos carbonílicos na atmosfera da região Ártica e evidenciaram uma variabilidade diurna com médias de 203, 95,0 e 914 ng m<sup>-3</sup> para formaldeído, acetaldeído e acetona, respectivamente.

As concentrações de todas as amostras para o formaldeído mostraram-se elevadas, quando comparadas com as concentrações encontradas por Riedel *et al.* (1999). A Figura 22 ilustra as variações interanuais típicas para o ambiente antártico, ou seja, entre 0 e 0,6 ppbv (ou ~ 0 e 859 ng m<sup>-3</sup>). Estima-se que o formaldeído tenha um tempo de residência na atmosfera da ordem de 1,5 dia, o que torna esta escala de tempo uma limitação para o transporte de longa distância e aponta este composto como um potencial indicador da presença de fontes locais, podendo ser natural (ex.: reações fotoquímicas envolvendo o metano) ou antrópica. As análises de correlação sugerem que a origem das carbonílicas é a EACF. Importante notar que o valor máximo encontrado para o formaldeído próximo a EACF foi de 12,00 µg m<sup>-3</sup> e o limite de exposição sugerido pela NIOSH (The National Institute for Occupational Safety and Health) é de 20,00 µg m<sup>-3</sup>, lembrar que esse limite sugerido é para ambientes interiores e insalubres de trabalho e não para ar ambiente. Nesse caso, a comparação serve apenas para propor trabalhos futuros com foco na exposição dos ocupante da EACF.

O formaldeído é o principal poluente da classe das carbonílicas e um agente reconhecido como carcinogênico classificado pela IARC (International Agency for Research on Cancer) como sendo do grupo A1. Segundo Seinfeld e Pandis (1998), na atmosfera o formaldeído é fotooxidado a monóxido de carbono e as concentrações médias encontrada em outros continentes variam entre 2,0 e 50 µg m<sup>-3</sup>. Diante do exposto, pode-se concluir que as contaminações para o formaldeído são locais, no entanto, existem outras fontes além da queima de combustível fóssil que poderiam contribuir para esses níveis locais. O formaldeído pode se formar da reação de fotooxidação do metano.

A EACF e outras estações de pesquisa possuem estações de tratamento de esgoto (ETE), o que poderia ser uma possível fonte de contaminação. As pinguineiras são fontes de metano (Zhu *et al.*, 2008) e poderia ser uma das contribuições para produção de formaldeído de origem natural.

O formaldeído foi medido em um local remoto por Riedel *et al.* (1999) na Antártica para investigar as variações sazonais como também processos químicos na troposfera. A campanha de monitoramento de formaldeído feita no Leste da Antártica, Estação alemã Neumayer, figura 6, utilizou uma técnica de análise contínua onde a concentração mínima, no

inverno, foi de  $0,049 \mu\text{g m}^{-3}$  e a máxima, no verão, de  $0,86 \mu\text{g m}^{-3}$ , sendo este valor relativamente próximo ao nível ambiental (definido pelo prolongamento assintótico da curva de formaldeído da Figura 20). encontrado neste trabalho em torno de  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  durante a campanha de verão próximo a EACF.

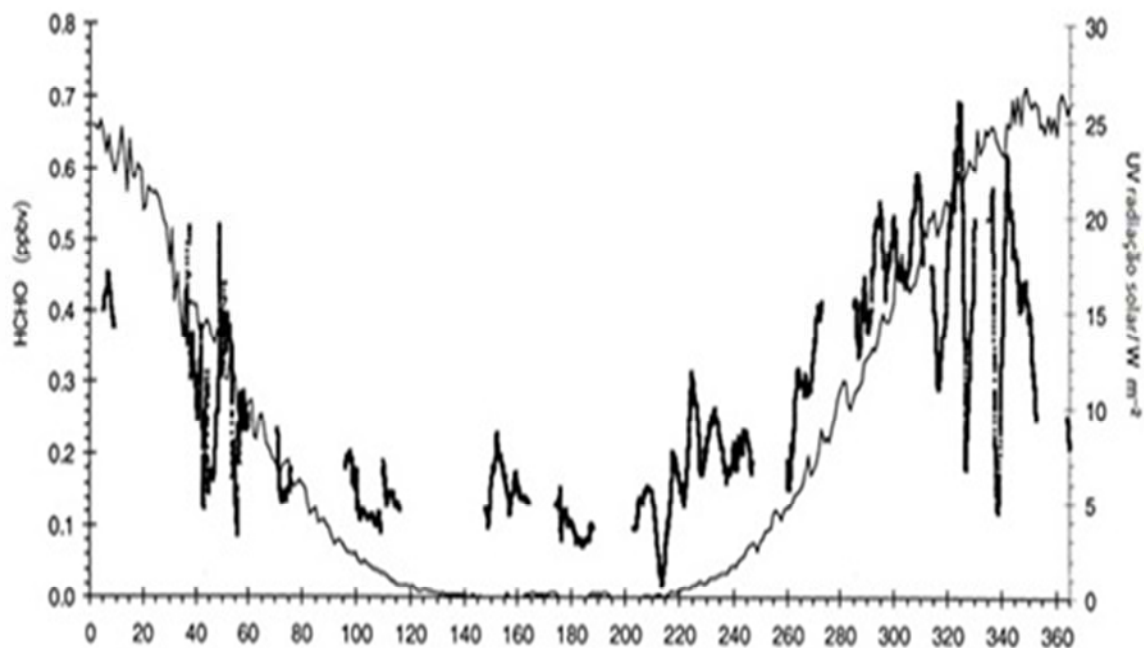


Figura 21 - Variação do Formaldeído na Estação Antártica Alemã Neumayer/Leste Antártico – Baseado em Riedel *et al.* (1999).

Para as demais cabonilas (figura 21) verificou-se que todas apresentaram decréscimo em relação a distância do termo fonte (EACF), satisfatoriamente ajustadas (*r*-Pearson significativos para nível de confiança de 0,05), principalmente por funções exponenciais ou logarítmicas. Esta observação aliada à alta reatividade dessas espécies químicas e seu baixo período de residência atmosférica, corroboram a hipótese de que as atividades na EACF e seu entorno podem contribuir para aumentos significativos das concentrações locais. Entretanto, as curvas de tendência espaciais apontam para um impacto restrito a um raio de 250 m da EACF.

Para um entendimento mais aprofundado sobre as variáveis que envolvem a dispersão dos poluentes, dentro da Baía do Almirantado, foi realizada uma análise estatística multivariada. A análise de agrupamentos para os COV coletados com canisters utilizou as variáveis meteorológicas do período de amostragem e comparou com os GEE e concentração de fitoplâncton, apresentadas na figura 22.

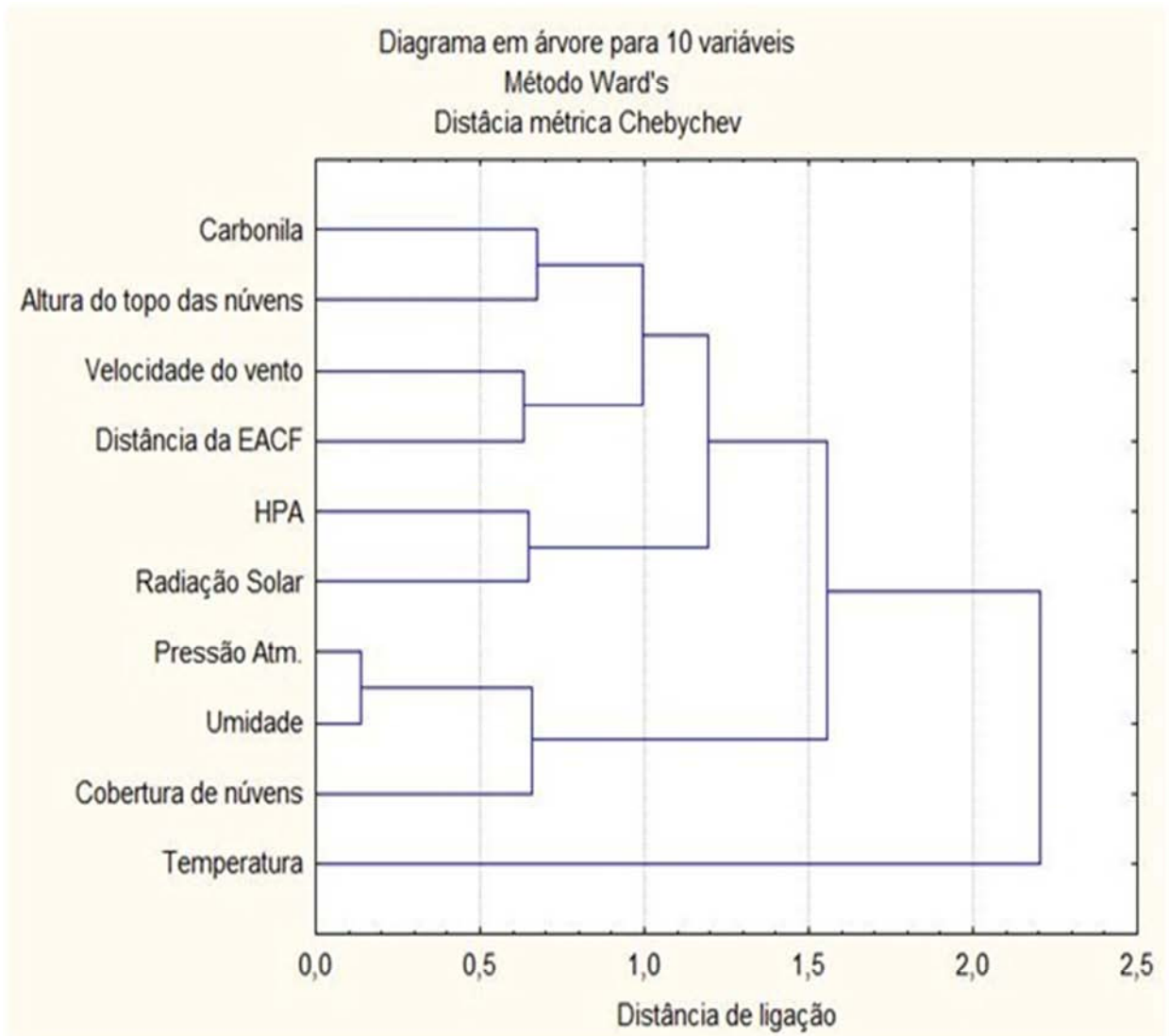


Figura 22 - Análise de agrupamento para carbonilas HPA e dados meteorológicos

A Análise de agrupamento, figura 22, mostra que as carbonilas estão mais relacionadas com a atividade antrópica, como também, provavelmente em menor escala os HPA. Como grande parte dos HPA atmosférico possui baixa pressão de vapor, é razoável concluir uma dependência da variável radiação solar.

#### 4 ESTUDOS DOS HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS (HPA)

Segundo Martins *et al.* (2004), as principais contribuições para as fontes de hidrocarbonetos na Antártica são o transporte de longa distância, estocagem de óleo, combustão e o descarte de lixo. Dos compostos antropogênicos mais estudados os HPA estão entre os de maior relevância, isso devido a suas características especiais oriundas da queima de combustíveis fósseis e sua importância sobre a saúde dos seres vivos. Em 1997, estimou-se que aproximadamente 90 milhões de litros por ano de combustível eram usados nas estações de pesquisa na Antártica, sendo que 75% óleo diesel. Essa demanda vem aumentando a cada ano (CRIPPS e SHEARS *et al.*, 1997).

Os HPA são poluentes associados à combustão incompleta, principalmente do diesel e carvão e também são oriundos de queima de biomassa. São compostos semivoláteis lipofílicos, sendo esta última característica a de maior relevância para os seres vivos. Eles podem ser encontrados em rios e lagos, associados aos sedimentos e conseqüentemente incorporado em parte a organismos filtradores como os mexilhões.

Segundo Baird (2002), os HPA são poluentes orgânicos persistentes (POP), ubíquos no meio ambiente, cuja importância está relacionada às propriedades carcinogênicas e mutagênicas que muitos deles e seus derivados apresentam. Segundo Lopes e Andrade (1996), o início da química dos HPA foi com o isolamento do benzo[a]pireno (BaP) do carvão em 1931 e, subsequentemente, a sua síntese no mesmo ano. A sua identificação, como uma nova substância química, permitiu demonstrar que o BaP é um poderoso agente carcinogênico em animais. Corrêa (2003) argumentou que as emissões de diesel envolvem centenas de compostos orgânicos e inorgânicos, particionados entre as fases: particulada e gasosa, e que as mesmas, contêm espécies carcinogênicas como aldeídos e hidrocarbonetos aromáticos. Por essa razão, a International Agency for Research on Cancer (IARC, 2001) considera as emissões de motores a diesel como potencialmente carcinogênica para humanos.

Os HPA encontrados no ambiente podem ter origem em: pirólise de matéria orgânica recente (madeira) ou fóssil (petróleo e derivados, carvão) por causa natural (incêndios naturais de florestas) ou antropogênica (uso de lenha para cozinhar, uso de combustíveis); derramamento de petróleo durante a produção, o transporte ou o processamento; industrial no processamento (coqueamento de carvão), aplicação e/ou síntese de HPA, ou em resíduos industriais contendo HPA; resíduos domésticos ou industriais.

A biossíntese de HPA, embora tenha sido sugerida é controversa (BLUMER, 1976). Vulcões e áreas de alta atividade (hidro) geotérmica como no Parque de Yellowstone, EUA

são exemplos de fontes naturais de HPA. A sua emissão para o meio ambiente por fontes antropogênicas é muito maior que por fontes naturais. Suas principais causas foram revistas recentemente e incluem diversos processos, mas a combustão incompleta por fontes estacionárias e móveis é, provavelmente, a mais importante delas por sua ampla distribuição e pelas quantidades emitidas.

Processos pirolíticos ou de combustão incompleta formam HPA sempre que matéria orgânica é aquecida em temperatura superior a 100°C (BLUMER, 1976). A formação de HPA ocorre através de radicais livres, segundo Badger *et al.* (1958) Badger e Kimber (1958) concluíram que há uma sequência de reações de diversos tipos (condensação, fechamento de anéis) que levam a estabilização das espécies altamente reativas formadas. A formação de benzo(a)pireno por pirólise do acetileno ou de qualquer um dos intermediários da reação ilustra bem este fato. As características dos HPA formados dependem das temperaturas envolvidas, do tempo de reação e da matéria orgânica original. Um aspecto particularmente dependente da temperatura é o número e comprimento das cadeias alifáticas ligadas aos anéis.

Uma vez introduzidos no ambiente os HPA podem contaminar todos os compartimentos ambientais em proporção que dependem de diversos fatores. Por exemplo, estimativas da contaminação por HPA no Mar do Norte, onde há intensa exploração petrolífera, indicam que o aporte por meio desta atividade é cerca de 1,5 vez maior que a deposição atmosférica, segundo Bouchez *et al.* (1997). Masclet *et al.* (2000) estudaram a deposição de HPA no gelo superficial da Groelândia com o objetivo de entender os fenômenos físico-químicos que ocorrem durante o transporte a longa distância dessas espécies. Também utilizaram esses compostos como assinatura química para identificar as regiões fontes, atividades antropogênicas e fenômenos naturais responsáveis pelas emissões de gases e partículas.

Por serem semi-voláteis, a maioria dos HPA passa da fase gasosa para fase sólida muito mais rapidamente em regiões frias. Conclui-se com isso que provavelmente os HPA produzidos pela queima de diesel e lixo depositam-se próximo a EACF. Martins *et al.* (2004) fizeram uma avaliação de hidrocarbonetos alifáticos e policíclicos aromáticos em sedimentos superficiais na Baía do Almirantado e concluíram que as áreas mais distantes da EACF possuem concentrações equivalentes as encontradas em outras áreas remotas da Antártica, com exceção do sítio próximo a EACF, onde foram encontrados níveis relevantes com predominância de alcanos de cadeia longa e altas concentrações de HPA. Aislabie *et al.* (1999) estudaram HPA em solos contaminados por derramamentos na Antártica e concluíram

que os HPA podem se acumular no solo superficial por muitos anos e migrar para o subsolo e que as propriedades físicas e químicas da Antártica são modificadas.

Alguns estudos têm sido realizados para obtenção de dados de concentrações de HPA na atmosfera em regiões remotas. Ding *et al.* (2007), durante uma expedição em 2003 no Ártico, coletaram amostras de ar desde o mar de Bohai até o alto Ártico, a bordo de navio quebra-gelo Xuelong (Snow Dragon) e as concentrações de HPA encontradas variaram de 0 a 4380 pg m<sup>-3</sup> para fase sólida e de 928 a 92600 pg m<sup>-3</sup> para fase gasosa.

Caricchia *et al.* (1995) estudaram as concentrações de HPA em particulados na atmosfera, próximo à base de pesquisa italiana, na Antártica e concluíram que a atividade das bases não promovia concentrações de HPA significante, na atmosfera próxima à estação. Halsall *et al.* (1997) em uma campanha de três anos monitorou HPA em particulados e na fase de vapor em três localidades no Canadá e Rússia Ártica, as concentrações mostraram evidente sazonalidade com altas concentrações no período de outubro-abril onde coincidem com o período de névoa ártica. Modelos de trajetórias reversas de massas de ar revelaram que havia transporte de longa distância vindo da Eurásia para dentro do Ártico. Em Tagish, no Canadá Ártico, altas concentrações de reteno foram encontradas, evidenciando o transporte de queima de biomassa.

#### 4.1 Metodologia

A metodologia empregada para avaliação dos HPA em filtrados de neve e na atmosfera do entorno da EACF seguiu a metodologia TO-13A da U.S.EPA. Esse método inclui a análise qualitativa e quantitativa dos seguintes HPA: Acenafteno; Acenaftaleno; Antraceno; Benzo(a)antraceno; Benzo(k)fluoranteno; Benzo(a)pireno; Benzo(g,h,i)perileno; Benzo(b)fluoranteno; Criseno; Dibenzo(a,h)antraceno; Fluoranteno; Fluoreno; Indeno(1,2,3,-cd)pireno; Naftaleno; Fenantreno; Pireno.

Para os HPA coletados na atmosfera, a limitação está no fato de alguns não permanecerem na fase de vapor a baixa temperatura. Os HPA possuem uma variação na pressão de vapor que vão de  $1,1 \times 10^{-2}$  a  $2 \times 10^{-13}$  mm Hg. Os que possuem pressão de vapor até  $10^{-8}$  mm Hg estarão presente no ar ambiente distribuído entre as fases gás e partículas. Em contrapartida os HPA analisados no filtrado de neve são geralmente os que possuem baixa pressão de vapor.

A amostragem de ar no entorno da EACF foi feita utilizando uma bomba SKC de baixo volume ( $2 \text{ L min}^{-1}$ ) acoplada ao sistema de filtro de Teflon (porosidade de  $2 \mu\text{m}$ ) para coleta de particulados e conectados a um filtro contendo um cartucho com XAD-2<sup>®</sup> de duplo leito: 100 mg/50 mg (SUPELCO ORBO 609). O tempo de coleta das amostras foi, em média de 4 horas e, após a amostragem, foram selados e acondicionadas adequadamente em ambiente refrigerado e protegidos da luz até a análise. Os locais de amostragem estão ilustrados na figura 11.

A preparação das amostras coletadas em XAD-2<sup>®</sup> ocorreu da seguinte maneira: As amostras foram retiradas do freezer e as resinas de ambos os leitos dos cartuchos de XAD-2<sup>®</sup> foram colocados em frascos separados com 1,8 mL e adicionados 1000  $\mu\text{L}$  de diclorometano grau ACS (Sigma-Aldrich). O frasco com o menor leito de resina foi utilizado como leito de segurança para indicar se o leito maior foi saturado e ajustar o tempo de amostragem. Os frascos foram colocados em banho de ultrassom por 10 min para que os HPA adsorvidos na resina fossem desorvidos no solvente. Após essa fase os frascos foram organizados dentro do injetor automático CombiPAL do CG-EM para análise.

Foram coletadas amostras de neve superficial,  $\sim 10 \text{ cm}$  de profundidade, em sacos plásticos, previamente limpos com água destilada, dentro Península Keller e na Baía do Almirantado. As amostras foram levadas ao laboratório onde foram colocadas em um becker limpo e derretidas por microondas por aproximadamente 30 minutos. A neve coletada gerou um volume de água entre cinco a dez litros. Em seguida, foram anotados os volumes correspondentes e levado a uma capela, onde se utilizou um sistema de filtração da Millipore com kitassato e bomba de vácuo para filtrar o líquido sobre um filtro de quartzo de 47 mm com porosidade de  $0,22 \mu\text{m}$ . O filtro foi devidamente identificado, armazenado em porta-filtro e protegido da luz em baixa temperatura.

Os HPA foram analisados em amostras de filtrados de neve. Para a preparação de filtrados de neve foi adotado o seguinte procedimento: os filtros de quartzo foram colocados em frascos com 1,8 mL de diclorometano grau ACS (Sigma Aldrich) e colocados no ultrassom por 10 minutos.

As análises químicas dos HPA, de amostras coletadas no ar e em filtrados de neve, foram realizadas em um cromatógrafo de fase gasosa Varian modelo 450-GC acoplado a um detector seletivo de massas Varian modelo 220-MS do tipo armadilha de íons. Foram injetados  $2,0 \mu\text{L}$  sem divisão de amostra a  $300^\circ\text{C}$ . A fase móvel empregada foi Hélio 5.0 a  $1,6 \text{ mL min}^{-1}$ . A coluna empregada foi uma VF-5MS de 30 m, com  $0,25 \text{ mm}$  de diâmetro e  $0,25 \mu\text{m}$  de espessura de filme. A programação da coluna iniciou em  $70^\circ\text{C}$ , mantida por 4 minutos,



seguida de rampa de aquecimento de 10°C/min até 300°C, temperatura esta mantida por 3 minutos, totalizando 30 minutos de análise. O detector seletivo de massas foi operado em modo SIS (*single ion search*), focalizado nos fragmentos de íons com razão massa/carga específica de cada HPA. Os limites de quantificação para HPA foram 10 pg  $\mu\text{L}^{-1}$  para os 10 primeiros HPA (naftaleno, acenafteno, acenaftileno, fluoreno, fenantreno, antraceno, criseno, fluoranteno, pireno), 20 pg  $\mu\text{L}^{-1}$  para os demais 3 HPA (benzo(k)fluoranteno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno) e 50 pg  $\mu\text{L}^{-1}$  para os 3 últimos e mais pesados HPA (indeno(1,2,3-cd-pireno, dibenzo(a,h)antraceno e benzo(g,h,i)perileno). A curva de calibração empregou uma mistura de HPA, contendo os 16 compostos em seis níveis de calibração (10, 20, 50, 100, 250 e 500 pg  $\mu\text{L}^{-1}$ ) e os coeficientes de correlação foram superiores a 0,98. Exemplo de um cromatograma está apresentado no Anexo III.

## 4.2 Resultados e discussão

### 4.2.1 HPA na atmosfera

Foram encontrados HPA em alguns pontos, próximos a EACF, utilizando a metodologia de coleta com cartuchos de resina XAD-2®. Uma característica dos HPA é a baixa pressão de vapor, principalmente as espécies químicas que possuem mais de três anéis na sua configuração estrutural. No ambiente antártico, esses elementos químicos, provavelmente ao serem emitidos pela queima de combustível, entram na fase sólida e se depositam com maior velocidade. Na figura 23, observa-se que a curva sugere que o raio de maior concentração de HPA se encontra, no máximo, a 100 metros de distância da EACF.

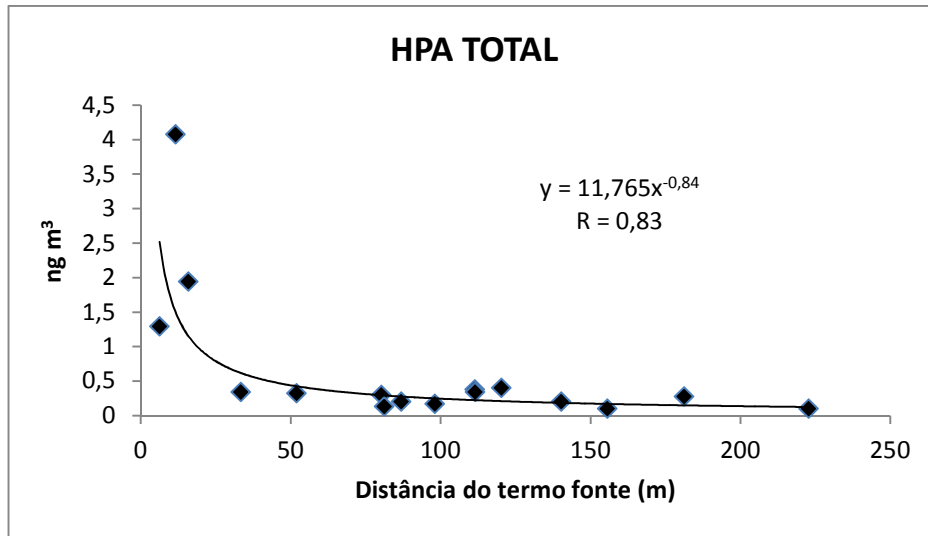


Figura 23 – Correlação entre as concentrações de HPA totais e a distancia da fonte.

O naftaleno foi o único HPA que foi identificado e quantificado em todas as amostras e o de menor peso molecular, mantendo-se volátil nas condições de temperatura e pressão antárticas.

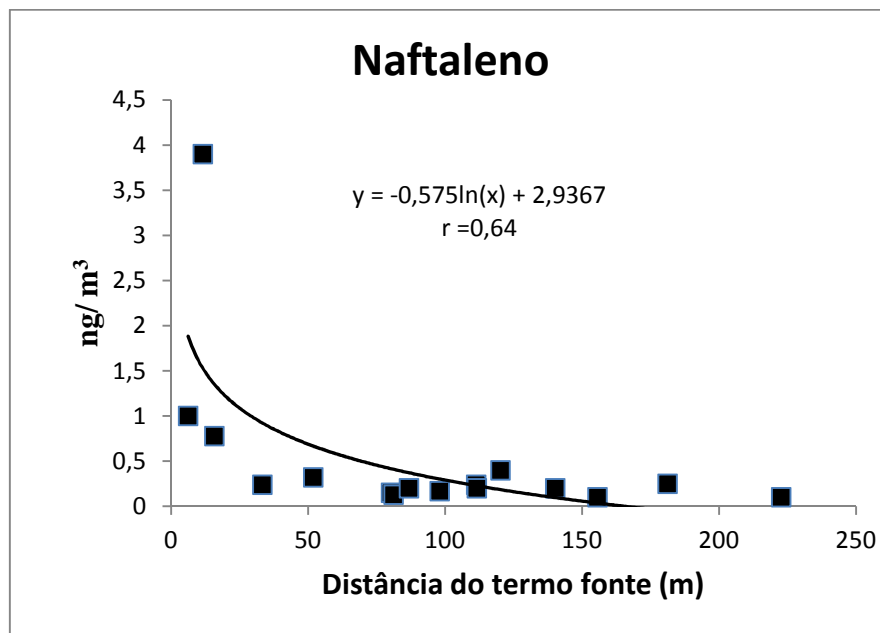


Figura 24 – Correlação entre o naftaleno e a distância da fonte.

O gráfico de correlação para naftaleno apresentou um raio de ação semelhante ao do HPA total.

#### 4.2.2 HPA em Neve.

Foram encontrados em filtrado de neve coletado no entorno da EACF e Baía do Almirantado diversas concentrações de HPA. A distribuição espacial das amostras de neve para análise de HPA obedeceu a organização, conforme a figura 37 do capítulo 5. A distribuição espacial apresenta dois subgrupos de amostras na Península Keller, onde a distância máxima do termo fonte é de 2000 metros e suas distribuições obedecem aos componentes principais de vento norte-sul e leste-oeste. O restante das amostras está distribuído na Baía do Almirantado de forma aleatória e pertencem ao subgrupo três, onde a amostra mais distante chega a 14000 metros, em relação à EACF.

Tabela 4– Amostras de neve divididas em subgrupos.

<b>Amostras do Subgrupo 1</b>	<b>Amostras do Subgrupo 2</b>	<b>Amostras do Subgrupo 3</b>
1	<u>5</u>	4
2	6	22
<u>3</u>	7	23
9	8	24
10	11	26
16	12	27
17	13	28
19	14	29
20	15	33
<u>31</u>	18	

As maiores concentrações de HPA encontradas foram nas amostras “31, ”3” e “5”, todas próximas da EACF e isso reforça a hipótese de contaminação local.

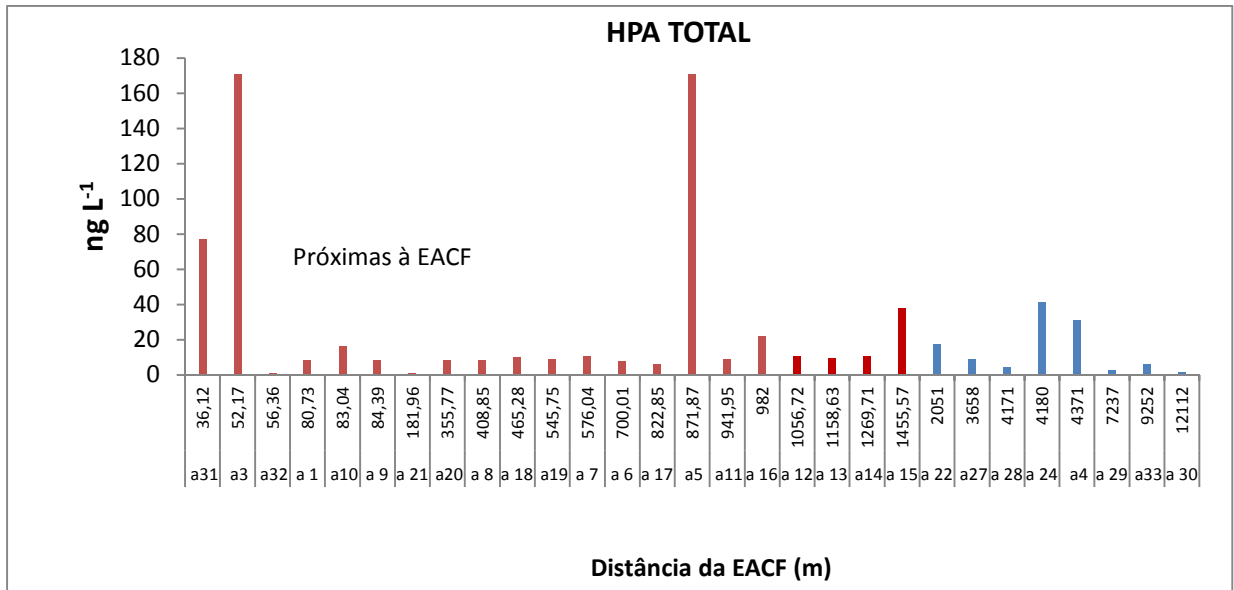


Figura 25 – Concentração de HPA totais em relação a distância do termo fonte. (vermelho – Península Keller, azul – Baía do Almirantado)

Todas as amostras que apresentaram HPA com concentrações acima de 10 ng L<sup>-1</sup> estavam dentro da península Keller, próximas à EACF, com exceção, das amostras 22 e 24.

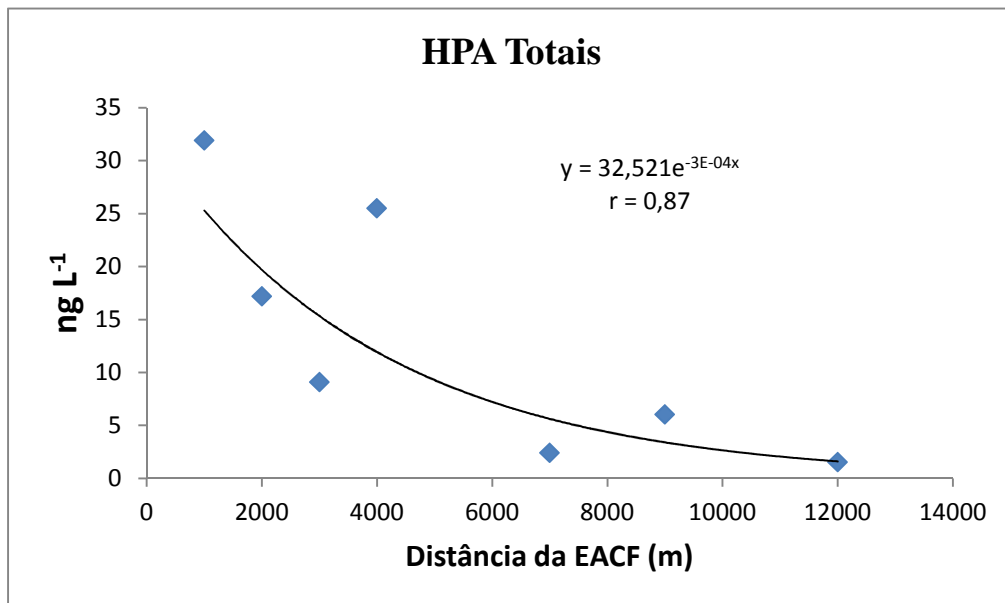


Figura 26 – Correlação entre a distância em metros (por frequência de classe) da EACF e a média do HPA totais.

A relação, entre a distância da EACF e as concentrações encontradas, apresentou uma forte correlação e isso sugere que os HPA tem origem das atividades da EACF onde apresenta um raio de ação de aproximadamente 12000 metros.

Tabela 5 - Concentrações de HPA em neve em alguns locais remotos

Local	HPA( $\text{ng L}^{-1}$ )	Referência
Jöri	16	CARRERA et al. (2001)
GossenKölle	17	"
Redó	5,6	"
Starolesnianske	81	"
Ovre Neadalsvatn	25-32	"
Lake Siskiwit (USA)	85	Veety e Hites (1988)

As concentrações de HPA em neve encontrados na BA são coerentes com os resultados encontrados, em algumas montanhas na Europa, como apresentado na tabela 18. Enquanto nas referências os níveis apresentados são basais, pois não possuem fontes antrópicas locais, na BA as concentrações encontradas indicam a presença do homem. Os níveis basais para a maioria dos poluentes antrópicos, no hemisfério sul, são quase sempre menores em relação aos encontrados no hemisfério norte, conforme apresentado na figura 12.

Aos resultados de HPA deste capítulo e de Carbono elementar, do capítulo 5, foi aplicada uma análise de agrupamentos juntamente com a meteorologia e a distância do termo fonte para entender melhor como essas variáveis se agrupam e se correlacionam.

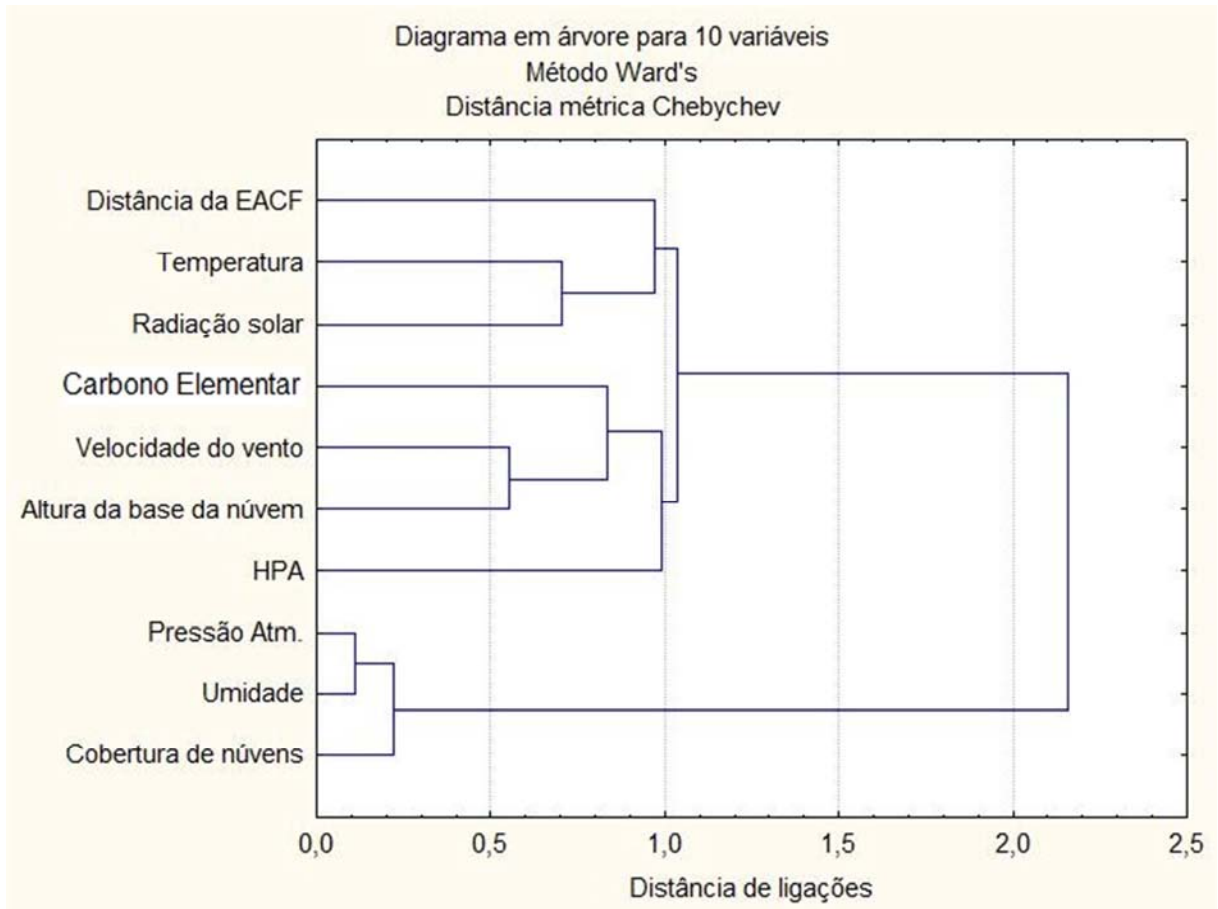


Figura 27 - Análise de agrupamento para Carbono elementar e HPA comparados com variáveis meteorológicas e distancia da EACF.

No diagrama da figura 27, o carbono elementar parece estar relacionado com a atividade antrópica, como também, provavelmente em uma menor escala os HPA. A proximidade entre o Carbono elementar e o HPA, em relação a distância da EACF. As variáveis melhor correlacionadas com os poluentes são a velocidade do vento e em segundo plano a temperatura e a radiação solar.

## 5 ESTUDOS DO CARBONO ELEMENTAR- CE

Para muitos pesquisadores o carbono elementar (fig. 28) é considerado um dos componentes que influenciam o clima global e o balanço radiativo terrestre. No entanto, Seinfeld (2008) argumenta que a magnitude de absorção de energia pelo carbono elementar (CE), em escala global, e sua contribuição para o aquecimento ainda é incerto. As propriedades ópticas individuais do CE vão depender do grau de mistura na adsorção de sulfatos ou compostos orgânicos, Chaubey *et al.* (2011). O CE depositado em gelo tem contribuído para o aumento da velocidade do derretimento de geleiras e glaciares, Ming *et al.* (2009). Outro aspecto é a diversidade de fontes, podendo ter origem na queima de combustível fóssil, biomassa e outras fontes industriais. O CE é considerado um elemento primário e é emitido durante o processo de combustão de várias fontes, podendo ser elas antropogênicas ou naturais, é também considerado um bom indicador de fontes primárias de poluentes (KIM, 2000). O CE, também conhecido como fuligem, carbono polimérico, carbono microcristalino, é a forma carbonácea mais onipresente na atmosfera.

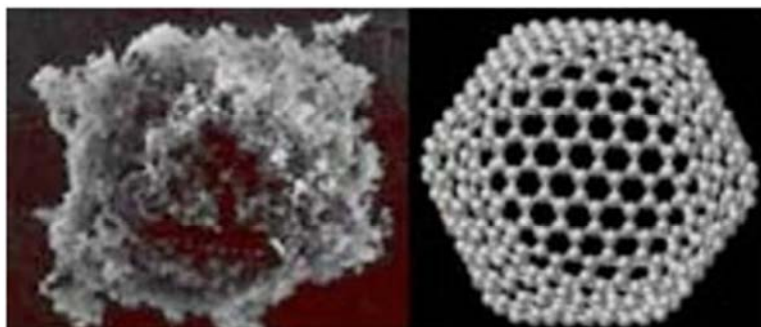


Figura 28 - Imagem em microscopia de varredura de uma partícula de “Carbono elementar”, à esquerda, e um modelo de sua estrutura molecular, direita.

O CE é formado em altas temperaturas e encontrado no meio ambiente originado de várias fontes como queima de plantas, madeiras, combustível fóssil, subproduto de processo industrial. Ele tem sido estudado como um importante elemento modificador do clima, devido a suas propriedades em absorver radiação solar e contribuir como forçante radiativa, além disso, a associação com Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos tornam essas partículas um poderoso veículo de substâncias carcinogênicas e/ou tóxicas, principalmente se o tamanho dessas partículas for menor que 2,5  $\mu\text{m}$ , pois são consideradas respiráveis, podendo chegar até os alvéolos pulmonares. Na maioria das grandes cidades o CE tornou-se um problema de

saúde pública e muitos centros de pesquisas têm avaliado suas concentrações através de monitoramentos das emissões de veículos a diesel, WEISS *et al.* (2009). Um dos maiores problemas nas cidades é a utilização de motores de combustão interna. Segundo Braun *et al.* (2003), o material particulado produzido por motores a diesel consiste basicamente de aglomerados de núcleos de carbono e hidrocarbonetos,  $\text{SO}_3$  ou ácido sulfúrico e água, adsorvidos ou condensados sobre esses núcleos carbônicos, que são partículas primárias com aproximadamente 10 a 80 nm. Sobre esses núcleos carbônicos estão adsorvidos os hidrocarbonetos, oriundos da combustão incompleta do óleo combustível e do óleo lubrificante, gerando agregados.

