

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Magdalena de Mello Marques

**DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO IÔNICO EM UM TESTEMUNHO DE GELO
ANTÁRTICO**

Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Orientador

Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

Coorientador

Porto Alegre, Maio de 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Magdalena de Mello Marques

**DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO IÔNICO EM UM TESTEMUNHO DE GELO
ANTÁRTICO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do
grau de Mestre em Química

Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Orientador

Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

Coorientador

Porto Alegre, Maio de 2012

A presente dissertação foi realizada inteiramente pela autora, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre outubro de 2009 e maio de 2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Maria do Carmo Ruaro Peralba e Co-orientação do Professor Doutor Jefferson Cardia Simões. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Heitor Evangelista da Silva

Profa. Dra. Sandra Maria Maia

Prof. Dr. Celso Camilo Moro

Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba

Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões

Magdalena de Mello Marques

O presente trabalho foi desenvolvido como parte de um projeto coordenado pelo Prof. Dr. Jefferson Simões, do Centro Polar e Climático - INCT da Criosfera do Instituto de Geociências /UFRGS, o qual prontamente concordou em um trabalho de cooperação com o Programa de Pós-Graduação em Química/UFRGS.

AGRADECIMENTOS

A minha orientadora Profa. Dra. Maria do Carmo Ruaro Peralba, pela dedicação, amizade e questionamentos fundamentais para a conclusão desta dissertação.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Jefferson Cardia Simões sempre disposto a responder minhas dúvidas a qualquer hora, pela oportunidade e ensinamentos.

Ao meu amigo Ronaldo Torma Bernardo que me apoiou em todas as etapas do mestrado e me ensinou muito sobre glacioquímica.

A Franciéle Schwanck que por várias vezes no *skype* me lembrava de que eu tinha que terminar a dissertação.

Aos meus colegas do Centro Polar e Climático que participaram da etapa de amostragem, sem os quais este trabalho não seria possível: Ingrid Linck, Luciano Marquetto e Enoil Souza Júnior.

Aos pesquisadores do laboratório no *Climate Change Institute*, *Mariusz Potocki*, *Sharon Sneed* e *Jay Holweger*, que me ensinaram muito durante o período em que estive no Maine.

A minha “família do intercâmbio” no Maine: Ingrid Simões, Carolina Simões e Isaías Thoen, pelos passeios, compras e momentos inesquecíveis.

A todos os amigos e colegas dos cursos de química e de geociências, em especial a Aline Celuppi e Anaí Loreiro pela parceria nas disciplinas de cromatografia.

A CAPES, UFRGS, PPGQ, Química-UFRGS e INCT da Criosfera.

A minha família.

As minhas gatas Judite e Justina, minhas companheiras, sempre puxando os fios do computador, ou passando pela frente do monitor.

E principalmente ao meu marido Cristiano Ferrasso, que sempre esteve ao meu lado, e sempre me apoiou, inclusive montando cronogramas com as tarefas que eu deveria fazer para finalizar a dissertação. Obrigada!

CONGRESSOS

Análise de um testemunho de gelo por cromatografia iônica: resultados preliminares

XII Congresso Brasileiro de Geoquímica e III Simpósio de Geoquímica dos Países do Mercosul, Gramado- RS, Outubro de 2011

Glaciochemical Analysis of an antarctic ice core by ion chromatography – preliminary results

International Polar Year (IPY) Conference 2012, Montréal – Canadá, Abril de 2012

Ion chromatography of a shallow Antarctic ice core

XXXII SCAR and Open Science Conference & COMNAP XXIV AGM, Portland,OR-EUA, Julho de 2012

RESUMO

Esta dissertação apresenta os resultados das análises por cromatografia iônica do testemunho de gelo IC3 (85°59'S, 81°35'W), de 43,48 m de profundidade, coletado durante a travessia Chileno-Brasileira da Antártica ocorrida no verão de 2004/2005, entre o Polo Sul geográfico (90°S) e a estação chilena Parodi (80°10'S, 81°26'W). As amostras, com 2-3 cm de resolução, obtidas com a utilização do sistema de derretimento contínuo do *Climate Change Institute* (Universidade do Maine, EUA) foram analisadas utilizando um cromatógrafo Dionex DX-500. As concentrações mínimas e máximas, respectivamente, determinadas para os íons em estudo (nos 25 m superiores do testemunho) são 1,84 e 253,17 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cl^-); 12,16 e 201,17 $\mu\text{g L}^{-1}$ (NO_3^-); 7,60 e 190,46 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SO_4^{2-}); 2,15 e 50,31 $\mu\text{g L}^{-1}$ (MS^- , metanosulfonato, CH_3SO_3^-); 1,34 e 147,22 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Na^+); 0,28 e 10,41 $\mu\text{g L}^{-1}$ (K^+); 0,52 e 16,42 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Mg^{2+}) e 0,66 e 29,60 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Ca^{2+}). Estes dados estão de acordo com valores reportados na literatura para a área. A variabilidade do Cl^- apresenta um padrão semelhante à de Na^+ , e a distribuição das razões Cl^-/Na^+ são maiores do que a razão destes íons na água do mar, sugerindo uma fonte adicional de Cl^- a partir de HCl. Como esperado para a região central da Antártica, o registro de MS^- não mostra sazonalidade. Este é também o comportamento do íon NO_3^- . O registro do testemunho de gelo IC-3 representa 48 ± 3 anos de acumulação (32,3 cm em equivalentes de água ano⁻¹).

ABSTRACT

During the Austral summer of 2004/2005, several shallow cores were recovered by a Chilean-Brazilian traverse from the Geographic South Pole to the Parodi Chilean Station (80°18'S, 81°23'W). This dissertation discusses ion chromatography results of one of these cores, IC3 (85°59'S, 81°35'W), which was melted into discrete samples at 2-3 cm resolution using the Climate Change Institute, CCI, University of Maine (USA), continuous melting system and analyzed using a Dionex DX-500 Ion Chromatograph. The minimum and maximum ionic concentrations in the upper 25 m of the core are 1.84 , 253.17 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Cl^-); 12.16 , 201.17 $\mu\text{g L}^{-1}$ (NO_3^-); 7.60 , 190.46 $\mu\text{g L}^{-1}$ (SO_4^{2-}); 2.15 , 50.31 $\mu\text{g L}^{-1}$ (MS^- , methanesulfonate, CH_3SO_3^-); 1.34 , 147.22 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Na^+); 0.28 , 10.41 $\mu\text{g L}^{-1}$ (K^+); 0.52 , 16.42 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Mg^{2+}) , 0.66 , 29.60 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Ca^{2+}), which are in agreement with values reported in the literature for the area. Cl^- variability exhibits a similar pattern to Na^+ , and the plotted Cl^-/Na^+ ratio, is higher than the seawater ratio of 1.8, suggesting an additional source of Cl^- from HCl. As expected for central Antarctica, the MS^- record showed no seasonality, and the same behavior was also presented by NO_3^- ion. The core was estimated to represent 48 ± 3 years of accumulation (a $32.3 \text{ cm year}^{-1}$ in water equivalent).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Introdução geral.....	1
1.2	Objetivo geral.....	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	Dinâmica atmosférica.....	3
2.1.1	A química da troposfera antártica.....	3
2.2	Os aerossóis estudados.....	4
2.2.1	Sódio (Na^+) e Cloreto (Cl^-).....	5
2.2.2	Cálcio (Ca^{2+}).....	6
2.2.3	Metanosulfonato (MS^-) e Sulfato (SO_4^{2-}).....	6
2.2.4	Nitrato (NO_3^-).....	8
2.3	Glacioquímica e o registro das mudanças no clima e na química atmosférica.....	8
2.3.1	Os testemunhos de gelo.....	9
2.3.2	Datação de testemunhos de gelo.....	13
2.4	Introdução à Cromatografia iônica.....	13
2.4.1	Tipos de cromatografia iônica.....	15
2.4.1.1	Cromatografia por troca iônica (HPIC-High Performance Ion Chromatography).....	15
2.4.1.2	Cromatografia por exclusão iônica (HPICE).....	15
2.4.1.3	Cromatografia de par iônico (MPIC-Mobile Phase Ion Chromatography).....	16
2.5	O equipamento de cromatografia iônica.....	16
2.6	A aplicação da cromatografia iônica em Glacioquímica.....	18
2.7	O continente antártico.....	19
3	PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1	O ITASE e a travessia chileno-brasileira de 2004/2005.....	24
3.2	Coleta e localização do testemunho de gelo IC-3.....	26
3.2.1	Determinação da densidade e descrição estratigráfica.....	28
3.3	Amostragem e processos de descontaminação.....	30
3.3.1	Sistema de derretimento contínuo.....	30
3.4	As medições por cromatografia iônica.....	33
3.4.1	Material de referência e soluções estoque.....	35
3.4.2	Curva de calibração e verificação da resposta do equipamento.....	35
3.4.3	Precisão, brancos e Limite de detecção.....	41
3.4.4	Análise Cromatográfica.....	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44

4.1	Datação	44
4.2	Determinação da taxa de acumulação média anual.....	46
4.3	A concentração iônica no testemunho de gelo IC-3.....	46
4.4	Interpretação dos resultados.....	48
4.4.1	Relações entre Na^+ , Mg^{2+} e Cl^-	48
4.4.2	As relações entre metanosulfonato (MS^-) e sulfato (SO_4^{2-})	51
4.4.3	O metanosulfonato como marcador de eventos El Niño	53
4.4.4	Nitrato (NO_3^-)	55
4.4.5	O conteúdo iônico no IC-3 e a distribuição espacial no continente antártico	56
5	CONCLUSÕES	62
5.1	Principais conclusões.....	62
5.2	Sugestões para trabalhos futuros.....	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama mostrando as principais origens e fontes de impurezas solúveis depositadas na neve e no gelo polar.	4
Figura 2: Diagrama simplificado do ciclo do sulfeto de dimetila (DMS) mostrando o processo de formação de CCN (<i>Cloud Condensation Nuclei</i>). Onde DMSP (propanoato de 3-dimetil sulfônio), DMS (sulfeto de dimetila), DMSO (dimetil sulfóxido), OH· (radical hidroxila), NO ₃ ⁻ (nitrato), SO ₂ (dióxido de enxofre), SO ₄ ²⁻ (sulfato), MSA (ácido metanosulfônico).....	7
Figura 3: As camadas de neve vão se depositam umas sobre as outras. Pela pressão das camadas superiores a neve se transforma em <i>firn</i> e finalmente em gelo.....	10
Figura 4: Mapas com a localização dos principais testemunhos de gelo. Na Groenlândia (NGRIP, GRIP e GISP2), e na Antártica (Vostok e Domo C).	11
Figura 5: Componentes básicos de um cromatógrafo iônico	16
Figura 6: Esquema da válvula de injeção, <i>loop</i> de amostra = alça de injeção. Onde A: entrada de amostra, L: alça de injeção, C: coluna, B: bomba, R: rejeito.	17
Figura 7: Comparação da área do continente antártico com o Brasil.	19
Figura 8: Distribuição da taxa de acumulação média/precipitação anual em equivalentes de água (mm ano ⁻¹), no continente antártico.	20
Figura 9: Mapa do continente Antártico (A), com as curvas de nível indicando a altitude em metros. Note a posição do Domo A (o local mais frio da Terra). O perfil na figura B representa um corte (identificado na figura A) e mostra o perfil da superfície de gelo e do substrato rochoso.	21
Figura 10: Distribuição da temperatura média anual no continente Antártico, isotermas em °C. A seta identifica a ilha Rei George, local da estação antártica brasileira Comandante Ferraz, onde a temperatura média anual alcança -2,8°C.	22
Figura 11: Exemplo da variação anual na extensão do gelo marinho no continente antártico, aqui mostrando a situação em setembro de 1999 (inverno), e em fevereiro de 2000 (verão).	22
Figura 12: Travessias do ITASE no continente antártico, completadas (curvas sólidas) e propostas (curvas tracejadas).	25
Figura 13. Localização geográfica do testemunho IC-3 (85°59'S, 81°35' W), Antártica.....	26
Figura 14: A) Veículo contendo os equipamentos utilizados na travessia; B) Parte do acampamento próximo ao local da perfuração; C) Operação de perfuração; D) Testemunho de gelo no interior da perfuradora.....	27

Figura 15: (A) Testemunhos de gelo embalados, dispostos na caixa para transporte. (B) Caixas de isopor contendo testemunhos de gelo no acampamento. (C) e (D) Avião carregado para retorno dos equipamentos utilizados na travessia e transporte dos testemunhos de gelo coletados.	28
Figura 16: Perfil de densidade do testemunho de gelo IC-3. A transição entre firn e gelo ocorre na densidade $0,92 \text{ g cm}^{-3}$, delimitada pela linha tracejada. As setas indicam possíveis camadas de <i>depth hoar</i>	29
Figura 17: A) Remoção da parte externa do TG com uma serra no interior da câmara fria; B) Serra utilizada.....	31
Figura 18: a) Parte superior do disco de Ni 270; b) Parte inferior do disco; c) Esquema de separação das amostras, onde um anel promove a separação do TG em uma porção interna que é dividida em amostras para análise de IC e ICP-MS e outra externa para análise de isótopos estáveis.	32
Figura 19: Sistema de derretimento contínuo realizado em sala limpa (classe 100) para subamostragem (IC, ICP-MS e isótopos estáveis de oxigênio) de testemunhos de gelo: A) Freezer onde ocorre o processo de fusão do testemunho ($-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$); B) Derretimento e separação física da porção interna e externa do testemunho; C) Disco de Ni após processo de lavagem; D) Bombeamento e gotejamento do testemunho (derretido) nos respectivos frascos para diferentes análises.	33
Figura 20: Fotografia do equipamento utilizado para as análises e descrição de parte dos componentes.....	34
Figura 21: Gráficos da curva de calibração para os ânions MS^{-} , Cl^{-} , NO_3^{-} e SO_4^{2-} , com as concentrações descritas na Tabela VI (figura obtida a partir do software do cromatógrafo, para leituras realizadas no dia 16/02/2011).	37
Figura 22: Gráficos da curva de calibração para os cátions Na^{+} , K^{+} , Mg^{2+} e Ca^{2+} , com as concentrações descritas na Tabela VI (figura obtida a partir do software do cromatógrafo, para leituras realizadas no dia 16/02/2011).	38
Figura 23: Cromatograma do material de referência (SRM) para ânions (figura obtida a partir do software do cromatógrafo, leitura realizada no dia 16/02/2011).	39
Figura 24: Cromatograma do material de referência (SRM) para cátions (figura obtida a partir do software do cromatógrafo, leitura realizada no dia 16/02/2011).	40
Figura 25: Resumo dos procedimentos realizados com o TG desde a coleta na Antártica até o momento da análise cromatográfica.	43

Figura 26: Datação do TG IC-3 pela contagem de camadas anuais baseada nas variações sazonais das concentrações dos íons Na^+ e nss-SO_4^{2-} ($\mu\text{g L}^{-1}$). Para a elaboração destes gráficos foi utilizado filtro (média móvel de três amostras) para eliminar as variações muito pequenas. As linhas pontilhadas indicam a datação da camada. A datação do TG IC-3 foi estimada em 48 ± 3 anos.	45
Figura 27: Perfil das concentrações íons: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , MS^- , Cl^- , NO_3^- , e SO_4^{2-} ($\mu\text{g L}^{-1}$), determinadas por cromatografia iônica, em relação à profundidade do testemunho em equivalentes de água (m). As linhas pontilhadas indicam a datação da camada. Foi aplicado um filtro (média móvel) de 3 amostras para atenuar as variações muito pequenas. ..	47
Figura 28: a) Gráfico de correlação linear entre Mg^{2+} e Na^+ . b) Proporção $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$ em função de Na^+ . c) Gráfico de correlação linear entre Mg^{2+} e Cl^- . d) Proporção $\text{Cl}^-/\text{Mg}^{2+}$ em função de Cl^- . e) Gráfico de correlação linear entre Cl^- e Na^+ . f) Proporção Cl^-/Na^+ em função de Na^+ . As linhas nos gráficos b, d, e f, representam as proporções entre os íons na água do mar.	50
Figura 29: Gráficos mostrando a proporção de $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{MS}^-$ com relação a MS^- em duas porções do TG IC-3, até 3 m de profundidade e entre 3 e 16m. A linha em $(\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{MS}^-)=4$, indica o valor esperado para este parâmetro na área central da Antártica.	52
Figura 30: Perfil do íon MS^- . As elipses vermelhas marcam os picos atribuídos a eventos <i>ENSO</i> , e a linha amarela, a concentração média deste íon no TG IC-3. As elipses verdes marcam picos significativos de MS^- , mas que não possuem eventos <i>ENSO</i> associados.....	54
Figura 31: Comparação do perfil de NO_3^- com Ca^{2+} e SO_4^{2-} . A linha amarela marca a concentração média, e a elipse vermelha destaca um pico com a maior concentração registrada para o nitrato.	56
Figura 32: Distribuição espacial de Na^+ no continente antártico.	57
Figura 33: Distribuição espacial de K^+ no continente antártico.	57
Figura 34: Distribuição espacial de Mg^{2+} no continente antártico.	58
Figura 35: Distribuição espacial de Ca^{2+} no continente antártico.	58
Figura 36: Distribuição espacial de Cl^- no continente antártico.	59
Figura 37: Distribuição espacial de NO_3^- no continente antártico.	59
Figura 38: Distribuição espacial de SO_4^{2-} no continente antártico.	60
Figura 39: Distribuição espacial de MS^- no continente antártico.	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Fontes naturais de íons presentes na precipitação polar durante a era pré-industrial e variações de curto prazo (que podem aumentar a concentração destes) ⁽²⁾	5
Tabela II: Espécies químicas e parâmetros investigados em testemunhos de neve e gelo polares e informações ambientais associadas. ⁽²¹⁾	12
Tabela III: Configurações do cromatógrafo Iônico Dionex DX-500	34
Tabela IV: concentrações dos íons nas soluções estoque ITASE Cátions e ITASE ânions.	35
Tabela V: concentrações dos íons na solução do material de referência.....	35
Tabela VI: Concentração das soluções padrão utilizadas nas curvas de calibração para cátions e para ânions.....	36
Tabela VII: Comparação das concentrações dos íons do material de referência certificado (ION-92) com valores determinados pelo cromatógrafo iônico do laboratório do CCI ($\mu\text{g L}^{-1}$).	41
Tabela VIII: Limites de detecção do método (<i>MDL</i>) e concentrações médias dos brancos para os íons em estudo definidos para as análises por cromatografia iônica em $\mu\text{g L}^{-1}$	42
Tabela IX: Resultados das análises por cromatografia iônica do TG IC-3 em $\mu\text{g L}^{-1}$. Concentrações mínimas, máximas, médias, desvio padrão e número de amostras.	48
Tabela X: Coeficientes de correlação de Pearson determinados para os íons em estudo no TG IC-3. Em negrito os coeficientes com correlação significativa	48
Tabela XI: Anos de eventos <i>El Niño</i> ⁽⁴³⁾ ⁽⁴⁴⁾ entre 1957 e 1998, e picos de MS^- atribuídos a alguns destes eventos no IC-3.....	54

1 INTRODUÇÃO

“Glacioquímica: Ramo da glaciologia dedicado ao estudo da composição química do gelo e de suas inclusões (ex. conteúdo iônico, gases, poeira, estruturas orgânicas). Atenção especial é dada à variação da composição ao longo do tempo, através do estudo da sequência das camadas anuais de neve e gelo, para entender as relações entre a química da neve e a atmosfera. Através dos estudos de testemunho de sondagem de gelo, é possível, então, reconstruir-se a história ambiental do planeta.” ⁽¹⁾

1.1 Introdução geral

As atividades humanas já modificaram a composição química natural da atmosfera até mesmo em regiões muito remotas do planeta. O estudo das espécies químicas carregadas pela neve a partir da atmosfera, e acumuladas nas camadas de gelo polares ao longo dos últimos milhares de anos, fornece uma ferramenta única para a obtenção de informações sobre a composição química da atmosfera pré-industrial e sua variabilidade natural no passado. ⁽²⁾ Neste contexto está inserida a glacioquímica: ramo da glaciologia dedicado à análise química de testemunhos de neve e gelo.