Na Antártica, existe um esforço de alguns pesquisadores, Pereira *et al.* (2006), Evangelista *et al.* (2006), Hara *et al.* (2008), em estudar o transporte de CE vindos dos continentes. No norte da península antártica, devido à proximidade com a América do Sul, observam-se a influência das grandes massas de ar no transporte de aerossóis.

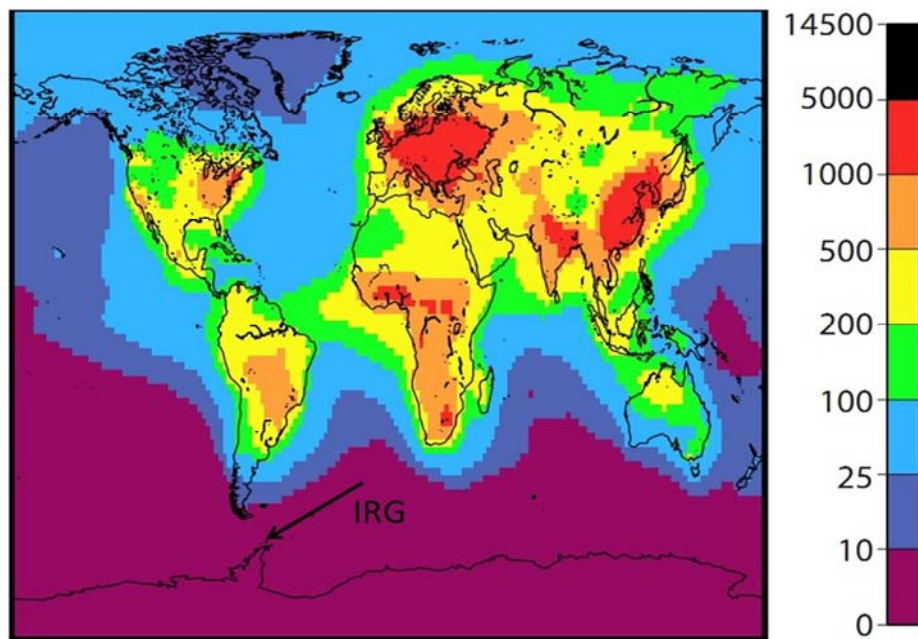


Figura 29 - Estimativas de concentrações globais de Carbono elementar em  $\text{ng/m}^3$  (KOCH, 2009).

A figura 29 apresenta as estimativas de concentrações globais de CE, segundo Koch (2009). Segundo Evangelista *et al.* (2006) através de uma campanha de três anos no sudoeste da costa atlântica, estudou-se o CE oriundo de queimadas e fontes industriais transportadas da América do Sul para o norte da península antártica e observou que o fenômeno chamado ZCAS (Zona de Convergência do Atlântico Sul) tem grande influencia nesse processo. Os



resultados encontrados no sudoeste da costa atlântica até o norte da Península Antártica foi de  $1200 \text{ ng m}^{-3}$  na latitude  $22^\circ\text{S}$  a  $10 \text{ ng m}^{-3}$  na latitude  $62^\circ\text{S}$ . Leal *et al.* (2007) avaliaram as concentrações de CE próximas à EACF nas quais foram encontradas variações de  $0,25 \text{ ng m}^{-3}$  a  $14,25 \text{ ng m}^{-3}$ . Hara *et al.* (2008) encontraram na estação japonesa Syowa fluxos de CE que oscilaram sazonalmente de  $290 \text{ ng m}^{-3} \text{ mês}^{-1}$  no período inverno/primavera a  $50 \text{ ng m}^{-3} \text{ mês}^{-1}$  no verão, e que a entrada de CE no continente antártico é extremamente dependente da frequência das tempestades.

Segundo Warren e Clarke (1990) a concentração de  $15 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  de CE em neve pode reduzir o albedo em até 1%. Um estudo feito no Himalaia por Kopacz *et al.* (2011) demonstrou que a contribuição de CE em neve, oriundos de lugares como a parte oeste e central da China, Índia, Nepal e Paquistão, alterava o seu albedo e incrementava variações sazonais, conforme o aporte de CE, como é demonstrado na figura 30.

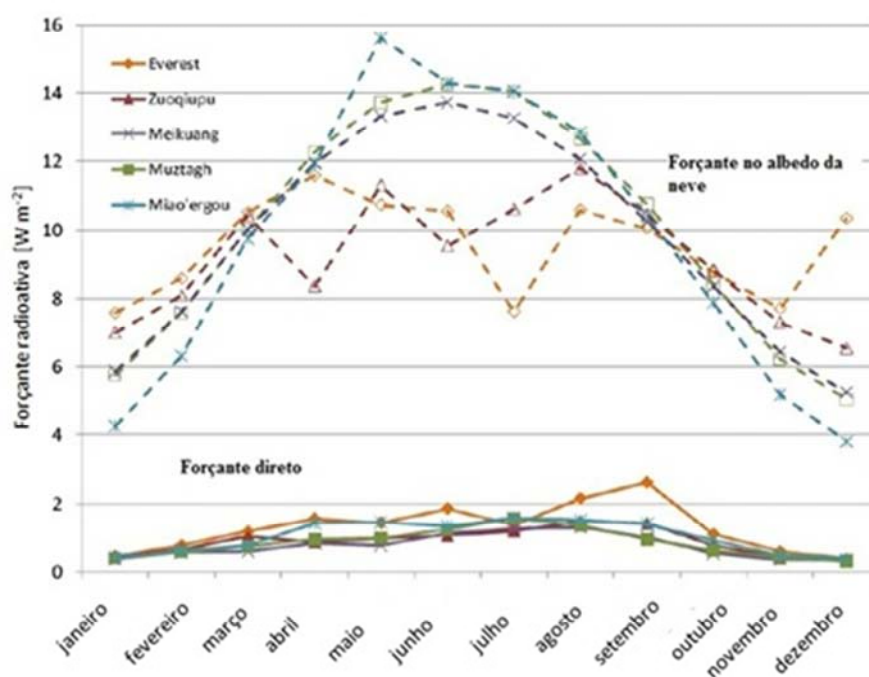


Figura 30 – Média mensal da forçante radioativa medida diretamente em CE e em neve no Himalaya. (Imagem modificada de KOPACZ, 2011).

Minget *et al.* (2009) estudaram a deposição de CE em neve no Plateau Tibet e na Montanha Tienshan e concluíram que as estimativas iniciais demonstraram a redução do albedo em alguns glaciares. Isso indicou que o CE depositado pode ter acelerado o derretimento dos glaciares no oeste da China (fig.30).

Uma das preocupações em estudar as deposições de CE em neve, na Ilha Rei George (IRG), é de compreender a diminuição das massas de gelo que vem ocorrendo há algumas décadas e também se o CE é de origem local ou transportado, através das grandes massas de ar. O arquipélago das ilhas Shetland do Sul o qual se encontra a Ilha Rei George está em uma posição geográfica onde suas massas de gelo estão muito próximas do ponto de fusão, assim sendo as massas de gelo ficam vulneráveis a mudanças climáticas (NETO *et al.*, 2011).

A diminuição da cobertura de gelo deste arquipélago vem sendo observada há várias décadas por teledeteção, (CALVET e CORBERA *et al.* 1993; SIMÕES *et al.* 1999). Segundo Neto *et al.* (2001) houve uma significativa retração glacial desde a década de 50 e entre o período de 1956-1988.

## 5.1 Metodologia

Amostragem e análise de Carbono elementar:

As amostras para análise de Carbono elementar foram coletadas sobre duas abordagens, a primeira do ponto de vista de deposição em neve e a segunda do ponto de vista da concentração atmosférica. A neve utilizada para estudo de deposição de CE foi amostrada em pontos previamente determinados na Península Keller e Baía do Almirantado. As amostras de CE da atmosfera foram obtidas em três pontos na Península Keller: Módulo de meteorologia, Módulo Punta Plaza e Módulo Ipanema.

Coletas de neve para análise de CE:

Foram coletadas amostras de neve superficial, ~ 10 cm de profundidade, em sacos plásticos, previamente limpos com água destilada, dentro Península Keller e na Baía do Almirantado. As amostras foram levadas ao laboratório onde foram colocadas em um becker limpo e derretidas por microondas por aproximadamente 30 minutos. A neve coletada gerou um volume de água entre cinco a dez litros. Em seguida, foram anotados os volumes correspondentes e levado a uma capela, onde se utilizou um sistema de filtragem da Millipore com kitassato e bomba de vácuo para filtrar o líquido sobre um filtro de quartzo de 47 mm com porosidade de 0,22  $\mu\text{m}$ . O filtro foi devidamente identificado, armazenado em porta-filtro e protegido da luz em baixa temperatura.

Coletas de CE na atmosfera

Foram instalados, em três módulos existentes na Península Keller, amostradores de ar compostos de uma bomba de vácuo, um integrador e um suporte para filtro acoplado com

mangueiras de silicone. O sistema de amostragem de ar foi instalado no módulo de meteorologia que fica aproximadamente cem metros de distância de EACF no sentido SO, no “Módulo Punta Plaza” que fica aproximadamente a 900 metros da EACF no sentido S e no “Módulo Ipanema” que fica aproximadamente 2000 metros na direção SO. Os filtros utilizados para as coletas de ar foram da marca Whatman de quartzo de 47 mm de diâmetro com 0,22  $\mu\text{m}$  de porosidade.

Análise do Carbono elementar:

As análises foram executadas utilizando um Aethalometro modelo OT21 de fabricação da Magee Scientific. O princípio de análise é o de atenuação óptica, onde um feixe de luz é transmitido através da amostra sobre os filtros, então, a quantidade de luz que atravessa o filtro é linearmente proporcional à quantidade de CE no filtro depositado. Define-se  $I_0$  como a intensidade da luz transmitida através do filtro original ou através da porção branca do filtro e  $I$  como a intensidade da luz transmitida através da porção do filtro sobre o qual o aerossol foi depositado. A atenuação óptica (ATN) é definida segundo a equação 1.

$$\text{ATN} = 100 * (I_0/I) \quad (1)$$

O fator de 100 é para conveniência numérica, pois, sem esse fator, a definição é apenas de densidade de transmissão óptica. Nessas unidades e com a medida feita, usando luz branca, o valor de atenuação de 1 é quase imperceptível, enquanto um valor de atenuação de 100 corresponde a um ponto de aerossol depositado.

Usou-se o valor apropriado de atenuação para que a combinação de filtro e de componentes ópticos possa determinar o CE contido nos aerossóis depositados em cada período de tempo. O aumento na atenuação óptica de um espaço de tempo para o próximo é devido ao incremento do CE coletado do fluxo de ar durante o período. A atenuação óptica do aerossol depositado sobre o filtro é medido por detectar a luz transmitida através de um ponto sobre o filtro.

Os filtros amostrados foram analisados dentro de uma capela de fluxo laminar para que nenhum particulado interferisse no processo de análise. Os filtros foram colocados dentro de porta-filtro duplos apropriados. Em uma determinada posição, colocou-se o filtro de referencia (branco) e na outra o filtro a ser analisado. A leitura foi feita logo que o porta-filtro duplo foi introduzido no equipamento, através de uma abertura frontal. Após a leitura, o equipamento forneceu a informação da atenuação óptica, em seguida, o valor obtido foi transformado em valor de massa através de um algoritmo fornecido pelo fabricante, em tabela Excel (Anexo VIII).

## 5.2 Resultados e discussão

### 5.2.1 Carbono elementar na atmosfera

Com a finalidade de entender a contribuição da EACF para emissão de CE na atmosfera, coletaram-se amostras próximas e compararam-se os resultados com o de outros estudos na Antártica e regiões remotas, além de considerar os níveis basais, no aporte atmosférico de longa distância. As amostras de ar para análise de CE foram coletadas em três locais próximos a EACF, a saber: Módulo de Meteorologia; Módulo Punta Plaza e Módulo Ipanema, conforme as figuras 31, 32 e 33.

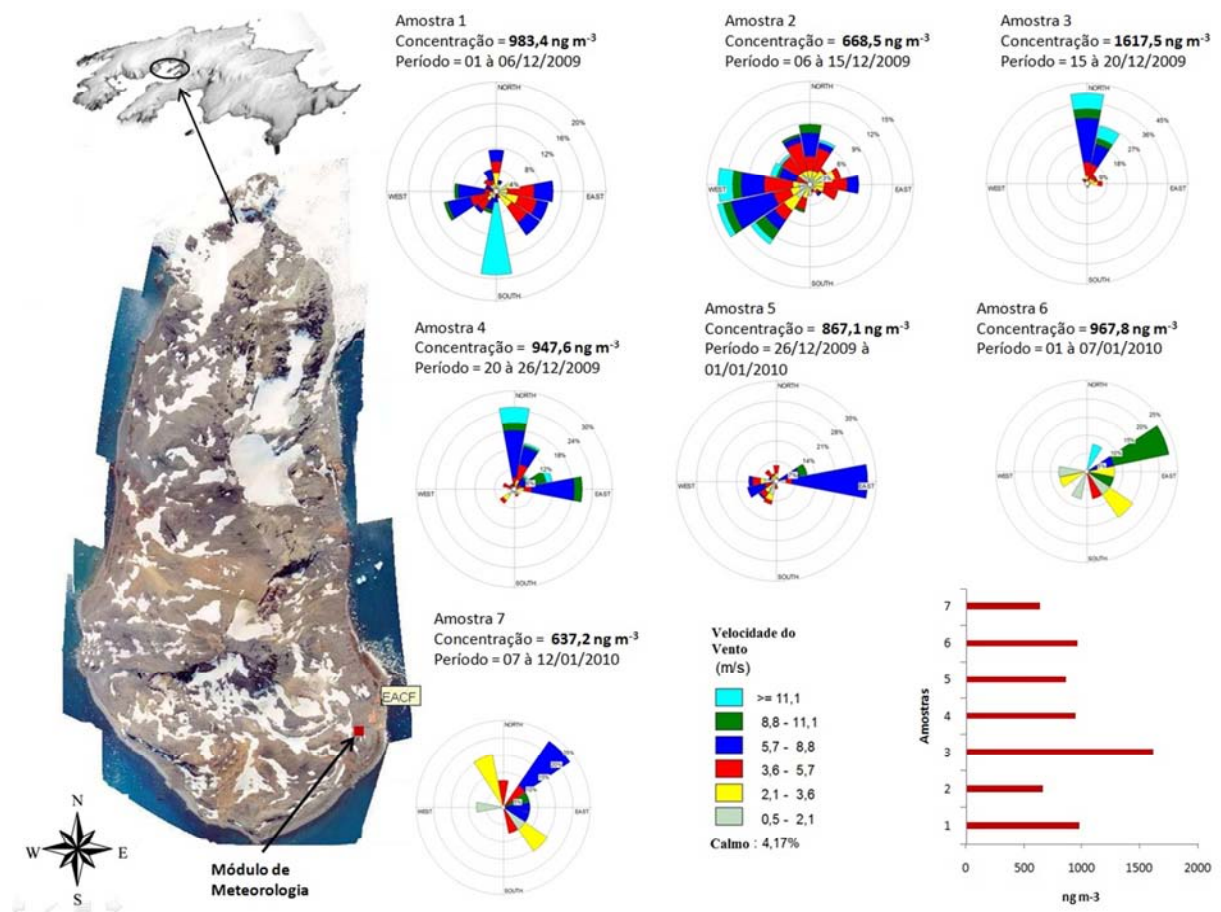


Figura 31 - Concentrações de CE encontradas e rosa dos ventos dos respectivos períodos de amostragens no Módulo de Meteorologia.

Na figura 31 observa-se que o período de coleta da amostra com maior concentração de CE, amostra 3, apresentou uma condição sinóptica favorável com ventos soprando de norte

para o sul preferencialmente. Isso indica que as emissões vindas da EACF obedeceram, em grande parte, ao componente principal de vento norte-sul, para o período, o que pode ter contribuído para as concentrações encontradas, além da proximidade com a EACF.

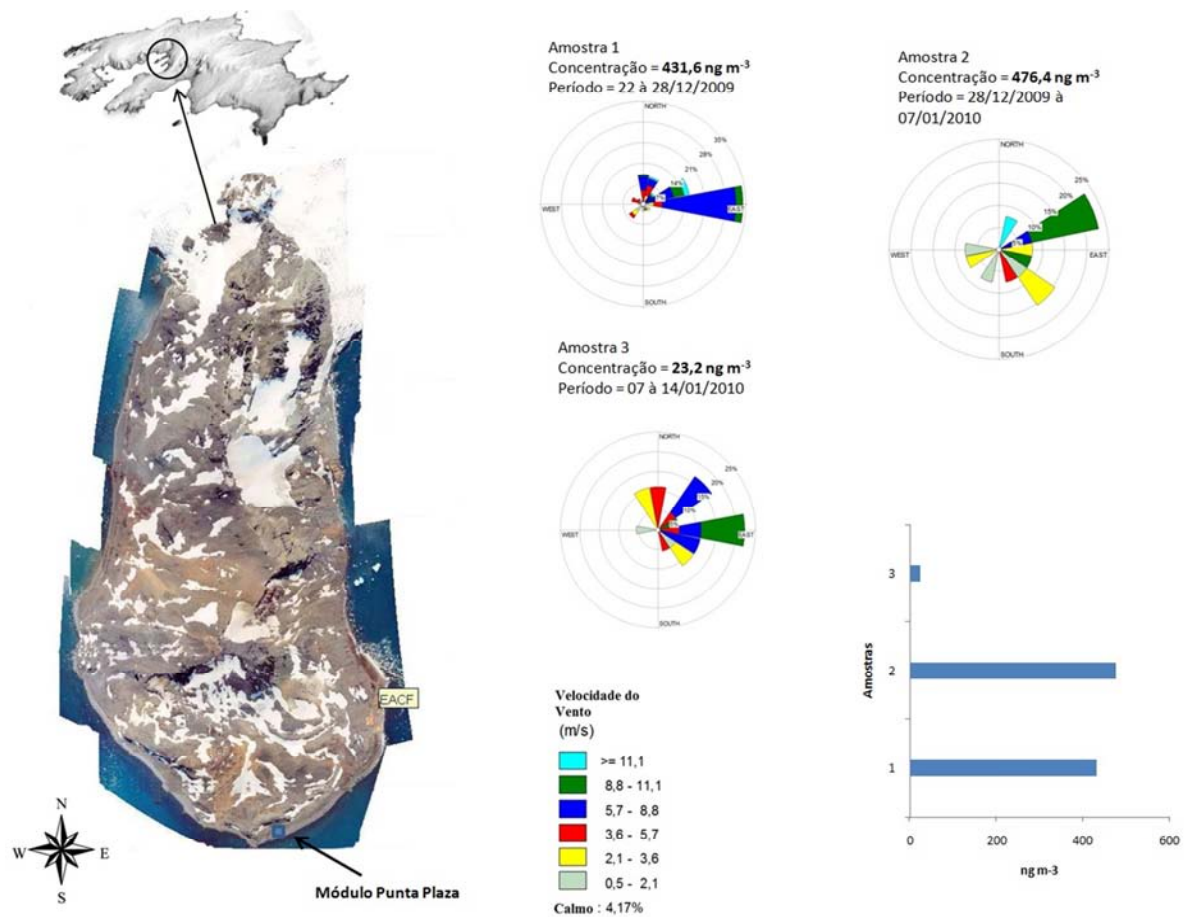


Figura 32 - concentrações de CE encontradas e rosa dos ventos e respectivos períodos de amostragens no Módulo Punta Plaza.

A figura 32 apresenta as concentrações encontradas para os respectivos períodos de amostragens no Módulo de Punta Plaza. Observaram-se neste módulo que as concentrações estiveram abaixo das encontradas no módulo meteorologia, próximas a EACF. Apesar da maior parte dos ventos terem sido de leste-oeste, esses podem ter sofrido uma deflexão, devido à orografia, facilitando o transporte de CE para o módulo Punta Plaza. No entanto, isso não explica a baixa concentração da amostra 3.

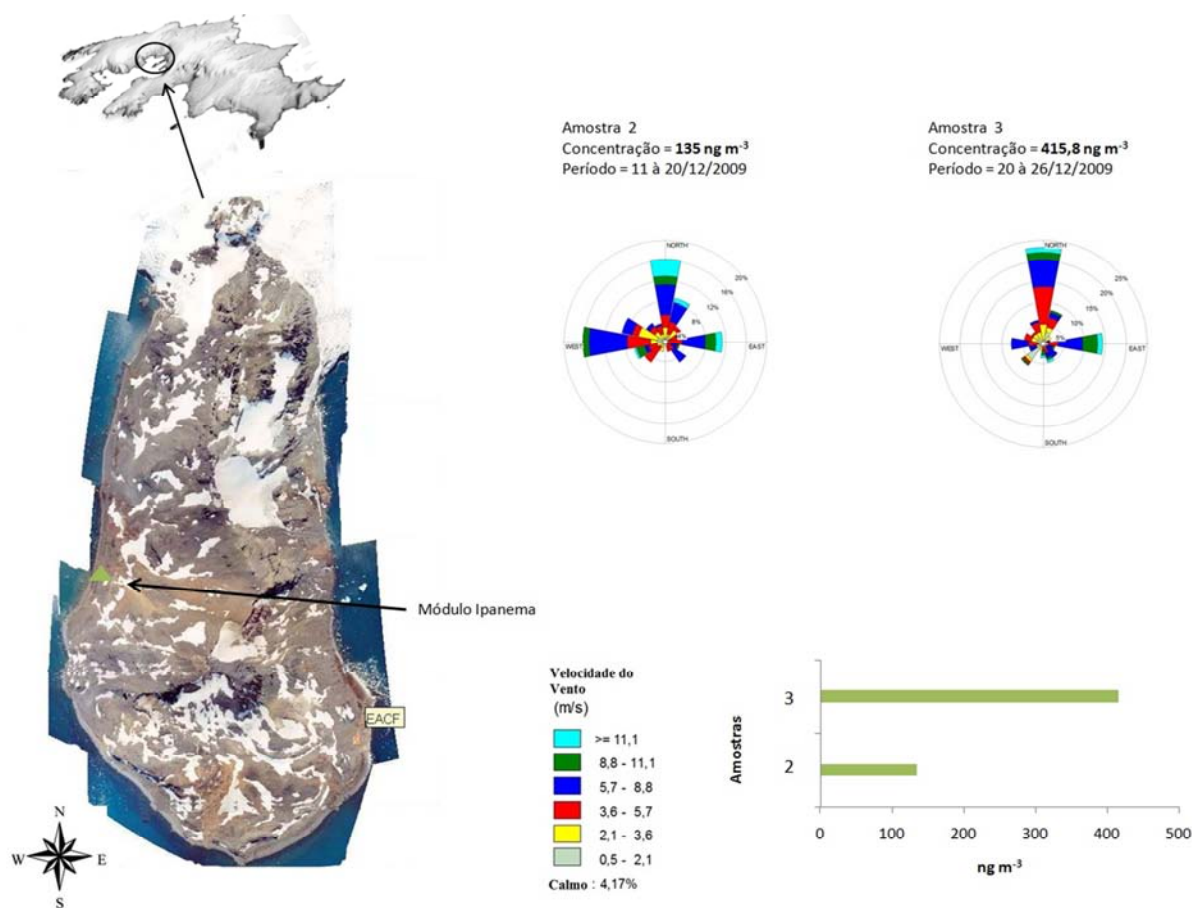


Figura 33 - concentrações de CE encontradas e rosa dos ventos e respectivos períodos de amostragens no Módulo Ipanema.

A figura 33 apresenta as concentrações encontradas para os respectivos períodos de amostragens no Módulo Ipanema. As concentrações de CE encontradas possuem valores inferiores aos encontrados no módulo Punta Plaza, no entanto, comparando-se com os níveis basais de transporte de longa distância ( $10 \text{ ng m}^{-3}$ ) e, considerando o isolamento que ela se encontra, do outro lado da península Keller, pode-se afirmar que os valores são elevados para regiões remotas. Existe, dentro da Baía do Almirantado, no período do início de novembro até meados de abril, um fluxo maior, bastante significativo, de pesquisadores, os quais utilizam botes e quadriciclos, e que os dois navios de apoio ficam fundeados na BA por várias semanas alternadas. Essas fontes de emissão podem ser tão importantes, ou mais, quanto os geradores da EACF.

O módulo de meteorologia fica situado a poucos metros ( $\sim 50$  metros) da EACF onde houve a possibilidade de realizar um maior número de amostras. O módulo Punta Plaza fica a 800 metros da EACF na direção S e o módulo Ipanema, uns 2000 metros, na direção NW. As médias encontradas foram: módulo meteorologia média de  $957 \text{ ng m}^{-3}$ , no módulo Punta

Plaza 310,4 ng m<sup>-3</sup> e o módulo Ipanema 275,4 ng m<sup>-3</sup>. Todas as amostras analisadas estão acima da média encontrada para a região, segundo Evangelista *et al.* (2006) que é de 10 ng m<sup>-3</sup>. Foi aplicado às médias das concentrações uma análise de correlação conforme figura 34.

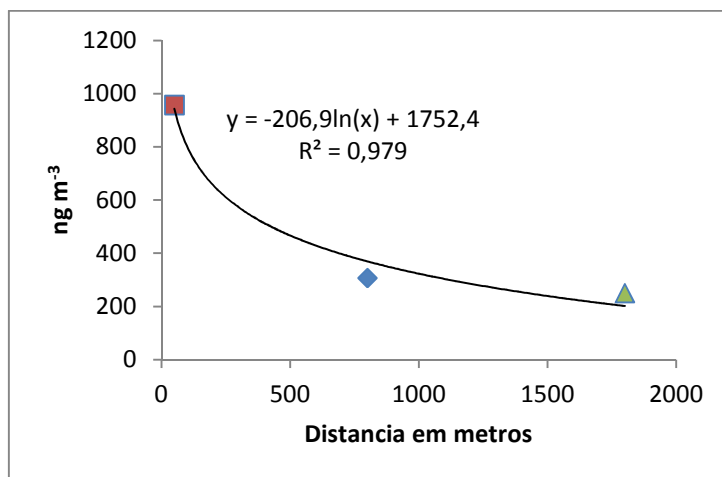


Figura 34 – Correlação das Médias das concentrações de CE encontradas nos respectivos módulos com a distancia do termo fonte (vermelho – módulo meteorologia; azul – módulo Punta Plaza; verde – módulo Ipanema).

O gráfico de correlação das concentrações médias de CE, figura 34, demonstra que a fonte de emissão de Carbono elementar é possivelmente a EACF. Além disso, os níveis basais estão, em pelo menos, duas ordens de grandeza acima o que corrobora a hipótese de impacto local.

Foi realizada uma análise de dispersão gaussiana de CE, utilizando o modelo AERMOD<sup>1</sup> com as variáveis meteorológicas do período de amostragem e os valores de emissão de CE feitas pelos geradores da EACF.

---

<sup>1</sup> Modelo matemático utilizado para estudo da dispersão gaussiana de gases e particulados. A explicação detalhada sobre o funcionamento e aplicabilidade do modelo AERMOD encontra-se no capítulo 9.

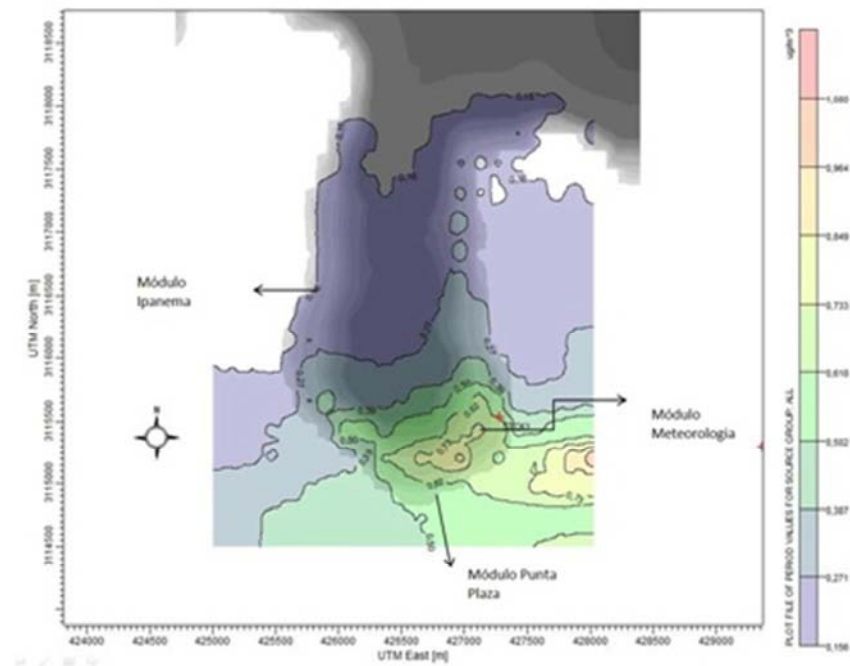


Figura 35 – Pluma de CE sobre a península Keller

Os resultados foram compatíveis entre as amostras analisadas “*in lócus*” e as concentrações modeladas pelo AERMOD.

Observa-se que os dados amostrados e os modelados corroboram a hipótese de contribuição local de CE, não descartando a possibilidade de sobreposição de outras contribuições que não foram consideradas neste trabalho, como por exemplo: os veículos utilizados pela EACF.

Tabela 6- concentração de CE modelado e medido.

	Modelado (ng m <sup>-3</sup> )	Medido (ng m <sup>-3</sup> )
Módulo de Meteorologia	733	957
Módulo Punta Plaza	502	310
Módulo Ipanema	156	275



A coerência dos dados, medidos com os modelados, sugere a aplicabilidade do modelo para região antártica e corrobora a hipótese de contribuição local de CE.

### 5.2.2. Abundância relativa de elementos nos filtros amostrados

Como uma forma complementar de análise fez-se microscopia de varredura acoplado a um Espectrômetro por Dispersão de Raios-X (EDS) no intuito de compreender a composição elementar do material depositado nos filtros de ar.

Amostras de filtros de ar tiveram sua composição elementar analisadas com a técnica de EDS. Todas as amostras foram coletadas e embaladas em placas de Petri devidamente limpas com água destilada e estocadas em freezer. As análises de composição elementar foram realizadas no ITUC (Instituto Tecnológico da Universidade Católica) com um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo -5310 acoplado a um EDS. As mesmas foram metalizadas com ouro antes da análise. Os particulados observados nas amostras foram escolhidos aleatoriamente. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 7 e figura 36.

Tabela 7– Abundância relativa (%) de elementos em filtros de ar.

%	Na	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Cu	As	Pb	Zn
Punta Plaza 01	4,83	8,41	4,68	0,18	0,52	0,24	0,41	0,06	<b>0,01</b>	0	0
Punta Plaza 02	0	1,49	11,01	0,72	0,57	0,51	0,06	2,27	0	0	0,82
Punta Plaza 03	0,69	2,01	16,43	0	0,06	0	0,39	0	<b>0,06</b>	<b>0,43</b>	0
Ipanema 01	44,98	0	2,57	0,23	0,37	0	0,04	0,08	0	<b>0,03</b>	0
Ipanema 02	41,56	0	1,66	0	0,73	0	0	0,08	0	<b>0,14</b>	0
Meteoro 07	0	0	23,28	0	0	0	0	0,03	<b>0,2</b>	0	0

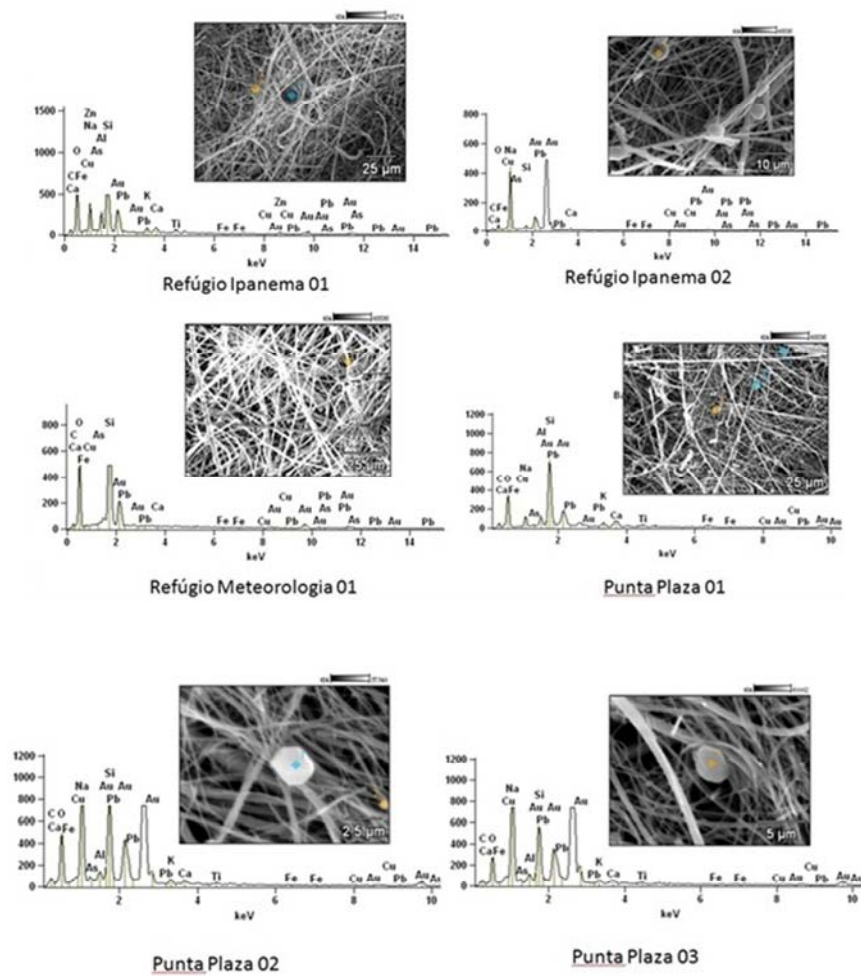


Figura 36 - Imagem de microscopia de varredura com gráficos de suas respectivas abundâncias relativas.

Os resultados demonstram a presença de chumbo em algumas amostras e a de arsênio, dois elementos que podem evidenciar a atividade antrópica, o que ajuda na hipótese de queima de combustível. No entanto esses resultados não são conclusivos.

### 5.2.3 Carbono elementar em neve

Amostras de neve foram coletadas para estudo da distribuição de CE produzidos por queima de combustível fóssil dentro da Baía do Almirantado. A distribuição das amostras de neve coletadas na Baía do Almirantado e Península Keller são apresentadas na figura 37.

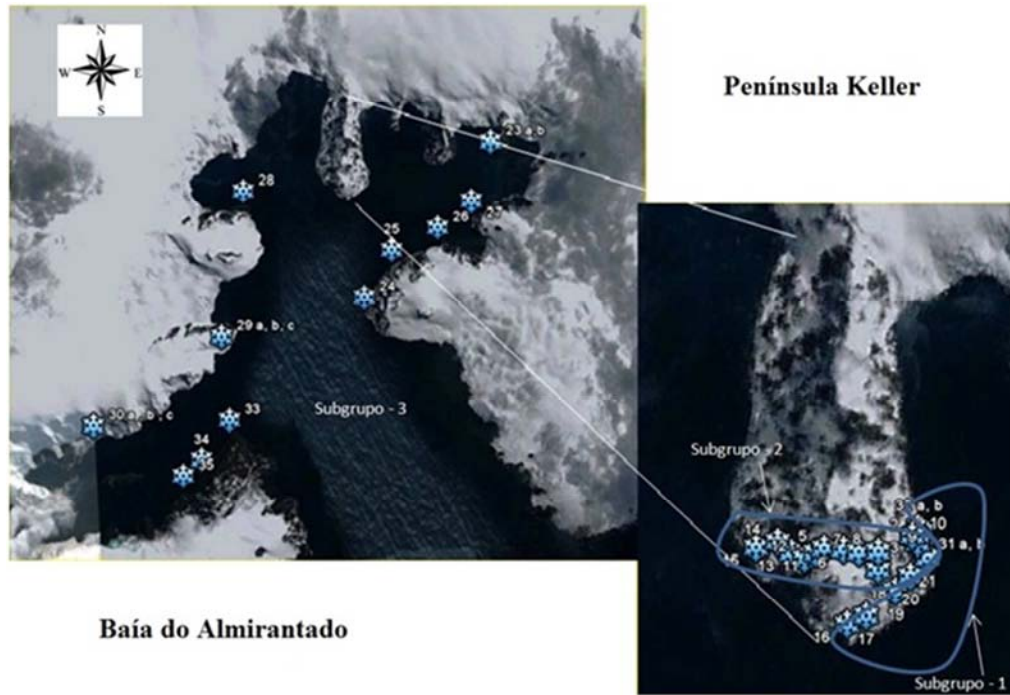


Figura 37 - Distribuição espacial das coletas de neve na Península Keller e na Baía do Almirantado e subdivisão das amostras em três subgrupos para análise.

Os resultados das análises de CE em filtrados de neve estão dispostos na tabela 8 e foram obtidos através de um Aethalometro modelo OT21 (Dual-wavelength Optical Transmissometer) de fabricação da “Magee Scientific”.

Tabela 8 - Concentração de Carbono elementar em neve coletado na Baía do Almirantado

<b>Amostras</b>	<b>CE µg/L</b>	<b>Amostras</b>	<b>CE µg/L</b>
1	<b>23,0</b>	21	<b>17,7</b>
3	<b>28,6</b>	22	<b>19,3</b>
4	<b>18,3</b>	23a	<b>46,4</b>
5	<b>15,6</b>	24	<b>14,9</b>
6	<b>10,1</b>	25	<b>13,4</b>
7	<b>11,5</b>	27	<b>17,1</b>
8	<b>14,0</b>	28	<b>13,9</b>
9	<b>13,7</b>	29a	<b>10,5</b>
10	<b>24,8</b>	29b	<b>18,3</b>
11	<b>12,3</b>	29c	<b>8,4</b>
12	<b>17,2</b>	30a	<b>10,7</b>
13	<b>20,7</b>	30b	<b>10,5</b>
14	<b>9,8</b>	30c	<b>8,0</b>
15	<b>9,7</b>	31a	<b>35,3</b>
16	<b>9,7</b>	31b	<b>48,6</b>
17	<b>10,2</b>	32	<b>17,4</b>
18	<b>13,9</b>	33	<b>6,6</b>
19	<b>10,3</b>	34	<b>8,6</b>
20	<b>11,1</b>	35	<b>7,4</b>

Os resultados obtidos de Carbono elementar em neve e dispostos na tabela 8 foram correlacionados com a distância da EACF segundo apresentado na figura 38.

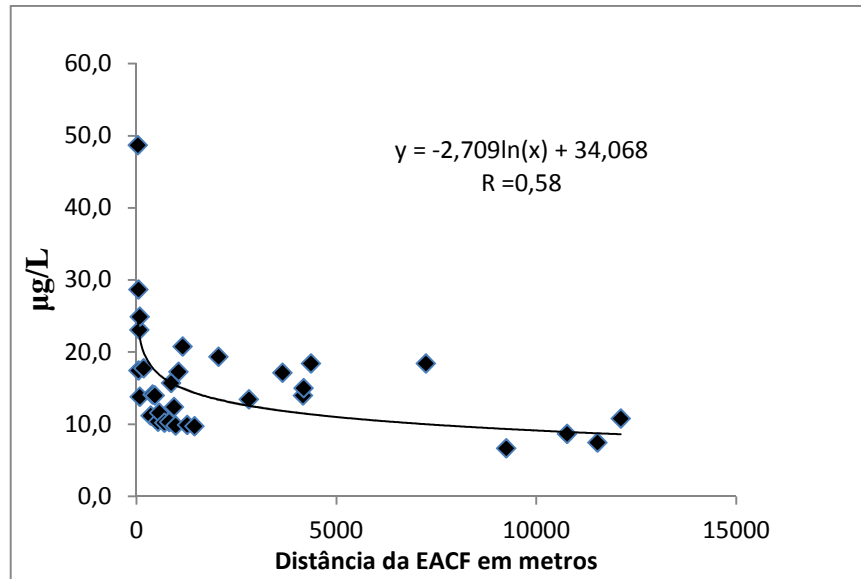


Figura 38 – Concentração de CE em neve coletadas no entorno da Baía do Almirantado e Península Keller apresentando linha de tendência logarítmica.

Os resultados da figura 38 apresentam correlações entre as concentrações encontradas e a distância do termo fonte de todas as amostras. No entanto, considerando que a distribuição espacial de deposição de CE sobre a neve obedece aos componentes principais de vento, dividiu os resultados em três sub-grupos apresentados na figura 37. Desta forma, observa-se um aumento nos coeficientes de correlação, conforme apresentados nas figuras 39, 41 e 42.

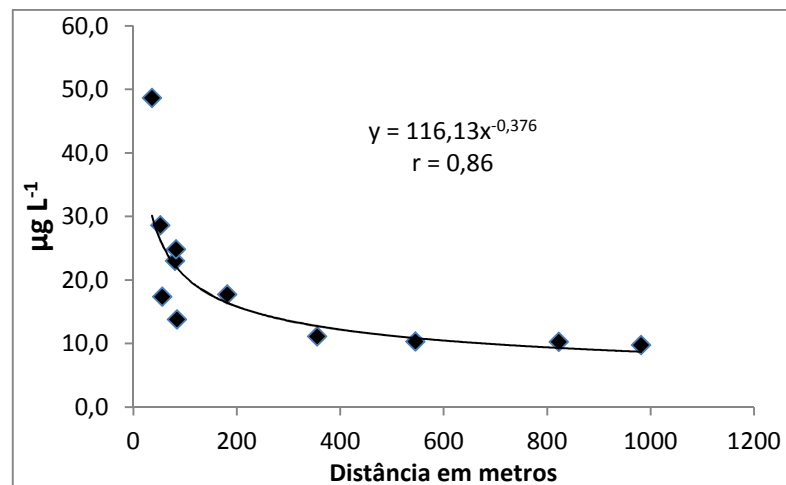


Figura 39 – Correlação entre as concentrações de CE em neve e a distancia da EACF em metros das amostras do subgrupo 1.

A curva assintótica, figura 39, demonstra que o CE possui um raio de ação em torno de 1000 m e que, a partir dessa distância, os valores tendem a ser mais homogêneos, atingindo níveis basais.

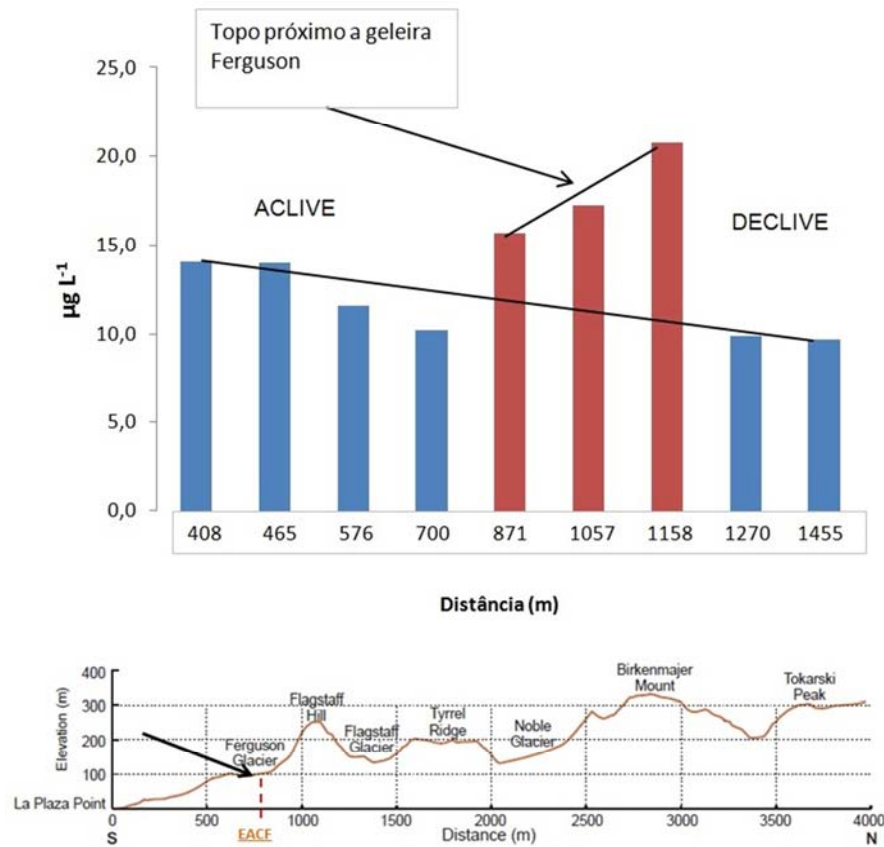


Figura 40 – Linearidade das amostras de CE em neve, realizada em um aclive de 100 m de altura, com exceção das amostras do topo próximo a geleira Ferguson e perfil topográfico – imagem modificada - Fonte: Imagem do banco de dados do SIG do CPC).

As amostras de CE do sub-grupo 1 sugerem que a fonte de emissão seja a EACF. Essas amostras foram coletadas a partir da EACF até uma aclividade máxima de 100 metros, na direção oeste, figura 40. No entanto se observou um padrão de deposição no sentido inverso, próximo à geleira Ferguson a uns 100 m de altitude. Acredita-se que no topo de morros a característica turbulenta dos ventos influencia no padrão de deposição de aerossóis. Esses dados não foram incluídos no estudo de correlação.

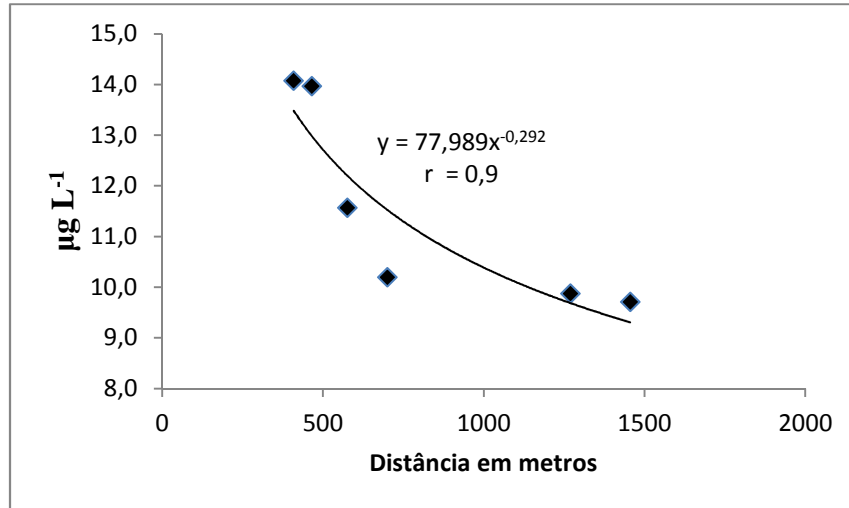


Figura 41 – correlação entre as concentrações de CE em neve e a distância da fonte em metros das amostras do subgrupo 2.

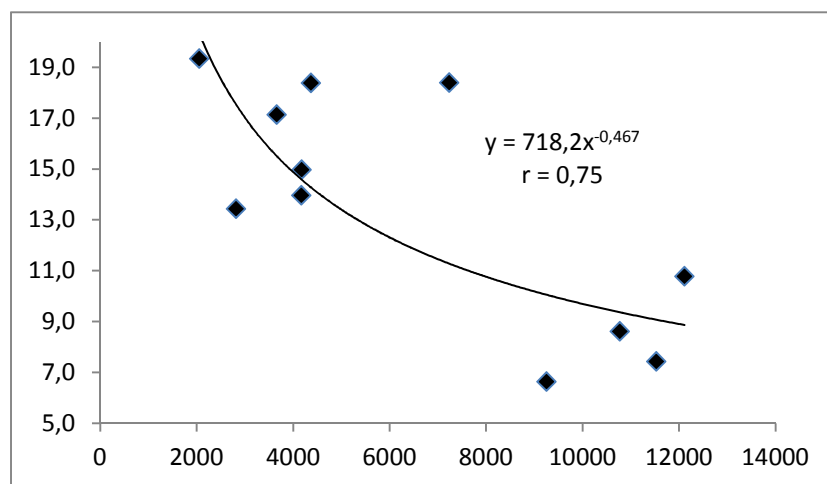


Figura 42 – correlação entre as concentrações de CE em neve e a distância da fonte em metros das amostras do subgrupo 3.

Quando se aplica o teste de correlação ao conjunto de amostras de CE em neve, obtêm-se um valor inferior. Quando as amostras são analisadas por setores que leva em consideração os ventos principais, os valores de análise de correlação são mais elevados.

Os resultados demonstram que a contribuição da EACF pode restringir-se às imediações da Península Keller. No entanto, as concentrações encontradas em pontos da Baía do Almirantado podem ter contribuições de outras fontes.

#### 5.2.4 Análise da Abundância relativa com MEV e EDS acoplado em filtrados de Neve

Como uma forma complementar de análise, fez-se a microscopia de varredura acoplada a um EDS, no intuito de compreender a composição elementar do filtrado de neve depositado. Os resultados demonstraram que elementos como o chumbo puderam ser detectados, no entanto, para inferir os resultados sobre a origem, devem-se aplicar outros métodos analíticos.

Todas as amostras foram coletadas e embaladas em placas de petri devidamente limpas com água destilada e estocadas em freezer. As análises de composição elementar foram realizadas no ITUC (Instituto Tecnológico da Universidade Católica) com um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo -5310 acoplado a um EDS. As amostras foram metalizadas com ouro antes da análise. Os particulados observados nas amostras foram escolhidos aleatoriamente. Os resultados estão dispostos na tabela 9 e figura 43.

Tabela 9- Abundância relativa (%) de elementos em filtrados de neve analisados por EDS.

Elementos (%)	Neve 03	Neve 04	Neve 24,1	Neve 24,2
Carbono	21,68	20,72	50,66	22,51
Oxigênio	55,83	61,32	32,72	55,35
Sódio	0,69	0,6	0	4
Alumínio	2,01	0,53	2,66	5,17
Silício	16,43	15,15	10,57	10,5
Potássio	0	0,1	0,39	0
Cálcio	0,06	0,11	0,28	0,6
Titânio	0	0	0,19	0,11
Ferro	0,39	0,12	0,92	0,41
Cobre	0	0,02	0,1	0,05
Arsênio	<b>0,06</b>	0	0	0
Chumbo	<b>0,43</b>	0	0	<b>0,02</b>



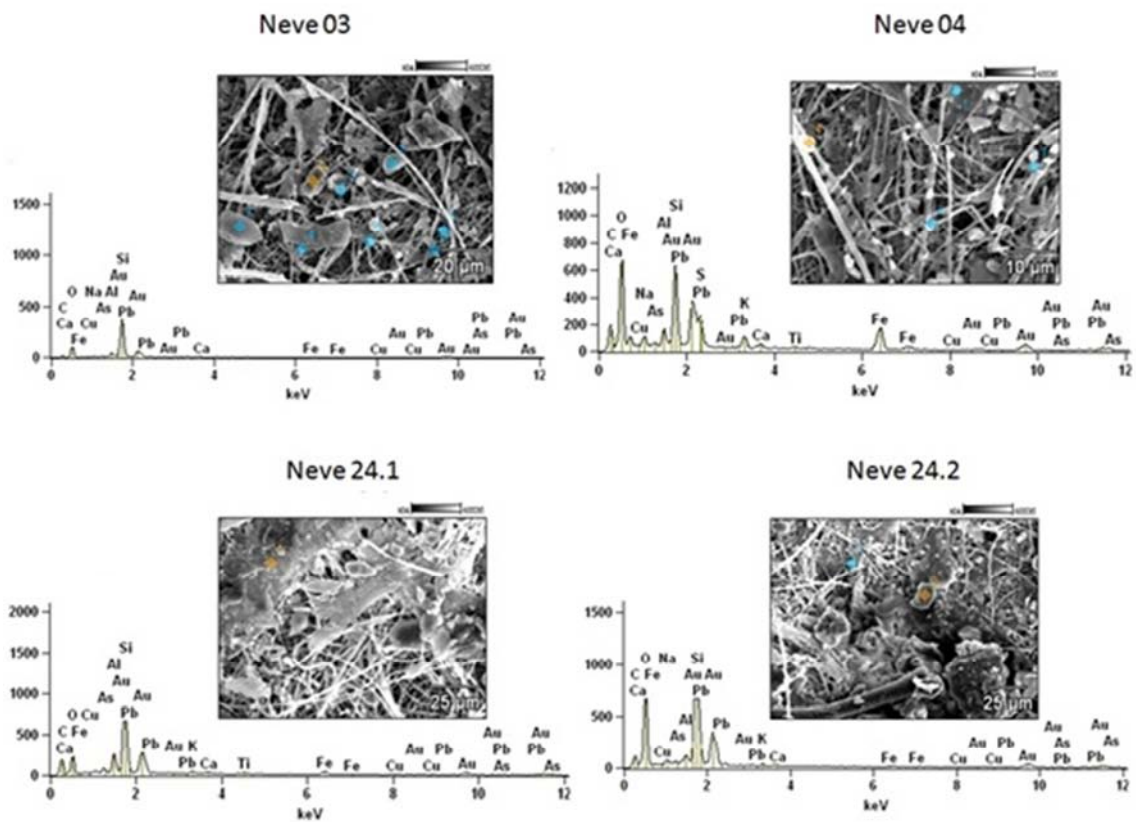


Figura 43 - Imagem de microscopia de varredura com gráficos de suas respectivas abundâncias relativas.

Os resultados das análises de filtrados de neve são coerentes com os resultados das análises dos filtros de ar, em relação à presença de chumbo e arsênio, no entanto, para esses elementos deve-se aprofundar a investigação sobre sua origem.

## 6 ESTUDOS DO LEVOGLUCOSANO

Os monossacarídeos anidridos têm sua origem na queima de biomassa, sendo o Levoglucosano (1,6 anidro- $\beta$ -D- glicopiranosose) o mais importante do ponto de vista de traçador atmosférico e, em menor quantidade, o Galactosano (1,6 anidro- $\beta$ -D-galactopiranosose) e o Manosano (1,6 anidro- $\beta$ -D- manopiranosose). O levoglucosano, apresentado na figura 44, é produto de pirólise da celulose e tem sido estudado como um traçador de queima de florestas e áreas agrícolas por sua resistência ao intemperismo e sua dispersão na atmosfera, durante episódios de queimadas.

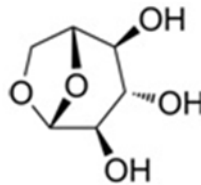


Figura 44 - 1,6 anidro  $\beta$ -D-glicopiranosose (Levoglucosano)

Kehrwald *et al.* (2010<sup>a</sup>) estudaram os efeitos das queimadas sobre o ciclo do carbono utilizando o levoglucosano como marcador paleo-ambiental. O levoglucosano na atmosfera tende a ser adsorvido por particulados finos ( $<2,5 \mu\text{m}$ ) e existe uma forte correlação, segundo a figura 45, entre esses particulados e moléculas de levoglucosano emitidos de queima de biomassa. Jordan *et al.* (2006) estudando o levoglucosano como traçador de queima de floresta apresentaram a correlação demonstrada na Figura 45.

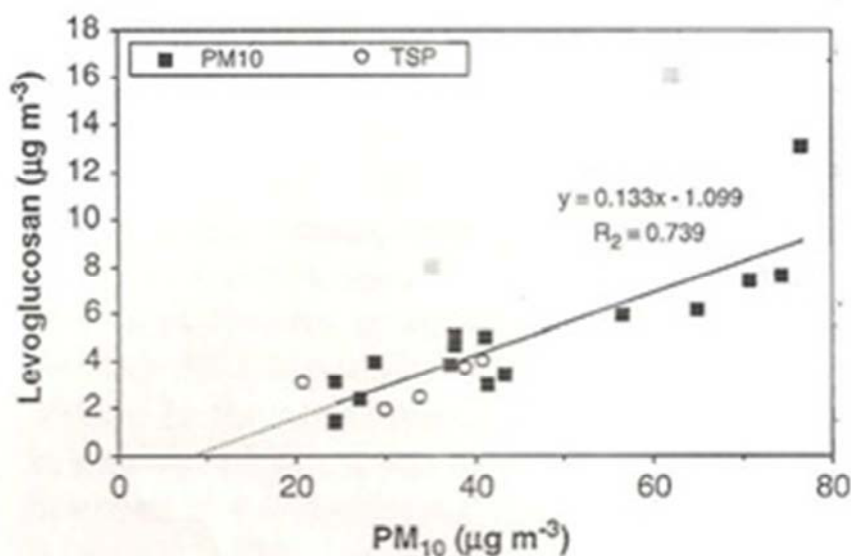


Figura 45- Correlação entre particulados e o levoglucosano – gráfico modificado do trabalho de Jordan *et al.* (2006).

Puxbaum *et al.* (2007) executaram um trabalho de monitoramento das concentrações médias de levoglucosano, estabelecendo um transecto no sentido leste/oeste, desde a ilha de Açores no Atlântico até o centro médio Europeu, na cidade de Pusztá na Hungria. Concluíram que as concentrações encontradas em regiões de baixa altitude foram, em média, maiores que em regiões mais altas, observando também, concentrações de levoglucosano no inverno. Abas *et al.* (2004) estudaram episódios de névoas, na Malásia, nos períodos de setembro-outubro de 1991, setembro-outubro de 1997 e concluíram que o material particulado em suspensão de queima de biomassa eram oriundos do sudoeste da Sumatra e de Kalimantan, Indonésia e que o levoglucosano foi o composto orgânico encontrado em maior abundância.

Kehrwald *et al.* (2010<sup>b</sup>) realizaram comparações de levoglucosano em amostras de gelo, em uma região da Antártica, através do projeto EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica) com amostras coletadas, na região central da Groelândia, para levantamento paleo-ambiental de grandes queimadas do passado e se observou níveis muito mais altos de levoglucosano do que os encontrados na Antártica. Isso demonstrou como os monossacarídeos anidros podem ser excelentes marcadores de queima de biomassa.

Schkolnik e Rudich (2006) comparam vários métodos da análise de levoglucosano em amostras de ar e concluíram que a técnica de CLAE-IES-MS (cromatografia líquida de alta eficiência acoplado a um ionizador por eletrospray e um detector de massas) é o de maior

sensibilidade para separar os isômeros monossacarídeos anidros e quantificar o levoglucosano, Gambaro *et al.* (2008).

Uma fonte potencial de emissão do levoglucosano na Antártica é a prática de incineração de lixo orgânico pelas estações de pesquisa. Neste trabalho, análises realizadas sobre filtros amostrados no ano de 1998, cuja monitoração cobriu uma sequência anual completa, mostraram que os níveis de maior concentração de levoglucosano coincidem com o período de maior atividade humana na EACF, momento em que o incinerador é utilizado com maior frequência. As estimativas de queima pelo incinerador da EACF aplicadas, neste estudo, referem-se exclusivamente a papel e madeira.

## 6.1 Metodologia

### 6.1.1 Amostragem e análise de Levoglucosano:

Várias amostras de ar foram coletadas, utilizando-se um amostrador de alto volume (HI-VOL) em filtros de fibra de vidro. O local da amostragem foi no “Módulo Ipanema” que fica a noroeste da Península Keller e distante uns 2000 m da EACF. Os filtros analisados foram referentes aos meses: janeiro (uma amostra), fevereiro (três amostras), março (duas amostras), abril (duas amostras), maio (duas amostras), junho (três amostras), julho (uma amostra), agosto (duas amostras), setembro (uma amostra), outubro (três amostras), novembro (três amostras) e dezembro (duas amostras).

### 6.1.2 Extração do levoglucosano

Cada papel filtro foi seccionado em tiras, em seguida picado em pedaços bem pequenos, mas sem o uso de tesouras ou outros objetos cortantes, utilizando-se apenas luvas sem talco e máscara cirúrgica, para evitar contaminações. Esses pedaços foram colocados em um erlenmeyer de 250 ml com tampa e procedidos a três extrações sucessivas em 100 mL de metanol/H<sub>2</sub>O Milli-Q (10:90), durante 20 minutos cada. Todo o volume extraído foi filtrado em filtro Milipore AP 40 (0,45 µm), utilizando-se um sistema de filtração a vácuo para HPLC. Após a extração, todo o papel foi colocado no filtro e lavado mais duas vezes com 25

mL de metanol (grau HPLC) a 10% em água Milli-Q. A seguir, o volume extraído foi colocado em balões de 250 mL e liofilizado com que?. Foi realizado um branco, utilizando-se um papel de filtro não utilizado, submetido a esse mesmo procedimento. Todos os balões foram guardados em freezer até o momento da análise por espectrometria de massas.

Para avaliação do percentual de recuperação do método, uma solução padrão de levoglucosano foi preparada na concentração de 125mg/5mL em MeOH (grau HPLC) a 10% em água Milli-Q e diferentes volumes desta solução (5, 10, 20, 30 e 40 µL) foram impregnados em cinco papéis de filtros não utilizados. Todos os papéis filtros impregnados foram secos na capela e aplicados o mesmo procedimento citado anteriormente.

### 6.1.3 Análise por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas

Os extratos das amostras e do branco liofilizados foram retomados por adição 20 mL de metanol/água milli-Q (10:90). Da solução de cada amostra foi retirada uma alíquota de 10 µL e diluídos a 100 µL. Desta última, foi retirada uma alíquota de 10 µL e novamente diluídos a 100 µL, a fim de proceder-se a uma diluição 1:1000 em metanol/água milli-Q (10:90), para injeção de cada amostra uma única vez, no CLAE-ESI-MS-MS. Os padrões recuperados de levoglucosano, também liofilizados anteriormente, foram retomados com 20 mL de metanol/água milli-Q (10:90). Da solução de cada padrão foi retirado 10 µL e diluídos a 100 µL. Desta última, foi aliquotado 10 µL e diluídos a 500 µL, a fim de proceder-se a uma diluição 1:500 em metanol/água milli-Q (10:90), para injeção de cada um, três vezes, no CLAE-EM.

Foram realizadas curvas de calibração a partir de uma solução padrão de Levoglucosano da Sigma-Aldrich de 25 mg/50 mL em metanol/ água milli-Q (10:90). Desta solução foi retirada uma alíquota de 100 µL e diluída com o mesmo solvente a 100 mL em balão volumétrico e retiradas alíquotas de 10, 20, 40, 80, 160 e 200 µL e completados a 1 mL, para a preparação de soluções nas concentrações de 5, 10, 20, 40, 80 e 100 ng/mL, que foram injetadas cinco vezes. Para realização da quantificação foi escolhida a relação dos íons  $[M-H]^- / [M-H-CH_3OH-2CO]^- = 160/71$ , pois originou a melhor curva ( $r=0,997$ ).

O equipamento utilizado foi um sistema CLAE-EM-EM modelo API 4000 QTRAP (quadrupolo e íon trap), fabricado pela Applied Biosystems. A coluna cromatográfica utilizada foi a Symetry C18 (Dimensões: 10cm x 2.1mm x 3.5µm). As análises foram

realizadas no modo MRM (*Multiple Reaction Monitoring*), através do monitoramento de cinco transições para o analito Levoglucosano, utilizando-se electrospray como fonte de ionização no Modo Negativo. Ar sintético ultrapuro foi utilizado como gás nebulizante e secante (55 PSI) e nitrogênio como gás de dessolvatação. A temperatura da fonte foi de 300°C, a voltagem do capilar foi -4500 V e o gás de colisão utilizado foi N<sub>2</sub>. O detector utilizado foi o MCP (*micro channel plate*). ESI/MS permite que se produzam moléculas gasosas ionizadas a partir de uma solução líquidas, formando um fino spray de gotas altamente carregadas, na presença de um intenso campo elétrico.

De acordo com essa técnica, a amostra é introduzida na forma de uma solução em solvente polar, usualmente metanol ou acetonitrila, sendo depois passada através de uma agulha mantida sob um campo elétrico de 4000 V. As gotas altamente carregadas assim produzidas são eletrostaticamente atraídas para dentro de um espectrômetro de massas, utilizando-se para isso lentes eletrostáticas. Contudo, antes que elas penetrem o sistema de vácuo do espectrômetro propriamente dito, são aplicados calor ou gás seco (usualmente nitrogênio) para evaporação do solvente e nebulização da amostra. Com a diminuição do tamanho das gotas, a densidade de campo elétrico na superfície dessas aumenta, fazendo com que a mútua repulsão entre as cargas, exceda a tensão superficial, permitindo assim a liberação dos íons, com formação do cone de Taylor. Os íons são então dirigidos para um orifício através de um sistema de lentes eletrostáticas e conduzidos ao interior do analisador de massas.

Em ESI/MS, a amostra é introduzida em solução, já ionizada, não sofrendo fragmentações, originando espectros mais simples do que o esperado no estudo de misturas. Uma das limitações do uso de ESI/MS para análise de misturas é a supressão iônica, que faz com que os íons de menor potencial de ionização sejam detectados em detrimento de outros de maior potencial de ionização, que possam também estar presentes na amostra.

Outros fatores importantes são a afinidade com solvente e a hidrofiliabilidade. A vantagem da ionização por electrospray sobre outras técnicas de ionização em espectrometria de massa, também aplicadas a substâncias polares em mistura, é a não utilização de matrizes, que simplifica bastante o espectro, pois este apenas apresenta os sinais relativos à ionização dos componentes da amostra, originando íons positivos ou negativos, devido ao ganho ou perda de hidrogênio.

#### 6.1.4 Modelo HYSPLIT

No caso das análises para a identificação das dinâmicas das massas de ar em meso-escala, foi empregado o modelo HYSPLIT (“Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model”) desenvolvido pela “Air Resources Laboratory” da “National Oceanic and Atmospheric Administration” (NOAA), (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT>). O HYSPLIT é um sistema computacional para trajetórias de ar de dispersão complexa e deposição. Seu desenvolvimento inicial foi resultado de um esforço conjunto entre o NOAA e o Gabinete de Meteorologia da Austrália. Alguns dos recursos do HYSPLIT incluem algoritmos aprimorados para advecção e estabilidade e inclui módulos de transformações químicas. O modelo fornece adicionalmente a altitude das massas de ar em cada passo temporal, sendo estas corrigidas para o relevo de uma região.

## 6.2 Resultados e discussão

Foram encontradas diversas concentrações de levoglucosano em amostras, durante o ano de 1998, tabela 10, coletadas no módulo Ipanema no lado oeste da península Keller a alguns quilômetros, a NW da EACF, utilizando um amostrador de ar de alta vazão conhecido como HI-VOL. As concentrações encontradas e comparadas com modelo de transporte de massas de ar, apresentado na tabela 12, e as principais fontes de queimadas de florestas, no mundo, como indicado nas figuras 47 e 48, sugerem que o sinal observado corrobora a presença de fontes locais.

Tabela 10– Concentrações de levoglucosano em amostras de ar.

Amostra	Mês/1998	ng/m <sup>3</sup>	Amostra	Mês/1998	ng/m <sup>3</sup>
1.2	Janeiro	5,0	1.4	julho	1,4
1.5	fevereiro	10,6	1.5	agosto	2,8
2.5	fevereiro	3,5	3.5	agosto	3,1
3.5	fevereiro	6,6	2.3	setembro	2,1
1.3	março	6,5	1.5	outubro	1,6
2.3	março	10,1	2.5	outubro	1,7
1.4	abril	6,3	3.5	outubro	1,7
2.4	abril	3,1	1.5	novembro	3,2
1.3	maio	7,6	2.5	novembro	1,9
2.3	maio	3,2	3.5	novembro	2,6
1.5	junho	1,8	1.3	dezembro	2,1
2.5	junho	2,2	2.3	dezembro	1,3
3.5	junho	1,3	-	-	-

Schneidmesser (2009) observou, em diversos trabalhos com monitoramento atmosférico, concentrações menores em pelo menos duas ordens de grandeza na Groelândia, quando comparadas com a Cidade do México. A tabela 11 demonstra algumas concentrações de levoglucosano encontradas em alguns locais no hemisfério norte.

Tabela 11- Concentração de levoglucosano encontrado na atmosfera de alguns do hemisfério norte.

Locais	ng m <sup>-3</sup>
Groelândia <sup>a</sup>	0,32 (0,17-0,83)
Maldivas <sup>b</sup>	5.5 (1,97-8,62)
Refugio Kern de vida selvagem (USA) <sup>c</sup>	22,5-25,3
Seney, MI, USA <sup>d</sup>	1,64 (0,46-2,81)
Cidade do México <sup>e</sup>	112,9 (43,9-273,7)

<sup>a</sup>Schneidmesser *et al.* (2009), <sup>b</sup>Stone *et al.* (2007), <sup>c</sup>Schauere Cass. (2000), <sup>d</sup>Sheesley *et al.* (2004),



Kehrwald *et al.* (2010<sup>b</sup>) realizaram comparações de levoglucosano em amostras de gelo de uma região da Antártica, conforme apresentado na figura 46, coletada pela EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica) com amostras coletadas na região central da Groelândia para levantamento paleo-ambiental de grandes queimadas do passado onde se observou sinais maiores de levoglucosano que os da Antártica.

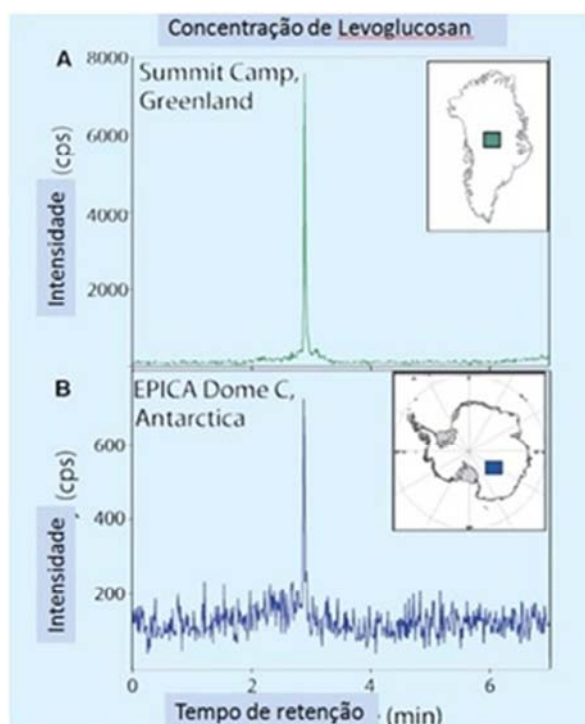


Figura 46 – Detecção de Levoglucosano encontradas em amostras de gelo na Groelândia (A) e Antártica (B). Figura modificada do trabalho de Kehrwald (2010<sup>b</sup>).

As oscilações observadas de levoglucosano durante o período de amostragem obedecem às atividades sazonais das EACF. Sendo verão o período de maior atividade e maior concentração de pesquisadores leva a uma maior produção de resíduos e, conseqüentemente, a atividade de incineração de biomassa.

No inverno, com o número reduzido de pessoas na EACF, a atividade de incineração diminui como pode ser observado nas oscilações de levoglucosano apresentadas na figura 47.

Ao observar a figura 48, com os números de pontos de queimadas no mundo, segundo a European Space Agency, observa-se que houve uma inversão de fase entre os gráficos. Isso sugere que as fontes de queima de biomassa são de origem local e não oriundas do transporte de longas distâncias.

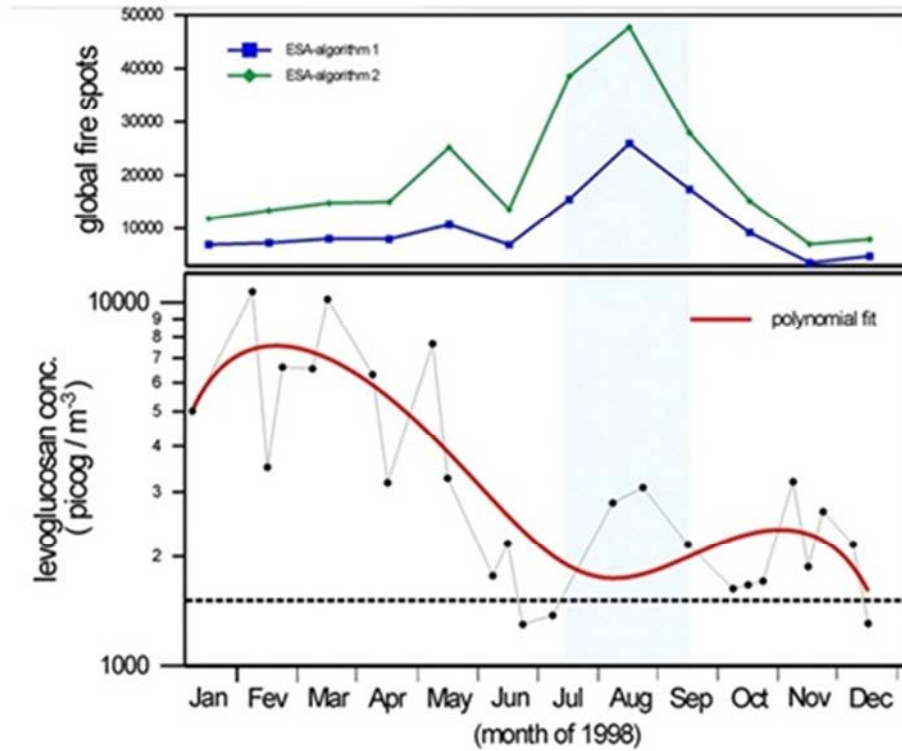


Figura 47 – Serie temporal de queimadas globais e concentração de levoglucosano amostrado. Fonte dos dados de queimadas globais: European Space Agency (ESA) .

No sentido de corroborar a hipótese sobre a relevância das fontes locais para o levoglucosano, em relação ao transporte de longas distâncias, foi empregado o modelo HYSPLIT, objetivando investigar a natureza das retro-trajetórias das massas de ar, referentes às datas de amostragem que apresentaram valores de concentrações elevadas. Uma conformação característica é apresentada na tabela 12, calculada para Janeiro de 2008. Neste caso, verificou-se que durante os períodos de Levoglucosano elevado, as massas de ar que atuaram sobre a Ilha Rei George foram basicamente de natureza polar-oceânica.

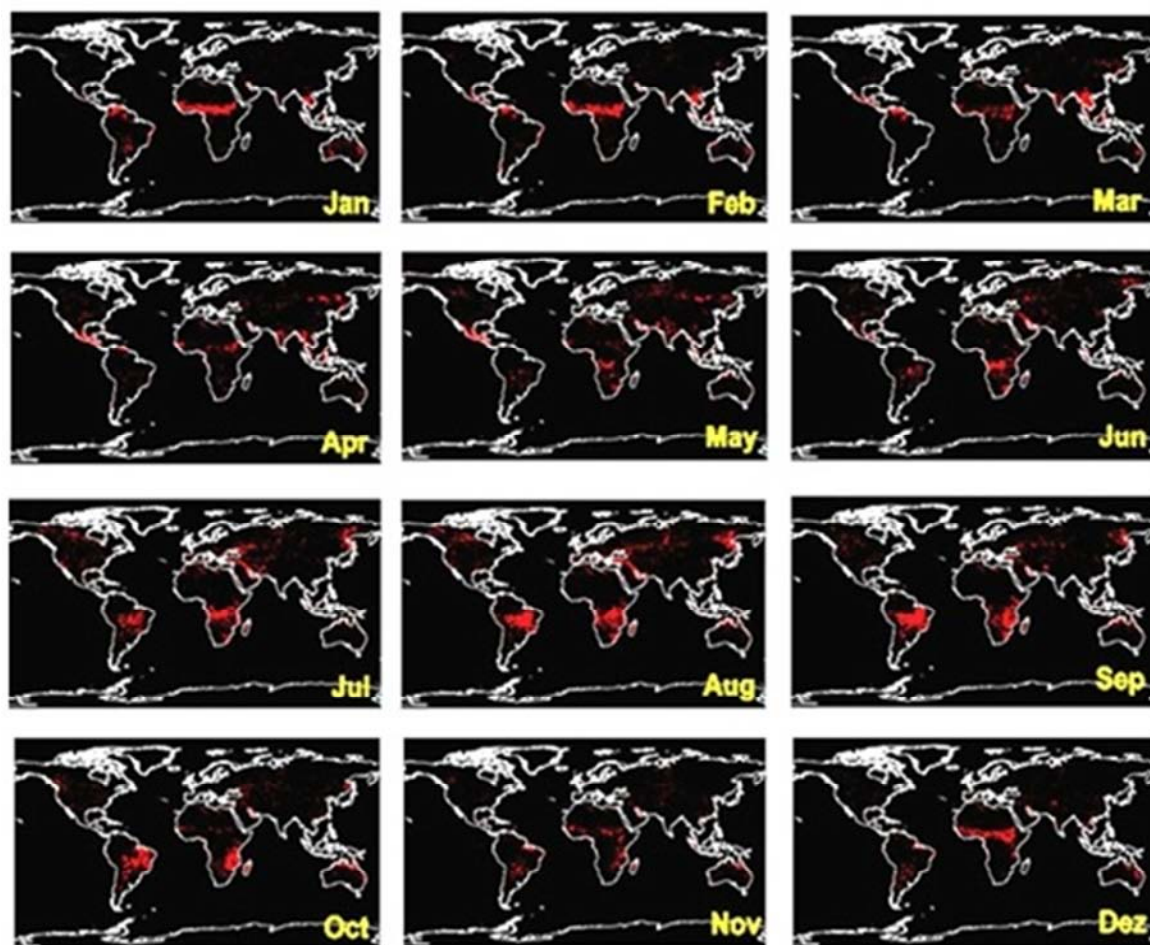


Figura 48 - Focos de queimadas globais para 1998. Fonte dos dados de queimadas globais: European Space Agency (ESA).

Provavelmente, as concentrações encontradas de levoglucosano são de origem local e podem ser melhores compreendidas se observarmos os inventários posteriores de resíduos para incineração na EACF. Apesar de não haver inventários de resíduos do ano de 1998, foram utilizados dados posteriores de controle de resíduos de incineração de 2001 a 2008 disponibilizados pelo PROANTAR. O controle de resíduos iniciou após o período de coleta, no entanto pode-se fazer uma estimativa da quantidade de Levoglucosano liberada no processo de incineração dos resíduos a base de celulose, como madeira e papel. Além disso, pode-se aplicar um modelo matemático em relação aos valores médios de cada período amostrado para elucidação do processo dispersão do levoglucosano e indicar se a EACF é a possível origem do material coletado. Locker (1988), estimou que para cada quilograma de madeira queimada, produza-se em torno de 40 a 1200 mg de Levoglucosano. Com base nessa estimativa, foi utilizado o levantamento feito pela EACF dos resíduos incinerados no período de 2001 a 2008, com o qual foram feitos cálculos aproximados sobre a concentração total de

levoglucosano. A EACF utiliza para queima de seus resíduos um incinerador da marca Lufithec modelo 200 SE que possui a capacidade de queima de 50 quilos de resíduos por hora. Pode-se observar pela figura 49 o potencial de produção de levoglucosano em função dos resíduos à base de celulose incinerados durante o período de 2001 a 2008.

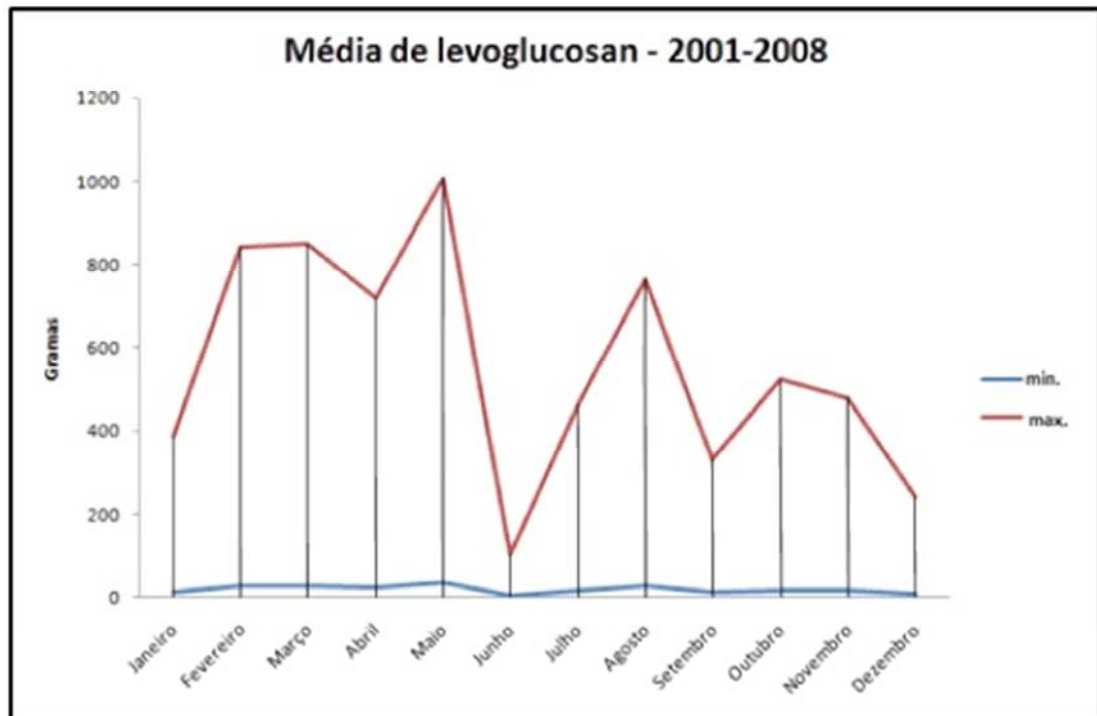


Figura 49 – Estimativas dos valores médios mínimos e máximos de levoglucosano segundo Locker (1988) produzidos pelo processo de incineração de EACF.

Em 2006 foi observado um valor máximo de 5390 kg de resíduos a base de celulose incinerados na EACF, conforme o inventário de gerenciamento de resíduos. Esse valor corresponde a uma faixa de 215,6 a 6.468 g de levoglucosano liberadas na atmosfera. Ao considerar a hipótese de que a queima foi contínua, tem-se 107,8 horas ou 4,5 dias de incineração, já que o incinerador possui uma capacidade limite de 50 kg/hora.