Em virtude da posição geográfica e condições meteorológicas, as regiões polares são de interesse para uma grande variedade de estudos ambientais. Por estar distante dos continentes (onde as fontes locais como poeira, emissões biogênicas de solos ou vegetação e emissões antropogênicas são predominantes), a Antártica, e em menor extensão as regiões Árticas, fornecem o ambiente atmosférico mais limpo em seus respectivos hemisférios. ⁽²⁾

A camada de gelo antártica guarda um arquivo único da composição química da atmosfera da Terra, que pode ser recuperado pela análise de testemunhos de gelo. Os registros ambientais contidos nesses testemunhos auxiliam na reconstrução climática do passado, e também podem ser usados para gerar modelos sobre as condições futuras. ⁽³⁾ As impurezas solúveis presentes na neve e nas camadas de gelo refletem as mudanças na composição química dos aerossóis polares, ao longo do tempo. ⁽³⁾

A análise das espécies químicas iônicas é ferramenta essencial para estudos em testemunhos de gelo. Os íons maiores de interesse são: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , MS^- (metanosulfonato - CH_3SO_3^-), Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . A obtenção de registros de *alta*

*resolução*¹ destes íons apresenta inúmeros desafios, tais como, concentrações muito baixas (na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ppb), volumes de amostras limitados, procedimentos de preparação limpa e processamento de um número muito grande de amostras.⁽⁴⁾

A determinação de concentrações muito baixas requer o uso de amostragem e técnicas analíticas especiais. A análise de ultra traços geralmente requer uma etapa tediosa de pré-concentração. Esta etapa pode ser eliminada com o uso da cromatografia iônica, que permite a análise dos íons de interesse, na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ em uma quantidade bem reduzida de amostra, 2 a 5 mL.⁽⁴⁾

1.2 Objetivo geral

O objetivo geral desta dissertação foi analisar e interpretar ambientalmente o conteúdo iônico de um testemunho de neve e gelo coletado no interior do manto de gelo antártico, no verão de 2004/2005, utilizando a técnica de cromatografia iônica.

1 Alta resolução: cada amostra corresponde a um pequeno intervalo de comprimento do testemunho de gelo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Dinâmica atmosférica

Devido à incorporação de pequenas quantidades de substâncias solúveis e insolúveis na neve, as regiões do planeta permanentemente cobertas de gelo, como a Antártica, preservam um registro único e datável da composição da atmosfera da Terra no passado. Por esta razão, é possível resgatar a história do ambiente atmosférico em um local específico, através da análise química de amostras de neve de superfície e de testemunhos de gelo. ⁽⁵⁾

2.1.1 A química da troposfera antártica

A química da troposfera é estudada em muitas regiões do planeta, para entender sua variabilidade natural e os efeitos das emissões originadas pelas atividades humanas. Estas emissões podem ser originadas diretamente de processos industriais, ou emissões associadas, por exemplo, com a agricultura. Estas atividades emitem gases traço relativamente reativos na atmosfera, e a mudam consideravelmente de seu estado natural. A Antártica não possui grandes concentrações populacionais e está a uma distância considerável de fontes de emissões antropogênicas. Embora alguns poluentes cheguem até a Antártica a sua troposfera é pouco perturbada e ainda nos serve como referência de uma atmosfera pristina (antiga). ⁽⁶⁾

Paleocientistas podem reconstruir as mudanças na composição da atmosfera da Terra e do clima ao longo do tempo, utilizando dados de análises de testemunhos de gelo profundos perfurados no manto de gelo antártico. A interpretação destes registros considera mudanças nas impurezas depositadas na neve e os efeitos deposicionais ou pós deposicionais associados. Para conhecer a atmosfera do passado a partir de marcadores químicos é importante compreender a química troposférica dos dias atuais. ⁽⁶⁾

Os aerossóis são os principais componentes das impurezas presentes nos testemunhos de gelo e podem ser um indicador indireto (*proxy*) sobre mudanças ambientais ao longo do tempo. ⁽⁶⁾ Um indicador do clima, um *proxy*, é um registro local, que é interpretado, utilizando princípios físicos e geoquímicos, e representa uma combinação de variações relacionadas com o clima do passado. Exemplos de indicadores paleoclimáticos incluem pólenes, registros de anéis de árvores (dendrocronologia), características de corais e diversos dados provenientes de testemunhos de gelo e testemunhos de fundo oceânico. ⁽⁷⁾

2.2 Os aerossóis estudados

Em geral compostos químicos encontrados em amostras de neve e gelo de regiões Antárticas são transportados através da atmosfera por aerossóis primários (sal marinho e poeira continental) e secundários (produzidos por emissões gasosas de fontes biogênicas e/ou antrópicas). A Figura 1 apresenta um diagrama que mostra fontes e origens dos principais compostos químicos encontrados na Antártica. ⁽⁸⁾

Esses dados podem fornecer um elo crucial entre a história ambiental desvendada a partir de testemunhos de gelo perfurados na Antártica e os registros climáticos da América do Sul, por exemplo. ⁽⁹⁾

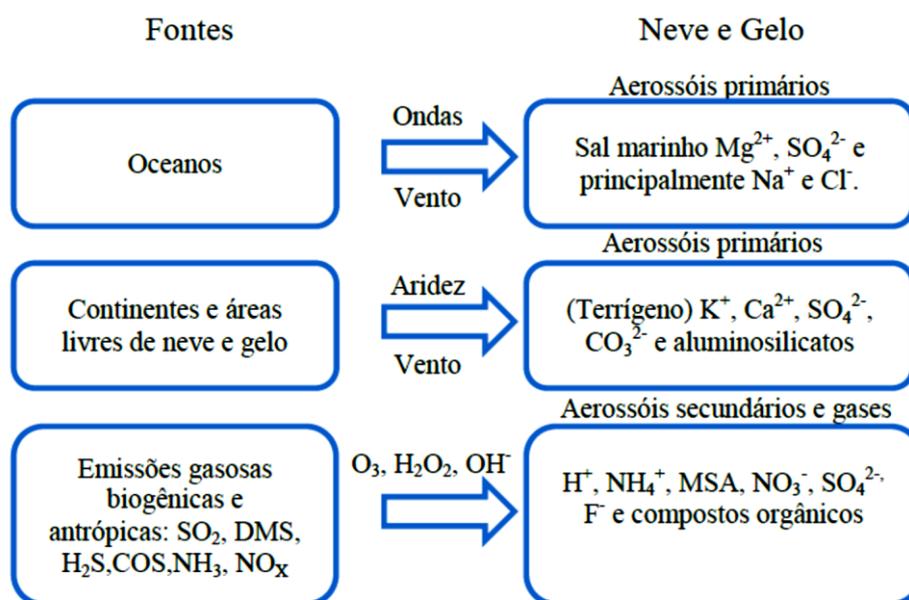


Figura 1: Diagrama mostrando as principais origens e fontes de impurezas solúveis depositadas na neve e no gelo polar. ⁽¹⁰⁾

Os aerossóis marinhos primários contendo Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , são os aerossóis primários mais abundantes na troposfera da Antártica, representando cerca de 80% do conteúdo iônico nas regiões costeiras. Os registros desses aerossóis marinhos são utilizados para examinar as mudanças na força e posição de sistemas de baixa pressão, extensão do gelo marinho e força dos ventos. Tradicionalmente, *spray* marinho e bolhas que estouram na superfície do oceano, eram tidos como fontes únicas de aerossóis marinhos em testemunhos de gelo na Antártica, mas outros estudos mostram que *frost flowers* (frágeis estruturas

cristalinas de sal marinho, formadas durante processos de evaporação/condensação da água do mar durante a formação do gelo marinho), são também importantes fontes. ⁽¹¹⁾ Na Tabela I, estão relacionadas algumas fontes naturais e adicionais de íons presentes na precipitação polar na era pré-industrial. ⁽²⁾

Tabela I: Fontes naturais de íons presentes na precipitação polar durante a era pré-industrial e variações de curto prazo (que podem aumentar a concentração destes) ⁽²⁾

Espécie	Fonte natural	Fonte adicional
Na ⁺	Sal marinho	Cinza vulcânica
K ⁺ , Mg ²⁺ e Ca ²⁺	Sal marinho, poeira terrestre	Cinza vulcânica
MS ⁻	Biota marinha	
Cl ⁻	Sal marinho	Pluma vulcânica
NO ₃ ⁻	Queima de biomassa, descargas elétricas, oxidação de N ₂ O, liberação pelo solo	Nuvens polares estratosféricas
SO ₄ ²⁻	Biota marinha, vulcanismo não eruptivo	Pluma vulcânica

2.2.1 Sódio (Na⁺) e Cloreto (Cl⁻)

As concentrações de Na⁺ e Cl⁻, espécies iônicas representantes do sal marinho, por apresentarem uma forte variação sazonal (variação conforme as estações do ano), podem ser usadas no processo de datação do testemunho.

Os dados obtidos para as concentrações destes íons também são importantes para a análise da variabilidade da extensão do gelo marinho. O estudo da variabilidade da extensão do gelo marinho é utilizado para o entendimento do sistema climático global, uma vez que afeta diretamente a circulação dos oceanos e as trocas de calor entre estes e a atmosfera, principalmente em virtude de seu alto albedo^{2 (8)}.

² O albedo é uma medida da refletividade da superfície da Terra (continentes, gelo, mares ou nuvens) à radiação solar, e é definido como a razão entre a energia solar refletida e a energia solar absorvida. Esta fração da energia solar que é absorvida influencia no aquecimento diferencial da parte inferior da atmosfera.

2.2.2 Cálcio (Ca^{2+})

A maior fração de poeira carregada pelo vento é constituída de carbonato de cálcio (CaCO_3). Por isto íons Ca^{2+} são utilizados como indicadores indiretos para poeira em testemunhos de gelo, provendo informações sobre a situação climática na área de origem e sobre circulação de ventos do passado. ⁽¹²⁾

Além da poeira continental, o cálcio também possui fonte marinha. Na região polar austral (sul) as contribuições marinhas e de poeira para o cálcio total permanecem na mesma ordem de magnitude; a influência marinha que é máxima no inverno tende a ofuscar a contribuição da poeira, que tem picos no verão. ⁽²⁾

2.2.3 Metanosulfonato (MS^-) e Sulfato (SO_4^{2-})

Nos oceanos, o fitoplâncton é o principal responsável pela conversão de carbono inorgânico em matéria orgânica através da fotossíntese, contribuindo em cerca de 95% da produtividade total de matéria orgânica. Este processo é chamado de produtividade primária marinha. O fitoplâncton faz parte da base da cadeia alimentar dos oceanos, e é o principal gerador de matéria orgânica. Ele desempenha um papel importante no fluxo de energia e nos ciclos biogeoquímicos de elementos como o carbono, nitrogênio, fósforo, oxigênio e enxofre. Os organismos classificados como fitoplâncton são representados por diversos grupos de microalgas. ⁽⁸⁾

A produtividade primária marinha participa ativamente do ciclo global do carbono e sempre foi alvo de diversos estudos. No final da década de 1980, os climatologistas passaram a dar importância a este parâmetro ambiental, pois foi proposto um ciclo biogeoquímico no qual o produto da atividade enzimática fitoplactônica poderia atuar como a maior fonte para núcleos de condensação de nuvens (CCN do termo em inglês: *Cloud Condensation Nuclei*). Isto indica uma forte conexão entre a atividade biológica marinha e o clima global, pois mudanças na concentração de CCN poderiam afetar na composição das nuvens, levando a alterações no albedo destas e por consequência influenciando no clima local. ⁽⁸⁾

Este ciclo biogeoquímico pode ser descrito resumidamente desta forma: o DMSP (propanoato de 3-dimetil sulfônico, $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) produzido nos oceanos por algumas espécies do fitoplâncton marinho é convertido ao sulfeto de dimetila (DMS: CH_3SCH_3) que é altamente volátil e escapa para a atmosfera. Na atmosfera, o DMS em sua

fase gasosa reage com radicais hidroxila ($\text{OH}\cdot$), que se formam a partir de radicais oxigênio provenientes de ozônio atmosférico e nitrato (NO_3^-). Quando oxidado pelo NO_3^- , o DMS produz o SO_2 (dióxido de enxofre), enquanto a oxidação via $\text{OH}\cdot$, resultará na formação de SO_2 e dimetil sulfóxido (DMSO: $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$). O DMSO é então oxidado pelo $\text{OH}\cdot$ produzindo assim SO_4^{2-} (~60%) e MSA, ácido metanosulfônico – $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (~40%).⁽⁸⁾ Este ciclo é demonstrado esquematicamente na Figura 2.

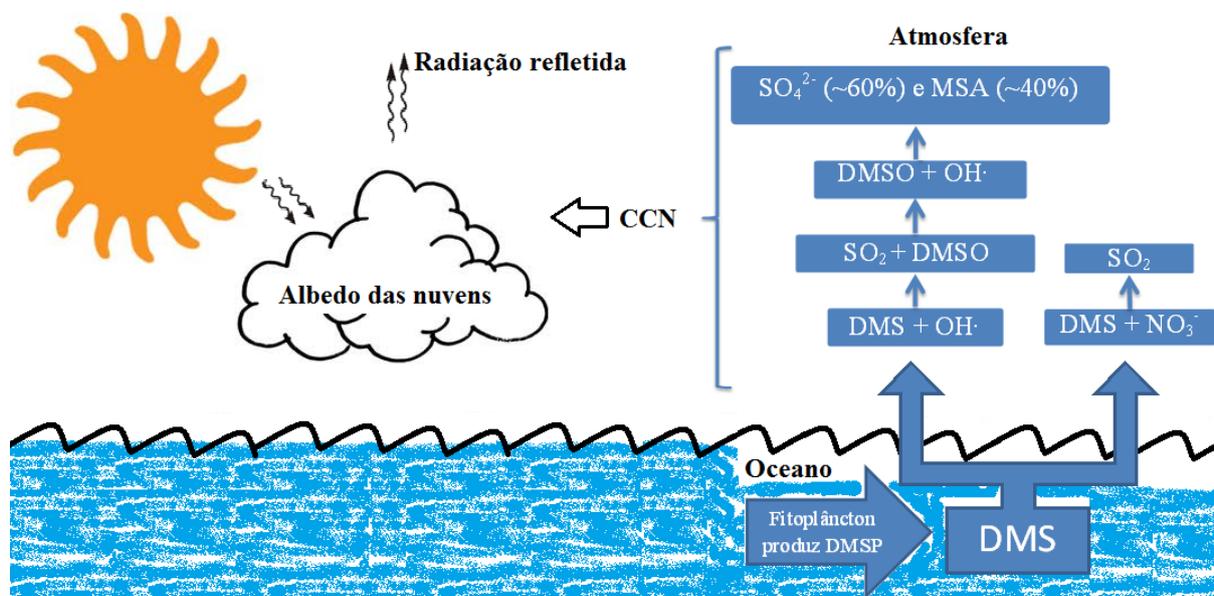


Figura 2: Diagrama simplificado de um proposto ciclo do sulfeto de dimetila (DMS) mostrando o processo de formação de CCN (*Cloud Condensation Nuclei*). Onde DMSP (propanoato de 3-dimetil sulfônio), DMS (sulfeto de dimetila), DMSO (dimetil sulfóxido), $\text{OH}\cdot$ (radical hidroxila), NO_3^- (nitrato), SO_2 (dióxido de enxofre), SO_4^{2-} (sulfato), MSA (ácido metanosulfônico).⁽⁸⁾

O SO_4^{2-} e o MSA, produtos deste processo, podem ser transportados a longas distâncias pela força dos ventos. O sulfato do aerossol marinho participa também do balanço de radiação no sistema atmosfera-terra espalhando e refletindo a radiação solar. O MSA, em contraste com o SO_4^{2-} , que possui outras fontes (terrestre e emissões vulcânicas), representa um inequívoco indicador da atividade biológica marinha. Dadas estas condições, o MSA é utilizado como indicador indireto da atividade biológica marinha por diversos autores, em estudos paleoclimatológicos.⁽⁸⁾

As concentrações de MSA apresentam picos máximos na primavera e verão em regiões costeiras da Antártica, devido à proximidade do oceano, de onde se origina o DMS. Isto é diferente na região central da Antártica onde este íon não possui um sinal sazonal bem definido.⁽²⁾⁽¹³⁾

O MSA (ácido metanosulfônico) é determinado por cromatografia iônica na forma de MS^- , metanosulfonato.

2.2.4 Nitrato (NO_3^-)

O NO_3^- na precipitação polar se origina a partir de óxidos de nitrogênio (NO_x), seus precursores atmosféricos. Entre suas fontes naturais estão: emissão pelo solo, queima de biomassa, descargas elétricas (relâmpagos), oxidação estratosférica de N_2O , e dissociação ionosférica do N_2 . Alguns estudos e modelos sugerem que as descargas elétricas e a oxidação atmosférica do N_2O podem representar as maiores contribuições de nitrato para o gelo antártico. ^{(2) (14)}

2.3 Glacioquímica e o registro das mudanças no clima e na química atmosférica

A glacioquímica fornece informações importantes sobre a química atmosférica do passado em períodos como as eras industrial e pré-industrial e o último ciclo glacial. Os testemunhos de gelo da Groenlândia indicam que as atividades humanas alteraram significativamente a atmosfera do hemisfério norte, aumentando a acidez (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl e HF) e a concentração de metais, além de registros da ocorrência de queimadas na floresta boreal. Os estudos glacioquímicos também sugerem que as emissões antropogênicas podem ter modificado a capacidade oxidativa da atmosfera ³. Os testemunhos que abrangem a era pré-industrial revelam a ocorrência de grandes erupções vulcânicas que perturbaram fortemente a química atmosférica polar em ambos os hemisférios. A concentração “natural” dos aerossóis na atmosfera do planeta é muito sensível às variações climáticas e a glacioquímica contribui para o entendimento das principais fontes e impurezas que determinam a composição química da atmosfera ao longo do tempo. ⁽²⁾

O passado pode conter pistas sobre o futuro, que podem ser deduzidas a partir de registros glacioquímicos e geológicos, especialmente para cenários ambientais. Os registros paleoambientais mostram que as mudanças profundas no clima do passado terrestre têm seguido padrões bem definidos em escalas de tempo de milhares a milhões de anos. Assim,

³ A capacidade oxidativa da atmosfera é às vezes referida como um processo de “limpeza” da atmosfera. Sem um processo de oxidação eficiente, os gases emitidos poderiam aumentar a níveis tão altos, que mudariam radicalmente a natureza química da atmosfera, da biosfera e o clima através do efeito estufa.

estudos sobre o clima do passado podem ser úteis para fornecer “*insights*” sobre como o sistema responde e o que se pode esperar ocorrer como resposta às mudanças futuras. ⁽⁶⁾

2.3.1 Os testemunhos de gelo

Nos mantos de gelo polares, as camadas de neve acumulam-se ano após ano sem derreter. A neve inclui uma amostra da atmosfera no momento em que precipita. Através da perfuração e escavação são obtidos os testemunhos de gelo. Um testemunho de gelo pode representar a queda da neve de séculos, milênios, ou nas partes centrais da Antártica e da Groenlândia (onde o gelo pode ultrapassar 3.000 m de espessura), centenas de milhares de anos. As camadas formam uma sequência completa de estratos que podem ser datados. Ao fazer análises químicas e físicas no gelo, é possível produzir perfis do conteúdo de atmosferas do passado. ⁽¹⁵⁾ Pode-se visualizar na Figura 3 um esquema do mecanismo de formação do gelo. O *firn* é um estado de transição entre neve e gelo. O limite entre a neve e o *firn* é identificado por características como cristais soldados uns aos outros, mas onde ainda existe a conexão dos espaços intergranulares, ainda é permeável. O limite *firn*-gelo, é caracterizado pelo fechamento destes espaços. ⁽¹⁾ O gelo contém bolhas, que guardam um registro da atmosfera no momento da precipitação.

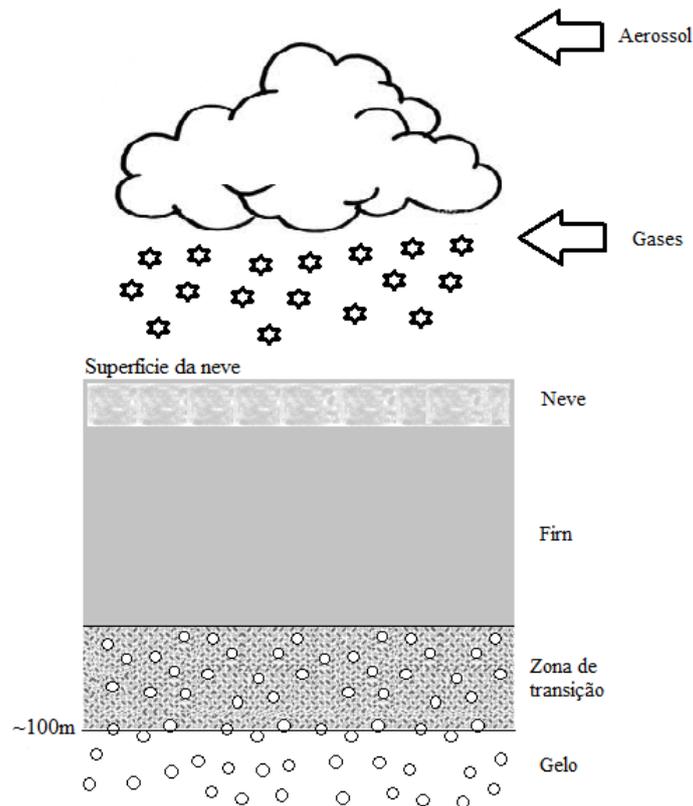


Figura 3: Esquema de formação de *firn* e gelo. As camadas de neve vão se depositando umas sobre as outras. Pela pressão das camadas superiores a neve se transforma em *firn* e finalmente em gelo. ⁽¹⁶⁾ Figura modificada

Vários programas internacionais têm perfurado e obtido testemunhos de gelo na Antártica e na Groenlândia. Os principais testemunhos de gelo perfurados na Groenlândia são o GISP 2 (*Greenland Ice Sheet Project Two*) obtido por um projeto norte americano, com a profundidade de 3053 m, e o GRIP (*Greenland Ice Core Project*), obtido por um projeto europeu, com a profundidade de 3028 m. Esses dois testemunhos de gelo da Groenlândia estão a 30 km de distância um do outro e possuem o mais longo registro paleoambiental a partir de testemunhos de gelo no hemisfério norte, com um registro superior a 100.000 anos ⁽¹⁷⁾. Ainda na Groenlândia o testemunho de gelo NGRIP (*North Greenland Ice Core Project*) possui a profundidade de 3085 m, e um registro de 123.000 ⁽¹⁸⁾ anos. Entre os principais testemunhos de gelo perfurados na Antártica estão o Vostok, com 3720 m de profundidade ⁽¹⁹⁾ e dados paleoambientais referentes a 420.000 anos; e o Domo C com profundidade de 3270 m e dados correspondentes a 800.000 anos. ⁽²⁰⁾ A Figura 4 apresenta os locais onde foram realizadas estas perfurações na Groenlândia e Antártica.

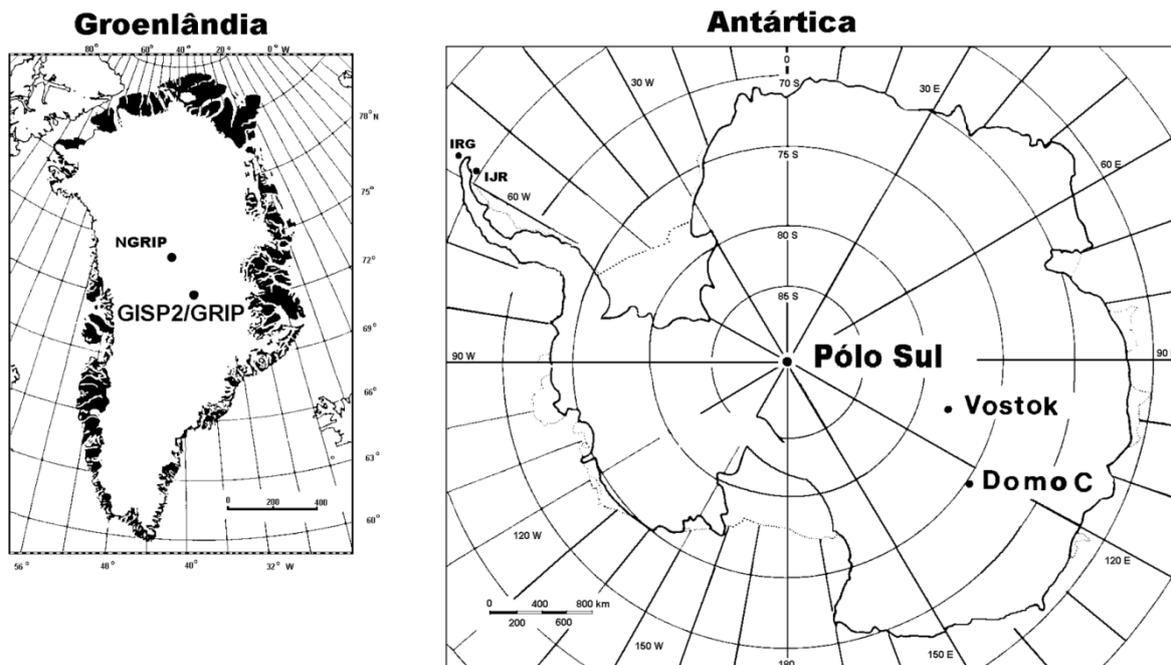


Figura 4: Mapas com a localização dos principais testemunhos de gelo. Na Groenlândia (NGRIP, GRIP e GISP2), e na Antártica (Vostok e Domo C). ⁽²¹⁾ Reprodução da figura autorizada pelo autor.

Os testemunhos de gelo são um meio excelente para entender as mudanças climáticas do passado e da química atmosférica, pois vários parâmetros são armazenados no mesmo testemunho. Assim como as variáveis climáticas básicas como temperatura (a partir de razões de isótopos de hidrogênio e oxigênio da água) e taxas de acumulação de neve, os testemunhos de gelo fornecem informações acerca de uma série de fatores que podem gerar variações e mudanças climáticas e ambientais. Muito dessas informações estão relacionadas com os componentes químicos solúveis na água.

A partir desses componentes se podem ter informações sobre, por exemplo, história vulcânica da Terra, atividade biogênica marinha, circulação atmosférica e extensão do gelo marinho. ⁽²²⁾

A Tabela II resume as principais análises realizadas em amostras de neve e gelo e as informações ambientais obtidas através da análise desses parâmetros. ⁽²¹⁾

Tabela II: Espécies químicas e parâmetros investigados em testemunhos de neve e gelo polares e informações ambientais associadas. ⁽²¹⁾

Estudos no testemunho de gelo	Parâmetro ambiental obtido
Parâmetros com variações sazonais (por exemplo) δD , $\delta^{18}O$, Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , condutividade elétrica, conteúdo de micropartículas)	Taxas de acumulação de neve, grandes variações na atmosfera (paleoatmosferas)
Razão de isótopos estáveis: δD , $\delta^{18}O$	Temperatura média anual, origem da precipitação, paleotemperaturas
$\delta^{34}S$	Atividade vulcânica, poluição, (combustíveis fósseis), atividade biológica marinha, emissões oceânicas de enxofre
Temperatura do poço de sondagem	Temperatura média local
Feições de derretimento	Temperatura de verão
Na^+ , Cl^-	Extensão da cobertura de gelo marinho
^{14}C , ^{10}Be , ^{36}Cl , ^{26}Al , NO_3^-	Atividade solar
Ni, Fe, Mg, Ir	Influxo de material extraterrestre
Conteúdo de micropartículas, Al, Si, Ca	Desertificação global
Ácido metanosulfônico (MSA)	Ciclo biogeoquímico do enxofre
H_2O_2	Capacidade oxidativa da atmosfera
$\delta^{13}C$, CO_2 , N_2O	Emissões de combustíveis fósseis
CO_2 , CH_4	Efeito estufa "Greenhouse"
Pb, Zn, Cu, Cd, pH, pesticidas (DDT), PCB's, clorofluorcarbonos (CCl_3F , CCl_2F_2)	Poluição global
Atividade β total, ^{90}Sr , ^{137}Cs	Testes e acidentes nucleares
3H	Explosões termonucleares
O_2 , N_2 , N_2O , CO_2 , CO	Paleoatmosferas

Para construir um perfil da variação destes registros ao longo do tempo, é necessária uma grande quantidade de dados químicos precisos e de alta resolução. A alta resolução em Glacioquímica significa maior quantidade de informações obtidas para pequenos intervalos de comprimento do testemunho de gelo. Ou seja, para ter alta resolução é necessário produzir o maior número de amostras possível para um TG (testemunho de gelo). Isto resulta em um maior detalhamento dos dados analíticos, possibilitando a avaliação de pequenas variações do parâmetro em estudo ao longo do TG.

2.3.2 Datação de testemunhos de gelo

A idade do gelo é um parâmetro chave em estudos paleoclimáticos. Geralmente a precisão da datação decresce com o aumento da profundidade.⁽¹⁶⁾ Dependendo da precisão requerida, o período de tempo e a localização, vários métodos podem ser usados para fornecer datação de perfis de profundidade em testemunhos de gelo.⁽²⁾

O sinal sazonal é transferido para a neve através das variações nas concentrações de vários componentes da atmosfera sobre os mantos de gelo. Este sinal, através da precipitação das espécies em estudo, pode servir de parâmetro para datação. Alguns parâmetros físicos também variam sazonalmente na neve e no gelo, e podem ser utilizados para datação. A condutividade elétrica é um deles e tem associação direta com as impurezas depositadas. É considerada uma boa aproximação para a acidez no gelo. A medida da condutividade elétrica é uma técnica não destrutiva relativamente simples e que pode ser utilizada no campo sob baixas temperaturas (<-15°C). Outro parâmetro físico importante é a estratigrafia de um testemunho de gelo. A mudança de granulometria ao longo do ano, durante a metamorfose da neve em gelo, e a própria presença de camadas de gelo associadas a derretimentos superficiais no pacote de neve nos verões ao longo do perfil pode também servir como parâmetro auxiliar na datação.⁽²¹⁾

A idade de um testemunho de gelo depende da profundidade da perfuração e da taxa de acumulação anual de neve no local. A datação de um testemunho de gelo pode ser realizada observando os seguintes parâmetros:

- 1) δD , $\delta^{18}O$: variações sazonais nas razões isotópicas da neve depositada;
- 2) poeira: concentração de micropartículas no gelo (reconhecida como um parâmetro estratigráfico sazonal. Suas variações podem ser utilizadas para determinar taxas de acumulação de neve e datar estratos de gelo);
- 3) substâncias traço: as substâncias traço variam sazonalmente a sua concentração sobre as geleiras e mantos de gelo, apresentando grande potencial para datar as camadas sobrepostas. Entre elas estão o H_2O_2 , MS^- , Ca^{2+} , NH_4^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , entre outros.⁽²¹⁾

2.4 Introdução à Cromatografia iônica

Cromatografia é um termo geral para uma variedade de técnicas de separação físico-químicas, que tem em comum a distribuição de um componente entre duas fases imiscíveis,

sendo uma fase móvel e uma fase estacionária. As várias técnicas cromatográficas são subdivididas de acordo com o estado físico das duas fases. ⁽²³⁾

A cromatografia de troca iônica foi desenvolvida em meados dos anos 1970, quando foi mostrado que misturas de cátions e ânions podem ser facilmente resolvidas em colunas de HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*- Cromatografia a Líquido de Alto Desempenho) preenchidas com fases de resinas trocadoras de cátions e ânions. É usada para a separação de compostos iônicos ou ionizáveis. O princípio de separação é uma troca de íons do analito com os íons fixados no trocador de íons. A técnica tem sido utilizada há muito tempo, e algumas técnicas analíticas específicas baseadas na troca iônica podem ser vistas como antecessoras da cromatografia líquida de alta eficiência. A técnica de troca iônica se mostra inigualável na separação de biomoléculas, especificamente proteínas e ácidos nucleicos. Também é ainda muito utilizada na análise de íons inorgânicos. A técnica específica utilizada para a análise de íons inorgânicos é chamada de cromatografia iônica (IC) e em 1975 foi introduzida por Small, Stevens e Bauman como um novo método analítico. Em um curto período de tempo, a cromatografia de íons evoluiu de um novo esquema de detecção para alguns ânions e cátions inorgânicos, para uma técnica versátil de análise que pode ser usada para espécies iônicas em geral. Inicialmente, a detecção era feita por medidas de condutividade. Atualmente, outros detectores estão disponíveis para a cromatografia iônica, tais como, detectores UV / Vis, amperométricos e de fluorescência. ⁽²³⁾

O detector baseado na condutividade de íons é um detector universal, visto que detecta todas as espécies iônicas. A falta de um método geral sensível para detecção das espécies iônicas eluídas, como cátions alcalinos e alcalinos terrosos e ânions haleto, acetato e nitrato, dificultou o desenvolvimento da técnica, que foi remediada em 1975, com o desenvolvimento de trabalhos na Dow Chemical Company de uma técnica de supressão do eluente, tornando possível a detecção condutométrica dos íons eluídos. A técnica para uma detecção sensível de íons através das suas condutividades elétricas consiste em fazer o efluente que sai da coluna de separação passar através de uma coluna "supressora" que removerá os íons correspondentes ao eluente. Esta coluna de supressão química reduz a condutância de fundo do eluente, e ao mesmo tempo aumenta a condutividade elétrica dos íons da amostra. ⁽²³⁾

2.4.1 Tipos de cromatografia iônica

A cromatografia iônica moderna, como um elemento da cromatografia líquida é baseada em três diferentes mecanismos de separação, os quais fornecem a base para a nomenclatura em uso. ⁽²³⁾

2.4.1.1 Cromatografia por troca iônica (HPIC-*High Performance Ion Chromatography*)

Este método de separação baseia-se em processos de troca iônica que ocorrem entre a fase móvel e os grupos de troca iônica ligados ao material de suporte. Em íons altamente polarizáveis, outros processos de adsorção não iônicos contribuem para o mecanismo de separação. A fase estacionária pode ser constituída de poliestireno, etilvinilbenzeno, ou resinas de metacrilato copolimerizadas com divinilbenzeno e modificadas com os grupos de troca iônica.

A cromatografia de troca iônica é utilizada para a separação de ânions e cátions orgânicos e inorgânicos. A separação de ânions é realizada com grupos de amônio quaternário ligados ao polímero, enquanto que sulfonato, carboxilato, ou grupos fosfonato são utilizados como sítios de troca iônica para a separação de cátions. ⁽²³⁾

2.4.1.2 Cromatografia por exclusão iônica (HPICE-*High Performance Ion Chromatography Exclusion*)

O mecanismo de separação na cromatografia por exclusão iônica é regido pela exclusão estérica, processos de sorção e, dependendo do tipo de coluna de separação, por ligações de hidrogênio. Um material de alta capacidade de troca catiônica, totalmente sulfonado, baseado em estireno e divinilbenzeno, é empregado como fase estacionária. A cromatografia por exclusão é particularmente útil para a separação de ácidos inorgânicos e orgânicos fracos. Em combinação com os sistemas de detecção adequados, este método de separação também pode ser usado para a determinação de aminoácidos, aldeídos e álcoois. ⁽²³⁾

2.4.1.3 Cromatografia de par iônico (MPIC-*Mobile Phase Ion Chromatography*)

O mecanismo de separação dominante em cromatografia de par iônico é a adsorção. A fase estacionária é constituída, por exemplo, por uma resina neutra de divinilbenzeno poroso de polaridade baixa e alta área superficial específica. Fases estacionárias de octadecil sílica, quimicamente ligadas, com polaridade menor ainda podem ser usadas. A seletividade da coluna de separação é determinada pela fase móvel. Além de um modificador orgânico, um reagente par iônico é adicionado ao eluente (água, solução tampão aquosa, etc), dependendo da natureza química das substâncias. Este tipo de cromatografia é particularmente adequado para a separação de ânions de superfícies ativas e cátions, compostos de enxofre, aminas e complexos de metais de transição. ⁽²³⁾

2.5 O equipamento de cromatografia iônica

Os componentes básicos de um cromatógrafo de íons são apresentados esquematicamente na Figura 5. Assemelha-se a configuração dos sistemas convencionais de HPLC.