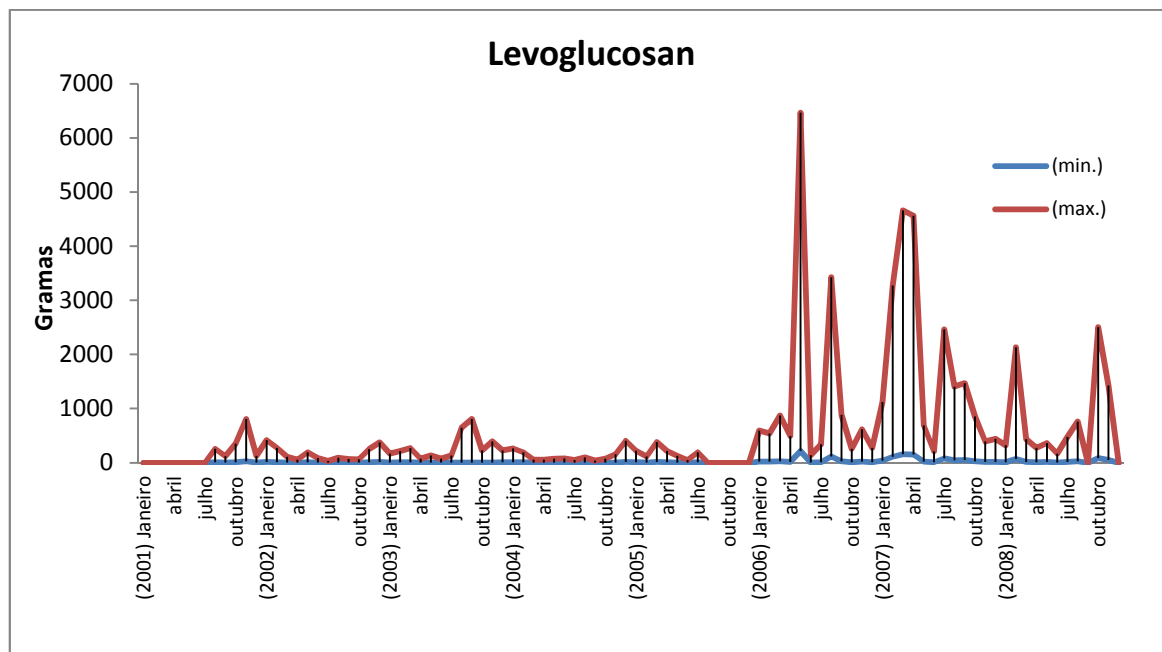


Figura 50 – Serie temporal da estimativa de produção de levoglucozano no período de 2001 a 2008 pela EACF.

Com o objetivo de investigar se as estimativas geradas poderiam apresentar valores plausíveis para as concentrações encontradas nas amostras em 1998, foi aplicado o modelo AERMOD<sup>2</sup> de dispersão de pluma gaussiana. Utilizou-se dados meteorológicos do ano de 2009 fornecidos pelo CPTEC, como temperatura, direção do vento, pressão atmosférica e umidade. Foi estabelecido o valor do fluxo em cerca de  $0,0006 \text{ ng s}^{-1}$  em função da capacidade de queima do incinerador e da quantidade material.

<sup>2</sup> Modelo matemático utilizado para estudo da dispersão gaussiana de gases e particulados. A explicação detalhada sobre o funcionamento e aplicabilidade do modelo AERMOD encontra-se no capítulo 9.

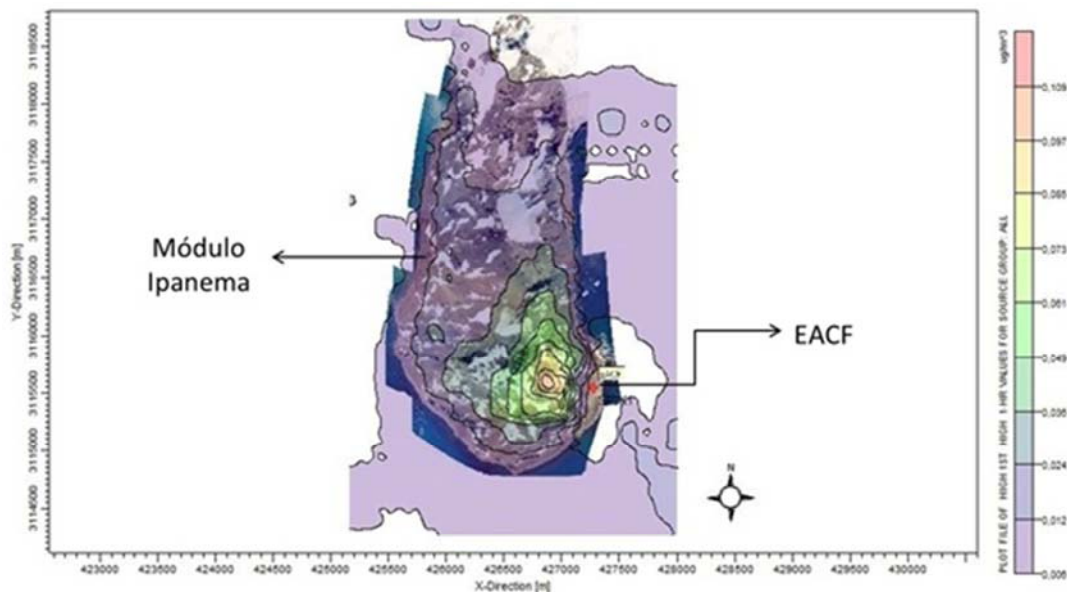
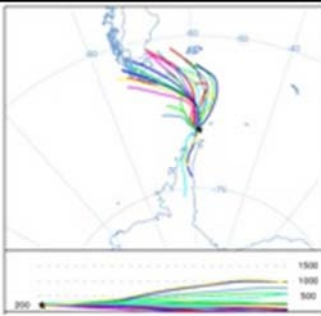
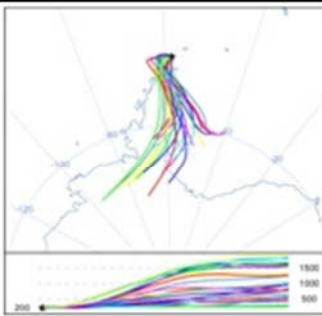
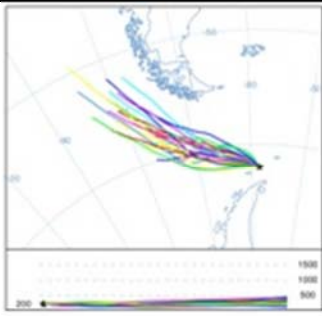
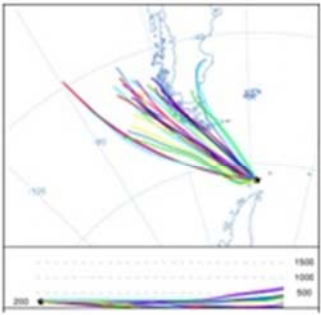
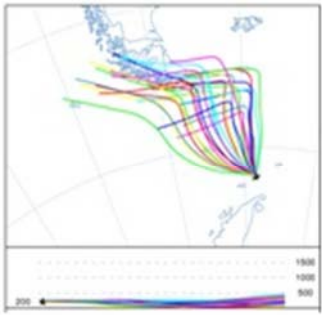
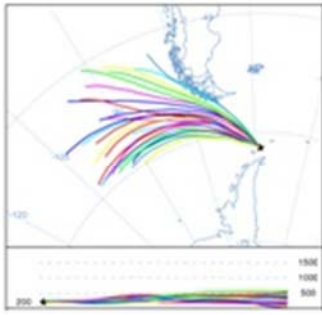
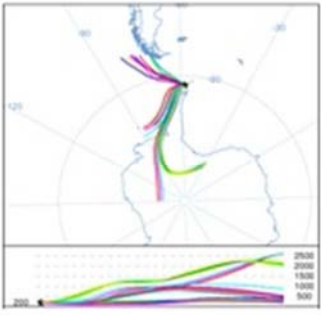
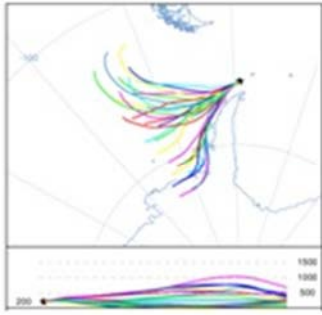
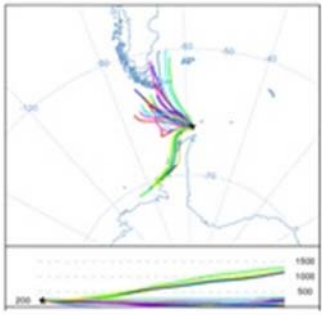


Figura 51 – Resultados gerados pelo modelo gaussiano AERMOD para levoglucosano sobre a Península Keller, utilizando as estimativas de emissão do incinerador ( $0,0006 \text{ ng s}^{-1}$ ) com dados meteorológicos do ano de 2009.

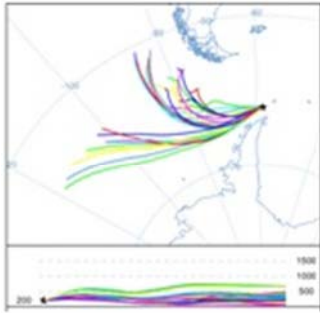
O resultado da modelagem, figura 51, demonstra que as concentrações encontradas ( $6 \text{ ng m}^{-3}$ ) próximas ao módulo Ipanema são compatíveis com as amostras coletadas no ano de 1998. Isso corrobora a hipótese de que as fontes locais de emissão podem sobrepor sinais químicos de transporte de longa distância, quando se tratar da mesma espécie, produzidos pela EACF. Com o objetivo de entendermos melhor as possíveis contribuições de levoglucosano de longas distâncias, para o período em estudo, foram analisadas os principais componentes de vento, através do modelo Hysplit, apresentados na tabela 12.

Tabela 12 - Componentes principais de vento modelados pelo HYSPLIT para os períodos de amostragem do levoglucosano.

1998-janeiro-2 a 6	1998 – janeiro- 5 a 10	1998 – fevereiro - 15 a 19
		
As componentes, deste período, apresentam origens a partir do continente sul americano sugerindo a possibilidade de contribuições de aerossóis para IRG no período.	Essas componentes têm origem no interior do continente antártico passando entre a costa leste da Península Antártica e o mar de Weddell.	As componentes, desse período, têm origem no pacífico sul e altitudes inferiores a 500 metros
1998- Março - 14 a 18	1998 – Março - 23 a27	1998 – Abril - 15 a19
		
Nesse período, as componentes de vento originam-se principalmente da costa oeste da América do Sul e sugere possíveis contribuições de aerossóis	Componentes tendo origem em todo extremo da América do Sul, sugerindo contribuições de aerossóis para o período.	Componentes oriundos de várias latitudes do Pacífico Sul com passagem de poucas componentes pela América do Sul.
1998 – Maio - 2 a 6	1998 – Maio - 9 a 13	1998 – Junho – 1a 5
		
Componentes de vento com altitudes superiores a 2000 metros com origem no centro do continente antártico e componentes de baixa altitude tendo origem na costa oeste da América do Sul.	A maior parte das componentes de vento vindos do Pacífico Sul e outras vindas do mar de Bellingshausen com altitudes em torno de 500 metros.	Componentes vindas da América do Sul, e outras de maior altitude se originam na costa oeste da Península Antártica próximo ao mar de Bellingshausen.
1998 – Junho -8 a 12	1998 – Junho - 16 a 20	. 1998 – Julho -7a 11

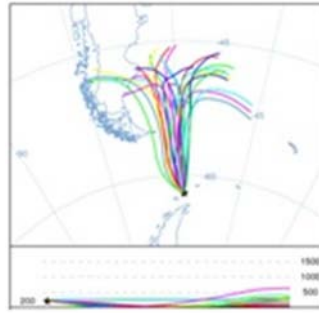
(Continua)

(Continuação)



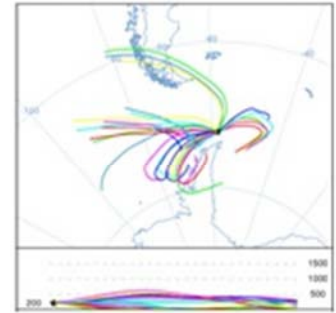
Componentes vindas do Pacífico Sul prioritariamente

1998 – Julho - 11 a 15



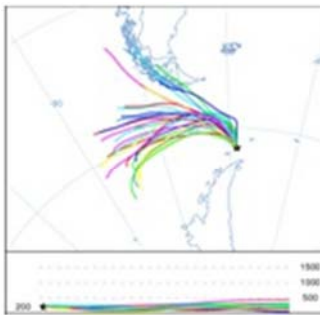
Componentes oriundas do Atlântico Sul próximo da costa e passando totalmente sobre as ilhas Falklands

1998 – Agosto - 1 a 5



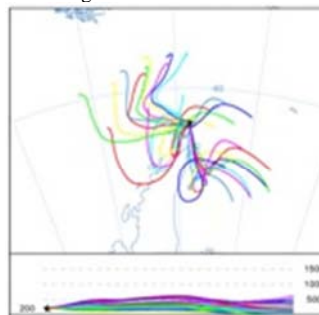
Alguma contribuição vinda da América do Sul com pouca convecção.

1998 – Agosto - 15 a 19



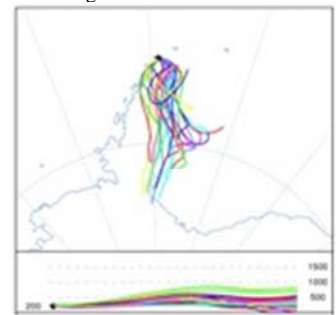
Grande parte das componentes vindas do Pacífico Sul com alguma contribuição da América do Sul.

1998 – Setembro - 5 a 9



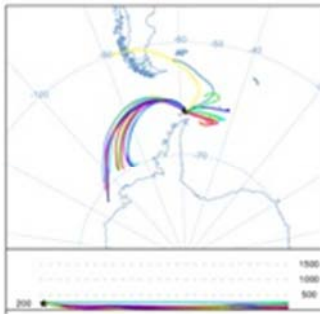
Componentes de origem difusa, no entanto, predominantemente de áreas remotas.

1998 – Setembro - 12 a 16



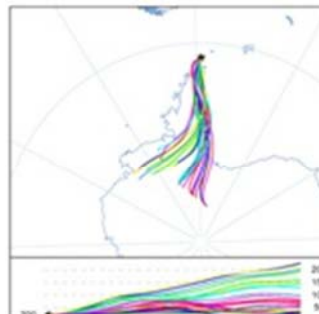
Componentes de vento vindas da costa oeste da Península Antártica

1998 – Outubro - 1 a 5



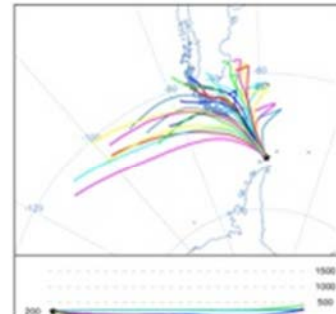
Componentes de vento vinda principalmente próxima ao mar de Amundsen com nenhuma convecção.

1998 – Outubro - 10 a 14



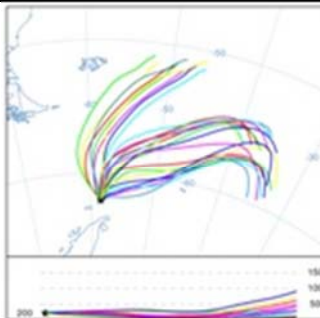
Componentes apresentando forte convecção vindas do interior do continente.

1998 – Novembro - 1 a 5

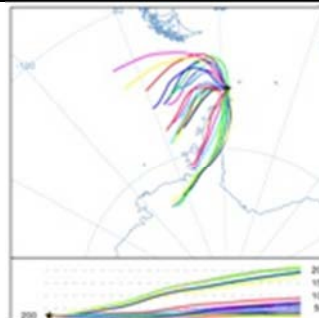


Componentes de vento vindas do Pacífico Sul e América do Sul. Possibilidade de contribuições de aerossóis.

1998 – Novembro - 14 a 18

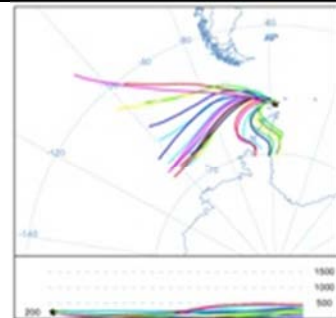


Componentes vindas de Atlântico Sul apresentando fraca convecção.



Componentes vindas do Pacífico Sul com forte convecção

1998 – Dezembro - 21 a 25

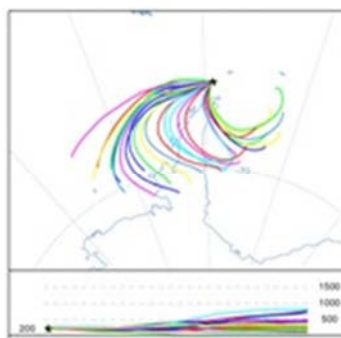


Componentes vindas do Pacífico Sul com pouca convecção.

(Continua)



(Continuação)



---

Componentes vindas do interior do  
continente com fraca convecção

---

A análise sinóptica sugere que houve pouca influência das componentes de massas de ar vindas do continente sul americano, no período de amostragem do levoglucosano.

## 7 ESTUDOS DOS GASES DE EFEITO ESTUFA (GEE).

Uma abordagem bastante pertinente, no contexto deste trabalho, é considerar as contribuições dos chamados “Gases do Efeito Estufa” (GEE), produzidos pela queima de diesel na EACF e nos navios de apoio oceanográfico Ary Rongel e Maximiano. É bastante notório que os programas antárticos, de todos os países signatários do tratado, busquem o aprimoramento das suas tecnologias de transporte e pesquisa empregados e que venham a reduzir as suas emissões atmosféricas, sejam em relação aos GEE ou a qualquer outro poluente. O fenômeno do aquecimento global é explicado pela retenção da radiação Infravermelha por moléculas que estão na atmosfera e que absorvem radiação nos comprimentos de onda dentro da faixa do infravermelho, essas moléculas absorvem radiação através de dois fenômenos básicos: a deformação angular das ligações e o estiramento das ligações pelo modo assimétrico, desta forma, elas absorvem a radiação e reemitem infravermelho, aquecendo a camada inferior da atmosfera e a superfície da Terra.

O vapor d’água é o principal gás natural causador do efeito estufa, devido principalmente a sua abundância. O dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) é o segundo gás mais importante, neste caso, parte dele é emitido por processos naturais devido à fisiologia das plantas e animais além das contribuições geológicas, como erupções vulcânicas, e por processos antropogênicos, sendo o mais importante, a queima de combustível fóssil.

Deduz-se que se não existisse o efeito estufa através da absorção do infravermelho, a temperatura da superfície terrestre seria menor aproximadamente  $33^\circ\text{C}$ . Isso provavelmente inviabilizaria a vida para maioria das espécies existentes. A complexidade no entendimento do clima da Terra deve-se a interação de vários componentes que estão diretamente correlacionados: a atmosfera, os oceanos, a criosfera, a geosfera e a biosfera. Eles são parte integrante de um sistema maior que determina o clima global (LEGGETT, 1992).

As regiões remotas do planeta são locais excelentes para o estudo dos níveis de concentração dos GEE, devido a pouca influência local de fontes antrópicas. Longinelli *et al.* (2001) executaram um trabalho de monitoramento das concentrações na atmosfera de  $\text{CO}_2$  e  $\delta^{13}\text{C}$ , durante sua viagem de navio da Itália para Antártica nos períodos de 1994/95; 1996/97 e 1998/99, onde observaram uma diminuição das concentrações de  $\text{CO}_2$  e  $\delta^{13}\text{C}$  em função do aumento da latitude. Os resultados obtidos foram coerentes nas três campanhas. Zhu *et al.* (2009) estudaram as emissões de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_4$  e  $\text{N}_2\text{O}$  do solo de uma pinguineira e observaram a influência do congelamento e descongelamento do guano misturado ao solo e concluíram que existe uma forte contribuição neste ambiente para emissão de GEE. No entanto, algumas

evidências demonstram um aumento progressivo da temperatura nas últimas décadas na parte oeste do continente antártico com efeitos mais evidentes na Península Antártica, segundo Feron *et al.* (2004). Um levantamento da temperatura feito pelo Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPTEC) na IRG observou que nos últimos 68 anos houve um aumento da temperatura média seguindo as tendências globais, como apresentado na figura 5 do capítulo 1.

### 7.1 Metodologia

Os GEE foram coletados em canisters de aço inox eletropolidas de 1,8 L, em vários pontos próximos a EACF. Uma vez amostrados, os canisters foram devidamente acondicionados e transportados até o laboratório, onde foram analisados por cromatografia de fase gasosa com múltiplos detectores. Foi empregado um equipamento da marca Agilent modelo 7890A, com múltiplos detectores. O CO<sub>2</sub> foi determinado pelo Detector de Condutividade Térmica (DCT), o metano pelo Detector de Ionização na Chama (DIC) e o óxido nitroso pelo Detector de Captura de Elétrons (DCE). A inovação deste equipamento refere-se a uma série de válvulas, colunas e loops de amostragens que são usadas para direcionar as amostras aos detectores, conforme apresentada na figura 52.

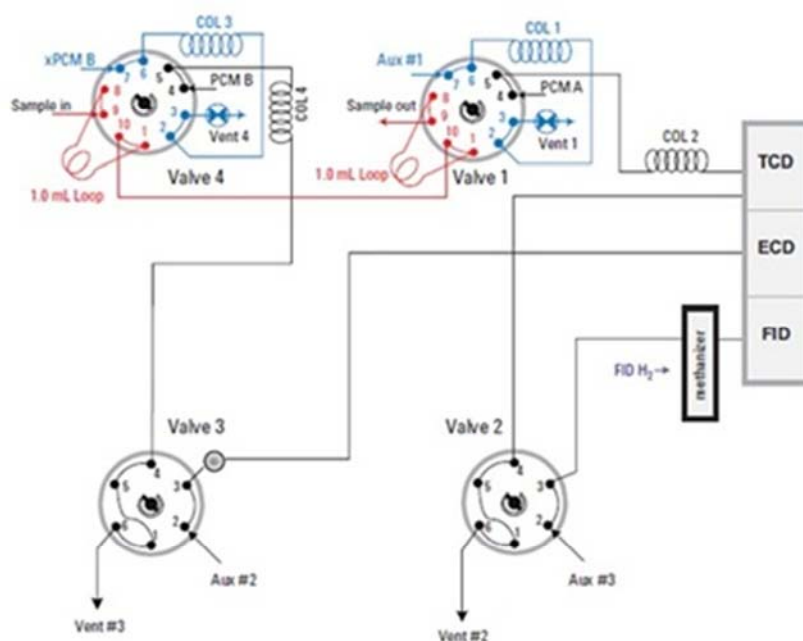


Figura 52 - Diagrama das válvulas e loops de amostragem para análise cromatográfica destinada a análise dos GEE.

O sistema consiste em dois canais separados com colunas cromatográficas empacotas de aço inox de 1/8 (HayeSep Q 80/100). O primeiro canal emprega duas válvulas com o DCT e o DIC. O DCT e o metanador com DIC são conectados em série para medida do CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

Baixos níveis de CO<sub>2</sub> são convertidos a CH<sub>4</sub> pelo metanador e medidos pelo DIC, que possui maior sensibilidade que o DCT, que é destinado a medir o CO<sub>2</sub> em teores mais elevados (acima de 50 ppm). Porém, nas medidas atmosféricas, o CO<sub>2</sub> encontra-se na faixa de 380 ppm, logo o metanador não é necessário. Um canal para um detector DCE com duas válvulas é dedicado à medida de N<sub>2</sub>O, podendo também medir SF<sub>6</sub> e CFC. As pré-colunas 1 e 2 direcionam os componentes pesados (principalmente água) onde foram purgados pelos Vent 1 e 4. O oxigênio atmosférico é excluído do metanador e medido no DCT.

As condições típicas de análises empregam temperatura nas válvulas de 100°C, forno de colunas a 60°C e uma temperatura de 110°C, por 2 minutos, após o término das análises, para limpeza do sistema. O loop de amostragem é de 1,0 mL, o que permite várias análises de uma mesma amostra. As colunas 1 a 4 operam com um fluxo de 20 mL min<sup>-1</sup>, sendo que pelas colunas 1 e 2 passam Hélio 5.0 e pelas colunas 3 e 4 passam Nitrogênio 5.0. A calibração dos GEE foi conduzida por misturas gasosas, nas concentrações de 350, 400 e 450 ppm de CO<sub>2</sub>, 1500, 1750 e 2000 ppb de CH<sub>4</sub> e 250, 300 e 330 ppb de N<sub>2</sub>O, todas adquiridas da empresa Linde sob encomenda e certificadas. Exemplo de um cromatograma está apresentado no Anexo IV. A calibração dos GEE foi realizada contra cinco injeções sucessivas de cada mistura padrão, obtendo-se coeficientes de correlação superiores a 0,99 na curva de calibração.

## 7.2 Resultados e discussão

Foram feitas 18 amostragens de gases de efeito estufa com canisters, sendo 17 em áreas ambientais abertas e uma nas proximidades de um ponto de exaustão dos geradores da EACF (figura 53). Os gases analisados foram o N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub>.

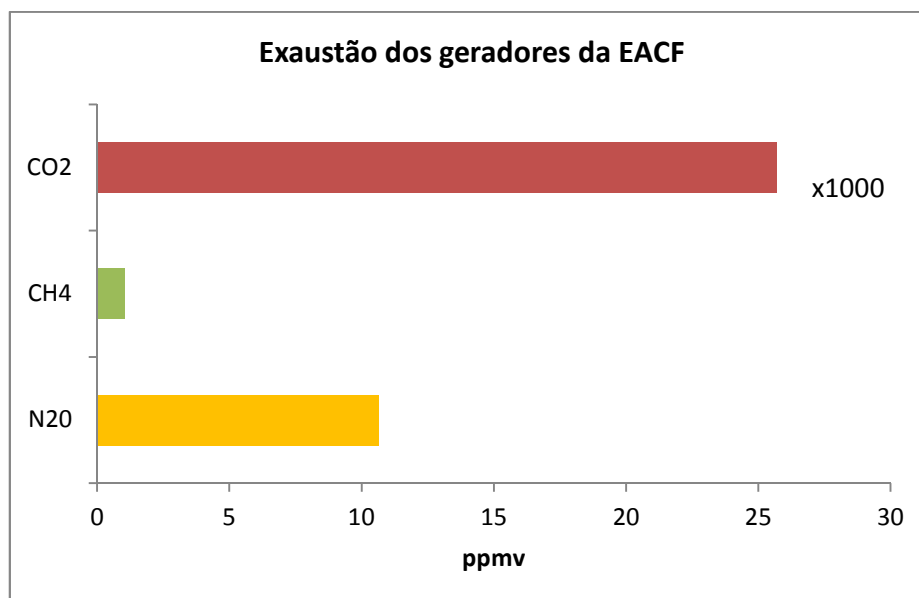


Figura 53 – Comparação das concentrações de GEE amostrados na exaustão dos geradores da EACF.

A figura 54 mostra os resultados das concentrações de GEE e os respectivos locais de amostragem. A média das concentrações de GEE mostrou-se menor para o CH<sub>4</sub> (1285 ppb) e CO<sub>2</sub> (332 ppm) e mais elevada para o N<sub>2</sub>O (351 ppb) em relação as concentrações encontradas na Estação de Pesquisa Americana Palmer, localizada na Península Antártica, que foram para CH<sub>4</sub> (~1750 ppb), CO<sub>2</sub> (~385 ppm) e N<sub>2</sub>O (~322 ppb), conforme apresentado na figura 55.

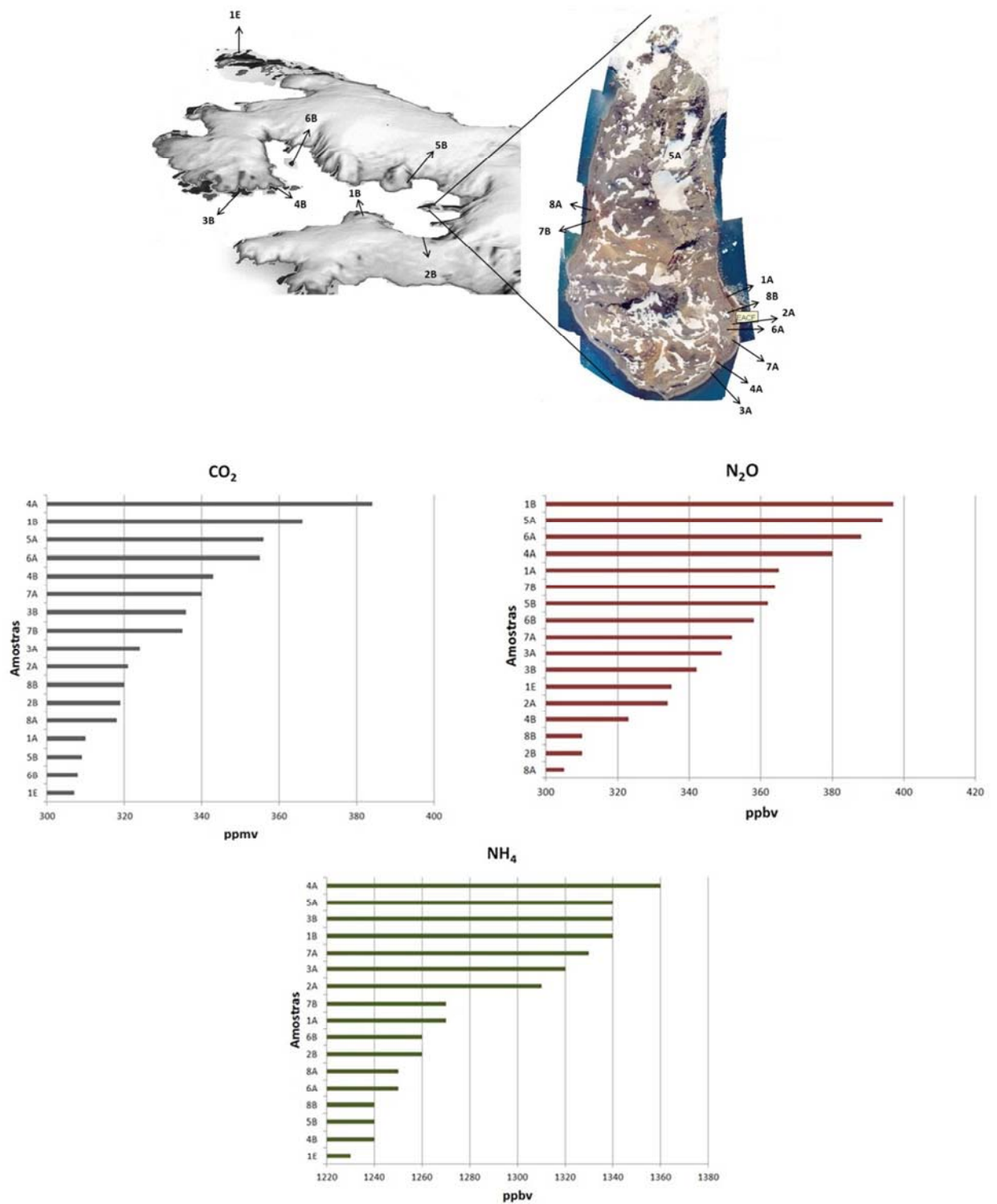


Figura 54 – Localização dos pontos de amostragem atmosférica na Baía do Almirantado e Península Keller e suas respectivas concentração dos GEE.

### Óxido Nitroso (N<sub>2</sub>O)

A análise de correlação de Pearson entre as concentrações de óxido nitroso e a distância em relação à exaustão dos geradores da EACF foi de  $r = -0,15$ . Isso sugere que essas contribuições não interferem sobre as concentrações médias locais e esperadas para o N<sub>2</sub>O. Segundo Lenzi e Favero (2009), o N<sub>2</sub>O tem sua origem em reações microbianas de desnitrificação do solo e de sistemas aquáticos. Na troposfera o N<sub>2</sub>O contribui para o efeito estufa e, devido a sua pouca reatividade, apresenta um longo tempo de residência na atmosfera e pode ser transportado para a estratosfera, onde é transformado por reações fotoquímicas e químicas. Existem na BA fontes naturais em potencial de N<sub>2</sub>O e uma das mais importantes é a presença de pinguineiras em áreas que possuem solo rico em nitrogênio, pela presença de guano.

### Metano (NH<sub>4</sub>)

Os resultados apresentados na figura 54 demonstram concentrações bem abaixo da média para região, conforme figura 55. A análise de correlação das concentrações com a distância da EACF indicou valor de correlação de Pearson de  $r = -0,14$ . Na IRG as fontes de metano são principalmente a decomposição de matéria orgânica de animais mortos, campos de briófitas, líquens e pinguineira. A principal fonte antrópica de metano na BA é a estação de tratamento de esgoto (ETE) que fica localizada embaixo do heliporto da EACF. O aumento anual da concentração de metano na atmosfera global é de aproximadamente 0,9% e seu potencial como GEE é por volta de 15 a 40 vezes maior que o CO<sub>2</sub> e contribui com cerca de 15% do efeito estufa. As contribuições da EACF não são detectáveis do ponto de vista das concentrações médias observadas para a região.

### Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)

A contribuição de dióxido de carbono emitido pelos geradores da EACF, foi em torno de 25672 ppmv para atmosfera. A análise de correlação com a distância do termo fonte indicou valor de correlação de Pearson de  $r = -0,18$ , demonstrando que as contribuições locais são imperceptíveis para as concentrações encontradas. A média das concentrações ambientais esteve em torno de 332 ppmv, abaixo da média global de 380 ppmv, segundo levantamentos da NASA, apresentados na figura 56, e menor que 385 ppmv encontrada, na Estação Palmer, segundo a figura 55.

(<http://www.nasa.gov/topics/earth/features/AIRSCO2.html> ).

## Estação de Pesquisa Antártica PALMER - EUA

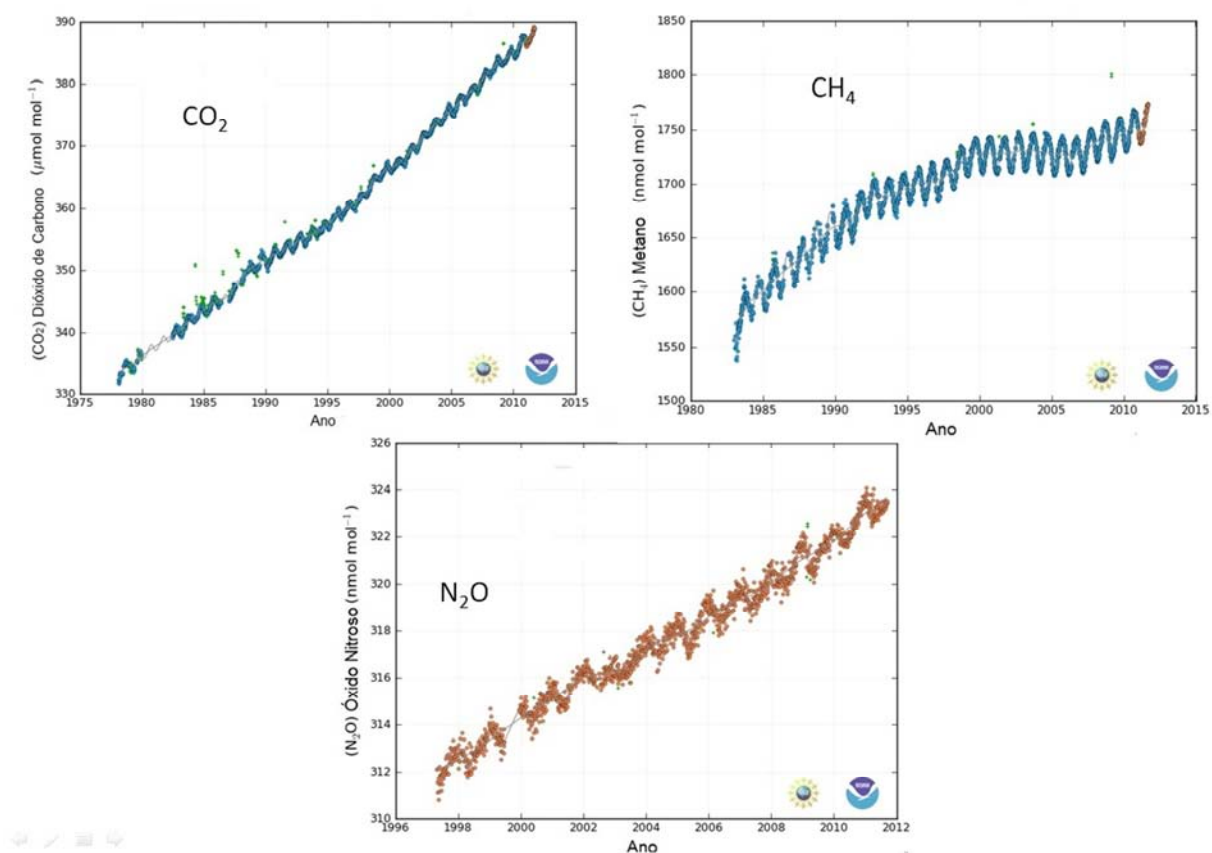


Figura 55 – Série temporal das concentrações de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O monitoradas a partir da estação de pesquisa Americana PALMER– Península Antártica (figura modificada da NOAA).

A estimativa do valor médio para CO<sub>2</sub> próximo a IRG é de ~386 ppm segundo dados da NASA, como apresentado na figura 46, enquanto os dados amostrados próximos a EACF apresentaram concentração média de 332 ppmv e máxima de 384 ppmv.



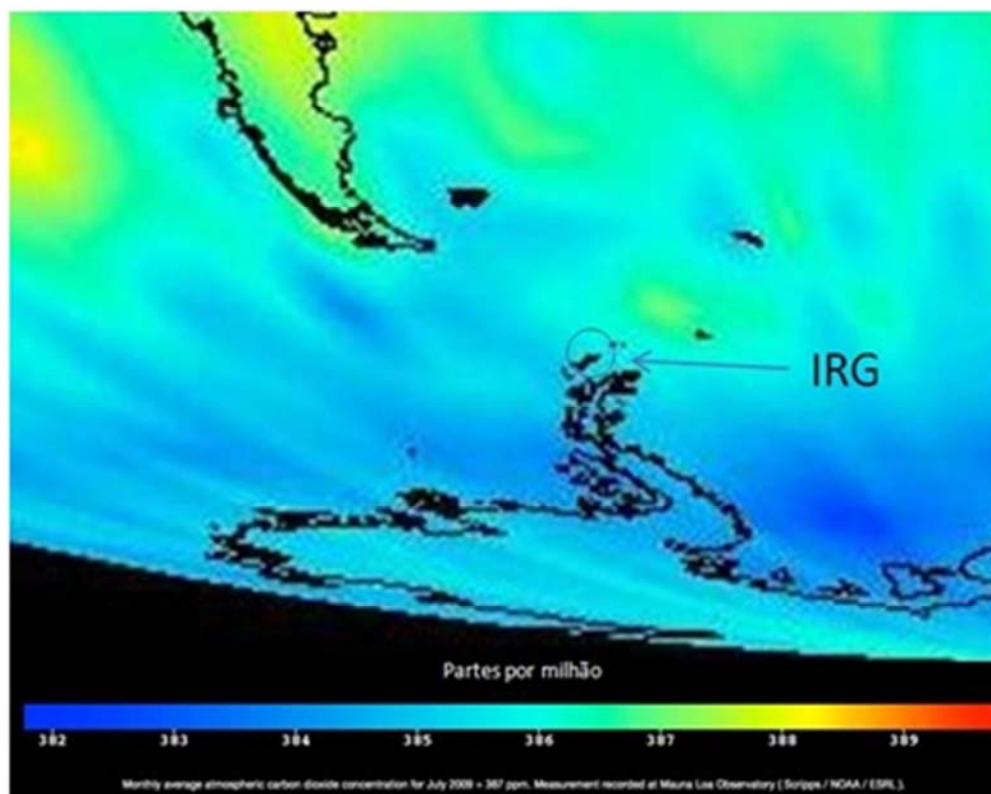


Figura 56 - Concentração de CO<sub>2</sub> no entorno da IRG. Imagem modificada da NASA (<http://www.nasa.gov/topics/earth/features/AIRSCO2.html> ).

Para avaliar a influência das trocas gasosas as grandes massas de ar entre a IRG e sua vizinhança geográfica, foi utilizado o modelo HYSPLIT para as datas de coleta, empregando-se as retro-trajetórias das massas de ar como ferramenta de análise, como os resultados apresentados na figura 57. Observa-se que as contribuições das massas de ar foram predominantes de áreas polares e do Oceano Austral, o que justifica os baixos níveis observados de GEE, ou seja, com baixa influência da produção antrópica. Apesar de se observado um alto valor de CO<sub>2</sub> na emissão do gerador da EACF, os resultados mostram que as diluições na região são muito significativas e que tal impacto é praticamente pontual.

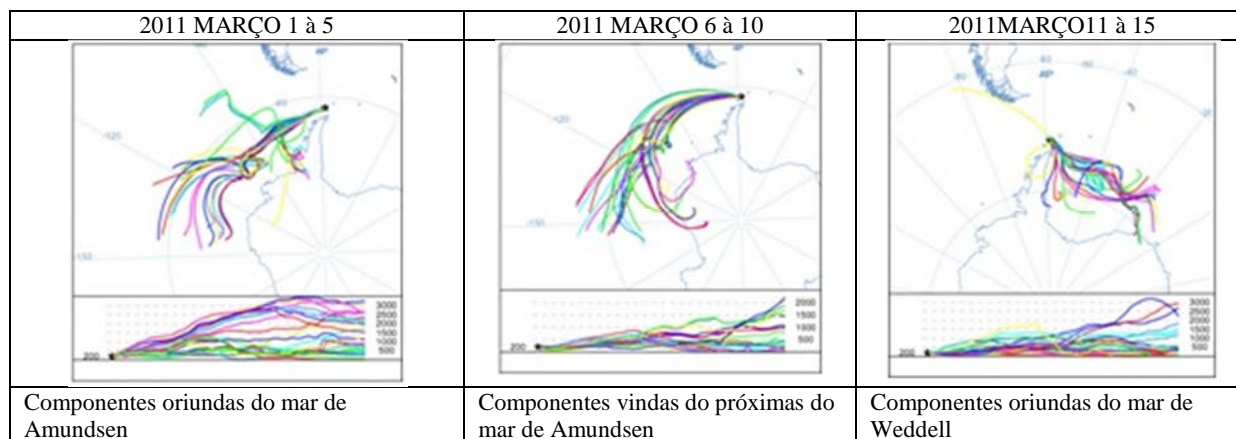


Figura 57 - Modelo HYSPLIT das trajetórias reversas das massas de ar chegando a EACF nos períodos de (a) 1 à 5, (b) 6 à 10, (c) 11 à 15 de março de 2011. Abaixo, as altitudes das famílias de massas de ar.