Figura 5: Componentes básicos de um cromatógrafo iônico ⁽²⁴⁾

O eluente (fase móvel) é introduzido ao sistema cromatográfico através de uma bomba de média pressão. A amostra pode ser injetada por injetor automático ou manualmente em uma válvula de injeção, como esquematicamente mostrado na Figura 6.

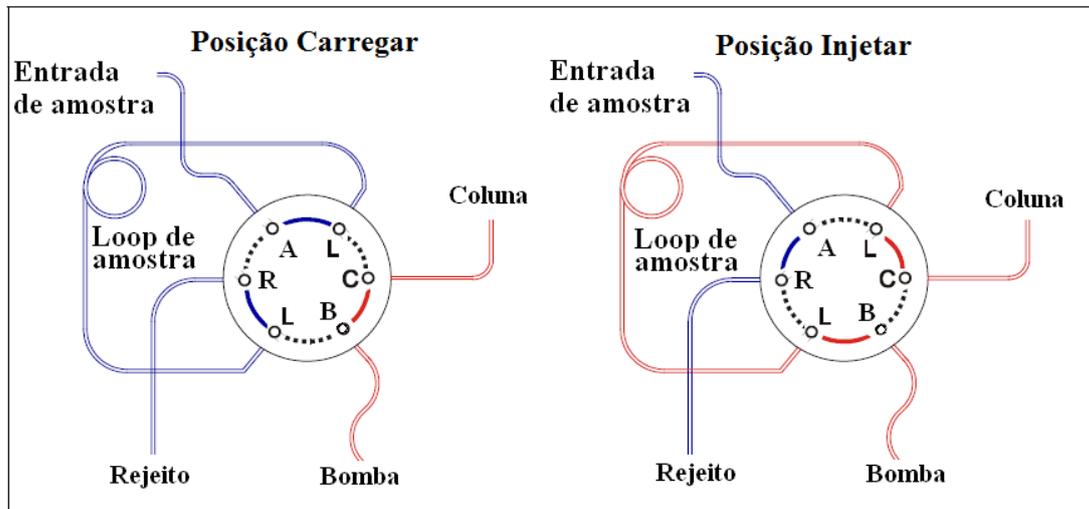


Figura 6: Esquema da válvula de injeção ⁽²⁴⁾, *loop* de amostra = alça de injeção. Onde A: entrada de amostra, L: alça de injeção, C: coluna, B: bomba, R: rejeito.

Para a injeção da amostra uma válvula de três vias é necessária, com duas portas sendo conectadas a um *loop* de amostra (alça de injeção). No momento da injeção realizada à pressão atmosférica (posição “carregar”), a amostra entra no *loop* e o excesso da mesma é descartado e direcionado para o rejeito. Após o preenchimento do *loop*, altera-se a posição da válvula para “injetar” e a fase móvel passa pelo *loop* transportando a amostra do *loop* para a coluna de separação. Volumes de injeção típicos estão entre 5 e 100 microlitros.

A parte mais importante do sistema cromatográfico é a coluna de separação, chamada de coluna analítica. As escolhas de fase estacionária e móvel apropriadas, bem como das condições cromatográficas determinam a qualidade da análise. As fases estacionárias estão acondicionadas em tubos fabricados a partir de material inerte, como Tefzec, resinas epóxi, ou PEEK (Poliéter éter cetona). ⁽²³⁾

Em geral, a separação é alcançada a temperatura ambiente. Só em casos muito raros, por exemplo, para a análise de ácidos graxos de cadeia longa, uma temperatura elevada é necessária para melhorar a solubilidade do analito. Uma temperatura elevada da coluna também é recomendada para a análise de poliaminas, para melhorar a eficiência de pico.

Os analitos são detectados e quantificados por um sistema de detecção cujo

desempenho é avaliado segundo os seguintes critérios: sensibilidade, linearidade, resolução (volume da célula do detector) e ruído (limite de detecção).⁽²³⁾

Como já citado anteriormente, o detector mais comumente empregado em cromatografia de íons é o detector de condutividade, que é usado com ou sem um sistema supressor. A principal função do sistema supressor como parte da unidade de detecção é reduzir quimicamente a elevada condutividade de fundo de eletrólitos no eluente, e para converter os íons da amostra em uma forma mais condutora.⁽²³⁾

2.6 A aplicação da cromatografia iônica em Glacioquímica

As técnicas analíticas utilizadas em glacioquímica evoluíram ao longo dos últimos 30 anos, porém a maioria dos dados de íons solúveis têm sido, e continuarão a ser, produzidos por cromatografia iônica (IC). Avanços na tecnologia de IC permitem medições com alta precisão em concentrações muito baixas. Desafios analíticos ainda ocorrem em algumas situações, como com amostras coletadas de regiões áridas que têm concentrações muito elevadas de íons e material particulado que atrapalham o desempenho da coluna de IC.⁽²⁵⁾

A descontaminação dos testemunhos de gelo recuperados é crucial para a produção de dados glacioquímicos confiáveis, e é tão importante quanto à medição química em si.

A maioria dos métodos de descontaminação envolve a remoção da porção externa do testemunho, por lavagem com água ultrapura, ou pela remoção física da parte exterior do TG por raspagem. Recentemente, vários grupos internacionais desenvolveram sistemas de fusão contínua que utilizam uma sonda/cabeça de fusão aquecida que produz amostras das porções do interior e exterior do TG, evitando assim a contaminação a partir da porção externa. As amostras podem ser coletadas discretamente (onde o fluxo de água da fusão do TG é coletado em *vials* de amostras individuais), ou o conteúdo do TG é fundido e injetado diretamente em um instrumento analítico (análise de fluxo contínuo - CFA). Quando as amostras são coletadas de forma discreta, as técnicas padrão de IC são utilizadas para analisar um conjunto completo de espécies de íons. Em CFA, os reagentes são adicionados ao fluxo de amostra, e a medição é tipicamente através de métodos fluorométricos (Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+}) ou de absorção (Na^+ , NO_3^-).⁽²⁵⁾

Um terceiro método analítico foi recentemente desenvolvido, conhecido como cromatografia rápida de íons (FIC), e foi concebido especificamente para alta resolução em

medições de TG, onde uma porção do fluxo de amostra é injetada em um IC em um intervalo de tempo especificado. As técnicas FIC e CFA possuem o módulo analítico acoplado ao módulo de fusão do TG diminuindo a possibilidade de contaminação das amostras.

Atualmente essas técnicas têm limitações em termos do número de espécies de íons que podem ser analisados. Uma boa concordância é obtida comparando os três diferentes métodos quando análises são realizadas nas mesmas amostras. ^{(25) (26)}

Apesar de consumir mais tempo do que a CFA e FIC, a cromatografia iônica, amplamente utilizada até agora para a análise de testemunhos de gelo, é um método bem estabelecido para determinar uma vasta gama de íons. Entre as vantagens da IC está a relativa facilidade de calibração e a possibilidade de reanalisar amostras quando problemas são identificados. ⁽²⁶⁾

2.7 O continente antártico

O continente antártico e as ilhas que o cercam possuem uma área aproximada de 13,6 milhões km². Esta área é 1,6 vezes maior do que o Brasil (Figura 7) e representa cerca de 10% da superfície da Terra. Centrado aproximadamente no Polo Sul Geográfico, é inteiramente circundado pelo Oceano Antártico ou Austral, cuja área é de aproximadamente 36 milhões de km². ⁽²⁷⁾



Figura 7: Comparação da área do continente antártico com o Brasil. ⁽²⁷⁾

O interior da Antártica é tão seco quanto o deserto do Saara e os ventos chegam a 327 km h^{-1} . A Figura 8 mostra a taxa de acumulação média anual no continente antártico. Os maiores registros de taxa de acumulação ocorrem nas regiões costeiras enquanto que no interior do continente a taxa de acumulação é bem mais baixa; característica de um ambiente árido.

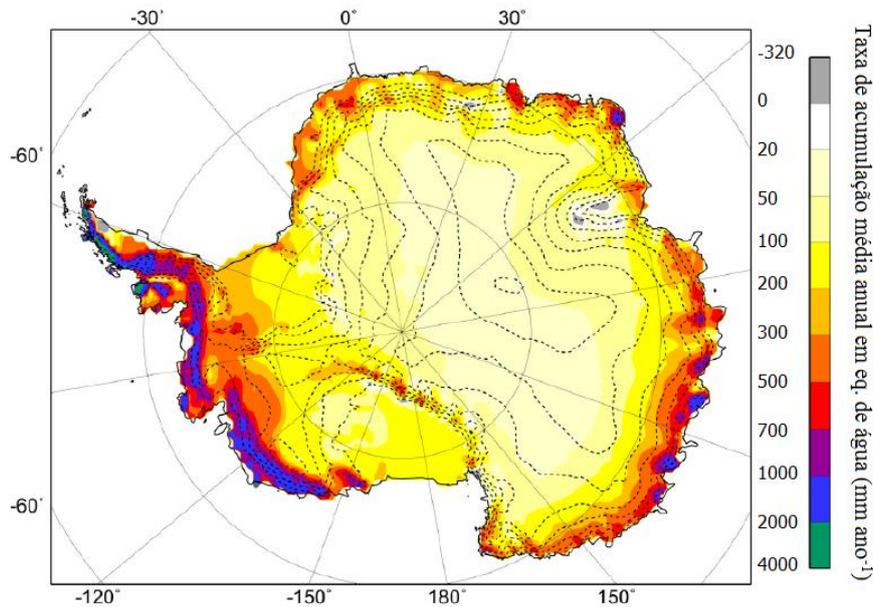


Figura 8: Distribuição da taxa de acumulação média/precipitação anual em equivalentes de água (mm ano^{-1}), no continente antártico. ^{(6)Figura modificada}

A Antártica é três vezes mais alta que qualquer outro continente, possuindo uma altitude média de 2,3 mil metros. A topografia do continente antártico pode ser visualizada na Figura 9 A em um mapa com curvas de nível; onde se pode observar que as maiores altitudes se encontram na região central. A Figura 9 B é um perfil desta topografia e mostra as proporções do gelo de superfície e do substrato rochoso em um corte do continente. ⁽²⁸⁾ Quase a totalidade (99,6%) de sua superfície está permanentemente coberta por uma camada de gelo (o manto de gelo), que atinge quase cinco quilômetros de espessura e um volume de 25 milhões de km^3 . ⁽²⁷⁾

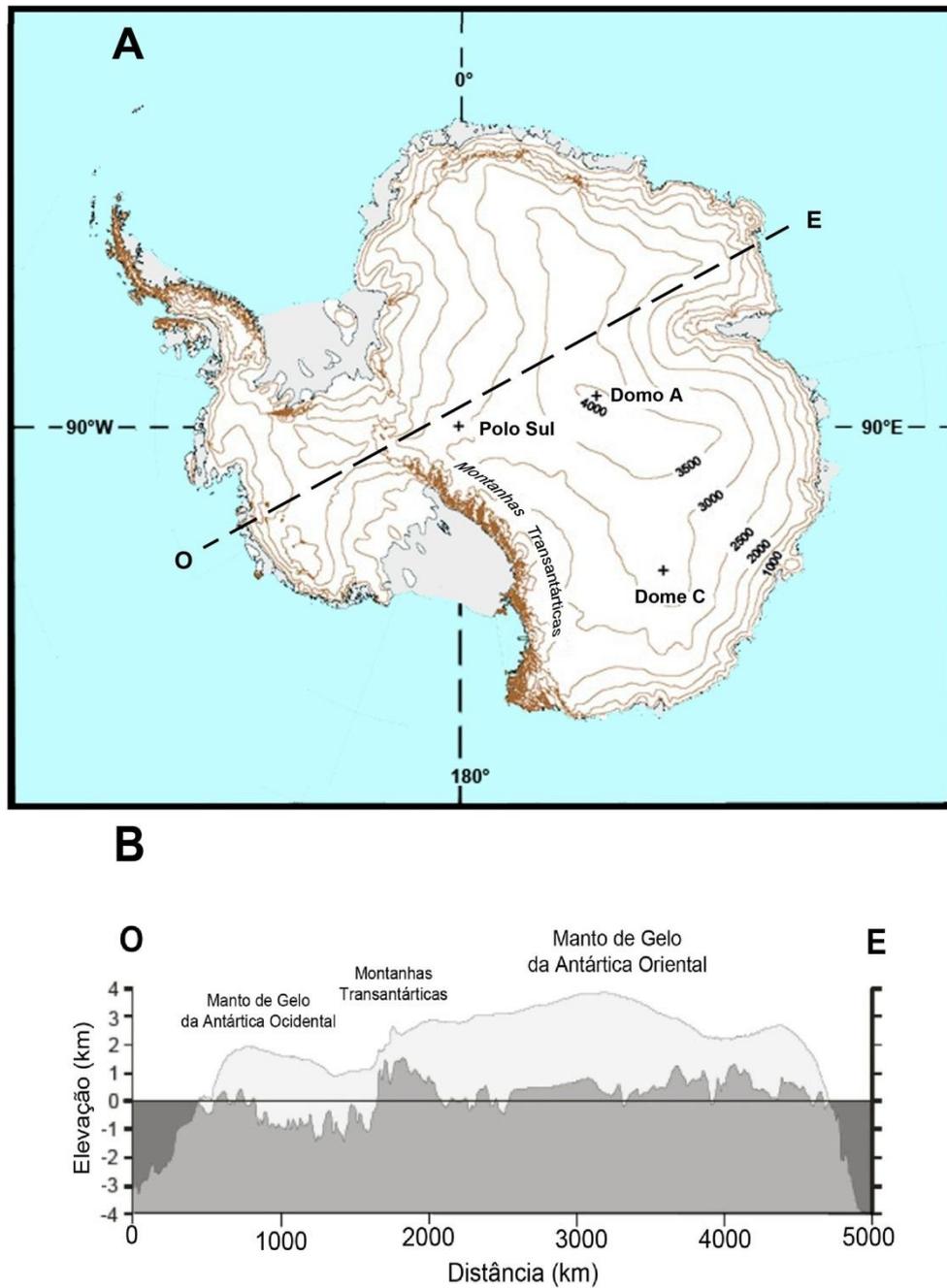


Figura 9: Mapa do continente Antártico: (A) Curvas de nível indicando a altitude em metros. Note a posição do Domo A (o local mais frio da Terra). (B) Perfil que representa um corte (identificado na figura A). Mostra o perfil da superfície de gelo e do substrato rochoso. ⁽²⁸⁾ Reprodução da figura autorizada pelo autor.

Apesar de ser coberta por gelo, a Antártica é formada por rochas e tem uma margem continental constituída de sedimentos. ⁽²⁷⁾ No interior da Antártica a temperatura média é em torno de -55°C no inverno. A mais baixa temperatura já registrada foi de $-89,2^{\circ}\text{C}$, em 21 de julho de 1983 na Estação Russa Vostok. A distribuição da temperatura média anual na Antártica está representada na Figura 10. ⁽²⁸⁾

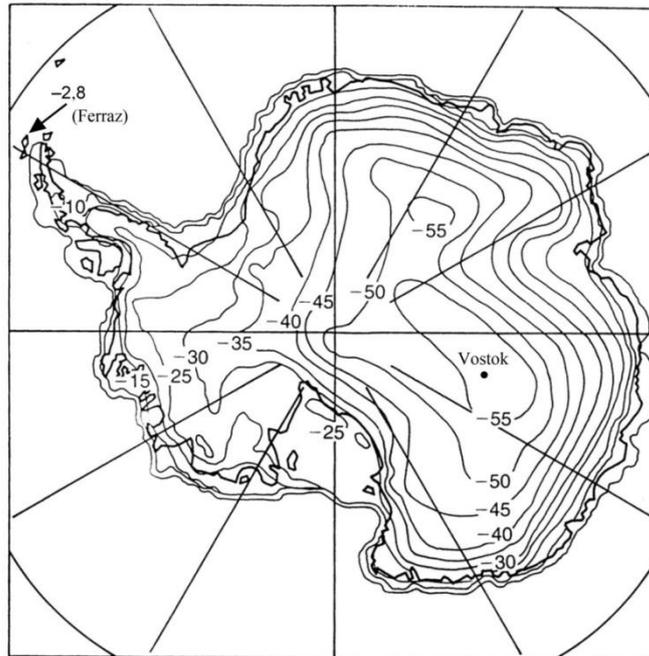


Figura 10: Distribuição da temperatura média anual no continente Antártico, isotermas em °C. A seta identifica a ilha Rei George, local da estação antártica brasileira Comandante Ferraz, onde a temperatura média anual alcança $-2,8^{\circ}\text{C}$. (28) Reprodução da figura autorizada pelo autor.

A Antártica está rodeada por uma porção de mar congelado (gelo marinho), cuja extensão pode variar entre 3 milhões de km^2 , no verão, e 18 milhões de km^2 , no inverno. Na Figura 11 um exemplo desta variação na extensão do gelo marinho entre setembro de 1999 (inverno) e fevereiro de 2000 (verão). (27)

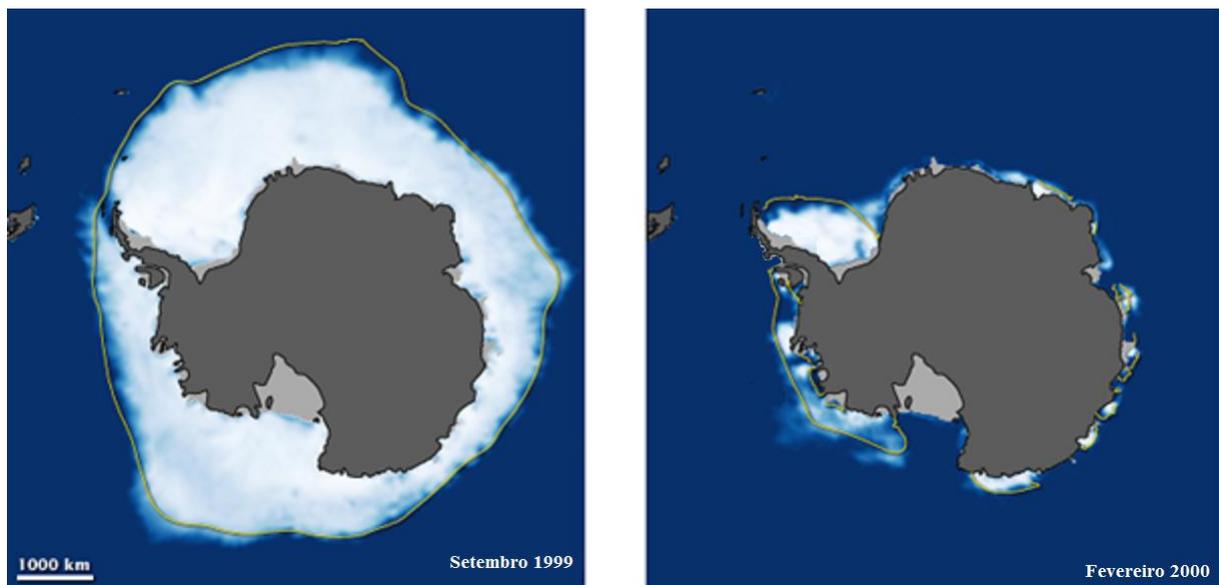


Figura 11: Exemplo da variação anual na extensão do gelo marinho no continente antártico, aqui mostrando a situação em setembro de 1999 (inverno), e em fevereiro de 2000 (verão). (29) Figura modificada.