Os GEE são ubíquos, sendo suas contribuições locais pouco perceptíveis, principalmente em regiões remotas. A Antártica possui características climáticas muito particulares e de difícil compreensão, por isso o monitoramento e a possível redução dos GEE pode ser considerada uma atitude prudente até se entender mais profundamente todos os aspectos envolvidos em relação ao aquecimento global.

Foi feita uma Análise de agrupamento para tentar se entender as variáveis mais correlacionadas com os GEE medidos. A análise foi feita com dados meteorológicos do período de amostragem.

No sentido de se buscar padrões de similaridade entre os gases analisados, as variáveis meteorológicas regionais e um indicador de produtividade primária oceânica – a clorofila-a - foi feita uma análise de agrupamento entre todos os parâmetros.

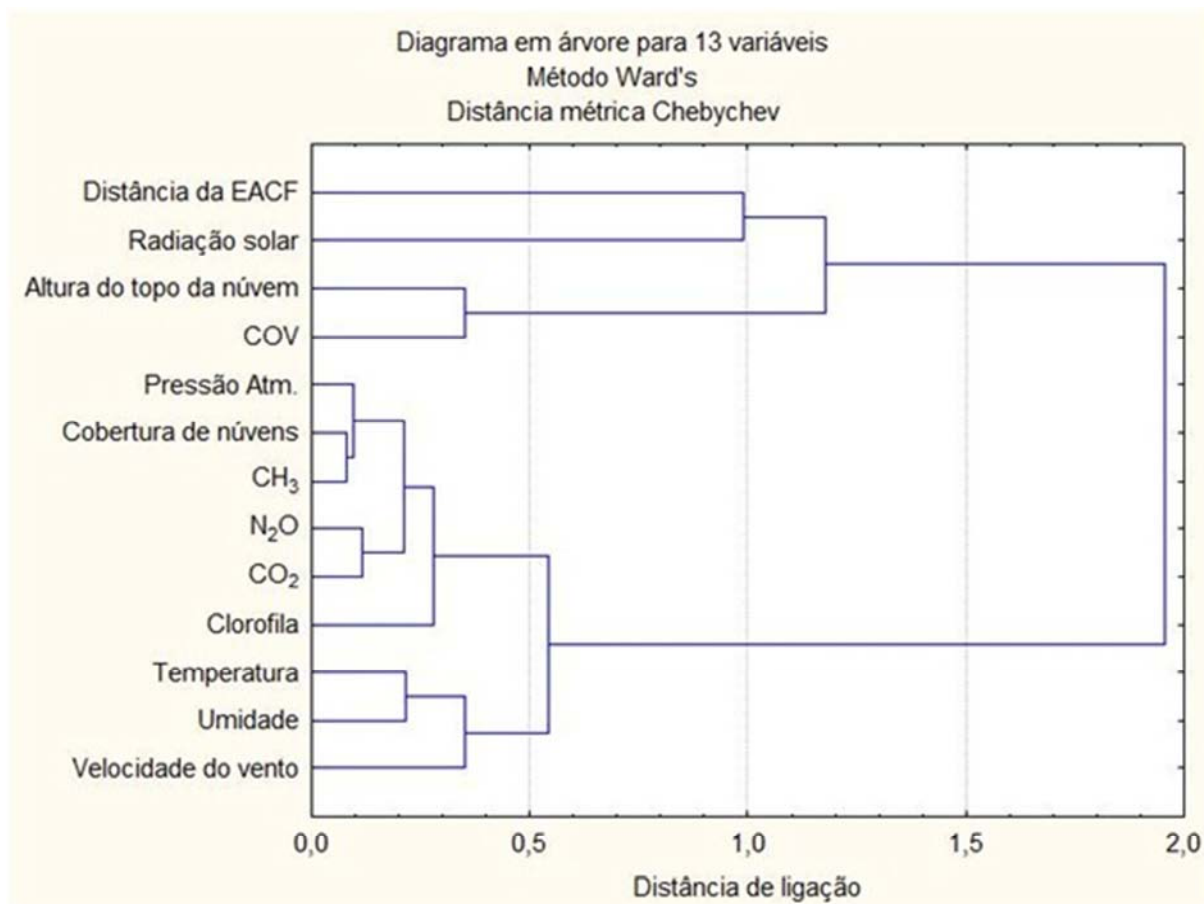


Figura 58 - Análise de agrupamento para o GEE:  $N_2O$ ;  $CH_2$  e  $CO_2$  comparado com dados meteorológicos e COV e Clorofila-a de fitoplâncton. Fonte dos dados de clorofila: SeaWiFS

Dois grupos de dados se destacam no dendrograma da figura 58. Neste caso os GEE estão relacionados principalmente com os padrões de circulação atmosféricos, visto que estes estão diretamente associados com os padrões de pressão em torno da Antártica, que atuam sobre a advecção de massas de ar. Por outro lado, os ventos superficiais estão associados a processos no oceano que regulam a emissão e o sequestro de  $CO_2$ . A análise de agrupamento mostra que uma contribuição antrópica local parece não ser relevante para a questão, ao contrário dos COV que está no mesmo grupo do parâmetro “distância da EACF”.

As atividades de pesquisa e manutenção de EACF dependem exclusivamente de queima de combustível fóssil e isso contribui com emissões de GEE, o que contraria as principais motivações dos pesquisadores antárticos. As contribuições de GEE não foram perceptíveis para um aumento local, neste estudo.

## **8 ESTIMATIVAS DE EMISSÕES FUGITIVAS NO PROCESSO DE ABASTECIMENTO DOS TANQUES DE ARMAZENAMENTO DE COMBUSTÍVEL DA EACF.**

As emissões fugitivas são consideradas um aspecto importante no controle de emissões de gases nocivos para a atmosfera segundo a “Rede de Transferência de Tecnologia” da U.E.-EPA ([www.epa.gov/ttnchie1/ap42/](http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/)). O IPCC (Intergovernmental Panel of the Climate Change) possui na seção 1.8 do manual de inventário emissões de gases do efeito estufa uma avaliação das emissões fugitivas. A EACF possui 10 tanques de combustível com 6,61 m de comprimento e 2,58 m de diâmetro com capacidade de armazenar cerca de 30.136 L. Todo ano esses tanques são reabastecidos sem ter sido considerado, até o momento, o destino dos gases saturados expurgados pelo processo de abastecimento.

A finalidade deste trabalho é de avaliar o potencial de impacto sobre a atmosfera devido as emissões fugitivas do processo de abastecimento dos tanques da EACF sendo utilizado para essa finalidade o modelo matemático AERMOD (modelo descrito no capítulo 9).

### **8.1 Metodologia**

A estimativa de emissões fugitivas dos tanques de armazenamento de combustível da EACF foi executada coletando uma amostra do combustível em um frasco de 10 mL tipo Headspace, para que os gases entrassem em equilíbrio com a fase líquida por 24 horas a uma temperatura de 22°C. Uma amostra de gases saturados do combustível diesel ártico foi analisada em cromatografia gasosa e a quantificação foi feita contra um padrão de diesel que contém entre 10 a 25 átomos de carbono, segundo apresentado no Anexo V. Através do valor da vazão da bomba injetora de combustível ( $24\text{m}^3\text{ h}^{-1}$ ) foi feita uma modelagem, utilizando o modelo de dispersão gaussiana AERMOD com o objetivo de entender o comportamento da pluma de COV, dentro da Baía do Almirantado e revelar possível impacto sobre a biota local.

O combustível ártico é transportado de navio do Brasil até a Baía do Almirantado e então tendo chegado, o mesmo é transferido para uma balsa até próximo a praia e conectado uma mangueira ao tanque por onde é transferido o combustível. A bomba de combustível utilizada na operação possui uma vazão de  $24\text{ m}^3$  por hora, e para abastecer todos os tanques (301.360 Litros), é necessário aproximadamente 12,5 horas.

Os tanques foram construídos com aço inox e paredes duplas com espaçamentos entre elas de 5 cm. Possuem dois respiros tipo cachimbo acoplados a válvulas tipo esfera para controle da saída dos gases.

O diesel ártico foi desenvolvido especialmente para regiões frias e ele possui em sua composição substância anti-congelante como, por exemplo, o etilenoglicol. As principais características físico-químicas do diesel ártico são: a pressão de vapor (10,5 mm Hg a 38°C), ponto de ebulição (157 a 261°C), ponto de congelamento (-47°C) e densidade (0,81 a 15°C).

Os dados meteorológicos usados na modelagem foram de novembro 2009 disponibilizado pelo CPTEC. Foram tratados e organizados para adequar aos parâmetros de entrada do modelo AERMOD. Os dados mínimos necessários para rodar o modelo de concentração de pluma gaussiana são: taxa de emissão, vazão de emissão, velocidade do vento, direção do vento, temperatura, pressão, umidade, radiação solar, cobertura de nuvens, altura da camada de mistura e precipitação.

## 8.2 Resultados e discussão

A concentração de COV no interior dos tanques de combustível foi estimada em 503,27 mg m<sup>-3</sup>, após análise cromatográfica do diesel ártico em condições controladas de temperatura e pressão. Esse valor foi utilizado para modelar o impacto de gases saturados sobre a Baía do Almirantado no momento do abastecimento dos tanques. A concentração máxima encontrada, referente a pior condição meteorológica para o ano de 2009, foi de 1,7 µg m<sup>-3</sup>, conforme é apresentado na figura 59. A concentração de 1,7 µg m<sup>-3</sup> encontra-se próxima a EACF e a de 50 ng m<sup>-3</sup> atinge a pinguineira Point Thomas próxima a estação Arctowski e a geleira Dobrowolski. A emissão fugitiva do processo de abastecimento da EACF é um impacto pontual de pequena relevância, devido às baixas concentrações modeladas. O estudo de emissão fugitiva é um dos aspectos importantes a ser pesquisado, concernente ao conjunto dos impactos sobre a atmosfera na Baía do Almirantado.

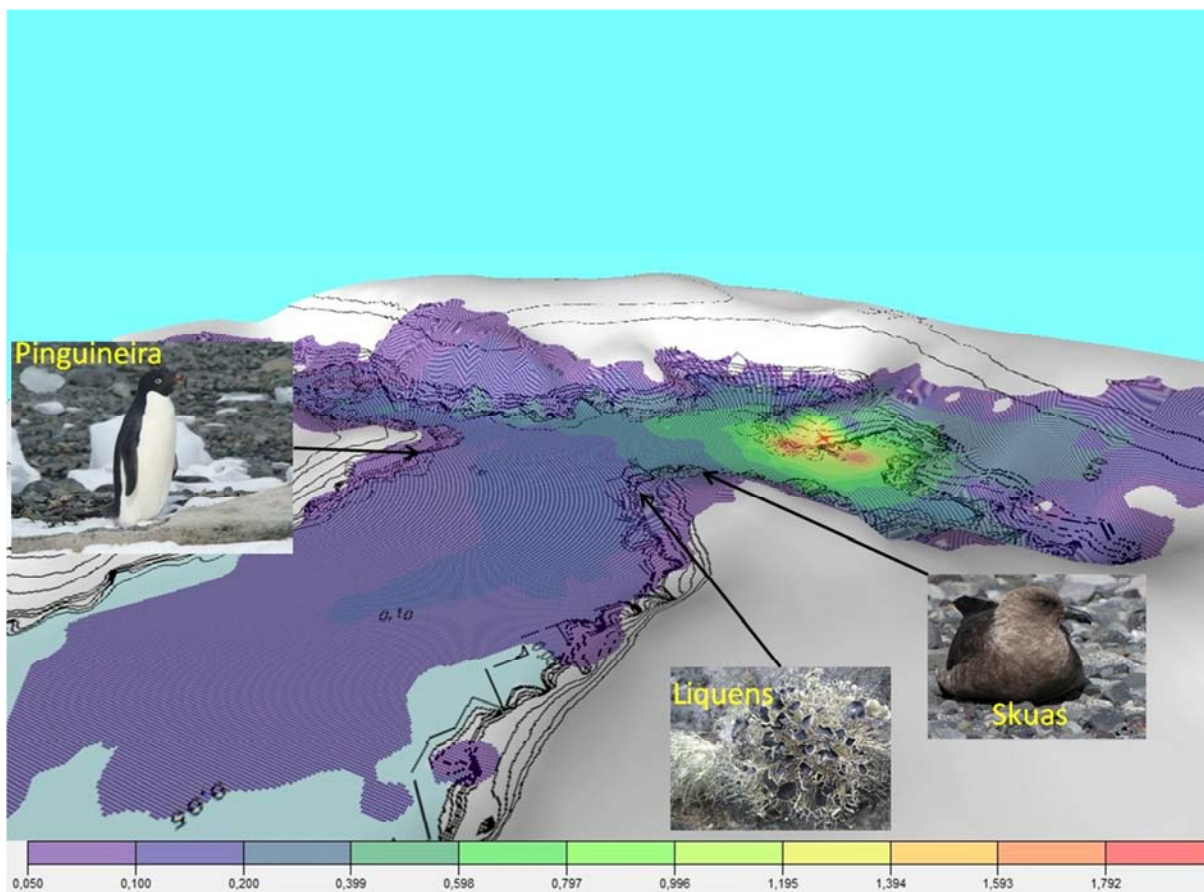


Figura 59 – Modelo de dispersão de pluma gerada pela emissão fugitiva de HC no processo de abastecimento dos tanques da EACF (12,5 horas)

Foram criados diversos cenários com o modelo desenvolvido, concernentes às condições meteorológicas, durante o período modelado, no entanto foi destacado neste trabalho o cenário mais crítico.

A contribuição da modelagem para a Baía do Almirantado é demonstrar que as emissões atmosféricas, oriundas das atividades de abastecimento, podem chegar aos locais de interesse biológico e exercer influência negativa sobre as espécies presentes.

No caso da Península Keller, observa-se que a pluma atinge regiões de interesse biológico, como áreas de cobertura vegetal e locais de reprodução de Skuas, na concentração máxima modelada, conforme apresentado na figura 60.

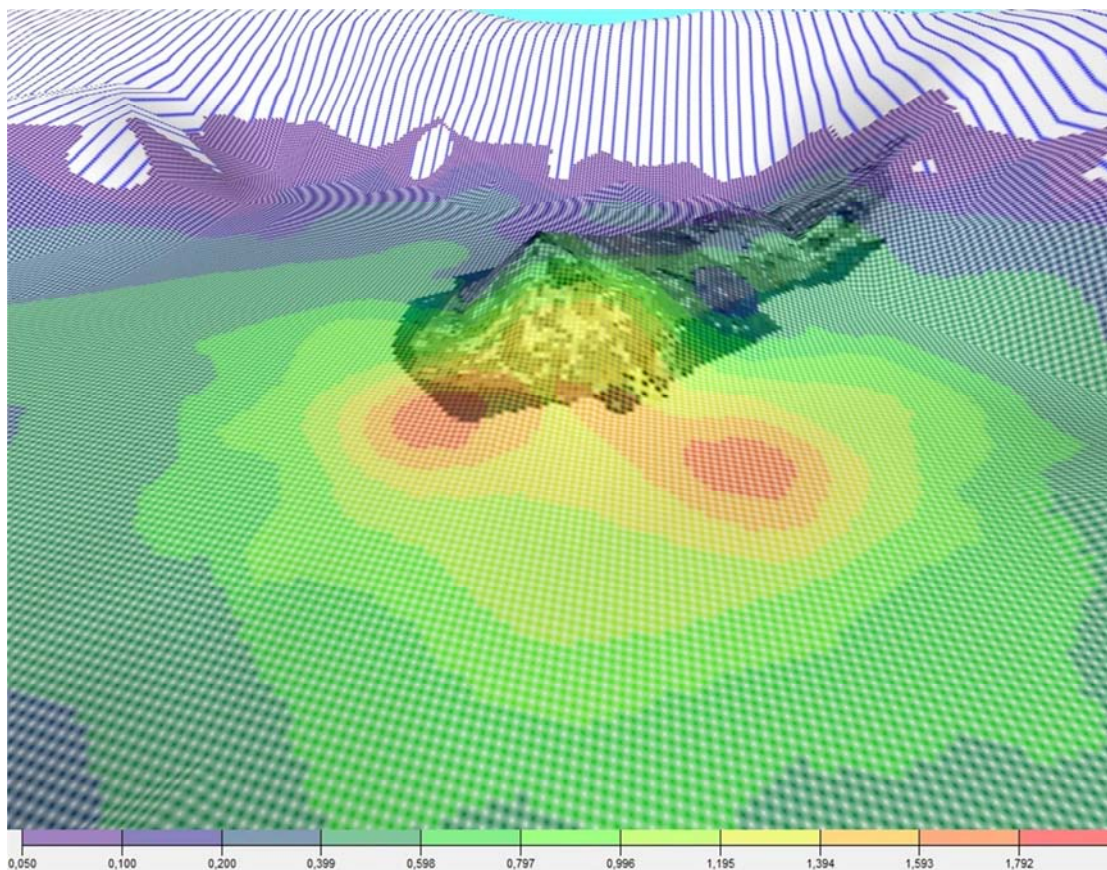


Figura 60 – Detalhe da distribuição da pluma na Península Keller, ampliado da figura 59.

Muitas espécies de animais e vegetais são mais sensíveis a compostos antropogênicos que outras. Alguns pesquisadores têm observado a diminuição de populações de aves, como relatado por *Costa et al.* (2011). Por não saber os limites de tolerância de todas as espécies antárticas, os Programas Antárticos, inclusive o brasileiro, têm a obrigação de promover a diminuição da exposição a esses agentes. A figura 61 apresenta a área de influência aproximada dos gases emitidos pela EACF.

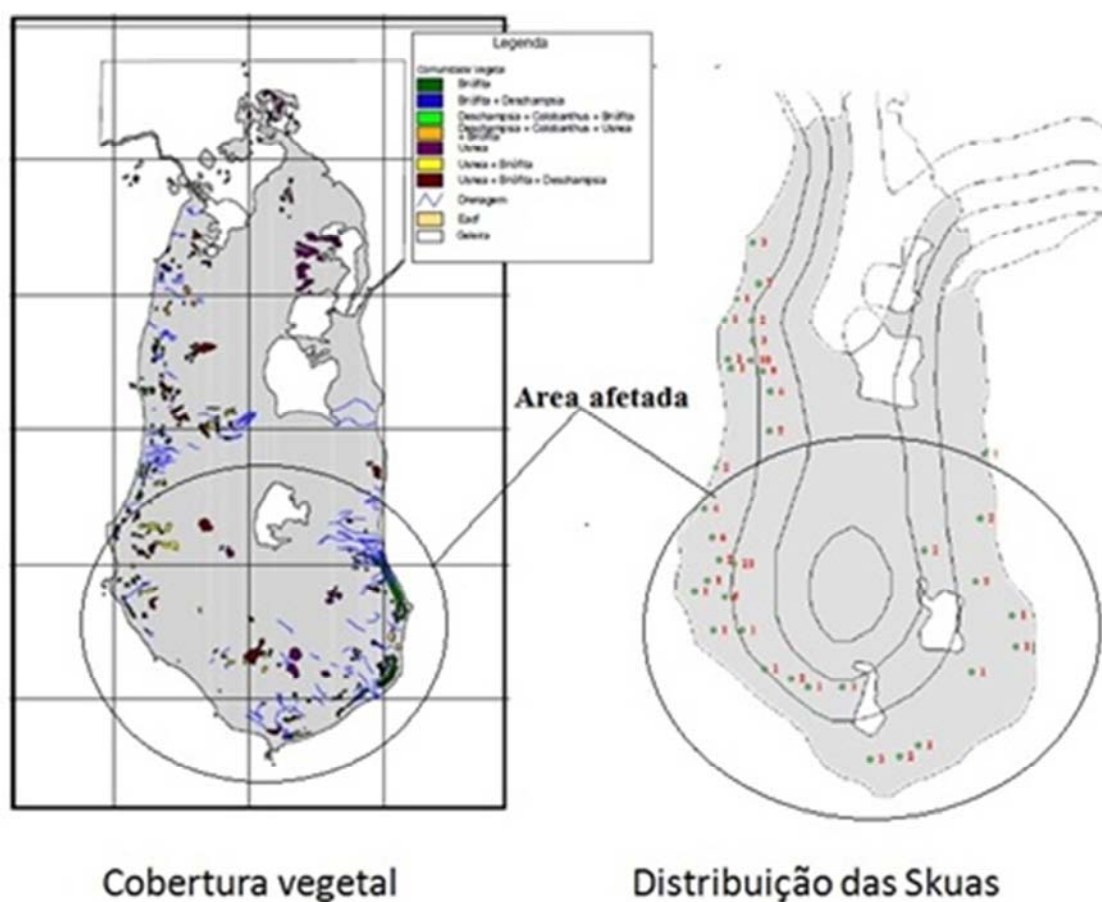


Figura 61 – Áreas de interesse biológicos na Península Keller afetada pela pluma de COV. Imagem modificada de Weber e Montone (2006).

A figura 61 apresenta a área aproximada mais exposta à influência da pluma de COV, segundo o cenário modelado para as emissões fugitivas do processo de abastecimento dos tanques de combustível da EACF, o que corresponde a aproximadamente uns 2000 metros de raio na Península Keller.

Além do abastecimento, as emissões fugitivas podem ter sua origem na falta de manutenção de equipamentos, como válvulas, juntas, flanges etc. Em locais próximos ao mar é conhecida a ação dos sais marinhos sobre os metais, podendo levar a corrosão de tubulações e tanques que não sejam fabricados com material resistente a corrosão.



## 9 ESTUDOS DE MODELAGEM E SIMULAÇÃO DOS IMPACTOS DA OCUPAÇÃO HUMANA NA ANTÁRTICA

Licínio (2006) empreendeu uma campanha de coleta de amostras atmosféricas na Baía do Almirantado – IRG, para construção de cenários de dispersão de poluentes através de um modelo gaussiano simplificado. Segundo o argumento de Licínio (2006), os valores encontrados em Ezcurra (ponto em verde da figura 62) teria maior influência da estação polonesa Arctowisky, no entanto, os valores estimados pelo modelo gaussiano simplificado demonstraram não haver influência direta das emissões provenientes desta estação. De acordo com o autor, a enseada Ezcurra forma um corredor no qual o mar é cercado por duas elevações escarpadas que partem do nível do mar alcançando até 550 m de altitude. Essa condição pode tornar o tempo de residência das massas de ar nessa localidade mais elevado do que em outros pontos da baía. Esse aspecto não é contemplado pelo modelo gaussiano empregado por Licínio (2006), visto que o mesmo não possuía algoritmos para orografia.

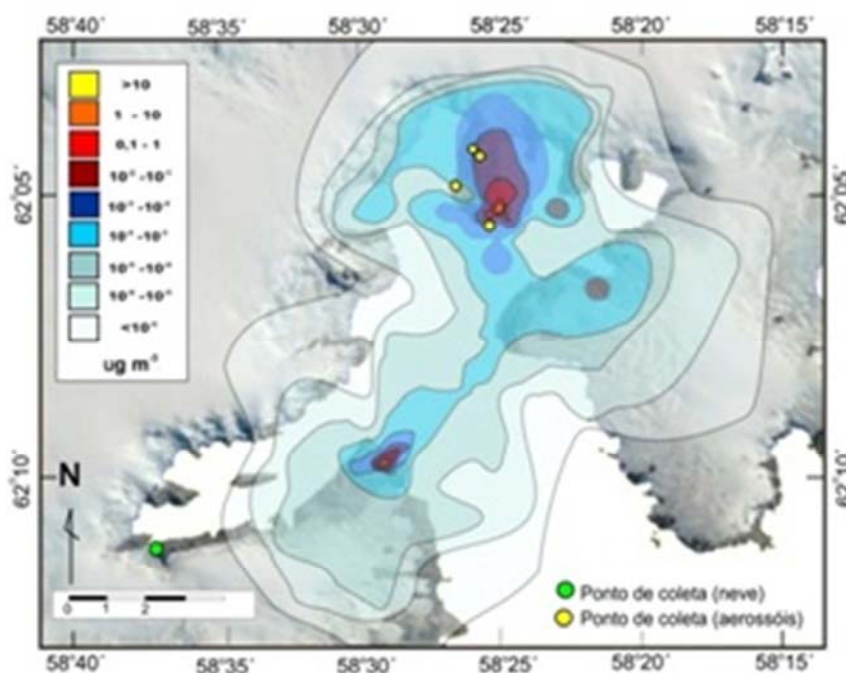


Figura 62 – Modelo simplificado de distribuição de pluma de aerossóis na Baía do Almirantado – Imagem modificada do trabalho de Licínio (2006).

Com o objetivo de compreender a dinâmica da dispersão de poluentes atmosféricos, gerados por fontes estacionárias, tais como geradores a diesel e navios fundeados, dentro da baía do almirantado, foi utilizado um modelo do tipo gaussiano com algoritmo para múltiplas fontes e com com topografia acidentada. Neste trabalho não são consideradas as fontes

móveis, devido à complexidade dessa abordagem, no entanto, é de muita preocupação o fato de haver um crescente aumento da frota veicular da EACF, contudo, isso poderá ser objeto de um trabalho futuro.

## 9.1 Metodologia

A modelagem matemática tornou-se uma ferramenta imprescindível para previsão de impacto ambiental, planejamento e monitoramento. Existem diversas classificações para os modelos de dispersão de poluentes. Estes modelos são baseados em algoritmos de cálculo para dispersão de poluentes atmosféricos e se apresentam em quatro categorias: Gaussianos, Numéricos, Estatísticos e Físicos.

Os modelos gaussianos são os mais utilizados nos estudos de dispersão de poluentes atmosféricos de fontes estacionárias. Sob condições meteorológicas, tais como o vento, turbulência e emissões homogêneas podem possuir uma distribuição gaussiana. Segundo Braga *et al.* (2005) o transporte de poluentes, na atmosfera está intrinsecamente relacionado à movimentação do ar, que se manifesta na forma de advecção e de difusão turbulenta. A advecção resulta do movimento médio do ar, carregando os poluentes junto com o vento médio, enquanto a difusão turbulenta espalha os poluentes no espaço de maneira tridimensional. É importante considerar a topografia, pois ela exerce efeitos locais nos ventos e conseqüentemente na dispersão do poluente. A pluma gaussiana é resultado da integração analítica da equação de transporte, quando são adotadas as seguintes hipóteses simplificadoras: o vento tem intensidade, direção e sentido constantes, o terreno é totalmente plano, a carga poluidora é pontual e constante, a difusão turbulenta, na direção do vento, é desprezada, em função da maior importância da advecção, nesta direção. Os coeficientes de difusão turbulenta, nas outras direções, também são constantes e não há perda de material poluidor por qualquer mecanismo físico, químico ou biológico. O modelo que descreve a variação das concentrações espaciais é definido como:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi U \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{H-z}{\sigma_z}\right)^2\right] + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{H+z}{\sigma_z}\right)^2\right] \right\} \quad (4)$$

onde,

$C(x,y,z)$  : concentração do material particulado nas coordenadas (x,y,z) [ $ML^{-3}$ ];

$\langle u \rangle$  : velocidade média do vento na direção x [ $LT^{-1}$ ];

Q : taxa de emissão do material particulado [ $\text{MT}^{-1}$ ];

y : distância ao longo de um eixo horizontal perpendicular a direção do vento [L];

z : distância vertical acima do solo [L];

$\sigma_z^2 = \left( \frac{2D_z}{\langle u \rangle} \right) x$  : coeficiente de dispersão vertical, na direção z, [L];

$\sigma_y^2 = \left( \frac{2D_y}{\langle u \rangle} \right) x$  : coeficiente de dispersão lateral, na direção y, [L].

No modelo Gaussiano considerado aqui os coeficientes de dispersão lateral foram obtidos através das classes de estabilidade, segundo Pasquill-Giffort-Turner, como apresentado na

Tabela 13. Para tal foi utilizada toda a base de dados meteorológicos da EACF para os parâmetros radiação solar, velocidade do vento, cobertura de nuvens e direção do vento.

Tabela 13– Classes de estabilidade segundo Pasquill-Giffort-Turner.

Velocidade do Vento a 10 m	Período Diurno			Período Noturno*	
	Radiação Solar, $I_{rs}$ , ( $\text{cal cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )			Nebulosidade (N)**	
	Forte	Moderada	Fraca		
	$I_{rs} > 50$	$25 < I_{rs} < 50$	$I_{rs} < 25$	$4/8 \leq N \leq 7/8$	$N \leq 3/8$
< 2	A	A-B	B		
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
>6	C	D	D	D	D

\* o período noturno corresponde ao intervalo de tempo desde uma hora após o pôr-do-sol até uma hora antes do sol nascer.

\*\* Para céu completamente encoberto ( $N=8/8$ ), seja de dia ou de noite, utiliza-se classe D.

O modelo AERMOD utilizado neste trabalho é uma versão comercial desenvolvida pela empresa “Lakes Environmental”. Trata-se de um modelo de pluma Gaussiana de estado

estacionário que pode ser utilizado na avaliação de concentrações de poluentes e/ou dos fluxos de deposição a partir de uma grande variedade de fontes associadas a uma fonte complexa. O modelo AERMOD pode ser utilizado para modelar poluentes primários e emissões contínuas de poluentes tóxicos e perigosos; pode lidar com fontes múltiplas, incluindo os tipos: pontual, volume, área, cavidades abertas e fontes lineares.

As taxas de emissão das fontes podem ser tratadas como constantes ou podem variar por mês, estação, horário ou outros períodos opcionais, tanto para uma única fonte ou para um grupo de fontes. O modelo pode considerar os efeitos de *downwash* aerodinâmicos, devido à proximidade de edifícios com as emissões da fonte pontual. Ele contém algoritmos para modelar os efeitos de deposição e remoção (através da deposição seca) de particulados grandes, bem como modelar os efeitos das remoções por precipitação para gases ou particulados.

A localização de receptores pode ser especificada tanto em receptores em grade e/ou discretos, num sistema de coordenadas polares ou cartesianas. O AERMOD incorpora os algoritmos de modelos de visualização de dispersão, para receptores, em terrenos complexos, e pode utilizar dados meteorológicos, em tempo real, para considerar as condições atmosféricas que afetam a distribuição dos impactos da poluição do ar, segundo esquema apresentado na figura 63.

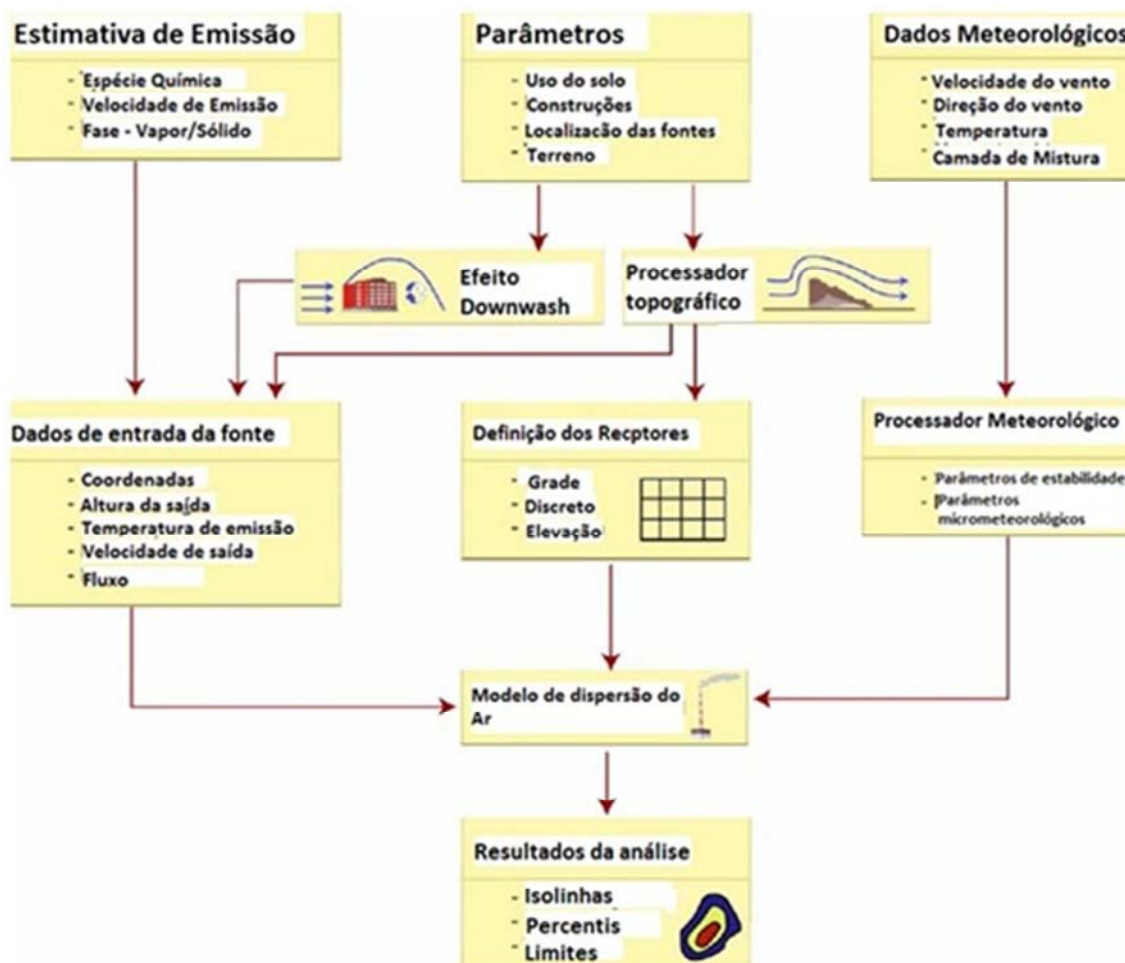


Figura 63 - Fluxograma do modelo AERMOD. (Modificado do “Air Dispersion Modelling Guideline for Ontário”, 2005).

Segundo Negri (2002) o modelo AERMOD permite associar cenários climáticos próximos da realidade física, sendo utilizado tanto pela comunidade acadêmica como pelas agências nacionais e internacionais de controle ambiental. O cálculo de concentração de poluentes permite a obtenção de resultados, nas escalas espacial e temporal, os quais são comparados posteriormente aos padrões vigentes no país (Resolução CONAMA nº 03/90). O modelo aceita dados de entrada com mais de 500 fontes simultâneas do tipo ponto e área. Ele gera mais de 1500 receptores na superfície. Os receptores são distribuídos dentro de uma grade cartesiana, cujas quadrículas aceitam áreas variáveis.

Os dados meteorológicos aplicados neste trabalho para a região da Baía do Almirantado foram disponibilizados pelo CPTEC (Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos). Os parâmetros meteorológicos auxiliaram nos cálculos da concentração da pluma que foram:

- ✓ Temperatura do ar ( $^{\circ}\text{C}$ );
- ✓ Pressão atmosférica (hPa);
- ✓ Velocidade do vento ( $\text{m s}^{-1}$ );
- ✓ Direção do vento (graus);
- ✓ Umidade do ar (%);
- ✓ Radiação solar ( $\text{W m}^{-2}$ );
- ✓ Altura da camada de mistura (m);
- ✓ Altura da base da nuvem (m);
- ✓ Cobertura de nuvem (octas);
- ✓ Precipitação (mm).

Um pré-processador de dados meteorológicos, o “Rammet View”, é necessário para processar os dados, colocando-os em formatos suportados pelo modelo.

## 9.2 Resultados e discussão

### 9.2.1 Meteorologia da Ilha Rei George

Os dados meteorológicos utilizados neste trabalho foram compilados dos resultados obtidos do projeto Meteorologia Antártica do CPTEC-INPE para o ano de 2009. Esses dados serviram de entrada para o modelo matemático de dispersão de poluentes e auxiliaram a caracterizar as condições no momento das amostragens e a interpretação dos resultados. As características de velocidade, direção do vento, frequência de classe de vento e frequência de classe de estabilidade referente ao ano de 2009 estão representadas nas figuras 64 e 65.

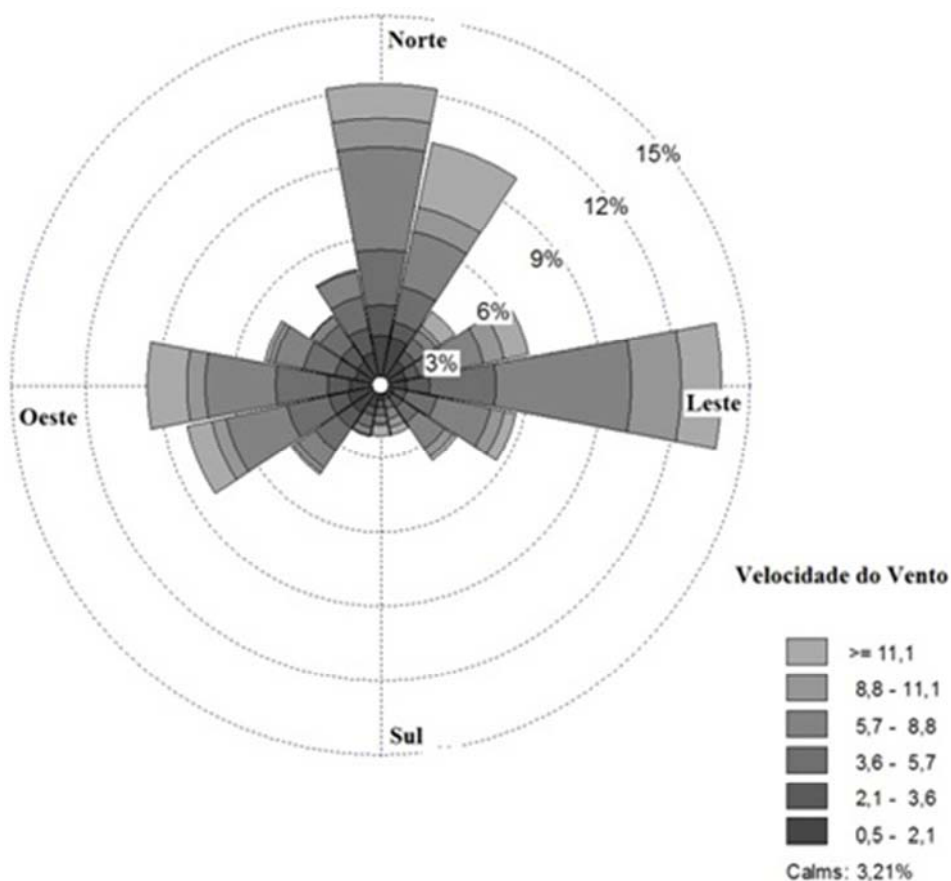


Figura 64 – Rosa dos ventos com velocidade e direção do vento referente ao ano de 2009 para a EACF. Aqui é preciso dizer se a rosa dos ventos foi montada no modo blowing to ou bowing from

Observa-se na Figura 64 que as componentes principais de vento são predominantemente de leste para oeste e de norte para o sul. Isso ajuda a elucidar o comportamento das emissões de poluentes atmosféricos, dentro da Baía do Almirantado.

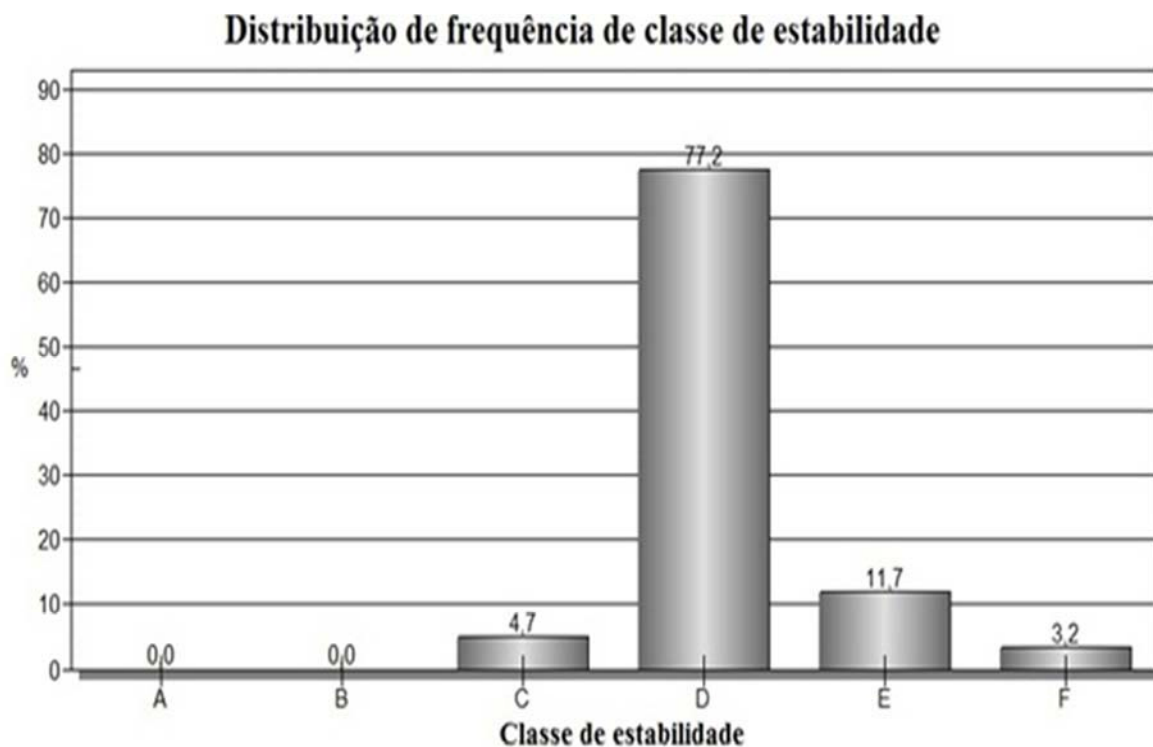


Figura 65 – Distribuição de Classes de Estabilidade Atmosférica Referente ao Ano de 2009.

Os valores médios dos parâmetros meteorológicos no ano de 2009 foram: Pressão atmosférica: 998,9 hPa; Temperatura do ar: -2,6 °C; Umidade: 93,6 (%); Radiação solar: 81,7 ( $\text{W m}^{-2}$ ); Cobertura de Nuvens 0,9 octas ; Altura da base da nuvem: 344 m; Velocidade do vento  $6,0 \text{ m s}^{-1}$ .

### 9.2.2 Estimativas de Emissão dos Geradores da EACF

Os dados de emissão do fabricante dos geradores da EACF foram utilizados para modelar os cenários de dispersão previstos pelo AERMOD, como apresentado na tabela 14.



Tabela 14- Dados de emissão do gerador modelo 175DGFB da Cummins utilizado na EACF.

Componentes da Emissão	Fatores de Emissão do Gerador	
	Emissão no modo “Prime” de operação (g/HP/h)	Emissão calculada (g s <sup>-1</sup> )
COV	0,27	<b>0,013</b>
NOx	5,28	-
CO	0,41	-
Material Particulado Total	0,14	<b>0,008</b>
SO <sub>2</sub>	0,61	-

### 9.2.3 Estimativas de Emissão dos Navios de Apoio Oceanográficos dentro da Baía do Almirantado

Segundo Denize Durmusoglu (2008) a exaustão de gases de navios é altamente tóxica e contém uma variedade de substâncias gasosas e particuladas perigosas. A WHO (World Health Organization) estima que a exposição a material particulado tem levado a mais de cem mil mortes prematuras. Segundo Cobert (1999) os navios estão entre os mais poluentes do mundo por quantidade de combustível consumido e pela tecnologia dos motores.

Utilizou-se para a estimativa de emissão dos navios de apoio oceanográfico Ary Rongel e o Maximiano um formulário (AnexoVII) do cronograma simplificado, onde pode-se contabilizar o período em que os navios permanecem fundeados na Baía do Almirantado. As estimativas de emissão dos navios de apoio oceanográfico foram baseadas em fatores de emissão normalizados do trabalho de Endresen et al. (2003) e Trozzi *et al.* (1998).

A metodologia de Trozzi e Vacaro (1998) é usada para calcular a exaustão de gases de navios. Essa é obtida seguindo as equações 2 e 3.

$$E_i = \sum_{jk} E_{ijk} \quad (2)$$

$$E_{ijk} = B_{jk} F_{ijk} \quad (3)$$

Onde  $i$  é o tipo de poluente,  $j$  é o tipo de combustível,  $k$  é o tipo de motor,  $E_i$  é o total de emissão do poluente  $i$ ,  $E_{ijk}$  é o total de emissão do poluente  $i$  do navio, usando o combustível  $j$  com o tipo de motor  $k$ , e  $F_{ijk}$  é o fator de emissão do poluente  $i$  para o navio com o tipo de motor  $k$ , usando o combustível tipo  $j$ ,  $B_{jk}$  é o consumo de combustível  $j$  do navio com motor tipo  $k$ .

Foram utilizadas as tabelas já compiladas do trabalho de Endresen (2003) com valores calculados, devido às dificuldades encontradas em conseguir dados técnicos mais completos sobre os navios Ary Rongel e Maximiano, junto ao arsenal de marinha no Rio de Janeiro. O motor do Navio Ary Rongel é de fabricação da “Krupp Mak Skandinavia” modelo 6M453AK. Segundo tabela de Endresen et al. (2003) para fatores de emissão de navios estacionados (hotelling), três categorias de navios estão disponíveis: motores a diesel de alta velocidade; motores a diesel de média velocidade e motores a diesel de baixa velocidade, conforme apresentado na tabela 15. Escolheu-se aplicar os fatores para motores a diesel de baixa velocidade, o que corresponde aos navios utilizados pelo PROANTAR.

O Ary Rongel consome em torno de 11 toneladas de diesel por dia em velocidade de cruzeiro. Alguns navios de turismo que entram rotineiramente na Baía do Almirantado, no verão, chegam a consumir em torno de 70 toneladas por dia. Foi arbitrado o valor de consumo do navio Ary Rongel para o Maximiano para modelagem de cenários.

Tabela 15– Fatores de Emissão de Poluentes para Navios Estacionados, Endresen (2003), e Emissão Calculada para o NApOC Ary Rongel.

Fator de emissão para navio estacionado							
Poluentes	NO <sub>x</sub>	SO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	COV	MP	
Motor a diesel de baixa velocidade (kg/ton combustível)	35	20	99	3200	23,1	1,2	
Emissão calculada para NApOc Ary Rongel (g s <sup>-1</sup> )	-	-	-	407	2,9	0,15	

Devem-se considerar que motores a combustão dos navios, quando estão em funcionamento em modo estacionário, tem baixa eficiência de queima e produzem mais poluentes do que em modo cruzeiro.

Os valores estimados aplicados para modelagem de emissões de poluentes dos navios Ary Rongel, segundo a tabela 15 e arbitrados para o navio Maximiano são aproximados, no entanto, merece “*a posteriori*” um refinamento. Aplicou-se o modelo de dispersão de pluma gaussiana AERMOD para construção de cenários, durante os períodos de permanência dos navios dentro da Baía do Almirantado.

Foram feitas modelagens com dados de entrada próximos a realidade de consumo das estações e navios em questão. Foram escolhidas as piores condições de estabilidade do período, para períodos pré-determinados, tais como como a 1, 2, 3, 4, 6, 8, 12 e 24 horas

consecutivas mais críticas em termos de dispersão do banco de dados de 2009, assim como para o mês e média anual. Os dados de entrada, exigidos pelo modelo AERMOD, para construção de cenários de concentração de plumas gaussianas foram: pressão atmosférica; direção do vento; velocidade do vento; temperatura do ar; umidade do ar; radiação solar; cobertura de nuvens; altura da camada de mistura e precipitação. Os dados de emissão de COV e particulados para EACF tiveram uma taxa de emissão de  $0,018 \text{ g s}^{-1}$  e  $0,008 \text{ g s}^{-1}$  respectivamente, segundo dados do fabricante do gerador Cummins modelo 175DGFB (Anexo VII).

A EACF consome cerca 300 mil litros de diesel ártico por ano e emite gases e particulados a uma velocidade média de  $12,5 \text{ m s}^{-1}$  a uma temperatura de 483K. A exaustão da EACF possui 0,27 m de diâmetro, no entanto, os dados de emissão para a estação de pesquisa Arctowski foram obtidas através de uma extrapolação dos dados da EACF. Para ambos os navios, foram utilizadas taxas de emissão tabeladas por um cálculo de estimativas de emissão para navios em função do consumo. O navio Ary Rongel possui um motor modelo 6M453AK de fabricação da “KRUPP MAK SKANDINAVIA” e consome cerca de 11 toneladas de diesel por dia. Segundo Endresen et al. (2003) a taxa de emissão de COV para navios com motores de baixa velocidade e fundeados (hotelling) é de 23,1 kg/tonelada de combustível e 1,2 kg/tonelada para particulados, o que resulta em uma taxa de emissão de  $2,9 \text{ g s}^{-1}$  e  $0,15 \text{ g s}^{-1}$  respectivamente. A taxa de emissão do navio Ary Rongel foi aplicada para o navio Maximiano. As modelagens foram construídas para o estudo de quatro fontes consideradas importantes dentro da Baía do Almirantado, tabela 16.

Tabela 16 - Agrupamento das principais fontes poluentes atmosféricos na Baía do Almirantado para construção de cenários.

Agrupamentos	
1 FONTE	EACF
2 FONTES	EACF; ARCTOWSKI
3 FONTES	EACF; ARCTOWSKI; NAVIO ARY RONGEL
4 FONTES	EACF; ARCTOWSKI; NAVIO ARY RONGEL; NAVIO MAXIMIANO

A localização das fontes em UTM foi: EACF-(427273- 3115539); ARCTOWSKI-(423605-3106388), navio Ary Rongel (429367-3115303), navio Maximiano (429493-3114453).

### 9.2.4 Modelagens de COV para a Península Keller

Quatro cenários de dispersão de pluma de COV foram criados, organizados conforme a tabela 16, sobre a Península Keller e Baía do Almirantado

Cenário 1:

Dispersão de COV por quatro fontes emissoras:

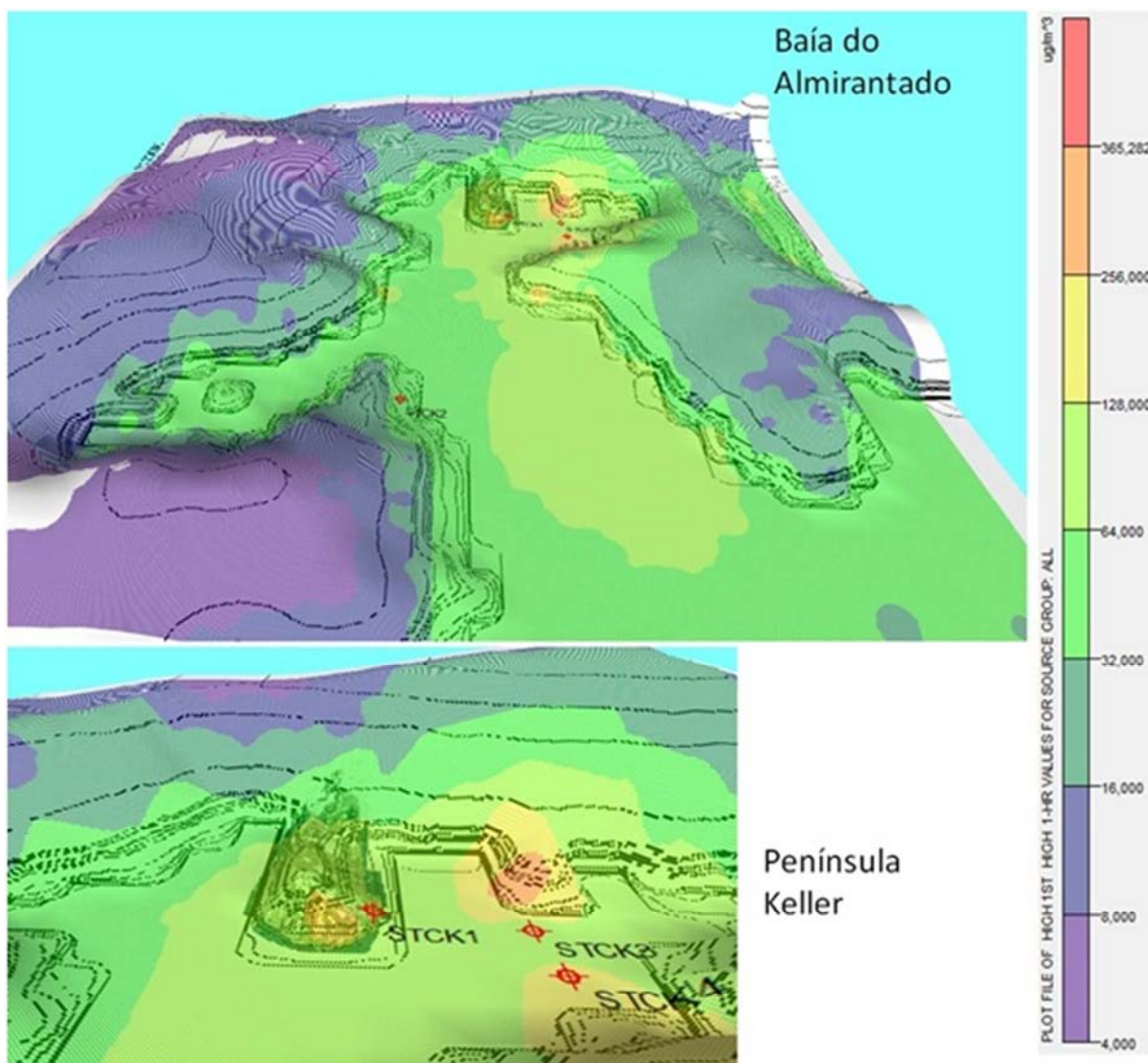


Figura 66 – Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de COV oriundas de 4 fontes de emissão dentro da Baía do Almirantado

Para o cenário modelado com quatro fontes emissoras a concentração máxima foi de  $365,2 \mu\text{g m}^{-3}$  e a menor concentração foi de  $4,0 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Cenário 2:

Dispersão de COV por três fontes emissoras:

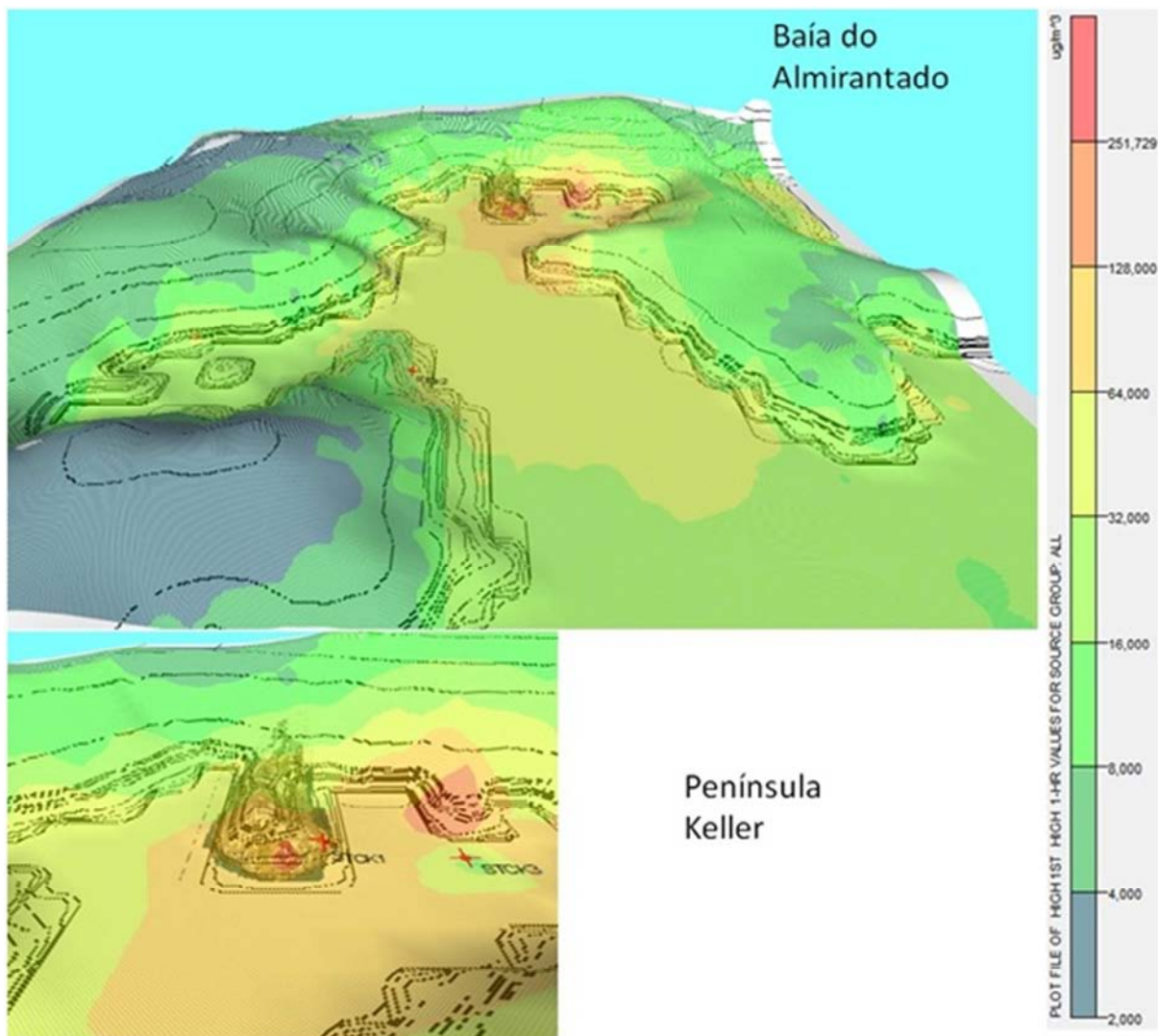


Figura 67 – Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de COV oriundas de 3 fontes de emissão dentro da Baía do Almirantado.

Para o cenário modelado com três fontes emissoras a concentração máxima foi de  $251,7 \mu\text{g m}^{-3}$  e a menor concentração foi de  $2,0 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Cenário 3:

Dispersão de COV por duas fontes emissoras:

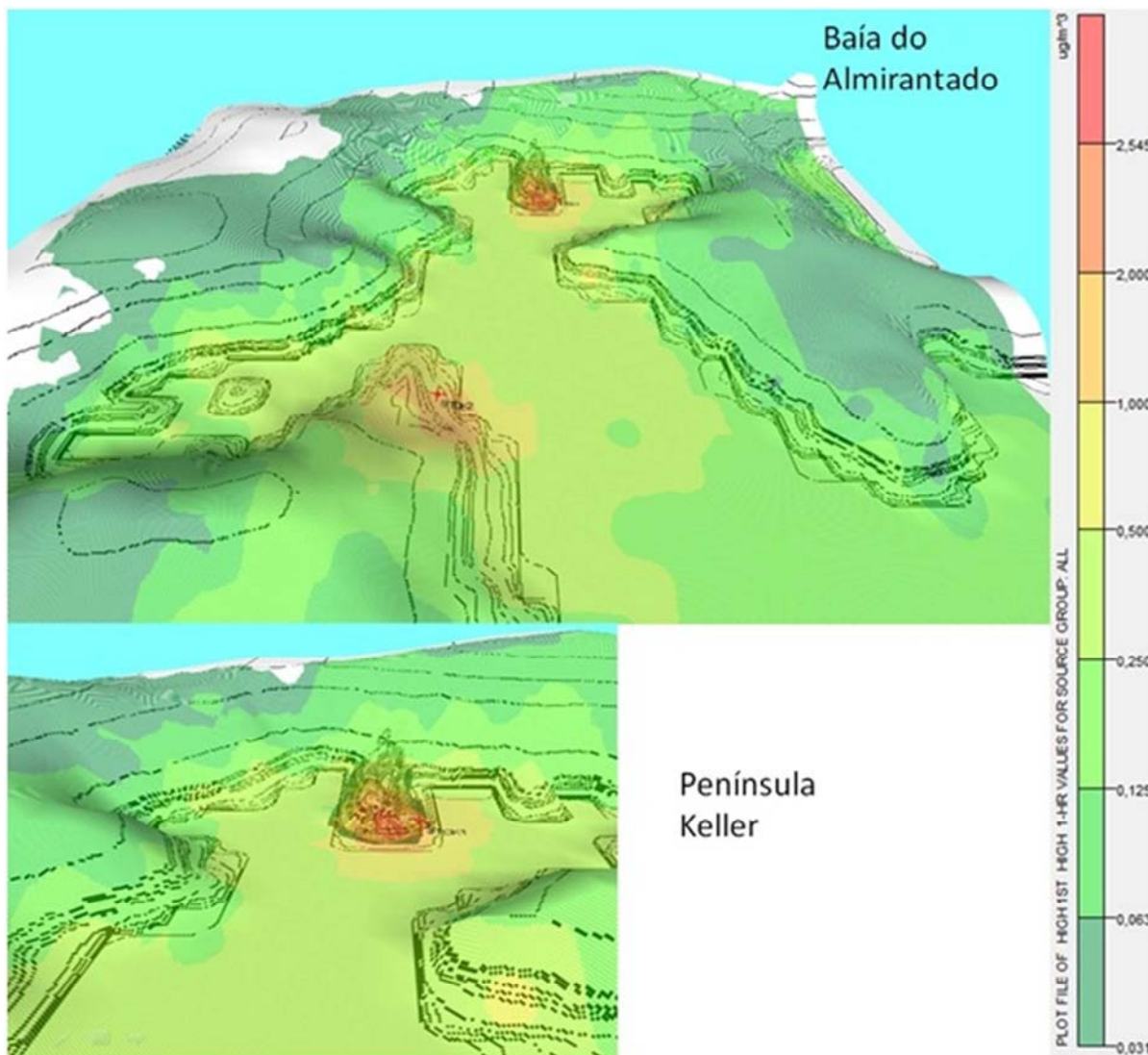


Figura 68 – Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de COV oriundas de 2 fontes de emissão dentro da Baía do Almirantado.

Para o cenário modelado com duas fontes emissoras a concentração máxima foi de 2,5  $\mu\text{g m}^{-3}$  e a menor concentração foi de 0,03  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Cenário 4:

Dispersão de COV por uma fontes emissoras:

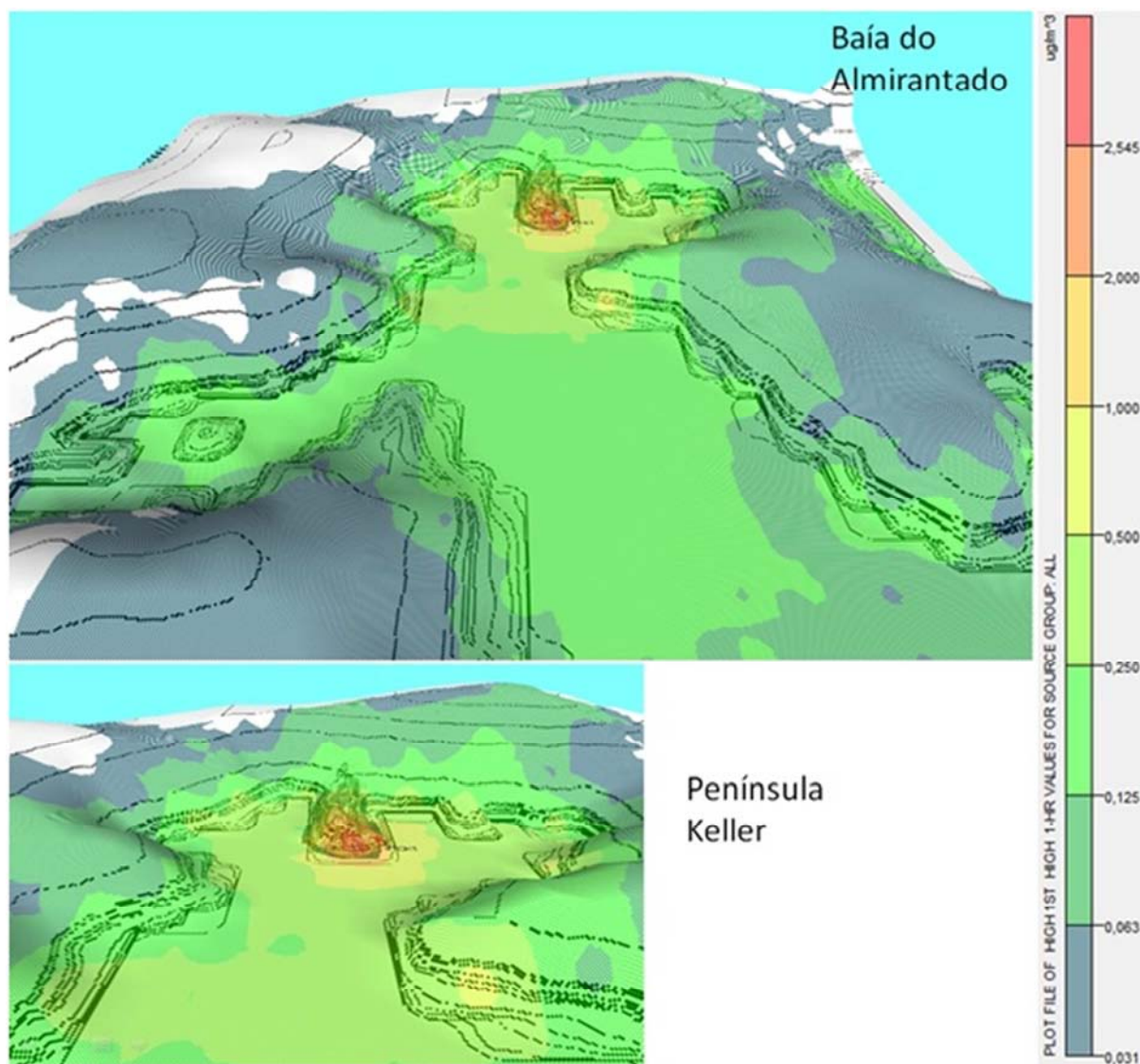


Figura 69 – Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de COV oriundas de 1 fonte de emissão dentro da Baía do Almirantado.

Para o cenário modelado com uma fonte emissora a concentração máxima foi de 2,54  $\mu\text{g m}^{-3}$  e a menor concentração foi de 0,031  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

Os cenários modelados, ao serem comparados com os dados de COV amostrados com canisters, exibidos na tabela 1 do capítulo 2, apontam os cenários da figura 66 e 67 como a melhor correspondência para as suas respectivas concentrações. Entende-se que as contribuições dos navios para emissões de COV representadas nos cenários da figura 66 e 67 foram relevantes. A concentração máxima modelada foi de 365,3  $\mu\text{g m}^{-3}$  e a concentração

máxima amostrada foi de  $356,7 \mu\text{g m}^{-3}$ , conforme figura 66 e tabela 1 do capítulo 2, respectivamente. A concentração máxima modelada  $365,3 \mu\text{g m}^{-3}$  atinge a porção oeste de Ponta Ulmann, uma pequena península do lado leste da Península Keller.

As isolinhas sobre a Península Keller do cenário com quatro fontes emissoras, apresentadas na figura 66, apresentaram concentração máxima de  $128 \mu\text{g m}^{-3}$ ; para três fontes emissoras, figura 67,  $128 \mu\text{g m}^{-3}$ ,  $4,8 \mu\text{g m}^{-3}$  para duas fontes e  $4,8 \mu\text{g m}^{-3}$  para uma fonte.

O trabalho de Ciccioli (1995) apresentou concentrações de até  $218 \mu\text{g m}^{-3}$ , na estação de pesquisa Italiana, conforme tabela 2. No entanto, trazendo os navios para o centro do debate, a menos de dez anos se acirrou a discussão sobre o impacto de navios sobre a atmosfera e na saúde, sendo este responsável por 60.000 mortes por câncer de pulmão e doença cardiopulmonar, segundo Corbett *et al.* (1997 e 2007). A influência das emissões dos navios sobre a saúde da população foi confirmada e possui evidências bastante consistentes, principalmente para as pessoas que vivem próximas à costa (VUTUKURU, 2008; DORE e SUTTON, 2007); ENDRESEN, 2003). Por analogia pode-se sugerir estudos mais aprofundados sobre a influência dos poluentes atmosféricos oriundos de emissões de navios sobre a biota local na BA. Desta forma, a pesquisa atmosférica deveria produzir claro entendimento sobre o impacto de navios sobre a atmosfera para nortear as ações futuras.

Os cenários com a presença dos navios possuem concentrações mais elevadas. Isso demonstra a o impacto sobre a atmosfera dos navios de apoio, fundeados dentro da Baía do Almirantado. Em relação às concentrações encontradas, com apenas uma fonte, foi observado que o cenário com duas fontes (EACF & Artctowski) tem valores de concentração semelhantes, concluindo que ambas as fontes interagem pouco entre si.

Todas as áreas de interesse biológico, as quais estão localizadas próximas à linha de praia, mapeadas por Weber e Montone (2006) são afetadas pelas concentrações modeladas de COV. Os valores das concentrações modeladas estão apresentados na tabela 17.



Tabela 17 - Concentrações de COV dos cenários modelados

<b>1 FONTES (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>										
	1h	2h	3h	4h	6h	8h	12h	24h	MÊS	ANO
Máximo	2,545	0,9472	0,631	0,5507	0,3157	0,3157	0,209	0,103	0,021	0,016
Mínimo	0,031	0,05	0,035	0,0305	0,0176	0,0176	0,012	0,006	0,001	0,001
<b>2 FONTES (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>										
	1h <sup>b</sup>	2h	3h	4h	6h	8h	12h	24h	MÊS	ANO
Máximo	2,545	1,108	0,7	0,554	0,369	0,316	0,215	0,175	0,027	0,019
Mínimo	0,031	0,063	0,043	0,032	0,022	0,019	0,013	0,01	0,002	0,001
<b>3 FONTES (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>										
	1h <sup>c</sup>	2h	3h	4h	6h	8h	12h	24h	MÊS	ANO
Máximo	251,729	176,477	120,674	99,406	90,539	66,178	57,987	39,701	5,326	3,642
Mínimo	2	10	7	5,5	5,2	3,8	3,3	1,125	0,155	0,1
<b>4 FONTES (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>										
	1h <sup>d</sup>	2h	3h	4h	6h	8h	12h	24h	MÊS	ANO
Máximo	385,282	181,188	120,674	99,406	90,539	66,987	57,987	39,701	5,326	3,642
Mínimo	4	1,88	1,25	1	0,93	0,69	0,6	0,4	0,055	0,037

<sup>a</sup> Concentrações representadas na figura 45 , <sup>b</sup> Concentrações representadas na figura 46 , <sup>c</sup> Concentrações representadas na figura 47 , <sup>d</sup> Concentrações representadas na figura 48.

A tabela 17 apresenta o resumo, com os valores máximo e mínimo de todas as modelagens para COV, dentro da Baía do Almirantado, no entanto, comparado com dados de amostrados de COV, somente os modelos de uma hora para três e quatro fontes parecem apresentar maior relevância.

#### 9.2.5 Modelagens de material particulado para a Baía do Almirantado.

Quatro cenários de dispersão de pluma de material particulado, organizados conforme a tabela 6 sobre a Península Keller e Baía do Almirantado, foram construídos:

Cenário 1:

Dispersão de particulados por quatro fontes emissoras:

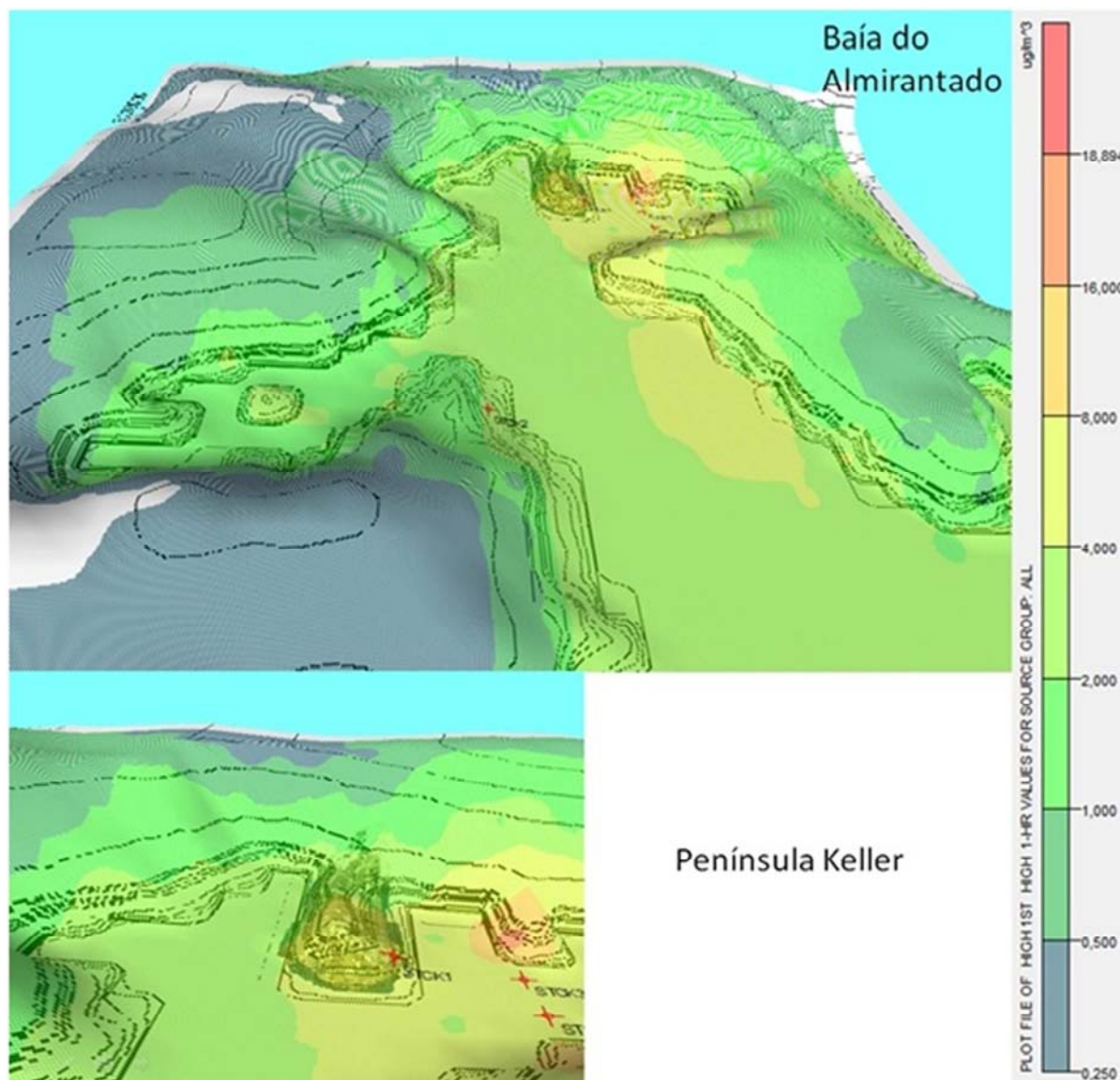


Figura 70 – Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de material particulado oriundas de 4 fontes de emissão dentro da Baía do Almirantado.

Para o cenário modelado com quatro fontes (fig.70) emissoras, a concentração máxima foi de  $18,9 \mu\text{g m}^{-3}$  e a menor concentração foi de  $0,25 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Cenário 2:

Dispersão de particulados por três fontes emissoras:

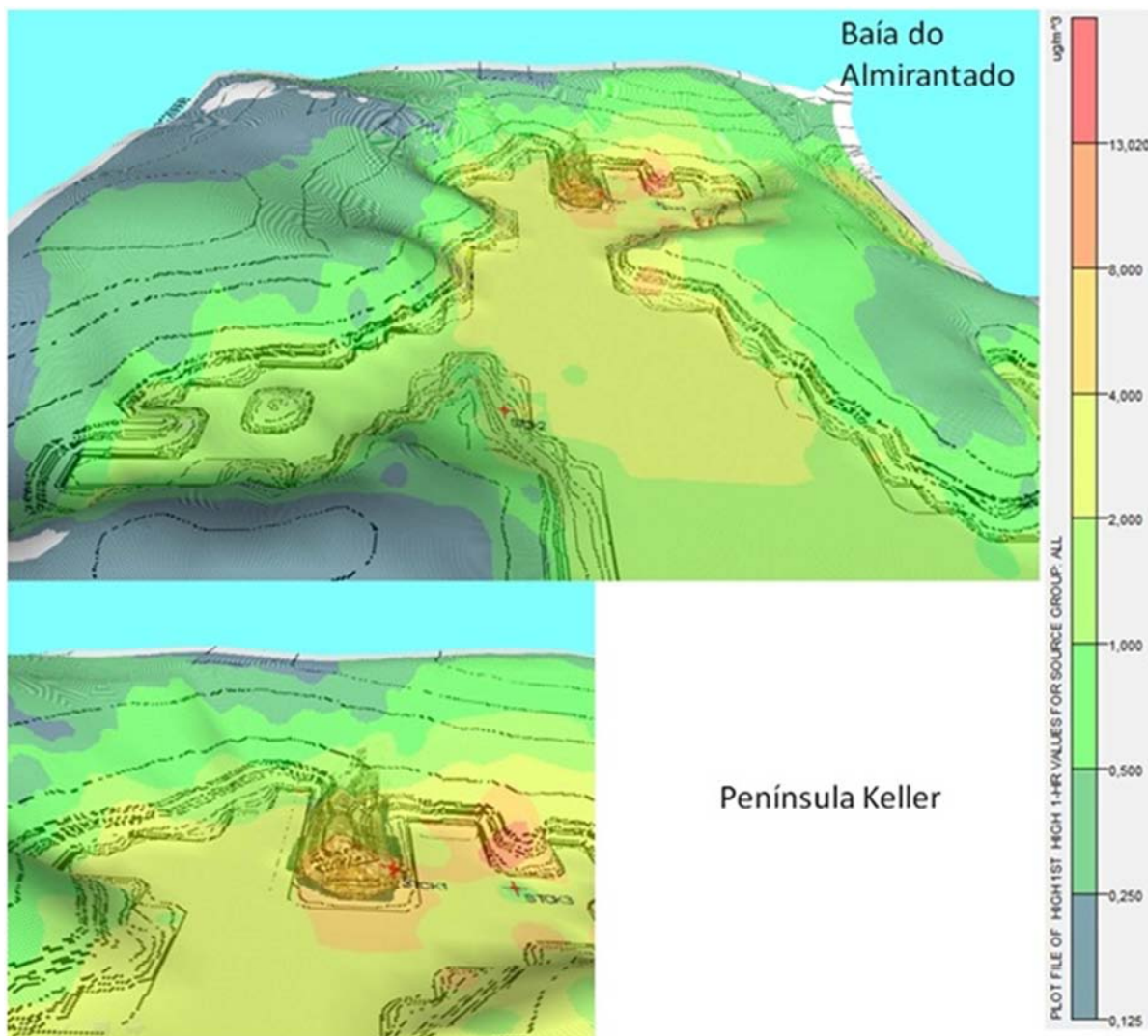


Figura 71 – Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de material particulado oriundas de 3 fontes de emissão dentro da Baía do Almirantado.

Para o cenário modelado com três fontes (fig.71) emissoras, a concentração máxima foi de  $13,02 \mu\text{g m}^{-3}$  e a menor concentração foi de  $0,13 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Cenário 3:

Dispersão de particulados por duas fontes emissoras:

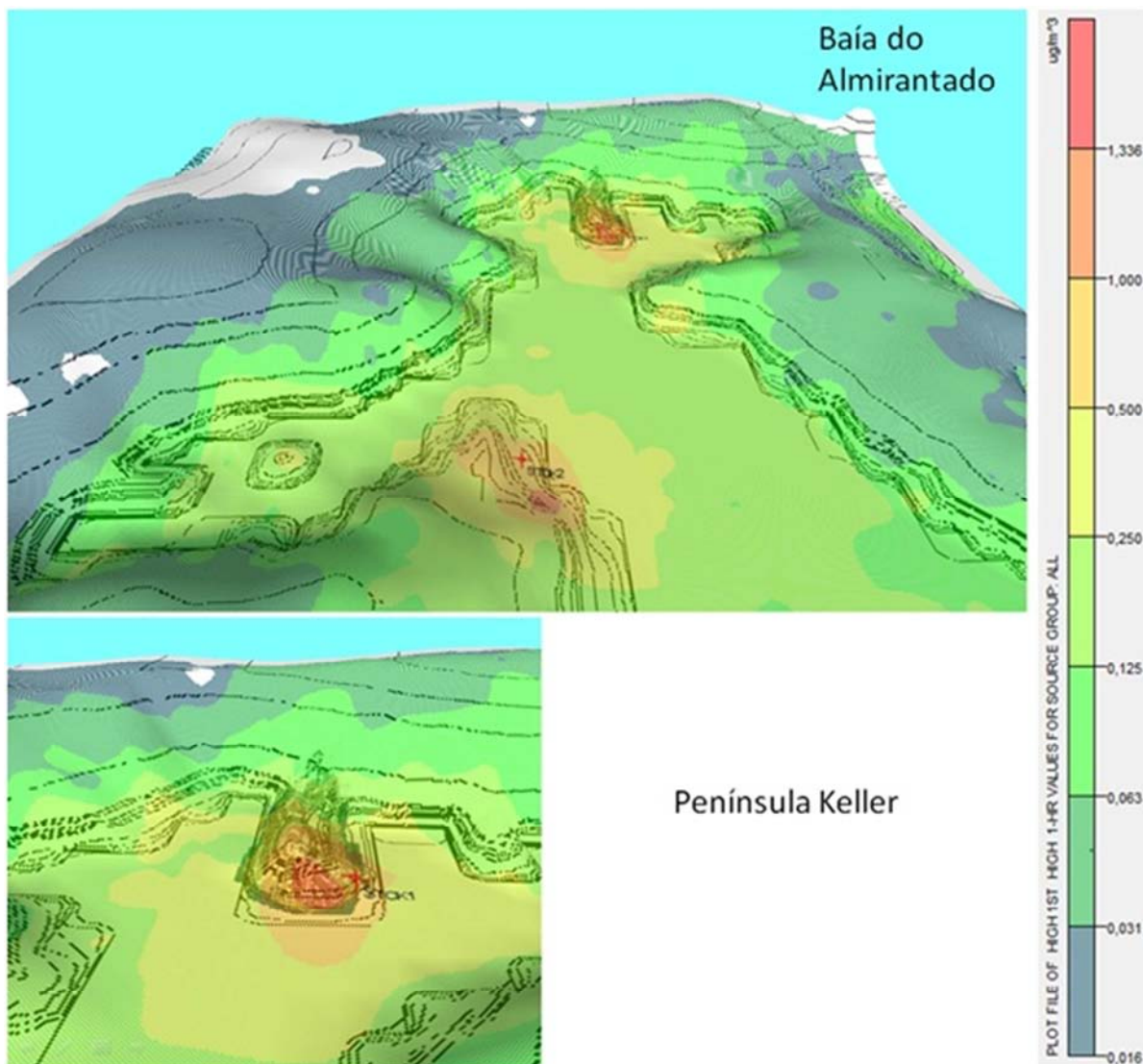


Figura 72 – Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de material particulado oriundas de 2 fontes de emissão dentro da Baía do Almirantado.