Cerca de 90% do gelo e de 70% da água doce do planeta se encontram no manto de gelo que cobre a Antártica. O imenso manto de gelo antártico tem um papel muito importante no sistema climático global e é responsável pelo controle das circulações atmosférica e oceânica no Hemisfério Sul, além da formação de água fria de fundo dos oceanos. O clima no Hemisfério Sul é essencialmente gerado e controlado por massas de ar frio provenientes do continente gelado. ⁽²⁷⁾

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 O ITASE e a travessia chileno-brasileira de 2004/2005

O Brasil participa desde o início deste século na *International Trans-Antarctic Scientific Expedition* (ITASE), projeto internacional iniciado em 1990 e com a participação de 22 países. Tal projeto tem como principal objetivo investigar como o ambiente atmosférico moderno está representado nas camadas superficiais do manto de gelo antártico, determinando tanto a variação espacial quanto temporal de vários parâmetros químicos. As ações estão centradas na coleta de amostras que representem os últimos 200 anos, obtidas a partir de testemunhos de gelo espaçados em 100 km. O período de tempo foi escolhido devido à facilidade de recuperar testemunhos de gelo rasos, permitindo desenvolver um estudo espacialmente significativo. Além disso, também compreende o início da maior influência antrópica sobre a composição da atmosfera e o final da Pequena Idade de Gelo (período entre 1550 a 1850 AD quando ocorreram temperaturas abaixo da média).⁽³⁰⁾ Através dos dados obtidos pelos vários grupos de pesquisa participantes do ITASE, pode-se: conferir a variabilidade espacial do clima antártico (por exemplo: acumulação, temperatura do ar, circulação atmosférica); produzir “mapas ambientais”, de escala continental, buscando elucidar funções de transferência entre componentes da atmosfera e a neve/gelo; verificar modelos atmosféricos e interpolar séries temporais espaciais obtidas com dados de sensoriamento remoto por satélite.⁽³⁰⁾

Vários países já executaram um número significativo de travessias, independentes ou em programas conjuntos, como Estados Unidos, Suécia, Rússia, Austrália, França, Alemanha, Itália, China, Japão, Reino Unido e Noruega⁽³⁰⁾, como pode ser visto na Figura 12.

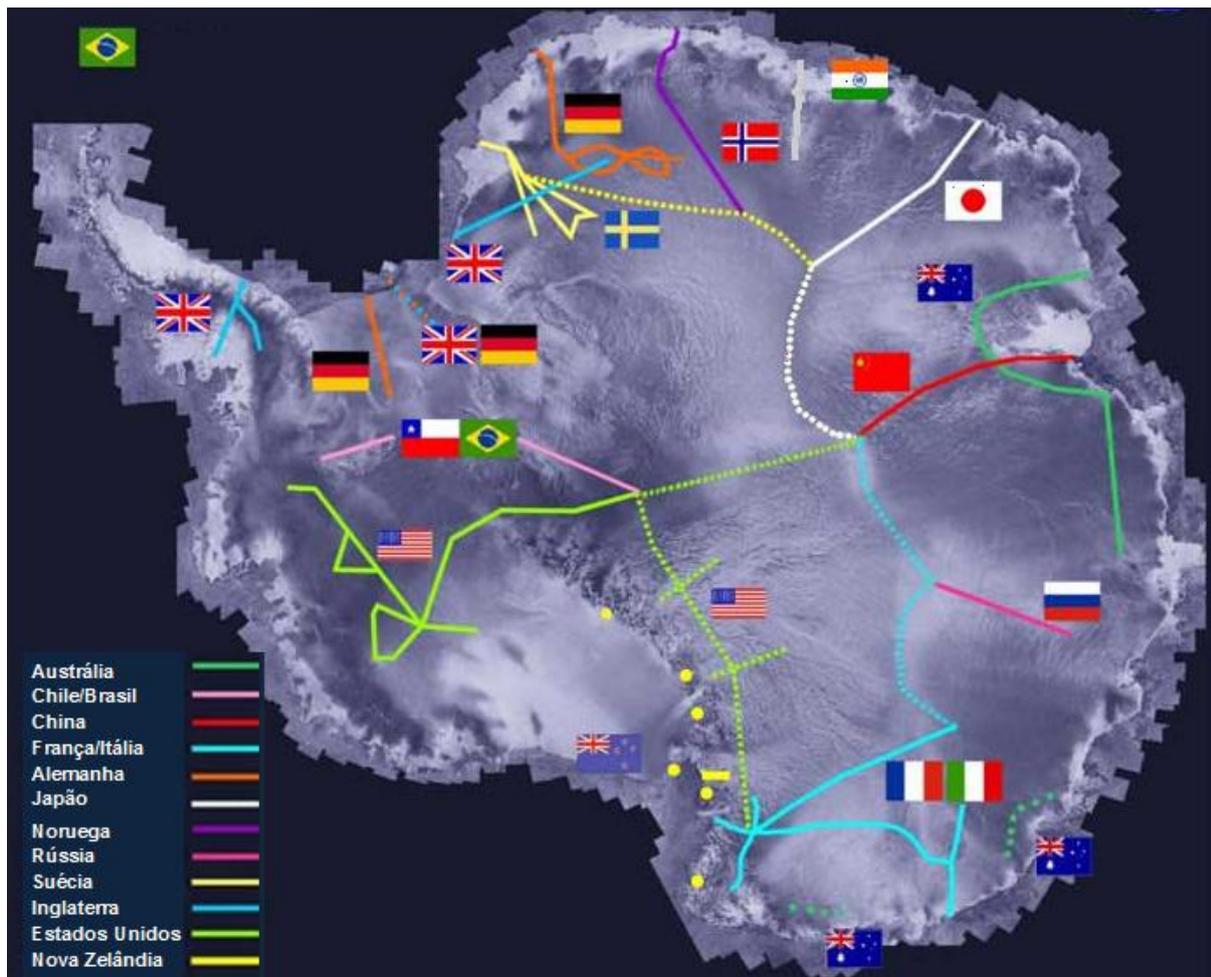


Figura 12: Travessias do ITASE no continente antártico, completadas (curvas sólidas) e propostas (curvas tracejadas). ⁽³¹⁾Figura modificada

A participação do Brasil no projeto se concretizou primeiramente fornecendo dados de trincheiras de neve e testemunhos rasos de gelo obtidos na região das Shetlands do Sul (ilhas Rei George, Deception e Livingston) e ilha James Ross (projeto argentino-franco-brasileiro), apresentando a distribuição de isótopos estáveis (δD e $\delta^{18}O$), conteúdo iônico (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , MS^- (metano sulfonato - $CH_3SO_3^-$), Na^+ , K^+), radionuclídeos, concentração de micropartículas, e elementos traço (incluindo metais pesados). ⁽³⁰⁾

Neste trabalho foi utilizado o testemunho de gelo IC3 ($85^{\circ}59'S$, $81^{\circ}35'W$) de 43,48 m de profundidade, que foi coletado por J.C.Simões durante a travessia Chileno-Brasileira da Antártica ocorrida no verão de 2004/2005, entre o Pólo Sul geográfico ($90^{\circ}S$) e a estação chilena Parodi ($80^{\circ}10'S$, $81^{\circ}26'W$).

3.2 Coleta e localização do testemunho de gelo IC-3

O ponto de coleta do testemunho de gelo IC-3 está na região central da Antártica a uma altitude de 1620 m. A localização exata no continente antártico é demonstrada na Figura 13. A temperatura no sítio de perfuração de -36°C foi determinada pela medição da temperatura do pacote de neve a 12 m de profundidade.

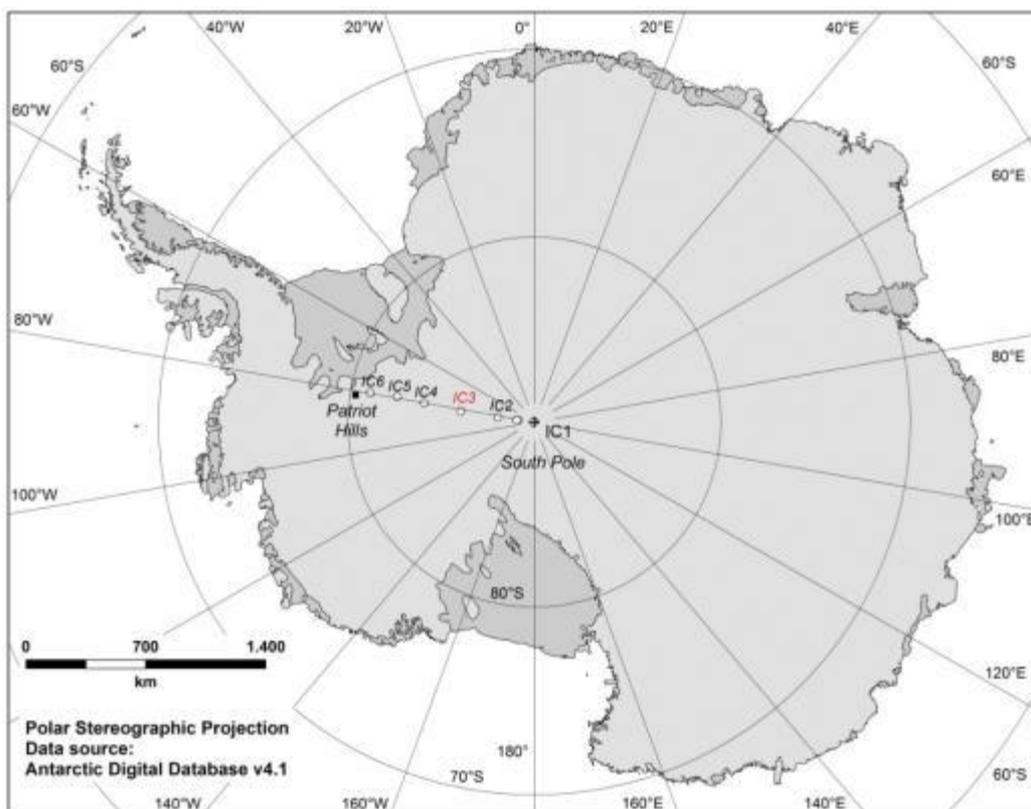


Figura 13. Localização geográfica do testemunho IC-3 ($85^{\circ}59'S$, $81^{\circ}35' W$), Antártica.

A travessia do continente antártico teve início no dia treze de novembro de 2004, partindo da base Parodi, em Patriot Hills ($80^{\circ}18'S$, $81^{\circ}22'W$) com o auxílio da Força Aérea Chilena, e chegou ao Polo Sul Geográfico no dia 30 de novembro do mesmo ano, após percorrer aproximadamente 1145 km. Nessa travessia rumo ao Polo Sul, a expedição atravessou as montanhas Transantárticas, e subiu aproximadamente 2100 metros de altitude (de 700 a 2828 m de altitude) até atingir o platô Antártico, que é a região mais fria do planeta. Para a realização da travessia foi utilizado um veículo para neve, com módulos acoplados contendo os equipamentos utilizados para as coletas de amostras e perfurações (Figura 14).

As operações de perfuração foram feitas durante o retorno da expedição saindo do Polo Sul Geográfico em direção a *Patriot Hills*. Nesta expedição foram coletados 6 testemunhos (rasos) de neve-*firn*, com a utilização de uma perfuradora de gelo (Figura 14 D) além de 105 amostras de neve de superfície sob condições ultra limpas. A principal tarefa de investigação da equipe da travessia, ou seja, a coleta de amostras de neve e gelo estava sob a coordenação do único brasileiro da equipe, o Prof. Jefferson C. Simões.

A localização e distribuição espacial dos testemunhos obtidos em campo e seu controle topográfico é importante para a interpretação dos dados. Esse controle pode elucidar possíveis discrepâncias nos dados, refletir interferências do próprio relevo e posicionamento dos locais amostrados. ⁽³²⁾

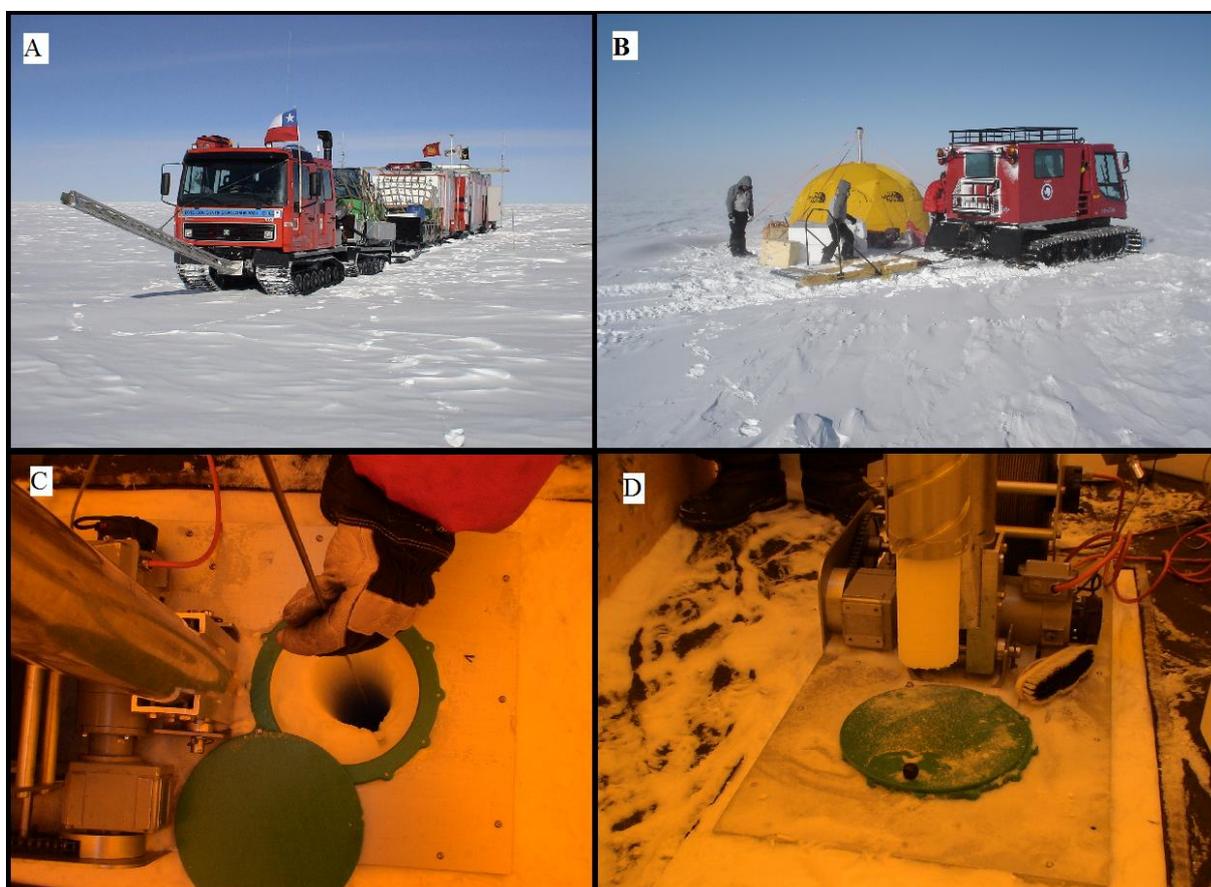


Figura 14: A) Veículo contendo os equipamentos utilizados na travessia; B) Parte do acampamento próximo ao local da perfuração; C) Operação de perfuração; D) Testemunho de gelo no interior da perfuradora.

Os testemunhos de gelo coletados nesta travessia da Antártica foram armazenados em embalagens plásticas seladas (devidamente identificadas) e colocados em caixas de isopor específicas para seu armazenamento (Figura 15 A). As caixas contendo os testemunhos foram

transportadas em aviões Hércules C-130 da Força aérea Chilena para a cidade de Punta Arenas, Chile, de onde seguiram em avião comercial até Nova Iorque, EUA. Estas caixas foram então transportadas de caminhão até Bangor no estado do Maine onde ficaram armazenadas em câmaras frigoríficas. Posteriormente foram transportadas para o *Climate Change Institute (CCI - Universidade do Maine, EUA)* e ficaram em câmara fria na temperatura de -20°C , até o momento da amostragem.



Figura 15: (A) Testemunhos de gelo embalados, dispostos na caixa para transporte. (B) Caixas de isopor contendo testemunhos de gelo no acampamento. (C) e (D) Avião carregado para retorno dos equipamentos utilizados na travessia e transporte dos testemunhos de gelo coletados.

3.2.1 Determinação da densidade e descrição estratigráfica

As frações do testemunho de gelo recuperadas foram medidas e pesadas no campo com a utilização de uma balança eletrônica, modelo Bioprecisa BS3000A, com precisão de

0,1 g. Com os dados de comprimento, peso e diâmetro do amostrador (perfuradora) foi calculada a densidade do TG. O perfil da densidade, com relação à profundidade está apresentado na Figura 16.