Para o cenário modelado com duas fontes (fig.72) emissoras, a concentração máxima foi de  $1,34 \mu\text{g m}^{-3}$  e a menor concentração foi de  $0,02 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Cenário 4:

Dispersão de particulados por uma fonte emissora:

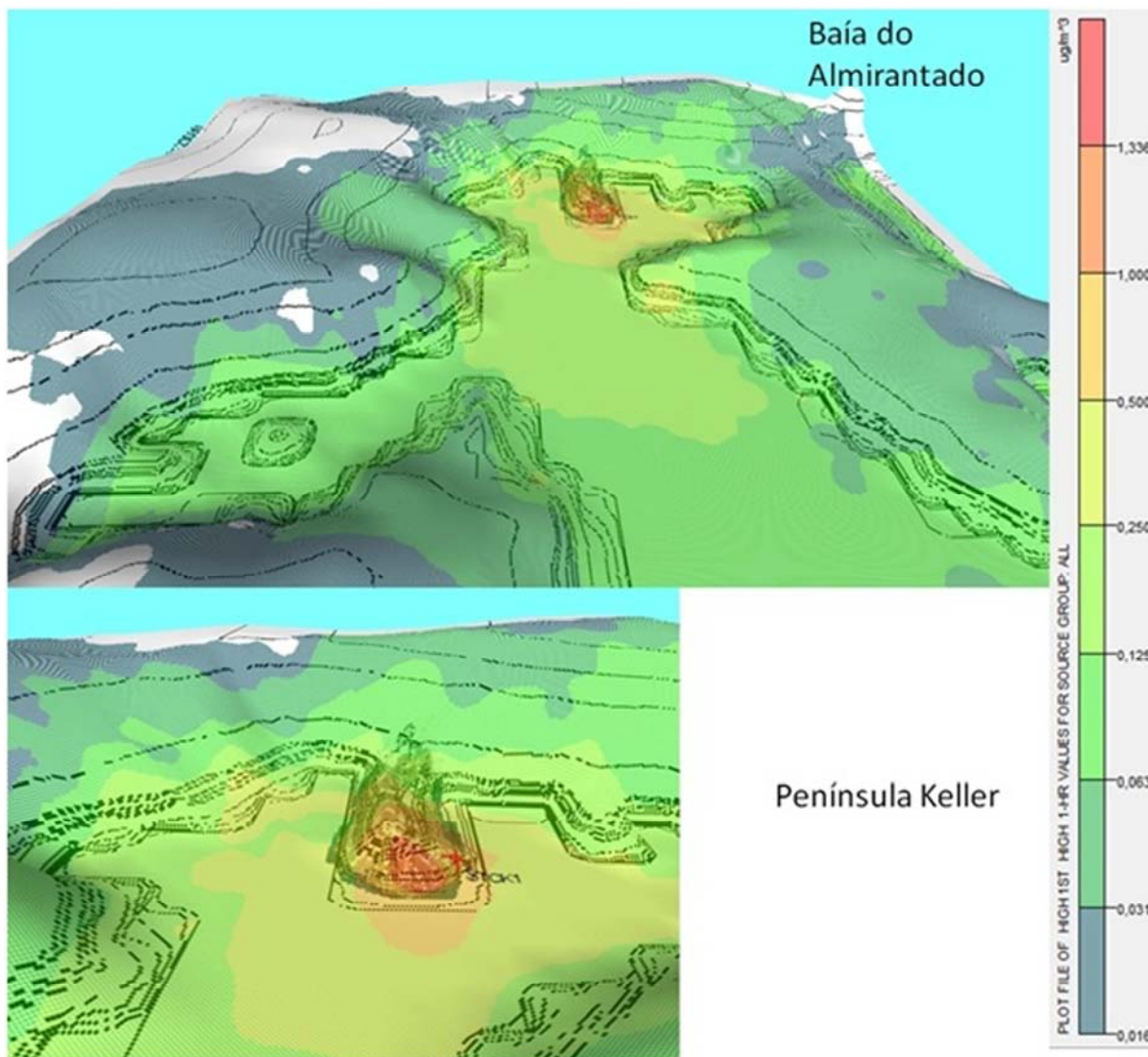


Figura 73 – Cenário de dispersão de pluma tipo gaussiana de material particulado oriundas de 1 fonte de emissão dentro da Baía do Almirantado.

Para o cenário modelado com uma fonte (fig.73) emissora, a concentração máxima foi de  $1,34 \mu\text{g m}^{-3}$  e a menor concentração foi de  $0,02 \mu\text{g m}^{-3}$ .

Tabela 18 - Concentração de Material Particulado dos Cenários Modelados

<b>1 FONTES (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>										
	1h <sup>a</sup>	2h	3h	4h	6h	8h	12h	24h	MÊS	ANO
Máximo	1,336	0,631	0,421	0,367	0,22	0,21	0,139	0,069	0,014	0,01
Mínimo	0,016	0,004	0,002	0,002	0,001	0,00088	0,00085	0,012	0,000089	0,000063
<b>2 FONTES (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>										
	1h <sup>a</sup>	2h	3h	4h	6h	8h	12h	24h	MÊS	ANO
Máximo	1,336	0,631	0,421	0,367	0,228	0,21	0,149	0,071	0,015	0,011
Mínimo	0,016	0,003	0,002	0,002	0,002	0,002	0,001	0,001	0,00007	0,00005
<b>3 FONTES (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>										
	1h <sup>a</sup>	2h	3h	4h	6h	8h	12h	24h	MÊS	ANO
Máximo	13,02	5,222	3,944	3,408	2,508	2,293	1,559	1,021	0,204	0,128
Mínimo	0,125	0,043	0,04	0,029	0,024	0,017	0,014	0,009	0,001	0,001
<b>4 FONTES (<math>\mu\text{g m}^{-3}</math>)</b>										
	1h <sup>a</sup>	2h	3h	4h	6h	8h	12h	24h	MÊS	ANO
Máximo	18,894	9,372	6,242	5,142	2,853	2,487	1,939	1,388	0,277	0,189
Mínimo	0,25	0,555	0,378	0,309	0,016	0,016	0,008	0,008	0,004	0,001

<sup>a</sup>Cenários apresentados também em figuras

Segundo Corbett *et al.* (2007) existem estudos epidemiológicos consistentes que demonstram uma forte correlação entre concentrações ambientais de material particulado e impactos negativos sobre a saúde e mortes prematuras. Os navios oceânicos chegam a emitir cerca de 1,2-1,6 milhões de toneladas de material particulado com diâmetro aerodinâmico abaixo de 10  $\mu\text{m}$ . O autor supracitado modelou as concentrações de  $\text{PM}_{2,5}$  com auxílio de dois inventários geoespacial global de emissão (ICOADS & AMVER) e dois modelos de aerossol global (GEOS-Chem & ECHAM5/MESSyl-MADE). A figura 74 apresenta o resultado da concentração média global para  $\text{PM}_{2,5}$ .

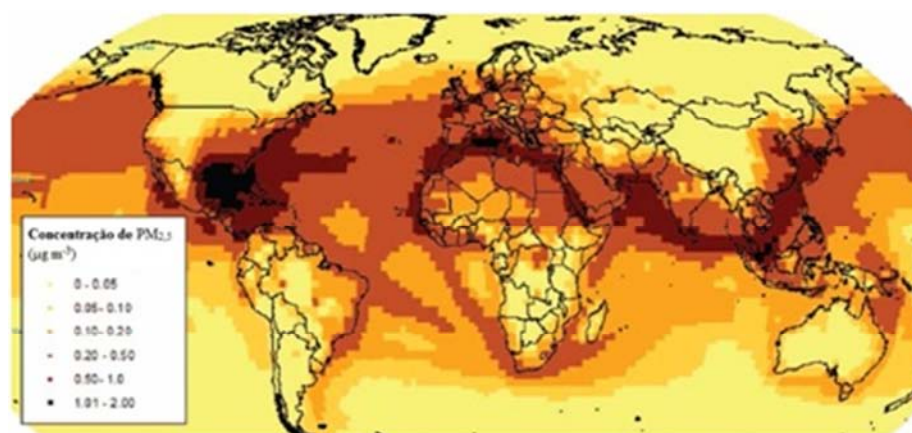


Figura 74 - Contribuição Média Anual de  $\text{MP}_{2,5}$  de Navios ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ), imagem modificada do trabalho de COBERTT (2007).

Verifica-se que a concentração máxima de  $18,8 \mu\text{m}^3$  de material particulado é atingida no cenário com quatro fontes emissoras. Os cenários da figura 70 e 71 apresentam as concentrações maiores, pelo fato dos navios serem as maiores fontes emissoras, dentro da Baía do Almirantado.

Comparando a média anual de concentração de material particulado modelado, descrita na tabela 18, com os valores de CE amostrados na Península Keller, no capítulo 5, nas figuras 31, 32, e 33, pode-se observar que em todas as amostras, com exceção da amostra 3 do módulo Punta Plaza, estão em, pelo menos, uma ordem de grandeza, acima do valor máximo, para a região. Apesar de, o material particulado pertencer a um grupo mais abrangente que o CE, ambos são de origem de queima de diesel.

Todas as áreas de interesse biológico são atingidas por material particulado, oriundo da queima de diesel, como sugere os os resultados das figuras 70; 71; 72 e 73. A presença de navios dentro da Baía do Almirantado aumenta sobremaneira as concentrações de poluentes produzidos pela queima de diesel.

Considerando a massa total de poluentes emitidos, através das taxas de emissão aplicadas neste trabalho, foi observado que ambos os navios fundeados emitem por 45 dias, conforme tabela de atividades de 2008, anexo VI, 22,5 toneladas de COV e 1,2 tonelada de material particulado, enquanto a soma das estações, EACF e Arctowski emitem 1,1 toneladas de COV e 0,5 tonelada de material particulado para um ano inteiro.

Esses dados demonstram a extrema importância de se considerar a presença de navios como um fator de impacto para a atmosfera e a biota local, sejam eles, de apoio a pesquisa ou de turismo.

## 10 RISCOS PARA AS COMUNIDADES BIOLÓGICAS DA BAÍA DO ALMIRANTADO – IRG.

Um dos objetivos, deste trabalho, é inferir os resultados do impacto de poluentes emitidos, na atmosfera, sobre as comunidades biológicas, anteriormente mapeadas, dentro da Baía do Almirantado. Segundo Weber e Montone (2006), a maior parte da cobertura vegetal observada na Península Keller é de briófitas. Os líquens são observados em toda parte, constituindo o grupo com a maior biodiversidade da região. Existem, na BA, algas macroscópicas terrestres da espécie *Prasiola crispa* que crescem associadas às colônias ou ninhos de aves.

As flores das espécies *Colobanthus quitensis* e *Deschampsia antártica* crescem associadas a musgos e nas áreas onde ocorrem colônias de aves ou criossolos ornitogênicos, elas são mais freqüentes. A cobertura vegetal na Península Keller corresponde a cerca de 3% da área total e as espécies mais representativas são os musgos *Sanionia uncinata*, *Wansorfia sarmentosum*, *Tortula spp* e o líquen *Usnea antarctica*.

As angiospermas possuem um caráter pioneiro, por isso, são geralmente encontradas juntas com plantas inferiores. A *Deschampsia* é encontrada mais abundantemente próxima as pinguineiras e locais de grandes mamíferos. O musgo possui cerca de 60 espécies citadas para ilha Rei George, sendo 57 já identificadas, dentro da Baía do Almirantado. No entorno da estação polonesa, Arctowski, observa-se que a cobertura vegetal está visualmente decadente e isso, provavelmente, é devido a ação antrópica, Weber e Montone (2006)

Em relação às aves da Baía do Almirantado, um diagnóstico feito por Weber e Montone (2006) constatou que 13 espécies nidificam, nesta região, onde tem havido alterações, tanto nas áreas de reprodução, quanto no comportamento de algumas espécies. Notou-se também que a utilização de veículos de transporte terrestre tem assustado as aves, forçando o deslocamento das mesmas. Segundo Jablonski (1986), 63% das áreas livres de gelo são ocupadas por aves. Segundo Weber e Montone (2006), os levantamentos atuais e comparações com dados históricos, indicam uma redução da população de aves consideradas mais sensíveis à presença humana na região, como por exemplo, o Petrel-gigante que em algumas áreas teve redução acentuada.

Sander (2005) avaliou oito espécies de aves dentro da Baía do Almirantado e observou que quatro espécies tiveram sua população reduzida. Foram elas: *Pygoscelis antarctica*, *Macronectes giganteus*, *Phatacrocorax atriceps* e *Sterna vittata*.



## 10.1 Resultados e discussão

### 10.1.1 Análise de Risco para as Comunidades Biológicas da Baía do Almirantado - IRG

Os resultados das concentrações de COV e particulados, descritos nos capítulos 2, 3, 4, 5, 8 e 9 são comparados com as áreas de interesse biológico, anteriormente mapeado, por Weber e Montone (2006), e identificam os locais mais suscetíveis, figura 75.

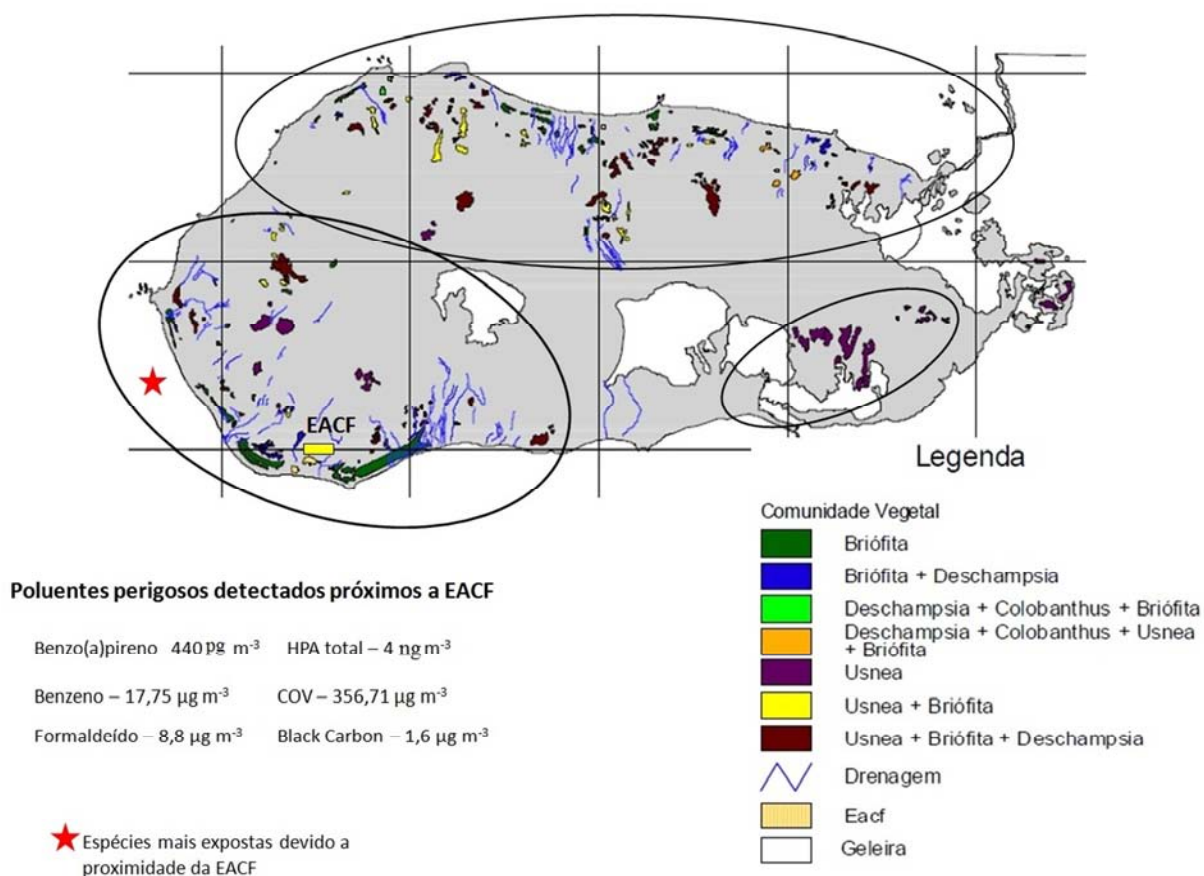
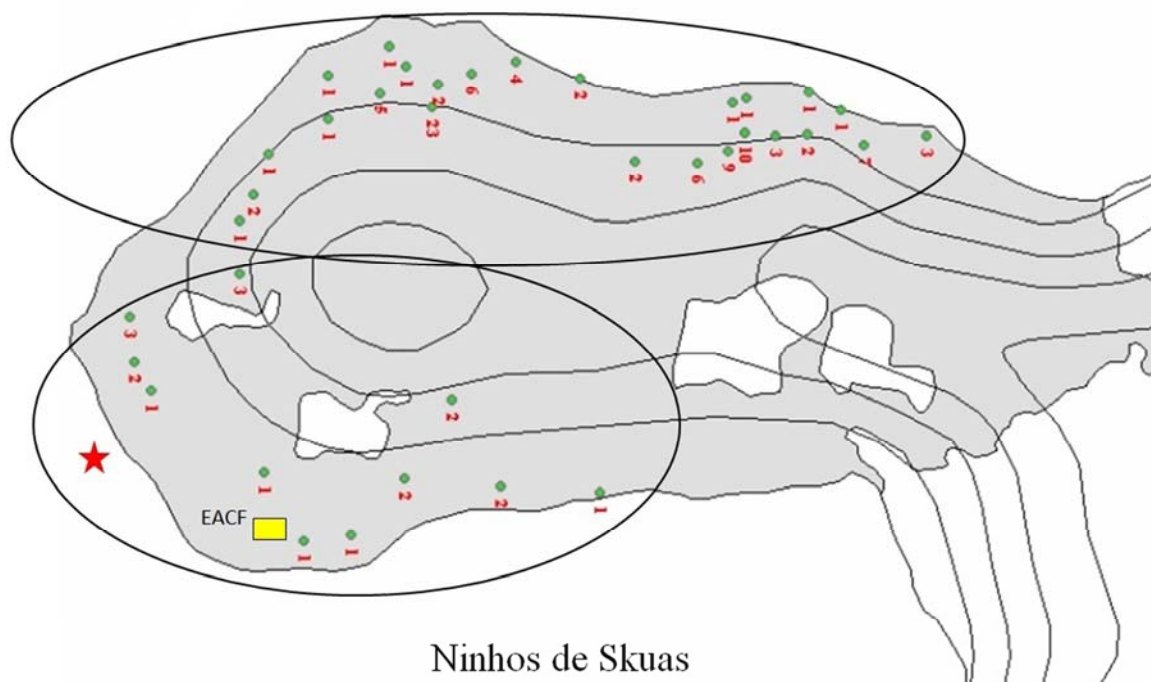


Figura 75 - Impacto da Poluição Atmosférica sobre o Patrimônio Vegetal na Península Keller – Imagem modificada do trabalho de Weber e Montone (2006).

Todas as espécies vegetais, na Península Keller, segundo a figura 75, estão expostas aos poluentes atmosféricos antrópicos, como sugerido pelos resultados dos modelos e amostras analisadas, no entanto a área próxima a EACF é a que apresenta a maior exposição devido à proximidade tanto das emissões da estação, quanto dos navios fundeados.

Ninhos de Skuas dentro da península Keller podem ser afetados pelas emissões dos geradores da EACF, figura 76.



★ Ninhos de Skuas mais expostas devido a proximidade da EACF

**Poluentes perigosos detectados próximos a EACF**

Benzo(a)pireno – 440 $\mu\text{g m}^{-3}$	HPA total – 4 $\text{ng m}^{-3}$
Benzeno – 17,75 $\mu\text{g m}^{-3}$	COV – 356,71 $\mu\text{g m}^{-3}$
Formaldeído – 8,8 $\mu\text{g m}^{-3}$	Black Carbon – 1,6 $\mu\text{g m}^{-3}$

Figura 76 - Impacto da Poluição Atmosférica sobre Ninhos de Skuas na Península Keller – Imagem modificada do trabalho de Weber e Montone (2006)

Todos os ninhos de Skuas, na Península Keller, como apresentados na figura 76, estão expostos aos poluentes atmosféricos antrópicos, como sugerido pelos modelos e amostras analisadas, no entanto, a área próxima à EACF é a que apresenta o maior impacto.

As espécies de animais e vegetais próximas à EACF são as que estão mais expostas as suas emissões, contudo, segundo modelo de dispersão de poluentes aplicado, todas as espécies da Península Keller estão expostas, em maior ou menor grau, dependendo da distância das fontes mais relevantes, destacadas neste trabalho. É importante notar que alguns poluentes perigosos que foram detectados neste trabalho, são destacados como importantes poluentes pela U.E.-EPA e a NIOSH.

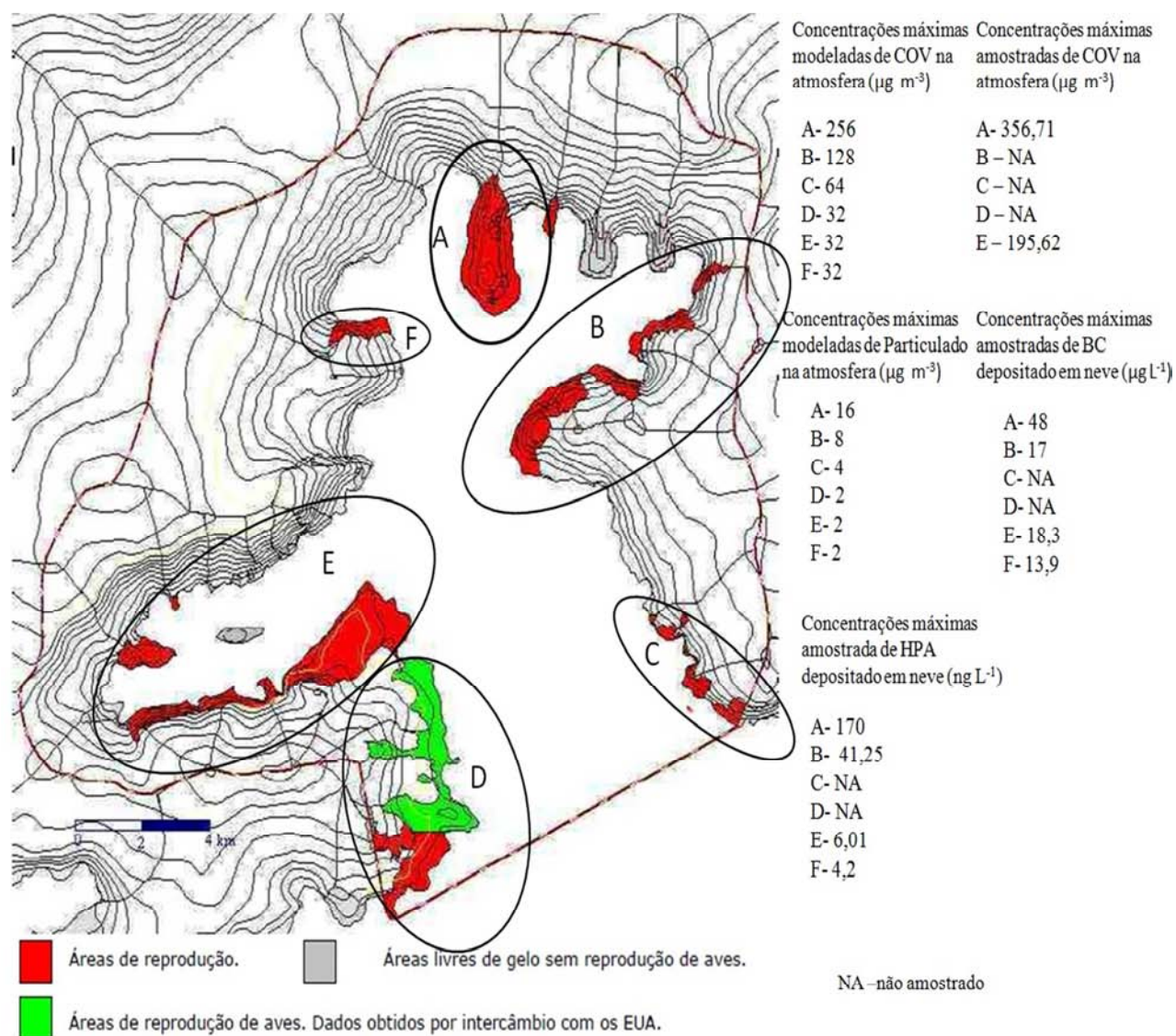


Figura 77 - Áreas de reprodução de aves expostas a concentrações de poluentes atmosféricos de origem antrópica - Imagem modificada do trabalho de Weber e Montone (2006).

As concentrações encontradas próximas às áreas de reprodução de aves na Baía do Almirantado, conforme apresentado na figura 77 para amostras coletadas e resultados de modelagens, apresentam um cenário preocupante, principalmente para a região “A”, onde foram encontradas concentrações de COV de até  $356 \mu\text{g m}^{-3}$ .

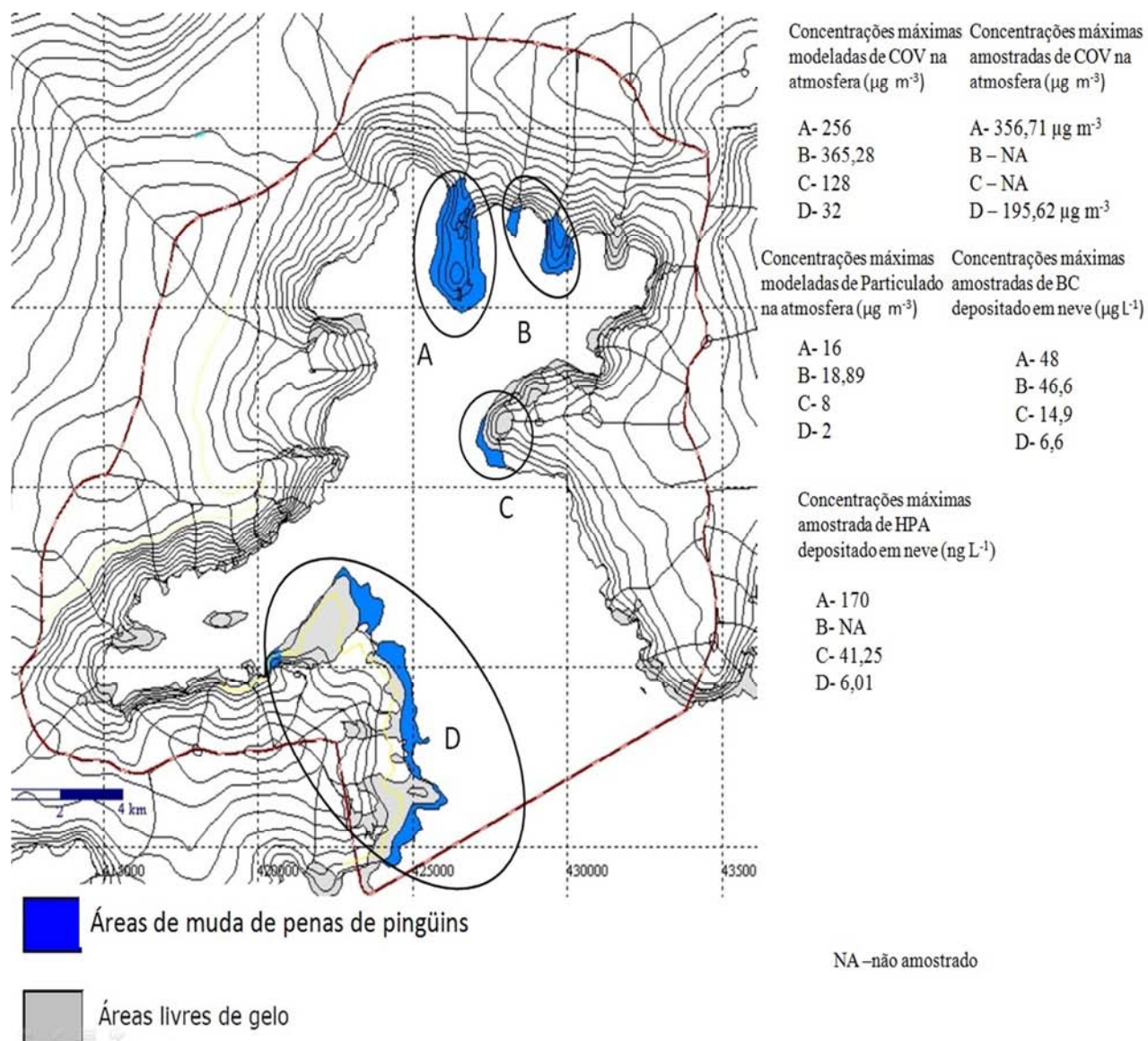


Figura 78 - Áreas de mudas de pinguins expostas a concentrações de poluentes atmosféricos de origem antrópica - Imagem modificada do trabalho de Weber e Montone (2006).

Em relação às áreas de muda de pinguins, apresentada na figura 78, deve-se destacar a área “A” como a que teve a maior influência para a maioria das concentrações medidas e resultados de modelagem de cenários.

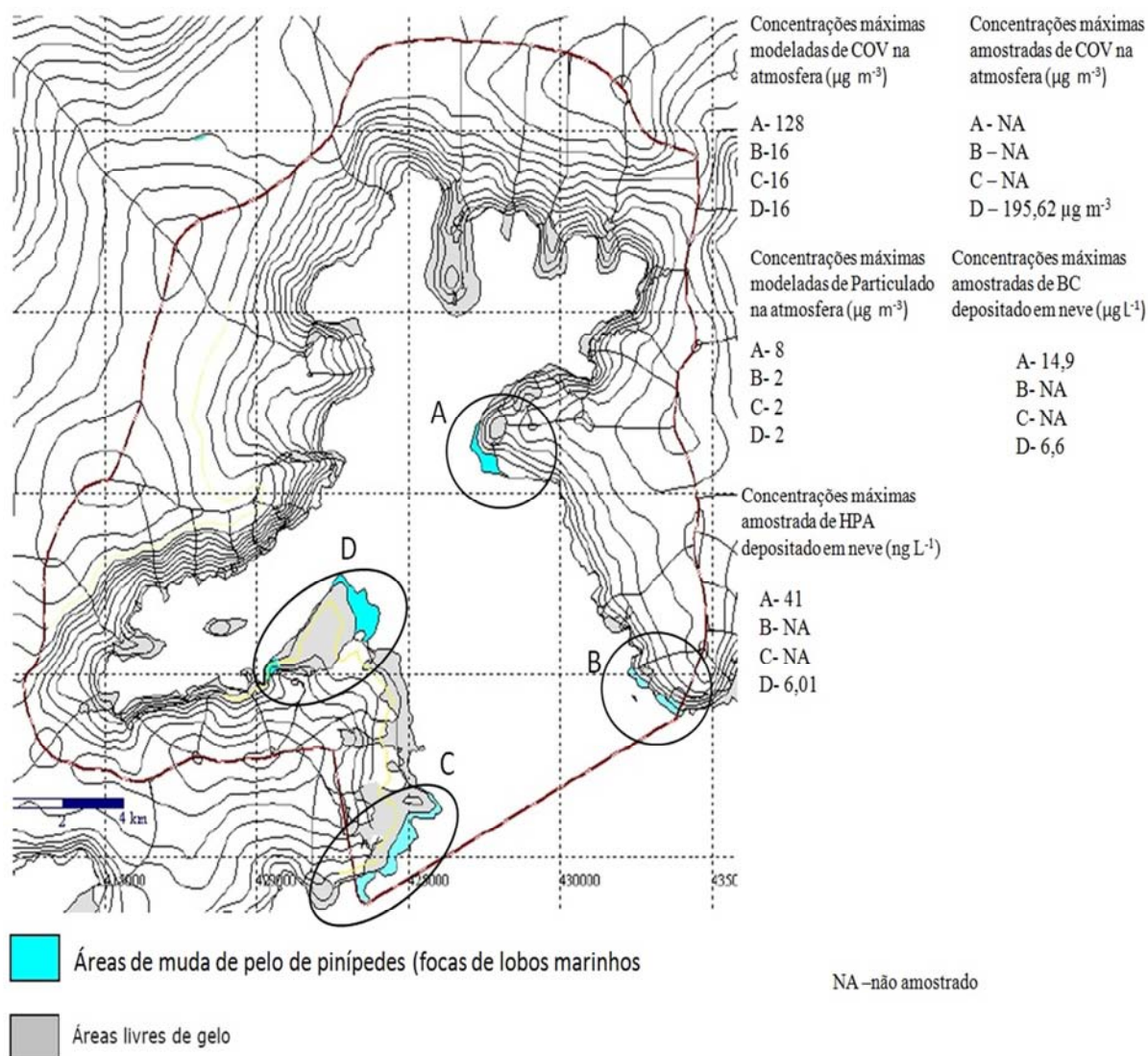


Figura 79 - Áreas de mudas de pelo de pinípedes expostas a concentrações de poluentes atmosféricos de origem antrópica - Imagem modificada do trabalho de Weber e Montone (2006).

Em relação às áreas de mudas de pelo de pinípedes (fig.79), se observa que todas têm alguma influência das emissões atmosféricas e que a área “A”, mais próxima a Península Keller, está mais exposta a esses poluentes. Sugere-se que as emissões vindas da EACF e das proximidades sejam a principal fonte. É importante observar que os navios NApOc Ary Rongel e Maximiano fundeiam próximo a área “A”.

Destaca-se alguns compostos perigosos, classificados por agências de controle ambiental, segundo a tabela 19, encontrados próximo a EACF.

Tabela 19 - Limite Máximo Permitido de Poluentes Perigosos por algumas agências comparados com concentrações medidas e Modeladas na Baía do Almirantado.

Referências	Poluentes perigosos	Limite máximo Permitido	Amostrado(a), Modelado(m), Detectado(d)
EPA-CAFE <sup>1</sup>	Benzo(a)pireno	1 ng <sup>-3</sup>	440 pg <sup>-3</sup> “a”
“	Arsênio	6 ng <sup>-3</sup>	“d”(EDS)
“	Benzeno	5 µg <sup>-3</sup>	21 µg <sup>-3</sup> “a”
“	Chumbo	0,5 µg <sup>-3</sup>	“d”(EDS)
“	PM 2,5	20 µg <sup>-3</sup>	18,89 “m”
NIOSH <sup>2</sup>	Formaldeído	20 µg <sup>-3</sup>	8,8 µg <sup>-3</sup> “a”

<sup>1</sup> – Diretiva da EU – [www.epa.ie/whatwedo/monitoring/air/standards/](http://www.epa.ie/whatwedo/monitoring/air/standards/). <sup>2</sup>- NIOSH pocket guide to chemical hazard.

Das espécies acima, as que apresentaram o valor mais crítico em relação à referência foi o Benzo(a)pireno e o benzeno, ambos notoriamente reconhecidos como carcinogênicos. A amostra referente ao benzo(a)pireno exemplificado na tabela 19 foi coletada com canister 7-A, que estava a uma distância de 83 metros da EACF. A amostra de benzeno coletada com a técnica de canister, da tabela 1, estava próxima da EACF.

## 11 CONCLUSÕES

Os resultados para os COV apresentaram níveis acima do esperado para regiões remotas. Uma análise multivariada indicou alta associação com a EACF, sugerindo uma significativa contribuição de origem antrópica.

Os níveis de Benzeno na atmosfera, encontrada próxima a EACF, apresentou concentração máxima três vezes maior que o sugerido pela US-EPA.

Concentrações atmosféricas de carbonilas totais apresentaram níveis acima do esperado para a região com destaque para o formaldeído apresentando um raio de ação, em torno de 250 metros da EACF e tendendo para níveis esperados para este local.

O HPA atmosférico apresentou redução assintótica a partir de aproximadamente 80 metros da EACF. O Naftaleno foi o HPA mais abundante, em todas as amostras, provavelmente por ser o HPA com a maior pressão de vapor. O parâmetro ambiental de maior associação com este composto foi à radiação solar global.

O Benzo(a)pireno, próximo à EACF, foi detectado com níveis com quase 50% do valor recomendado pela EPA.

Em relação às emissões fugitivas de COV, os resultados do modelo sugerem um impacto até ~2000 m em relação à EACF; entretanto restringe-se ao curto período de tempo do abastecimento dos tanques apresentando baixas concentrações.

Os gases de efeito estufa  $N_2O$ ,  $CO_2$  e  $NH_4$  apresentaram níveis ambientais menores do que as concentrações encontradas na Estação de Pesquisa Palmer (EUA), com exceção do  $N_2O$ .

Os resultados das concentrações de levoglucosano na atmosfera sugerem fontes de emissões locais. Um cenário modelado pelo AERMOD com emissões calculadas de levoglucosano corrobora a hipótese de emissão local e confirma a utilização do mesmo como um *proxy* de queima de biomassa.

Os valores de Carbono Elementar na atmosfera, próximo a EACF, demonstram que suas concentrações decrescem assintoticamente com a distância da EACF, até aproximadamente 2000 m e a partir deste limite, observa-se níveis de  $\sim 10 \text{ ng m}^{-3}$ , corroborando estimativas de Evangelista *et al.* (2006).

As análises de distribuição espacial dos dados de “Carbono elementar” e HPA, em neve recente, indicam a EACF como a principal fonte de emissão, cujo valor está acima dos níveis regionais e restringe-se a um raio de aproximadamente 1500 m.

Os cenários produzidos pelo AERMOD para as concentrações atmosféricas de COV e particulados obtidos por este trabalho indicam que as maiores contribuições são decorrentes da presença dos navios de apoio, quando fundeados no interior da Baía do Almirantado e são significativamente maiores do que as contribuições das estações EACF e Arctowski juntas, durante as atividades de um ano.

Este fato vai de encontro a uma preocupação internacional sobre a questão do impacto atmosférico, decorrente do fundeio de navios. A concentração máxima modelada de 385,28  $\mu\text{g m}^{-3}$  foi compatível com a concentração de pelo menos uma amostra de canister de 356,7  $\mu\text{g m}^{-3}$  e isso sugere a aplicabilidade do modelo para essa região.

A sobreposição dos resultados de concentração de poluentes, emitidos sobre as áreas de interesse biológico, demonstra que todas as áreas, dentro da AAEG, estão expostas a poluentes atmosféricos antropogênicos. No entanto, as áreas próximas à EACF são as mais impactadas em um raio de aproximadamente 2000 m, devido a soma das contribuições da EACF ao fundeio dos navios.

#### Sugestão para melhorias:

A partir dos resultados deste trabalho, podem-se sugerir medidas a serem tomadas visando minimizar o impacto atmosférico local, tais como:

- Otimizar o período de fundeio dos navios em áreas de grande riqueza ecológica;
- Reavaliação da incineração de lixo orgânico pela EACF;
- Utilizar fontes de geração de energia eólica.



## REFERÊNCIAS

- ABAS, M. R. B. OROS, D. R. SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning as the main source of organic aerosol particulate matter in Malaysia during haze episodes. **Chemosphere**, v. 55: p. 1089-1095, 2004.
- AISLABIE, J. BALKS, M. ASTORI, N. STEVENSON, G. SYMONS, R. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fuel-oil contaminated soils, Antarctica. **Chemosphere**, v. 39 n.13, p. 2201-2207, 1999.
- ANDRADE, M. V. A. S. PINHEIRO, H. L. PEREIRA, P. A. P. ANDRADE, J. B. Compostos carbonílicos atmosféricos: fontes, reatividade, níveis de concentração e efeitos toxicológicos. **Química Nova**, v. 25 n. 6B, p. 1117-1131, 2002.
- BADGER, G. M. e KIMBER, R. W. L. Formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures. II. Examination of "Schroeter Tar". **Journal of the Chemical Society**. p. 2453–2454, 1958.
- BADGER, G. M. BUTTERY, R. G. KIMBER, R. W. L. LEWIS, G. E. MORITZ, A. G.. NAPIER, I. M. Formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures. I. Introduction. **Journal of the Chemical Society**, p. 2449–2452, 1958.
- BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2002, 2º edição, Bookman, Porto Alegre, p.622.
- BARGAGLI, R. **Antarctic ecosystems: environmental contamination, climate change, and human impact**. 2008 Berlin: Springer, 395 p.
- BEYERSDORF, A. J. BLAKE, D. R. SWANSON, A. MEINARDI, S. DAVIS, D. Abundances and variability of tropospheric volatile organic compounds at the South Pole and other Antarctic location. **Atmospheric Environment**, v. 44, p. 4565-4574, 2010.
- BÍCEGO, M. C. LAMARDO, E. Z. TANIGUCHI, S. MARTINS, C. C. SILVA, D. A. M. SASAKI, S. T. BARBOSA, A. C. R. A. PAOLO, F. S. WEBER, R. R. MONTONE, R. Results from a 15-year study on hydrocarbon concentration in water and sediment from Admiralty Bay, King George island, Antarctica. **Antarctic Science**, v.21 n.3, p. 209-220, 2009.
- BLUMER, M. Polycyclic aromatic hydrocarbons in nature. **Scientific American**, v.234 n.1, p. 34–45, 1976.
- BOUCHEZ, M. BLANCHET, D. BESNAINOU, B. LEVEAU, J. Y. VANDECASTEELE, J. P. Kinetic studies of biodegradation of insoluble compounds by continuous determination of oxygen consumption. **Journal of Applied Bacteriology**, v.82, p. 310-316, 1997.
- BRAGA, B. HESPANHOL I. CONEJO J.G.L. MIERZWA J. C. BARROS M. T. SPENCER M. PORTO M. NUCCI N. JULIANO N. EIGER S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2005, 2º ed. São Paulo - Editora Pearson Prentice Hall, p. 318.
- BRAUN, S. APPEL, L. G. SCHMAL, M. A Poluição Gerada por Máquinas de Combustão Interna Movidas a Diesel – A Questão dos Particulados, Estratégias Atuais para Redução e Controle das Emissões e Tendências Futuras. **Química Nova**, v.27, n.3, p. 472-482, 2003.