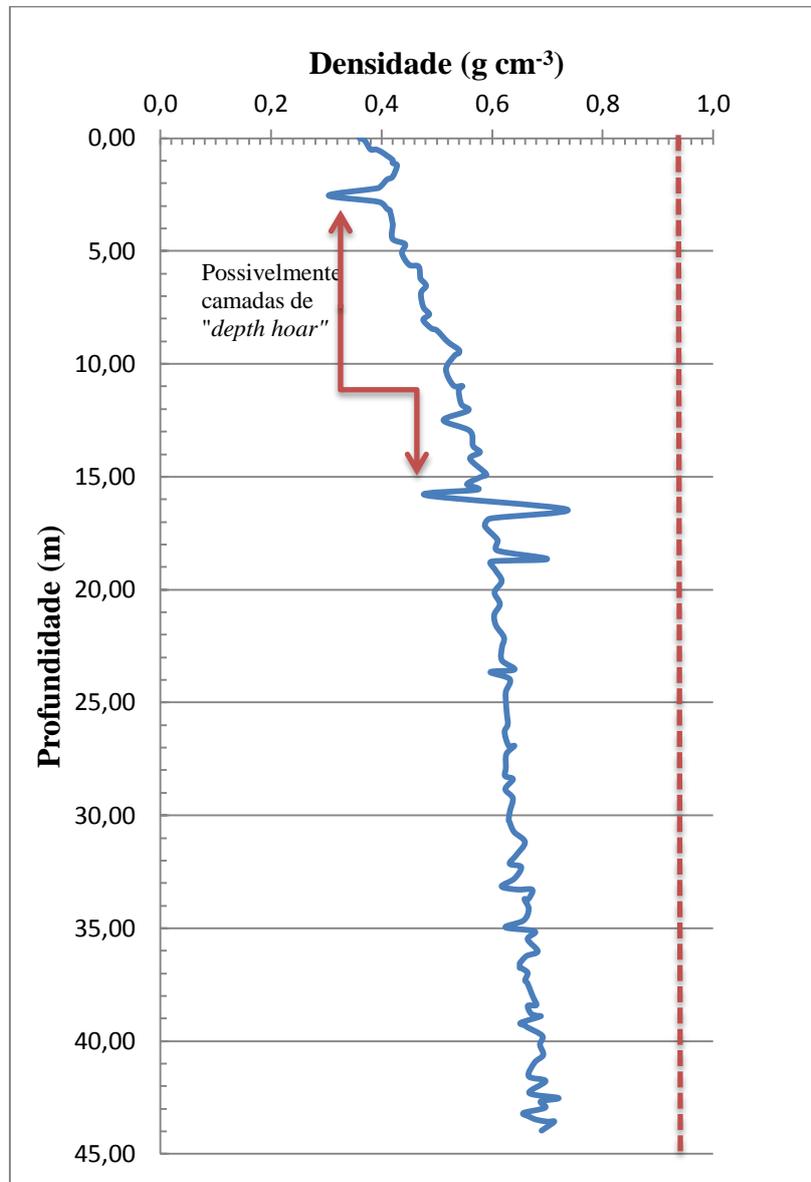


Figura 16: Perfil de densidade do testemunho de gelo IC-3. A transição entre firn e gelo ocorre na densidade $0,92 \text{ g cm}^{-3}$, delimitada pela linha tracejada. As setas indicam possíveis camadas de *depth hoar*.

Nos primeiros 2 m a densidade varia entre $0,35$ e $0,45 \text{ g cm}^{-3}$. Esta densidade menor é característica de neve nova, neve recentemente depositada, onde a forma original dos cristais de gelo pode ser reconhecida ⁽¹⁾.

Em 2,5 m ocorre um decréscimo na densidade, atingindo um valor de aproximadamente $0,3 \text{ g cm}^{-3}$, indicativo de uma camada de *depth hoar*, que está associada a

uma queda de densidade pronunciada. A transformação da neve recém-precipitada geralmente forma grãos arredondados, mas em certas condições esta transformação ocorre de maneira diferente, quando grandes cristais em forma de prisma, pirâmide ou de forma hexagonal, são produzidos devido à ocorrência de gradientes de temperatura. Estes cristais formados no interior do “pacote de neve” são chamados de *depth hoar*, e podem variar de 2 a 5 mm com uma densidade de 0,10 a 0,30 g cm⁻³.⁽⁸⁾ O mesmo ocorre na profundidade entre 16 e 20 m, indicando camadas onde há transição de verão para inverno. Mas nem todas as transições de verões para invernos apresentam camadas de *depth hoar* bem marcadas.

A densidade média do TG IC-3 é de 0,58 g cm⁻³, no entanto este testemunho não atinge densidades maiores do que 0,92 g cm⁻³, que é a densidade da formação do gelo. O IC-3 é formado então por neve na parte mais rasa, (onde a densidade é menor) e *firm* no resto do comprimento. Mas apesar de ser composto somente por neve e *firm*, o testemunho, de que trata este trabalho é referido aqui como um testemunho de gelo.

Não foram observadas linhas de gelo, que pudessem indicar algum derretimento, percolação e ou recongelamento, pois na região central da Antártica, local da perfuração, as temperaturas são muito baixas impedindo qualquer derretimento.

Também não foi observada a ocorrência de camadas de gelo cíclicas, impossibilitando a datação do testemunho pela determinação da taxa de acumulação; esse critério, muitas vezes é observado em testemunhos das regiões costeiras. Também não foram observadas camadas de poeira, micropartículas, ou cinzas vulcânicas, por exemplo, que poderiam ser indicativas de eventos vulcânicos conhecidos, e que poderiam servir como horizontes de referência para a datação.⁽³²⁾

3.3 Amostragem e processos de descontaminação

3.3.1 Sistema de derretimento contínuo

Para a amostragem deste testemunho foi utilizado o novo sistema de derretimento contínuo desenvolvido por pesquisadores do *CCI*. Este sistema automatizado permite obter, simultaneamente, amostras para vários tipos de análises geoquímicas, incluindo a determinação de elementos traços por Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado (ICP-MS), do conteúdo iônico por Cromatografia Iônica (IC) e determinação de isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio por Espectrometria de Massas de Proporção Isotópica (IRMS).⁽³³⁾

Antes da realização de análises químicas, os testemunhos de gelo polares devem

passar por processos de amostragem e descontaminação bem determinados, pois as impurezas (analitos a serem estudados) presentes nos testemunhos se apresentam em concentrações muito baixas. ⁽³³⁾

O processo de descontaminação utilizado inicia com a remoção da parte externa do testemunho de gelo realizada dentro de uma câmara fria (-20 °C), com a utilização de uma serra. Máscaras e luvas de polipropileno são usadas durante o procedimento de descontaminação. O gelo descontaminado é então acondicionado em um recipiente de acrílico para a fusão, tendo o cuidado para não tocar nas extremidades descontaminadas do TG, mesmo com a utilização de luvas. Os recipientes de acrílico são limpos com água deionizada entre as sessões de fusão.

Os cilindros de acrílico contendo os TG preparados são transportados para um laboratório limpo Classe 100 (que contém no máximo 100 partículas aerotransportadas maiores do que 0,5 μm^{-3}) ⁽³⁴⁾, onde são submetidos ao sistema de derretimento contínuo. ⁽³³⁾

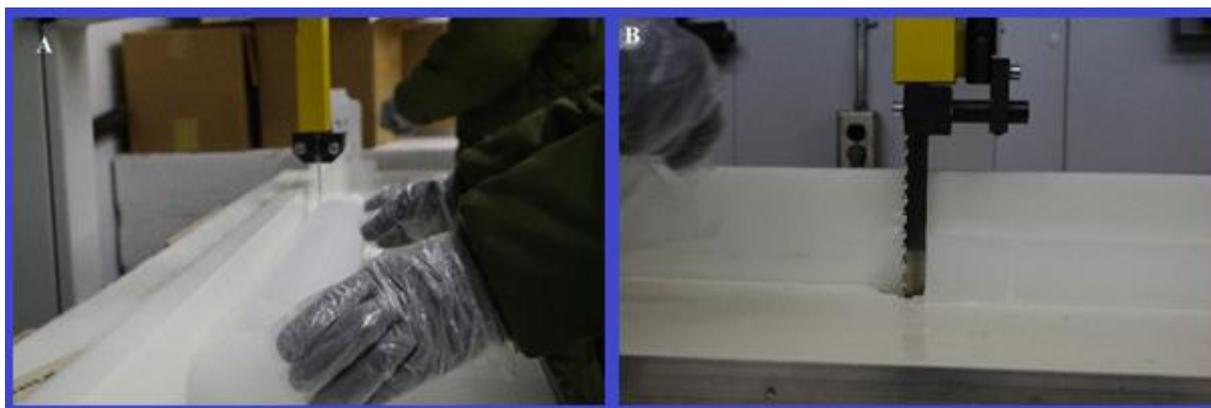


Figura 17: A) Remoção da parte externa do TG com uma serra no interior da câmara fria; B) Serra utilizada.

Antes de iniciar com os procedimentos para fusão do testemunho, os vials (frascos para a coleta das frações de amostra) destinados às análises por cromatografia iônica passam por um processo de limpeza (enxágue triplo com água ultrapura, e após 24 horas de molho outro enxágue triplo em água ultrapura).

O sistema de fusão, mantido dentro de um freezer a -20 °C consiste de um disco de Ni (> 99,99% Ni) e um cone (Ni), montados sobre uma base de alumínio (Figura 18). Este sistema é aquecido e é responsável pela fusão e separação física do testemunho em dois canais: um externo, proveniente da porção externa do testemunho, potencialmente contaminado, o qual será direcionado para a análise de razões de isótopos estáveis (δO^{18}) por espectrometria de massas e outro canal interno, livre de contaminações, proveniente do núcleo

interno do testemunho, o qual será direcionado para a análise de íons maiores e elementos traço (Figura 19). O TG derretido é conduzido por tubos até um sistema de gotejamento que transporta a amostra diretamente para *vials*. Durante o processo, o testemunho é posicionado verticalmente respeitando a sequência estratigráfica, essencial para a interpretação paleoambiental.⁽³³⁾ Imediatamente após a fusão, as amostras para cromatografia iônica são congeladas.

Foram obtidas 2002 amostras para as análises de cromatografia iônica ao submeter o TG IC-3 de 43,48 m de comprimento ao sistema de derretimento contínuo.

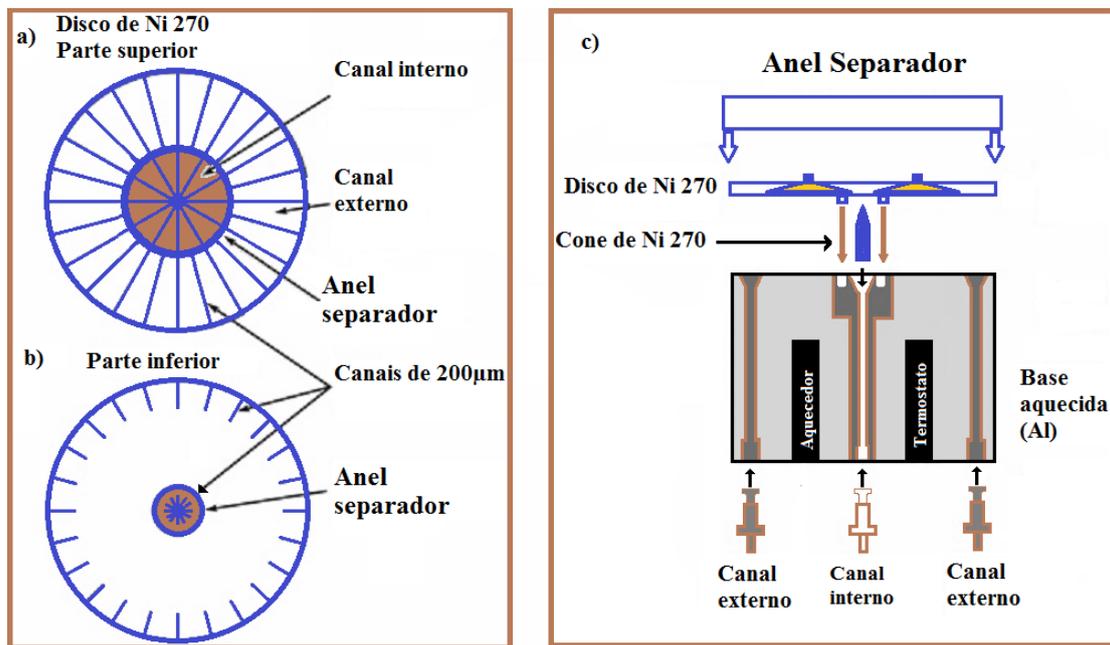


Figura 18: a) Parte superior do disco de Ni 270; b) Parte inferior do disco; c) Esquema de separação das amostras, onde um anel com 1 mm de elevação promove a separação do TG em uma porção interna que é dividida em amostras para análise de IC e ICP-MS e outra externa para análise de isótopos estáveis.

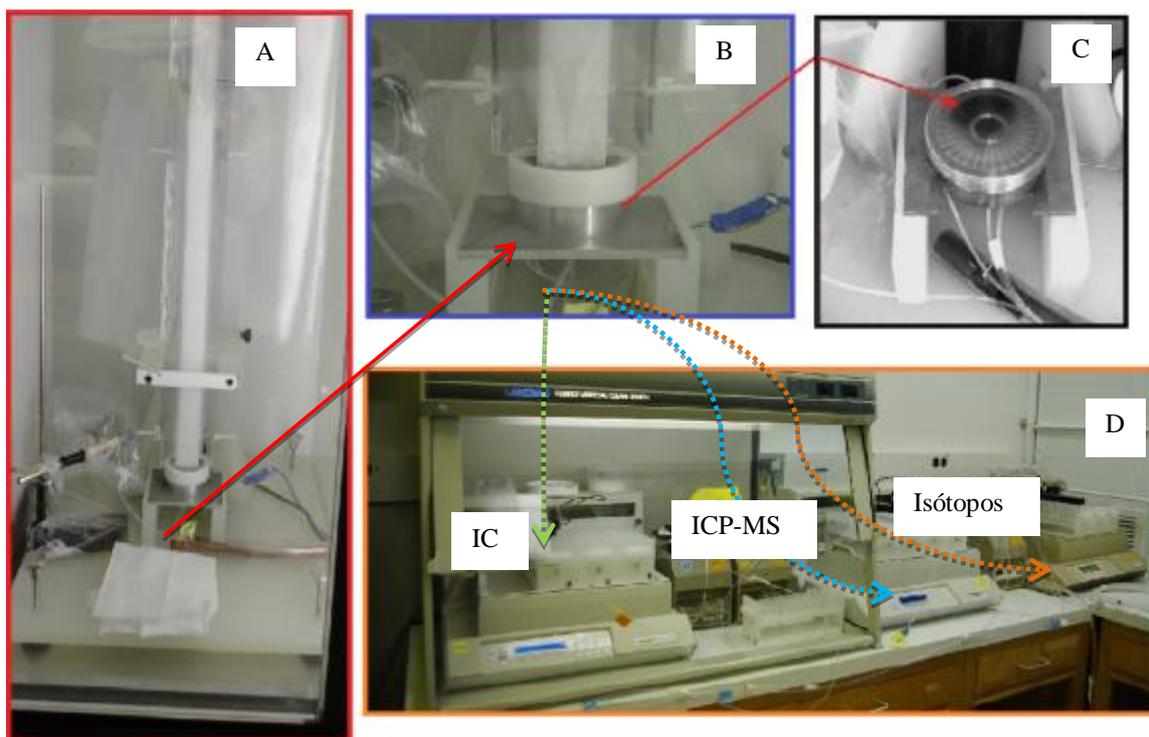


Figura 19: Sistema de derretimento contínuo realizado em sala limpa (classe 100) para subamostragem (IC, ICP-MS e isótopos estáveis de oxigênio) de testemunhos de gelo: A) Freezer onde ocorre o processo de fusão do testemunho (-20 °C); B) Derretimento e separação física da porção interna e externa do testemunho; C) Disco de Ni após processo de lavagem; D) Bombeamento e gotejamento do testemunho (derretido) nos respectivos frascos para diferentes análises.

3.4 As medições por cromatografia iônica

As análises foram realizadas no Laboratório do *CCI* utilizando um cromatógrafo Dionex DX-500, com detector de condutividade CD-20 (Figura 20). No sistema para análise de ânions foi utilizado gerador de eluente KOH de modo gradiente com variação da concentração de 1 mM a 8 mM, coluna de guarda AG-11, coluna analítica AS-11 e supressora ASRS-300 (4 mm). No sistema para análise de cátions, foi usado o eluente ácido metanosulfônico (MSA) a 20 mM (Fluka) de modo isocrático, utilizando coluna analítica CS-12A e supressora CSRS-300 (4 mm), o resumo das configurações está apresentado na Tabela III. As injeções das amostras no Cromatógrafo foram realizadas por um amostrador automático (Gilson, 215-Liquid Handler, EUA), que direciona as amostras para as análises de cátions e ânions simultaneamente.

Tabela III: Configurações do cromatógrafo Iônico Dionex DX-500

Configurações do cromatógrafo Iônico Dionex DX 500		
	Cátions	Ânions
Coluna de guarda	-	AG-11
Coluna analítica	CS-12A	AS-11
Supressora	CSRS-300	ASRS-300
Eluente	MSA-20 mM (isocrático)	Gerador de eluente KOH (gradiente de 1 mM a 8 mM)
Detector	CD 20	
Fluxo	1 mL . min ⁻¹	
Loop de injeção	500 µL	

O sistema utilizou o gás Hélio para pressurização dos frascos de água deionizada e de eluente. O equipamento foi configurado com fluxo de 1 mL min⁻¹ e loop de 500 µL tanto para cátions quanto para ânions. O software Chromeleon 6.8 (Dionex) foi utilizado para aquisição de dados e controle do equipamento. O método analítico empregado foi baseado no método 300.1 - *Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography* da U.S. Environmental Protection Agency (EPA).

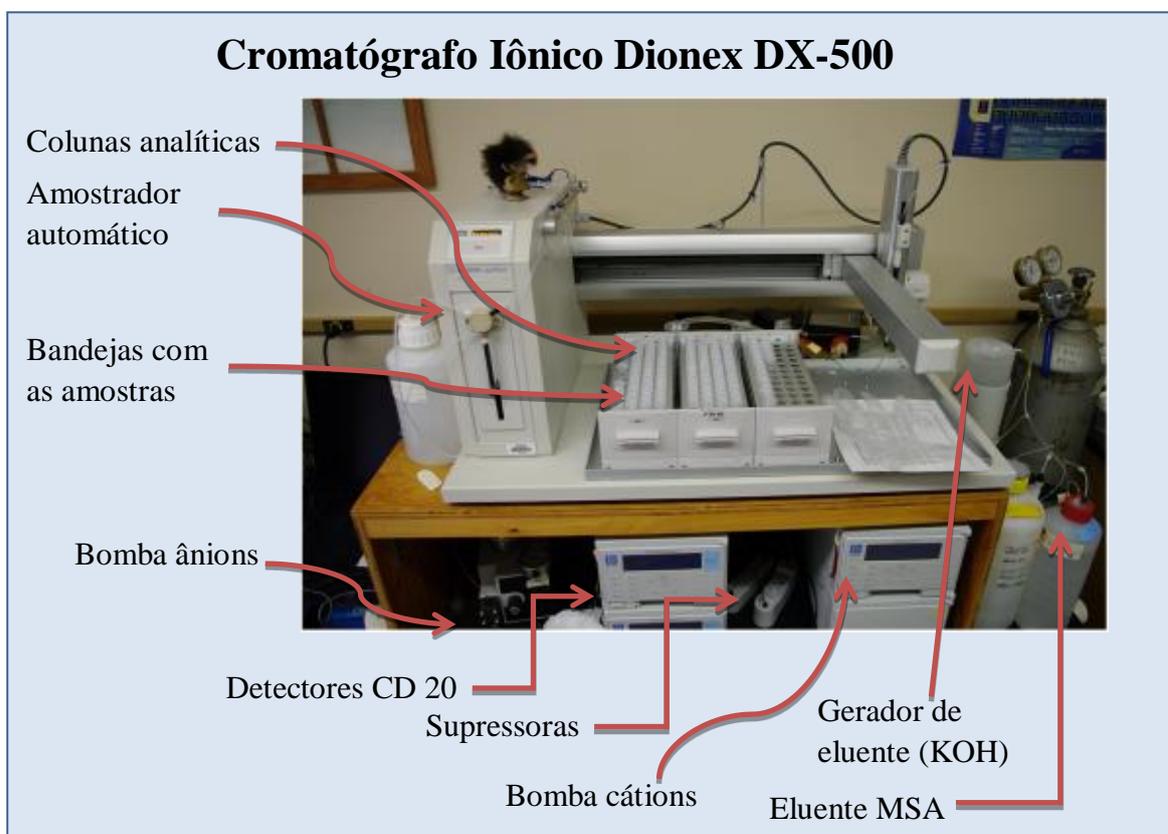


Figura 20: Fotografia do equipamento utilizado para as análises e descrição de parte dos componentes.

3.4.1 Material de referência e soluções estoque

Para o preparo das soluções estoque foram utilizadas soluções padrão para cromatografia iônica dos cátions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} e dos ânions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ (*Ultra Scientific, North Kingstown, Rhode Island, EUA*). A solução padrão de ácido metanosulfônico (MSA), de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$, foi preparada no laboratório a partir do reagente MSA fornecido pela Fluka. As concentrações dos íons nas soluções estoque denominadas de ITASE Cátions e ITASE ânions estão na Tabela IV.

Tabela IV: concentrações dos íons nas soluções estoque ITASE Cátions e ITASE ânions.

ITASE ânions ($\mu\text{g L}^{-1}$)				ITASE cátions ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
MS^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
375	4500	1500	2250	3000	375	375	375

Para a verificação dos resultados da calibração foi preparada uma solução utilizando 0,5 mL de um material de referência padrão de água chamado ION-92 (adquirido do *National Water Research Institute, Canadá*) e 10 mL de uma solução $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$ de MSA em balão volumétrico de 500 mL; as concentrações estão mostradas na Tabela V. Todas as soluções permaneceram refrigeradas até o momento da utilização.

Tabela V: concentrações dos íons na solução do material de referência.

Material de referência ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
MS^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
20	$103,5 \pm 12,3$	-	$37 \pm 4,9$	$19,3 \pm 2,4$	$0,88 \pm 0,2$	$9,59 \pm 1,1$	$42,8 \pm 4,0$

3.4.2 Curva de calibração e verificação da resposta do equipamento

As soluções das curvas de calibração para a faixa de concentração esperada foram preparadas a partir das soluções estoque ITASE cátions e ITASE ânions, com utilização de micropipeta (*Eppendorf Research*) e água ultrapura (sistema *Milli-Q, Millipore, MA, EUA*).

As concentrações dos íons presentes nas curvas de calibração estão descritas na Tabela VI.

Tabela VI: Concentração das soluções padrão utilizadas nas curvas de calibração para cátions e para ânions.

Curva de calibração para ânions ($\mu\text{g L}^{-1}$)					Curva de calibração para cátions ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
	MS^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}		Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
A1	25,00	300,00	100,00	150,00	C1	200,00	25,00	25,00	25,00
A2	6,25	75,00	25,00	37,50	C2	50,00	6,25	6,25	6,25
A3	1,56	18,75	6,25	9,38	C3	12,50	1,56	1,56	1,56
A4	0,39	4,69	1,56	2,34	C4	3,13	0,39	0,39	0,39
A5	0,10	1,17	0,39	0,59	C5	0,78	-	-	-

Gráficos para a curva de calibração de ânions estão apresentados na Figura 21 e para a curva de calibração de cátions na Figura 22. A curva de calibração do nitrato, segundo os procedimentos do laboratório do CCI, foi realizada com somente dois pontos. Tal fato se deve ao nitrato ser altamente estável e apresentar comportamento linear na faixa de concentração de trabalho.

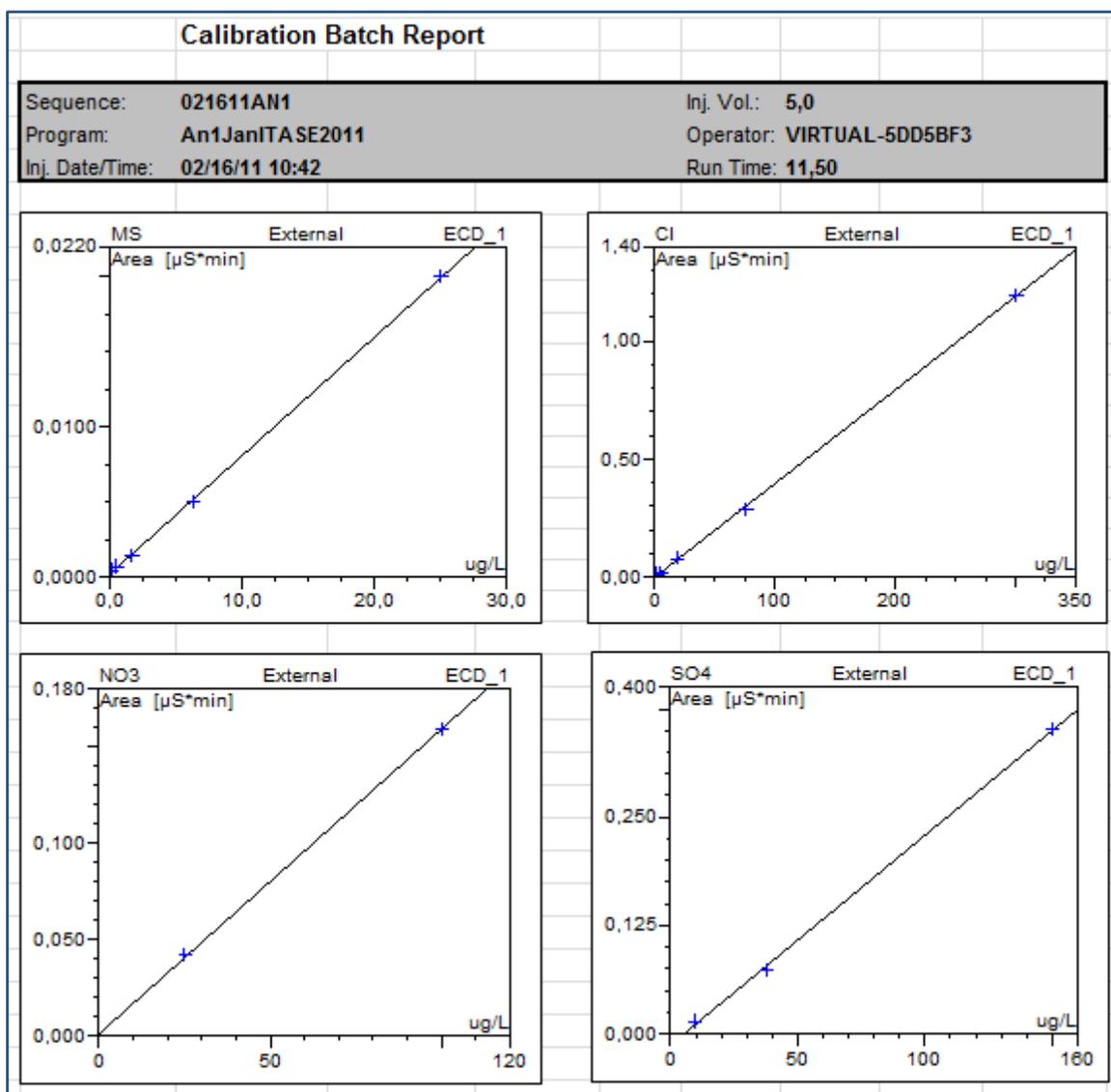


Figura 21: Gráficos da curva de calibração para os ânions MS^- , Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} , com as concentrações descritas na **Tabela VI** (figura obtida a partir do software do cromatógrafo, para leituras realizadas no dia 16/02/2011).

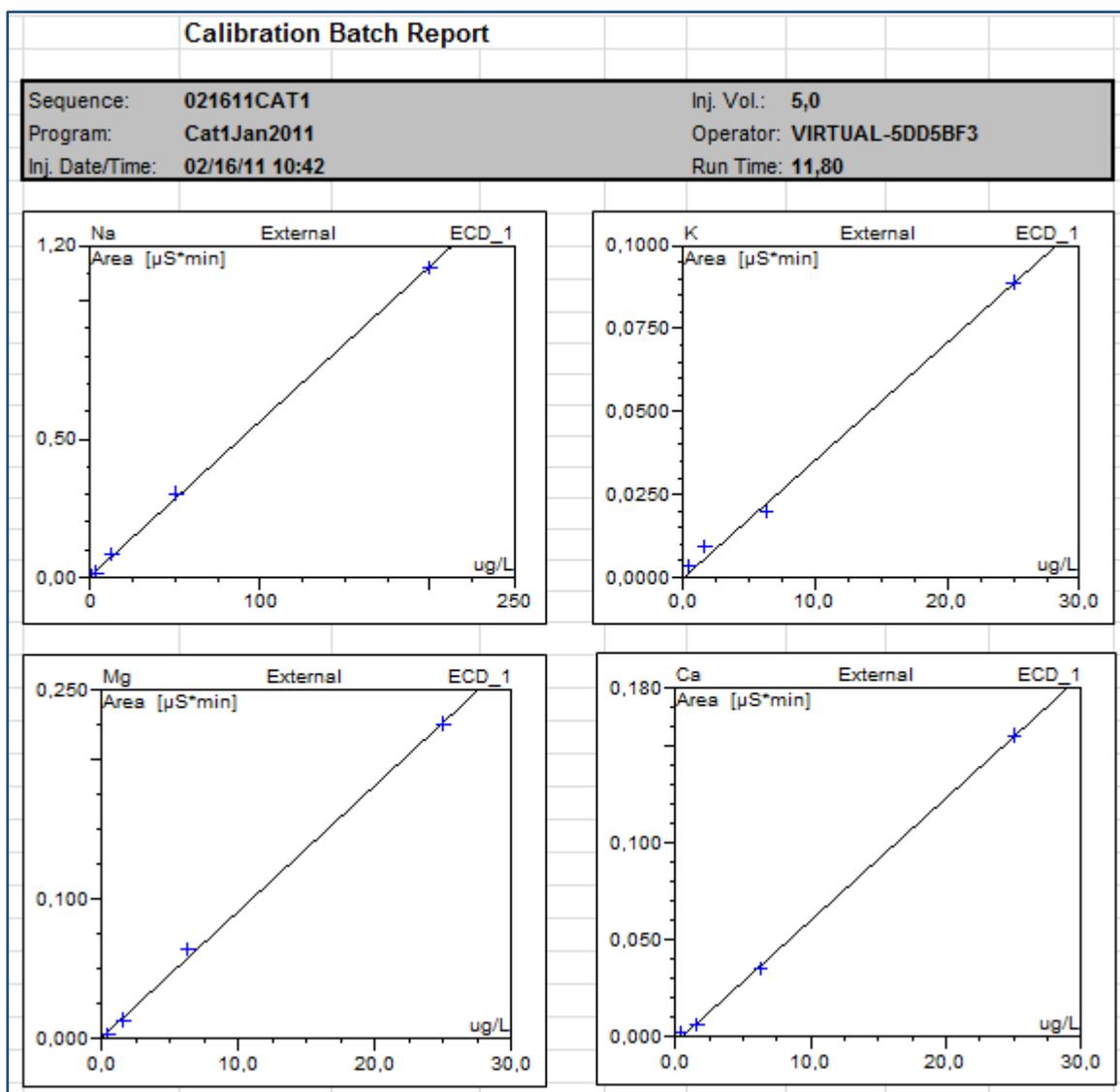


Figura 22: Gráficos da curva de calibração para os cátions Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , com as concentrações descritas na **Tabela VI** (figura obtida a partir do software do cromatógrafo, para leituras realizadas no dia 16/02/2011).

As curvas de calibração foram realizadas semanalmente, sendo que diariamente era conferida a resposta do equipamento através da utilização do material de referência padrão de água ION-92 (conforme a preparação anterior, sem nova diluição) e de dois padrões da curva de calibração. Cromatogramas do material de referência estão apresentados na Figura 23 (cátions) e Figura 24 (ânions). Caso a concentração do material de referência e dos padrões de calibração apresentassem variação no valor acima de 5% uma nova curva de calibração era realizada.

Sample Name:	srm	Inj. Vol.:	5,0
Sample Type:	unknown	Dilution Factor:	1,0000
Program:	An1JanITASE2011	Operator:	n.a.
Inj. Date/Time:	16.02.11 10:42	Run Time:	11,50

No.	Time min	Peak Name	Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount $\mu\text{g/L}$
1	3,13	MS	BMB	0,017	0,147	21,8059
2	3,81	Cl	BMB	0,385	2,628	97,0732
3	8,13	SO4	BMB	0,071	0,527	34,8012
TOTAL:				0,47	3,30	153,68

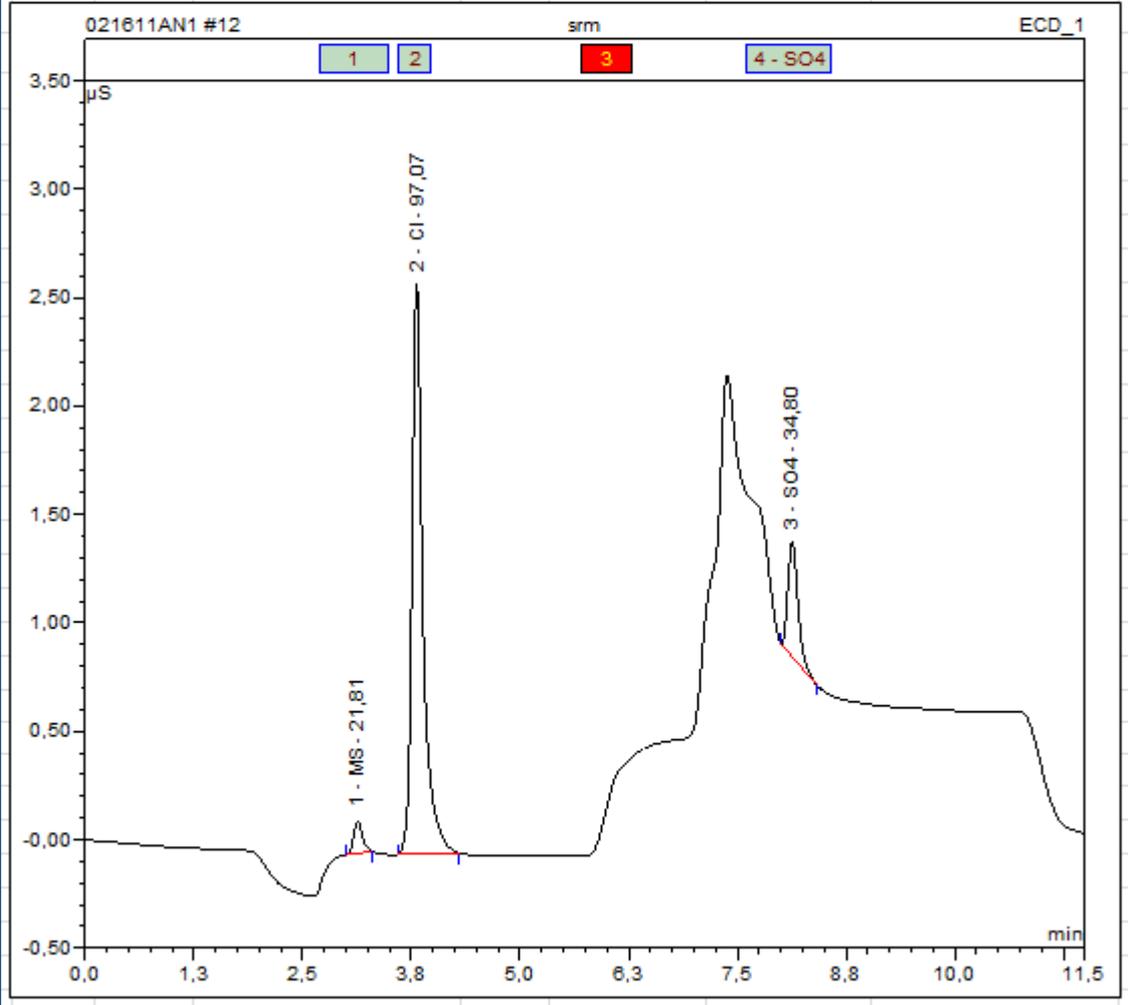


Figura 23: Cromatograma do material de referência (SRM) para ânions (figura obtida a partir do software do cromatógrafo, leitura realizada no dia 16/02/2011).