CALVET, J. CORBERA, J. Fluctuations of the ice cap of Livingston Island – South Shetland from 1956 to 1991. **SELPER**, v. 9, n.1-2, p. 31-35, 1993.

CARICCHIA, A. M. CHIAVARINI, S. CREMISINI, C. MORABITO, R. PERINI, A. PEZZA, M. Determination of PAH in atmospheric particulates in the area of the Italian base in Antarctica: report n monitoring activities during the last three scientific expeditions. **Environmental Pollution**, v. 87, p. 345-356, 1995.

CARRERA, G. FERNÁNDEZ, P. VILANOVA, R. M. GRIMALT, J. O. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. **Atmospheric Environmental**, v. 35, p. 245-254, 2001.

CDIAC - <http://cdiac.esd.ornl.gov/trends/co2/graphics/JubanyDaily.jpg>, acesso em 12/04/2008.

CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLUMÁTICOS DO INPE (<http://www7.cptec.inpe.br>), acesso em 20/03/2008.

CHAUBEY, J. P. MOORTHY, K.K. BABU, S. S. NAIR, V.S. The Optical and Physical Properties of Atmospheric Aerosols Over the Indian Antarctic Station During Southern Hemispheric Summer of the International Polar Year 2007-2008. **Annales Geophysicae**, v. 29, p. 109-121, 2011.

CICCIOLI P. CECINATO A. BRANCALEONI E. FRATTONI M. Occurrence of Oxygenated Volatile Organic Compounds (VOC) In Antarctica. **Intern. J. Environ. Anal. Chem**, v. 62, p 245-253, 1995.

CIOLA, R. **Fundamentos da Cromatografia a Líquido de Alto desempenho**. 1998, São Paulo, Ed. Edgard Blücher, p. 453.

CONAMA - Resolução nº 03/90, [www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res90/res0390.html), acesso em 03/03/2009.

CORBETT, J. FISCHBECK, P. Emissions from ships. **Science**, v. 278, p. 5339, 1997.  
CORBETT, J. WINEBRAKE, J. J. GREEN, E. H. KASIBHATLA, P. EYRING, V. LAUER, A. Mortality from Ship Emissions: A Global Assessment. **Environmental science & Technology**, v.41, n.24, p. 8512-8518, 2007.

CORRÊA, S. M. **Qualidade do ar na cidade do Rio de Janeiro: Sinergia entre simulação e monitoramento**. Tese de Doutorado a Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2003.

CORRÊA, S. M. KLACHQUIN, G. A. **Compostos aromáticos emitidos por misturas diesel/biodiesel**. XXVI ENEGEP –Fortaleza, CE, Brasil, 9 à 11 de outubro de 2008.

COSTA E. S. AYALA, L. SUL, J. A. I. CORIA, N. R. SCAGLIONI, R. E. S. ALVES, M. A. S. PETRY, M. V. PIEDRAHITA, P. Antarctic and sub-Antarctic Seabirds in South America: A Review. **Oecologia Australis**. v. 15, n.1, p. 59-68, 2011.

CPC – Centro Polar e Climático – UFRGS:< <http://www.ufrgs.br/antartica/>>. Acesso em: 9 dez.2010.

CRIPPS, G. C. SHEARS, J. The fate in the marine environment of a minor diesel fuel spill from an Antarctic research station. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 46, p. 221-232, 1997.

DENIZ C. & DURMUSOGLU Y. Estimating Shipping Emissions in the Region of Sea of Marmara, Turkey. **Science of the Total Environment**, v.390, p. 255-261, 2008.

DERWENT, R. G., STEVENSON, D. S., DOHERTY, R. M., COLLINS, W. J., SANDERSON, M. G., and JOHNSON, C. E. Radiative forcing from surface NO<sub>x</sub> emissions: spatial and seasonal variations, **Clim. Change**, v. 88, n. 4, p. 385–401, 2008.

DING X. WANGA, X. M. XIE, Z.Q. XIANGA, C. H. MAIA, B. X. SUN, L.G, ZHENG, M. SHENGA, G.Y. FU, J.M. POSCHLE, U. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons observed over the North Pacific Ocean and the Arctic area: Spatial distribution and source identification, **Atmospheric Environment**, v. 41 p. 2061–2072, 2007.

DORE, A. J. SUTTON, M. A. Modeling the atmospheric transport and deposition of sulphur and nitrogen over the United Kingdom and assessment of the influence of SO<sub>2</sub> emissions from international shipping. **Atmospheric Environmental**, v. 41, n.11, p. 2355-2367, 2007.

ENDRESEN, O. SORGARD, E. SUNDET, J. K. DALSOREN, S. B. ISAKSEN, I. S. A. BERGLEN, T. F. GRAVIR, G. Emission from international sea transportation and environmental impact. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. D17, p. 4560, 2003.

EOS, TRANSACTIONS AMERICAN GEOPHYSICAL UNION, Volatile **Organic Compounds in the Global Atmosphere**, v. 90, p. 52, 2009.

EVANGELISTA, H. MALDONADO, J. GODOI, R. H. M. PEREIRA, E. B. KOCH, D. TANIZAKI, K. F. GRIEKEN, R. V. SAMPAIO, M. SETZER, A. ALENCAR, A. GONÇALVES, S. C. Sources and Transport of Urban and Biomass Burning Aerosol Carbono elemental at the South-West Atlantic Coast. **J. Atmos. Chems.** DOI 10.1007/s10874-006-9052-8, 2006.

FERRON, F.A. SIMÕES, J. C. AQUINO, F. E. SETZER, A. W. Air temperature time series for King George Island, Antarctica, **Pesquisa Antártica Brasileira**, v.4, p. 155-169, 2004.

FONTES, T. BARROS, N. Avaliação da exposição atmosférica ao benzeno na área metropolitana do Porto. **Revista da Faculdade de Ciência e Tecnologia**. Porto: Edições Universidade Fernando Pessoa. ISSN 1646-0499. v. 6, p. 96-109, 2009.

GAMBARO A. ZANGRANDO R. GABRIELLI P. BARBANTE C. CESCÓN P. Direct Determination of Levoglucosano at the Picogram per Milliliter Level in Antarctic Ice by High-Performance Liquid Chromatography/ Electro spray Ionization Triple Quadrupole Mass Spectrometry. **Anal. Chem.** v.80, p. 1649-1655, 2008.

HALSALL, C. J. BARRIE, L. A. FELLIN, P. MUIR, C. G. BILLECK, B. N. LOCKHART, F. ROVINSKY, E. KONONOV, E. PASTUKHOV, B. Spatial and temporal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic atmosphere. **Environ. Sci. Technol.**, v. 31, p. 3593-3599, 1997.

HARA, K. OSADA, K. YABUKI, M. HAYASHI, M. YAMANOUCHI, T. SHIOBARA, M. WADA, M. Measurement of Carbono elementar at Syowa Station, Antarctica: Seasonal Variation, Transport Processes and Pathways. **Atmos. Chem. Phys. Discuss.**, v. 8, p. 9883-9929, 2008.

HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. Rio de Janeiro, Ed. LTC, 7<sup>o</sup> edição, 2008.

IARC, 2001. International Agency for Research on Cancer, <http://www.iarc.fr>, acesso em 21/02/2009.

JABLONSKI, B. Distribution, abundance and biomass of a summer community of birds in the region of the Admiralty Bay (King George Island, South Shetland Island, Antártica), **Pol. Polar Res.**, v.7, p. 217-260, 1986.

JORDAN, T.B. SEEN, A.J. JACOBSEN, G.E. Levoglucosan as an atmospheric tracer for woodsmoke. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 5316-5321, 2006.

KEHRWALD, N. ZANGRANDO, R. GAMBARO, A. CESCONE, P. BARBANTE, C. Specific molecular markers in ice cores provide large-scale patterns in biomass burning. **Pages News**, v.18, n.2, p. 59-61, 2010<sup>a</sup>.

KEHRWALD, N. ZANGRANDO, R. GAMBARO, A. CESCONE, P. THOMPSON, L. Fire emission reconstruction in Africa during the last 500 years: A pilot study. **Geophysical Research Abstracts**, v.12, 2010<sup>b</sup>.

KIM, Y. P. MOON, K.C. LEE, J. H. BAIK, N. J. Organic and elemental carbon in fine particle at Kosan, Korea. **Atmospheric Environmental**. v. 34, p.3309-3317, 2000.

KING, C. K. RIDDLE, M. J. Effects of metal contaminants on the development of the common Antarctic sea urchin *Stereochinus neumayeri* and comparisons with tropical and temperate echinoids. **Marine Ecology Progress Series**, v. 215, p.143-154, 2007.

KOCH, D. - [http://www.giss.nasa.gov/research/briefs/koch\\_05/](http://www.giss.nasa.gov/research/briefs/koch_05/), 2009.

KOPACZ, M. MAUZERALL, D.L. WANG, J. LEIBENSPERGER, E.M. HENZE, D.K. SINGH, K. Origin and Radiative Forcing of Carbono elementar Transported to the Himalayas and Tibetan Plateau. **Atmos. Chem. Phys.** v. 11, p. 2837-2852, 2011.

LEAL, M. A. JOPPERT, M. LICÍNIO, M. V. EVANGELISTA, H. MALDONADO, J. DALIA, K. C. LIMA, C. BARROS, C. V. CORRÊA, S. M. MEDEIROS, G. CUNHA, K.D. Atmospheric Impacts due to Anthropogenic Activities in Remote Areas: The Case Study of Admiralty Bay/ King George Island/Antarctic Peninsula. **Water Air Pollut.** v.188. p. 67-80, 2007.

LEGGET, J. A. **A Natureza da Ameaça do Efeito Estufa: Aquecimento Global: relatório do Greenpeace**. 1992, FGV, Rio de Janeiro.

LENZI, E. FAVERO, L.O.B. **Introdução à química da atmosfera: ciência, vida e sobrevivência**. 2009, LTC, Rio de Janeiro, p.465.

LICÍNIO M. V. S. **Impacto Ambiental Atmosférico na Baía do Almirantado/ Ilha Rei George: Ocupação Humana e Testes Atômicos**. Tese de Doutorado da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 160 p., 2006.

LLOYDS REGISTER ENGINEERING SERVICES. **Marine Exhaust Emissions Programme**. Londre, RU, 1995.

LOCKER, H.B. **The use of levoglucosan to assess the environmental impact of residential Wood-burning on air quality**. Trabalho de Pós-doutorado – Dartmouth College, Hanover, NH, 1988.

LONGINELLI, A. COLOMBO, T. GIOVANELLI, G. LENZA, R. ORI, C. Atmospheric CO<sub>2</sub> Concentrations and  $\delta_{13}\text{C}$  Measurements Along a Hemispheric Course (1998/99, Italy to Antarctica), **Earth and Science Letters**, v. 191, p. 167-172, 2001.

LOPES, W. A. ANDRADE, J. B. Fontes, formação, reatividade e quantificação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) na atmosfera. **Química Nova**, v.19, n.5, p. 497-516, 1996.

MARTINS, C. C. BÍCEGO, M. C. TANIGUCHI, S. MONTONE, R. C. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. **Antarctic Science**, v.16, n.2, p. 117-122, 2004.

MASCLET, P. HOYAU, V. JAFFREZO, J. L. CACHIER, H. Polycyclic aromatic hydrocarbon deposition on the ice sheet of Greenland. Part I: superficial snow. **Atmospheric Environmental**. v.34, p. 3195-3207, 2000.

Ministério do Meio Ambiente. **Air Dispersion Modelling Guideline for Ontario**. 2005, version 2.0, PIBS#5165e, Ontario, Canada, p. 151.

MING, J. XIAO, C. CACHIER, H. QIN, D. QIN, X. LI, Z. PU, L. Carbono elementar (CE) in the Snow of Glaciers in West China and its Potencial Effects on Albedos. **Atmospheric Research**. v. 92, p. 114-123, 2009.

MMA. O Brasil e o Meio Ambiente Antártico /Ministério do Meio Ambiente. Brasília, MMA, p. 136, 2007.

NASA. <http://www.nasa.gov/topics/earth/features/AIRSCO2.html>, acesso em 23/03/2011.

NEGRI, J. C. Modelo Preditivo da Emissão e Dispersão do NO<sub>x</sub> Gerado em Termoelétricas como Instrumento de Análise de inserção e capacidade de Suporte Regional da Qualidade do Ar. Tese de Doutorado – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Mecânica. São Paulo, Brasil, p. 234, 2004.

NETO, J. A. BREMER, U. F. SIMÕES, J. C. Variações nas Frentes de Gelo da Enseada Martel, Ilha Rei George, Antártica, entre 1956 e 2000. *Anais X SBSR, Foz do Iguaçu*, 21-26 de abril, INPE, p. 709-711, 2001.

OLIVEIRA, L. M. MENDONÇA, E. S. JHAM, G. SCHAEFER, C. E. G. R. SILVA, I. R. ALBUQUERQUE, M. A. Hidrocarbonetos em Solos e Sedimentos do Entorno da Estação Antártica Brasileira Comandante Ferrz. **Oecologia Brasiliensis**, v. 11, n.1, p. 144-156, 2007.

PEREIRA, E.B. EVANGELISTA, H. PEREIRA, K.C.D. IRACEMA, F.A. SETZER, W. Apportionment of Carbono elemental in the South Shetland Islands, Antarctic Peninsula. **Journal of Geophysical Research**, v. 3, D03303 – 2006.

PINESCHI, L. The duty of prior environmental impact assessment of Antarctic activities under the Madrid Protocol and its implementation in the Italian legal system. Environmental contamination in Antarctica: a challenge to analytical chemistry. Amsterdam: **Elsevier Science**, p. 363-380, 2001.

PUXBAUM, H. CASEIRO, A. OCHOA, A. S. GIEBL, A. K. CLAEYS, M. GELENCSE, A. LEGRAND, M. PREUNKERT, S. PIO, C. Levoglucosan levels at background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background. **Journal of Geophysical Research**, v. 112, p. 1-11. 2007.

RIEDEL, K. WELLER R. SCHREMS O. Variability of Formaldehyde in the Antarctic Troposphere, **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 1, p- 5523-5527, 1999.

SANDER, M. CARNEIRO, A. P. B. BALBÃO, T. C. BAYS, S. S. R. COSTA, E. S. MASCARELLO, S. E. OLIVA, T.D. SANTOS, C. R. Status and Trends of Antarctic Seabirds at Admiralty Bay, King George Island. **Polarforschung (Bremerhaven)**, v.75, p. 145-150, 2006.

SCHAUER, J. J. CASS, G. R. Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. **Environmental Science & Technology**, v. 34, p. 1821-1832, 2000.

SCHKOLNIK, G. RUDICH, Y. Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: A review. **Anal Bioanal Chem**, v. 385, p. 26-33, 2006.

SCHNEIDEMESSER, E. Concentration, Sources, and Degradation of Organic at Aerosol at Summit, Greenland. Tese de Doutorado da Universidade de Wisconsin, Madison, Estados Unidos da América, nº 33678, p. 171, 2009. SEINFELD J. H. & PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. John Wiley & Sons, USA, 1988.

SEINFELD J. H. Carbono elemental and Brown Clouds. **Nature Geoscience**, v.1 p.15-16, 2008.

SHEESLEY, R. J. SCHAUER, J. J. BEAN, E. KENSKI, D. Trends in secondary organic aerosol at a remote site in Michigan's upper peninsula. **Environmental Science & Technology**, v. 38, p. 6491-6500, 2004.

- SIEG, K. FRIES, E. P'UTTMANN, W. Analysis of benzene, toluene, ethylbenzene, xylene and n-aldehydes in melted snow water via solid-phase dynamic extraction combined with gas chromatography/mass spectrometry. **Journal of Chromatography**, v. 1178, p. 178-186, 2008.
- SIMÕES, J. C. BREMER U. F. AQUINO, F. E. FERRON, F. A. Morphology and Variations of Glacial Drainage Basins in the King George Island Ice Field, Antarctic. **Annals of Glaciology**, v. 29 p. 220-224, 1999.
- STONE, E. A. LOUGH, G. C. SCHAUER, J. J. PRAVEEN, P. S. CORRIGAN, C. E. RAMANATHAN, V. Understanding the origin of Black Carbon in the atmospheric brown cloud over the Indian Ocean. **Journal of Geophysical Research – Atmospheres**, v.12, D22S23, 2007.
- TIN, T. FLEMING, Z. L. HUGHES, K. A. AINLEY, D. G. CONVEY, P. MORENO, C. A. PFEIFFER, S. SCOTT, J. SNAPE, I. Review - Impacts of local human activities on the Antarctic environment. **Antarctic Science**, v. 21, n.1, p. 3-33, 2009.
- TROZZI, C. VACARO, R. Methodologies for estimating air pollutant emissions from ships. Techne report methodologies for estimating air pollutant emissions from transport, **RF98**, 1998.
- U.S.EPA. Compendium Method TO-11A. **Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC)**.1997, EPA-625/R-96/010b. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, p.51.
- U.S.-EPA - [www.epa.gov/ttnchie1/ap42/](http://www.epa.gov/ttnchie1/ap42/) - acesso em 20/01/2011.
- U.S.EPA Compendium Method TO-13A. **Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)**. 1999, OH 45268, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, p78.
- VEETY, M. HITES, B. D. Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: a mass balance approach. **Atmospheric Environmental**, v. 22, p. 511-536, 1988.
- VUTUKURU, S. DABDUB, D. Modeling the effects of ship emissions on coastal air quality: A case study of southern California. **Atmospheric Environmental**, v. 42, p. 3751-3764, 2008.
- WARREN, S. G. CLARKE, A. D.: Soot in the atmosphere and snow surface of Antarctica, **J.Geophys. Res.** v. 95, p.1811–1816, 1990.
- WEBER R. R. & MONTONE R. C. **Rede 2 Gerenciamento na Baía do Almirantado, Ilha Rei George, Antártica**. Ministério do Meio Ambiente, 2006.

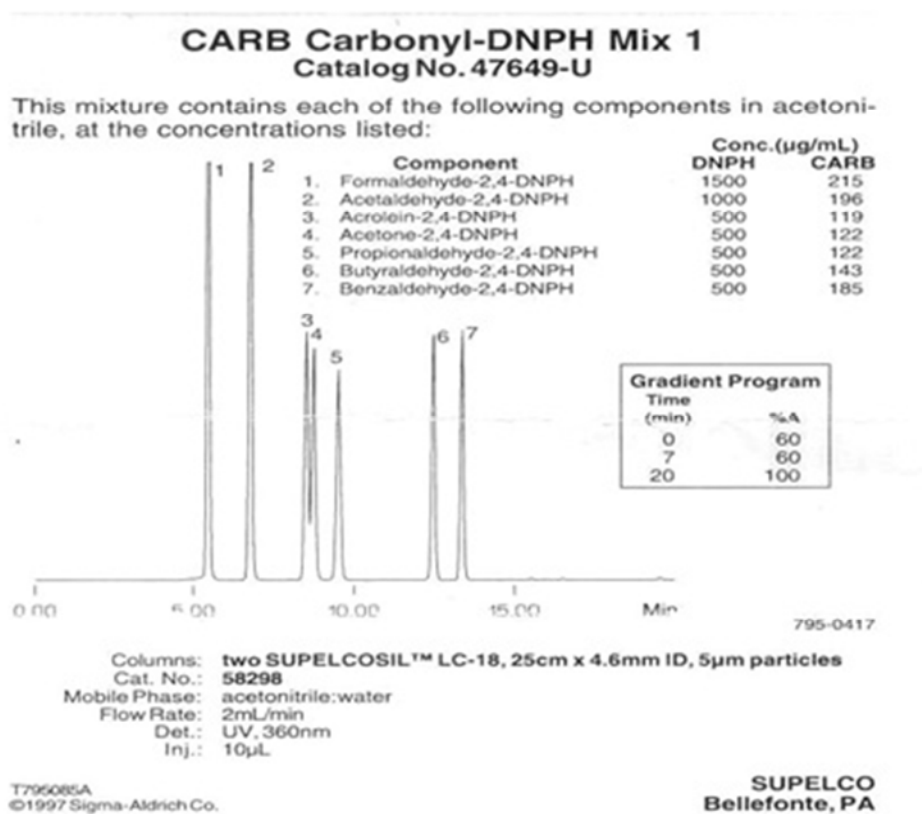
WEISS, G. B. LUNDEN, M. KIRCHSTETTER, T. HARLEY, R. Measurement of Carbono elementar and Particle Number Emission Factor from Individual Heavy-Duty Trucks. **Environ. Sci. Technol.** v. 43, p. 1419-1424, 2009.

ZHU, R. LIU, Y. MA, E. SUN, J. XU, H. SUN, L. Greenhouse gás emissions from penguin guanos and ornithogenic soils in coastal Antarctica: Effects of freezing-thawing cycles. **Atmospheric Environmetal**, v.43, p. 2336-2347, 2009.

ZHU, R. LIU, Y. XU, H. MA, J. GONG,Z. ZHAO, S. Methane emissions from three sea animal colonies in the maritime Antarctic. **Atmospheric Environmental**, v. 42, p. 1197-1205, 2008.



## ANEXO A - Cromatograma do padrão das carbonílas

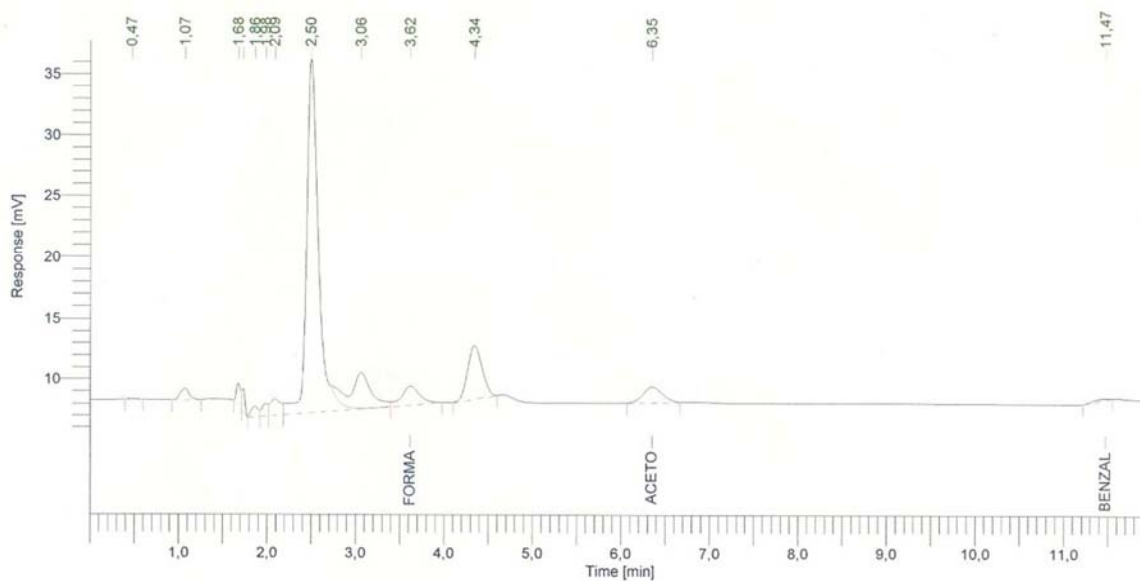


## ANEXO B – Cromatograma de análise de carbonilas

Software Version : 6.3.2.0646  
 Sample Name : O<sub>3</sub>  
 Instrument Name : LC  
 Rack/Vial : 0/73  
 Sample Amount : 1,000000  
 Cycle : 1

Date : 7/6/2010 10:38:33  
 Data Acquisition Time : 2/6/2010 14:22:25  
 Channel : A  
 Operator : manager  
 Dilution Factor : 1,000000

Result File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Examples\Carbonilas\EACF\data008-20100607-103111.rst  
 Sequence File : C:\PenExe\TcWS\Ver6.3.2\Temp\data008-20100607-103111-762050840-20100607-103111.idx



## ANALISE DE CARBONILAS

UV 246 nm

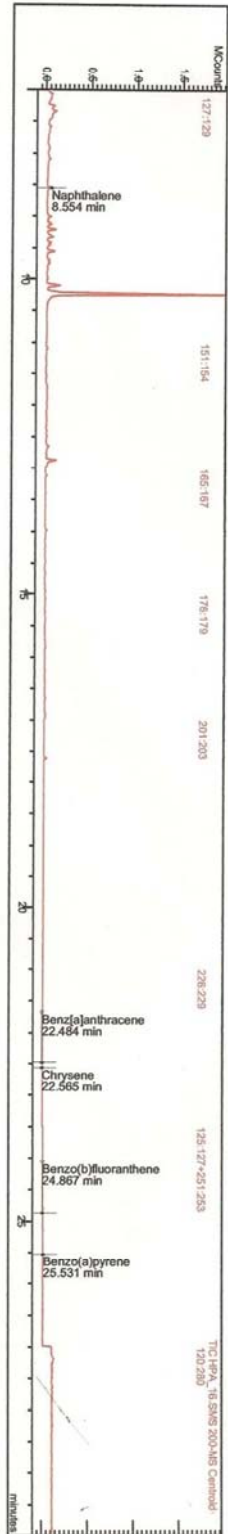
Peak #	Component Name	Time [min]	Area [uV*sec]	Height [uV]	Area [%]	Raw Amount
1		0,47	364	49	0,08	0,00
2		1,07	6366	920	1,41	0,01
3		1,68	6578	1876	1,46	0,01
4		1,73	4670	1922	1,04	0,00
5		1,86	4611	843	1,02	0,00
6		1,98	4707	1001	1,05	0,00
7		2,09	11189	1334	2,49	0,01
8		2,50	271529	29022	60,32	0,27
9		3,06	47638	2906	10,58	0,05
10	Formaldeido	3,62	21142	1508	4,70	0,44
11		4,34	50004	4389	11,11	0,05
12	Acetona+Acroleina	6,35	19249	1255	4,28	1,08
13	Benzaldeido	11,47	2074	118	0,46	0,19
			450122	47142	100,00	2,12

ANEXO C- Cromatograma para HPA

Print Date: 24 Sep 2010 16:46:14  
 Análise de HPA na exaustão de motores diesel

Sample Report for hpa\_16.sms

Sample ID: 9/24/2010 4:23 PM Operator: Sergio  
 Last Calibration: 9/24/2010 4:28 PM Acquisition Date: 9/24/2010 1:30 PM  
 Inj. Sample Notes: None Method: c:\varian\winmethos\hpa sis.mh Data File: ..\hpad\20100924\hpa\_16.sms  
 Instrument ID: Varian 220-MS  
 Volume: N/A



RT (min)	Peak Name	Quan. Ions	Area	Amount/RF	Units
8.554	Naphthalene	1281.0	71946	399.588	pg
12.330	Acenaphthylene	152.0	0	0.000	pg
12.794	Acenaphthene	153.2	0	0.000	pg
13.993	Fluorene	165.2	0	0.000	pg
16.260	Phenanthrene	178.2	0	0.000	pg
16.383	Anthracene	178.0	0	0.000	pg
19.086	Fluoranthene	202.2	0	0.000	pg
19.606	Pyrene	202.2	0	0.000	pg
22.484	Benzo(a)anthracene	228.2	1197	100.924	pg
22.585	Chrysene	228.1	1281	N/A	pg
24.867	Benzo(b)fluoranthene	252.3	1045	85.437	pg
25.531	Benzo(k)fluoranthene	252.3	0	0.000	pg
25.531	Benzo(a)pyrene	11582	11582	130.053	pg
27.914	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	276.3	0	0.000	pg
28.032	Dibenz(a,h)anthracene	278.2	0	0.000	pg
28.584	Benzo(ghi)perylene	276.3	0	0.000	pg

ANEXO D – Cromatograma para N<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>

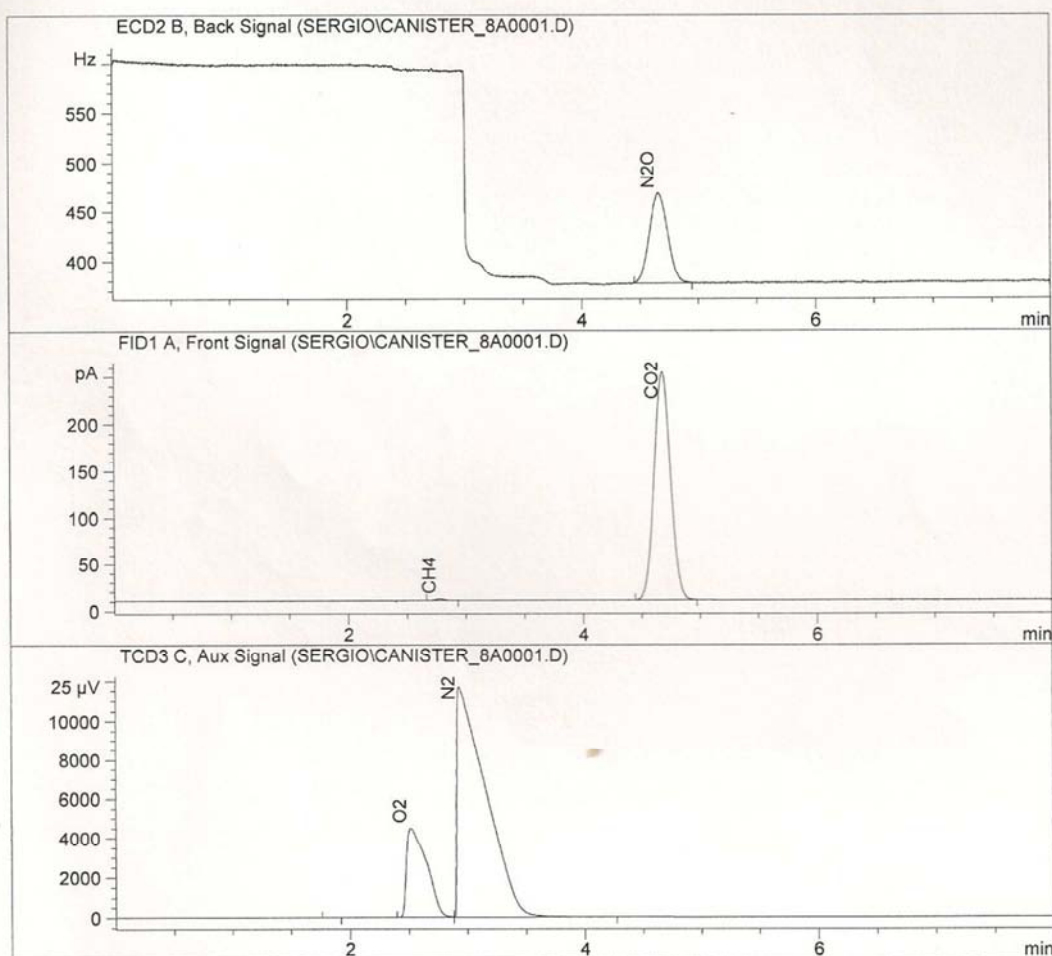
Faculdade de Tecnologia  
Câmpus Regional de Resende

Data file : C:\CHEM32\1\DATA\SERGIO\CANISTER\_8A0001.D

```
=====
Injection Date   : Fri, 6. May. 2011           3:18:58 PM
Sample Name      : Canister 8A                 Inj. No.   :0
Acq Operator     : Sergio
Acq. Method      : C:\Chem32\1\METHODS\GEE.M
Analysis Method  : C:\Chem32\1\METHODS\GEE.M
Last Changed    : Fri, 6. May. 2011, 03:11:53 pm
=====
```

Metodo para analise de gases do efeito estufa  
Canister amostrado estacao Ipanema em 07/03/11

->

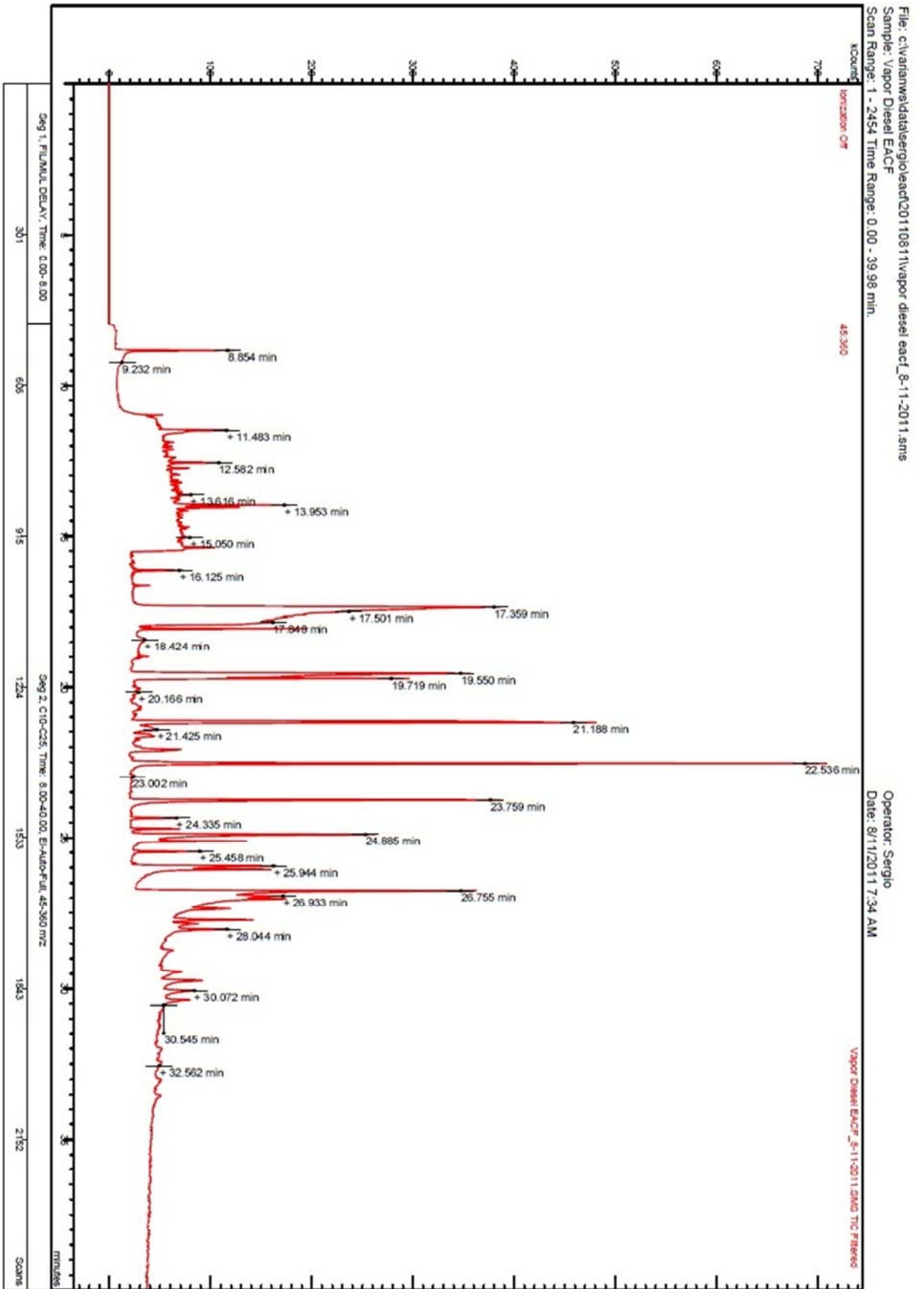


```
=====
```

! #	!Name	!Signal	! Area	!Amount (ppm)	! Exp. RT	! Meas. RT	!
!1	!	!TCD3 C,	!2.731	!0.000	!0.000	!1.828	!
!2	!O2	!TCD3 C,	!51943.152	!192538.996	!2.474	!2.516	!
!3	!CH4	!FID1 A,	!9.491	!1.251	!2.736	!2.775	!
!4	!N2	!TCD3 C,	!198117.266	!784531.712	!2.899	!2.930	!
!5	!N2O	!ECD2 B,	!1001.986	!0.922	!4.674	!4.659	!
!6	!CO2	!FID1 A,	!2389.657	!320.082	!4.614	!4.682	!

```
=====
```

ANEXO E – Cromatograma do Diesel Ártico



ANEXO F- Operação XXVII com participação do NApOc ARY RONGEL.

CRONOGRAMA SIMPLIFICADO DA OPERANTAR XXVII COM PARTICIPAÇÃO DO NApOc ARY RONGEL																															
O U T	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
	Rio de Janeiro				Transito		RC		TR		APOIO GARCIA						MIG DA MATA		TRANSITO APOIO GARCIA						MANUTENÇÃO EQUIP 1 e 2						
N O V	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
	APOIO GAMEGA		CARGA AM		CARGA		IBURRIBIO		USHUAIA		TRANSITO		CARGA AM		APOIO		LUCIA														
D E Z	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
	APOIO LUCIA SP 1-5-6-7-8-13-12 ARJA EST. BRASILEIRO BAIX DO ALM. SANTADO (Estimativa de abundância de cetáceos)												LANCAMENTO APOIO NELEIA JOINVILL		CARGA AM		TRANSITO		PUNTA ARENAS						RIG - Rio Grande						
J A N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
	APOIO LUCIA SP-3 (cetáceos)												LANCAMENTO APOIO NELEIA JOINVILL		CARGA AM		AL TR		APOIO LUCIA GERLACHE Sub Projeto 3 (cetáceos)						RIG - Rio Grande						
F E V	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28			
	APOIO LUCIA SP-3		USHUAIA		APOIO LUCIA SP-3		CARGA AM		APOIO GARCIA LUCIA (Estimativa de abundância no Mar de Weddel)																						
M A R	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
	APOIO GARCIA		CARGA AM		CARGA		TRANSITO		APOIO LUCIA SP-3 (estimativa de abundância)						CHM - OCEANO		MV - Montevideo														
A B R	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
	TRANSITO APOIO GARCIA SP-3		NIGHT VIDEJ		TR		RIG		RIO DE JANEIRO						ADESTRIP																
M A I	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
																									APOIO LUCIA SP-3						
J U L	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
																									APOIO LUCIA SP-3						
S E T	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	
																									APOIO LUCIA SP-3						



ANEXO H- Planilha da Magee utilizada para transformação da atenuação óptica em massa.

**Dual-Wavelength Optical Transmissometer Analysis Worksheet** © Magee Scientific Corp., Berkeley, CA  
 Version 2.3 ; 17-Aug-10 Tony Hansen

This worksheet uses the relationship between Optical Attenuation (ATN) and surface density of BC material to calculate the total amount of BC on a filter of specified collected area; then divides this by the air volume passed through the filter, to calculate the average BC concentration.

(1.) Enter the Filter Collection Area Active Diameter for the samples.  
 There are 4 possible 'calibrations' of the relationship between ATN and "Mass of Material". The empirical relation for samples collected on Teflon requires that quartz-fiber filters be placed underneath the Teflon filters in both 'Sample' and 'Reference' positions, to act as optical diffusers.

(2.) Enter an 'X' to indicate your selection.  
 (3.) For each sample, enter (replicate) ATN results from the Transmissometer ;  
 (4.) and the Sample Air Volume for that filter.

Filter collection area diam. **(1.)** 37 mm. Standard area = 10,7 cm<sup>2</sup> **(2.)**

Choose calibration for relation between optical ATN and 'mass' of material: **(2.)** X

	Sigma BC	Sigma UV
'Magee' classical "BC" ("Black" carbon)	16,6	39,5
'IMPROVE' (TOR) "EC" (Harvard 6 Cities)	12,6	30,0
'NIOSH' (TOT) "EC" (Sunset Labs)	22,7	54,0
EPA empirical EC relation for TEFLON FRM filters	4,2	9,6
<b>Selection:</b>	<b>16,6</b>	<b>39,5</b>

Sample	Meas. ATN		Average ATN		Air Volume m <sup>3</sup>	BC ug/cm <sup>2</sup>	Total ug BC	UVPM ug/cm <sup>2</sup>	Total UVPM
	UV	IR	UV	IR		@ sigma 16,6	@ area 10,7	@ sigma 39,5	@ area 10,7
ID.	Enter repeat analyses if performed: math will				Enter total m <sup>3</sup> for sample	BC surface density calc. from	Total BC = density * Area	UVPM surface density calc. from UV ATN	Total UVPM = density * Area

Sample #1	(3.) ATN	(3.) ATN	(4.) m <sup>3</sup>	#DIV/0!	#DIV/0!	#####	#DIV/0!	#DIV/0!	#####

Copy everything inside this box to repeat for N samples