Sample Name:	srm	Inj. Vol.:	5,0
Sample Type:	unknown	Dilution Factor:	1,0000
Program:	Cat1Jan2011	Operator:	n.a.
Inj. Date/Time:	16.02.11 10:42	Run Time:	11,80

No.	Time min	Peak Name	Type	Area $\mu\text{S} \cdot \text{min}$	Height μS	Amount $\mu\text{g/L}$
1	4,08	Na	BMB	0,111	0,707	18,6629
2	5,43	K	BMB	0,002	0,010	0,6124
3	7,69	Mg	BMB	0,088	0,204	9,5839
4	9,39	Ca	BMB	0,254	0,343	40,5984
TOTAL:				0,45	1,27	69,46

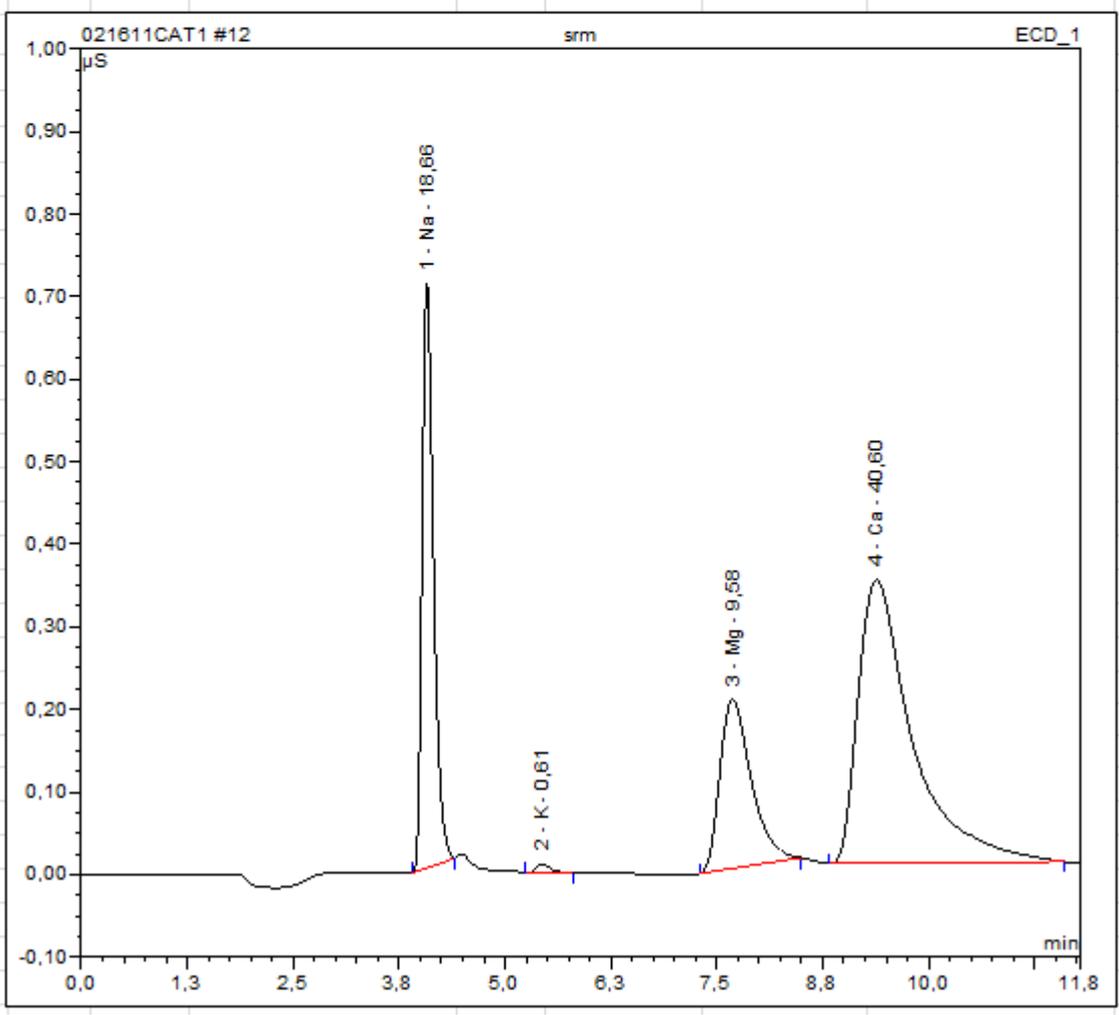


Figura 24: Cromatograma do material de referência (SRM) para cátions (figura obtida a partir do software do cromatógrafo, leitura realizada no dia 16/02/2011).

3.4.3 Precisão, brancos e Limite de detecção

Embora não exista atualmente nenhum material de referência padrão para elementos-traço em gelo polar, as análises do material de referência ION-92 (*National Water Research Institute*, Canadá) foi utilizado para os testes de precisão, visto que as concentrações dos íons no mesmo são equivalentes as da faixa de concentração dos íons no testemunhos de gelo. A Tabela VII, apresenta os valores das determinações realizadas e os valores da amostra certificada.

Tabela VII: Comparação das concentrações dos íons do material de referência certificado (ION-92) com valores determinados pelo cromatógrafo iônico do laboratório do CCI ($\mu\text{g L}^{-1}$).

	Resultados obtidos pelo laboratório do CCI	Valores Certificados
Cl ⁻	102,8 ± 2,7	103,5 ± 12,3
SO ₄ ²⁻	37,6 ± 2,2	37 ± 4,9
Na ⁺	20,0 ± 0,9	19,3 ± 2,4
K ⁺	0,9 ± 0,2	0,8 ± 0,2
Mg ²⁺	10,1 ± 0,4	9,5 ± 1,1
Ca ²⁺	39,6 ± 1,5	42,8 ± 4,0

O limite de detecção do método (*Method detection limit - MDL*) é a concentração mínima de um analito que pode ser identificada e medida com 99% de confiança de que esta concentração é maior do que zero. O limite de detecção deve ser estabelecido para todos os analitos em estudo. No presente trabalho, o limite de detecção foi realizado pelo método aplicado no laboratório do CCI, segundo o método 300.1 - *Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography* da U.S. Environmental Protection Agency – EPA. O método usa amostras de branco constituídas de água ultrapura (obtidas a partir do sistema *Milli-Q, Millipore, MA*, EUA) preparadas e tratadas da mesma forma que as amostras de testemunhos de gelo. ⁽³⁵⁾ Os brancos foram gerados durante a amostragem/fusão do testemunho. Para determinar os valores dos limites de detecção dos analitos, conforme indicado pelo método 300.1, foram utilizadas sete amostras de branco processadas e analisadas da mesma maneira que as amostras do testemunho de gelo.

O cálculo foi realizado da seguinte forma:

$$MDL = (t) \times (S)$$

Onde *t* é valor de *Student* para um nível de confiança de 99% e um desvio padrão estimado com *n*-1 graus de liberdade (*t*= 3,14 para sete análises em replicata). E *S* é o desvio padrão das análises das sete amostras de branco. Os limites de detecção do método definidos para os íons em estudo neste trabalho estão na Tabela VIII.

Tabela VIII: Limites de detecção do método (*MDL*) e concentrações médias dos brancos para os íons em estudo definidos para as análises por cromatografia iônica em $\mu\text{g L}^{-1}$.

	Limite de detecção do método (MDL)	Concentrações médias dos brancos
Cl⁻	1,88	2,64
NO₃⁻	0,55	1,11
SO₄²⁻	0,85	1,10
Na⁺	0,88	1,27
K⁺	0,26	0,69
Mg²⁺	0,28	0,38
Ca²⁺	1,84	1,44

Cabe salientar que os valores do MDL podem ser inferiores aos valores das concentrações médias, visto que para o cálculo do MDL, segundo o método EPA-300.1, utiliza-se o produto do desvio padrão das concentrações das amostras de branco pelo *t* de Student.

3.4.4 Análise Cromatográfica

As amostras permaneceram congeladas até duas horas antes do início das análises. Foram retiradas do freezer em lotes de 100, e organizadas em sequência numérica em bandejas onde eram deixadas para derreter na temperatura ambiente. Após a verificação dos parâmetros de calibração do cromatógrafo iônico, os *vials* eram dispostos em posições sequenciais nas bandejas do amostrador automático, utilizando luvas de polipropileno para evitar a contaminação das amostras. Devido ao pequeno volume de amostra disponível, apenas uma injeção por amostra foi realizada.

Após a finalização das corridas foi feita uma verificação dos cromatogramas para identificar eventuais falhas do amostrador, ou qualquer problema ocorrido durante o processo analítico.

Os procedimentos realizados com o TG IC-3 até o momento da análise cromatográfica estão apresentados de forma resumida na Figura 25.

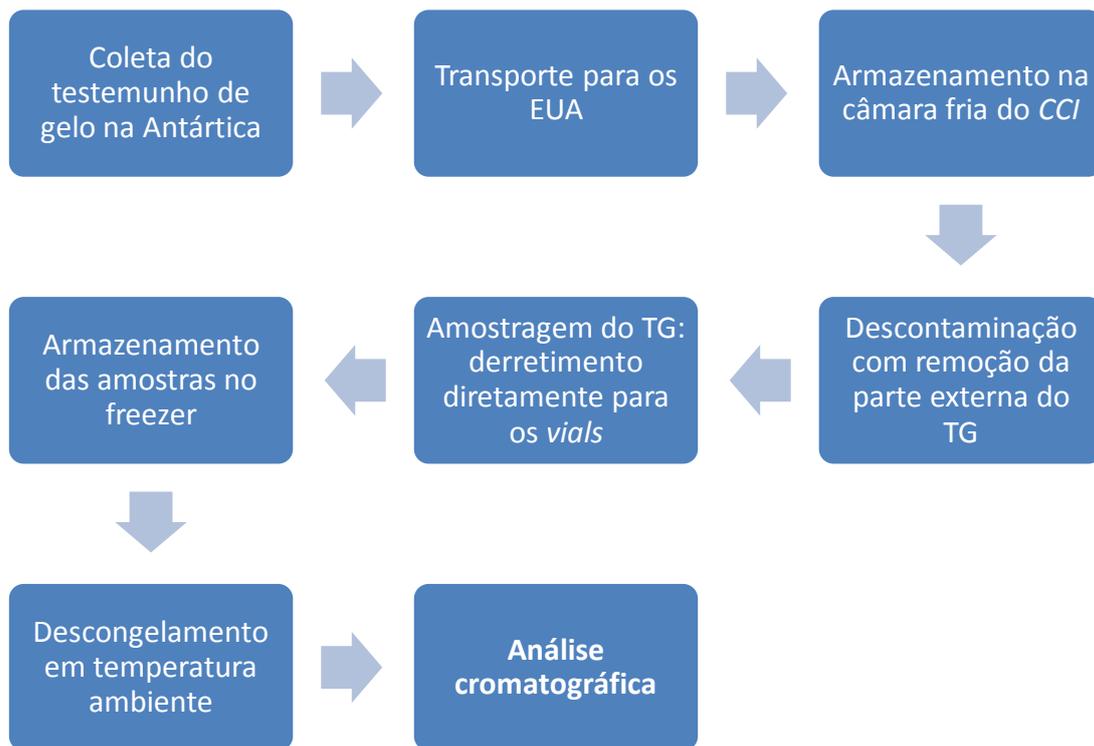


Figura 25: Resumo dos procedimentos realizados com o TG desde a coleta na Antártica até o momento da análise cromatográfica.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostragem do testemunho de gelo (TG) IC-3 gerou 2002 amostras. Nesta dissertação são discutidos resultados de análises por cromatografia iônica para 1049 dessas amostras, que correspondem à fração do TG que inicia na superfície e termina na profundidade de 25,07 m de neve (15,80 m em equivalentes de água).

4.1 Datação

Para realizar a datação do testemunho de gelo IC-3 foi feita a contagem das camadas anuais baseada nas variações sazonais das concentrações das espécies iônicas: Na^+ e SO_4^{-2} (Figura 26). Os íons Cl^- , Na^+ e Mg^{+2} , de origem marinha, apresentam picos de concentração durante o inverno e baixas concentrações durante o verão, no interior do continente antártico. No inverno, as massas de ar marinho sobre o manto de gelo são mais fortes, aumentando as concentrações dos íons originados a partir de sal marinho⁽³⁶⁾. O perfil de excesso de sulfato comporta-se de maneira contrária, apresentando concentrações mais altas no verão e mais baixas no inverno.^{(36) (37)} Durante a primavera e verão a atividade biológica dos oceanos aumenta, gerando então os picos de sulfato (ver seção 2.2.3). Logo o sulfato está em antifase com relação aos outros íons (Cl^- , Na^+ , Mg^{+2}).

Para uma melhor visualização dos picos mais significativos, que indicam a passagem de uma estação para outra, foi realizada uma média móvel de três amostras que serve para atenuar as variações muito pequenas. Para a datação, os anos são marcados em máximos de Na^+ combinando com mínimos de SO_4^{-2} (resultados apresentados na Figura 26).

Este procedimento é confiável por se tratar de uma região da Antártica central (ou seja, muito fria) onde derretimento, percolação e recongelamento são raros ou inexistentes. Mais perto da costa, onde a temperatura na superfície das massas de gelo é próxima do ponto de fusão, esses processos podem homogeneizar as variações sazonais, dificultando a datação pela contagem dos picos.⁽³⁸⁾ O IC-3 não apresentou sinais de derretimento, ou percolação, que pudessem invalidar a datação por este método.

A datação do TG IC-3, coletado em 2004, foi estimada em 48 ± 3 anos, sendo que na profundidade de 25,05 m (15,80 m em equivalentes de água), chega-se a data de 1956 (Figura 26). Como resultado de diferentes contagens, um erro de ± 3 anos foi associado à datação.

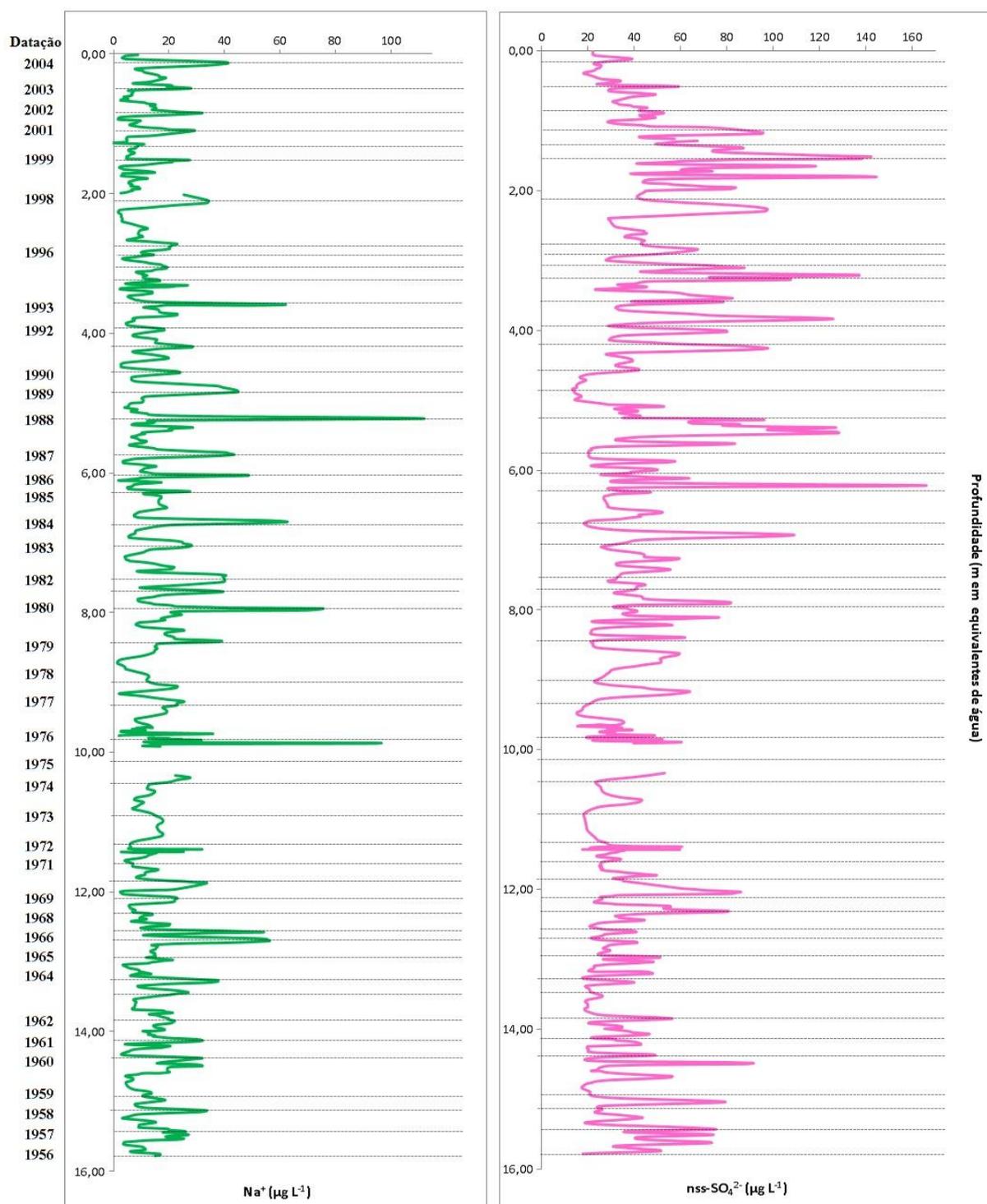


Figura 26: Datação do TG IC-3 pela contagem de camadas anuais baseada nas variações sazonais das concentrações dos íons Na^+ e *non sea salt sulfate* (nss-SO_4^{2-}) ($\mu\text{g L}^{-1}$). Para a elaboração destes gráficos foi utilizado um filtro (média móvel de três amostras) para eliminar as variações muito pequenas. As linhas pontilhadas indicam a datação da camada. A datação do TG IC-3 foi estimada em 48 ± 3 anos.

Para uma datação mais precisa é importante a identificação de horizontes de referência, como eventos vulcânicos, por exemplo, identificados por picos de alta

concentração de $nss\text{-SO}_4^{2-}$ (*non sea salt sulfate* - sulfato originado por fontes diferentes de sal marinho).

Dentro do período em que se encontra o registro do TG IC-3, existe um evento vulcânico conhecido, a erupção do vulcão Pinatubo nas Filipinas que ocorreu em 1991. Apesar disso o perfil de $nss\text{-SO}_4^{2-}$ não mostra picos significativamente mais altos do que a média no período datado (1956-2004).

4.2 Determinação da taxa de acumulação média anual

A taxa de acumulação média anual no local da perfuração do TG IC-3 foi calculada utilizando os dados da datação (número de anos) e o comprimento do testemunho convertido para equivalentes de água. A profundidade foi convertida de neve ou *firn* para equivalentes de água, utilizando a densidade de cada seção do testemunho (ver seção 3.2.1), que foi determinada no campo. A taxa de acumulação média é de 32,3 cm em equivalentes de água ano⁻¹.

4.3 A concentração iônica no testemunho de gelo IC-3

A Tabela IX apresenta as concentrações mínimas, máximas, médias e desvio padrão em $\mu\text{g L}^{-1}$ determinadas para os íons em estudo.

Em glacioquímica, o desvio padrão deve ter amplitude suficiente para caracterizar a sazonalidade, facilitando a utilização do íon para a datação do testemunho. Isto pode ser observado para os íons que foram utilizados na datação do IC-3. Na^+ e $nss\text{-SO}_4^{2-}$ apresentam desvios padrão de 13,92 e 25,44 respectivamente, ou seja, uma grande amplitude nas variações entre as concentrações mínimas e máximas.

A Figura 27 apresenta os perfis das concentrações dos íons com relação à profundidade e datação.

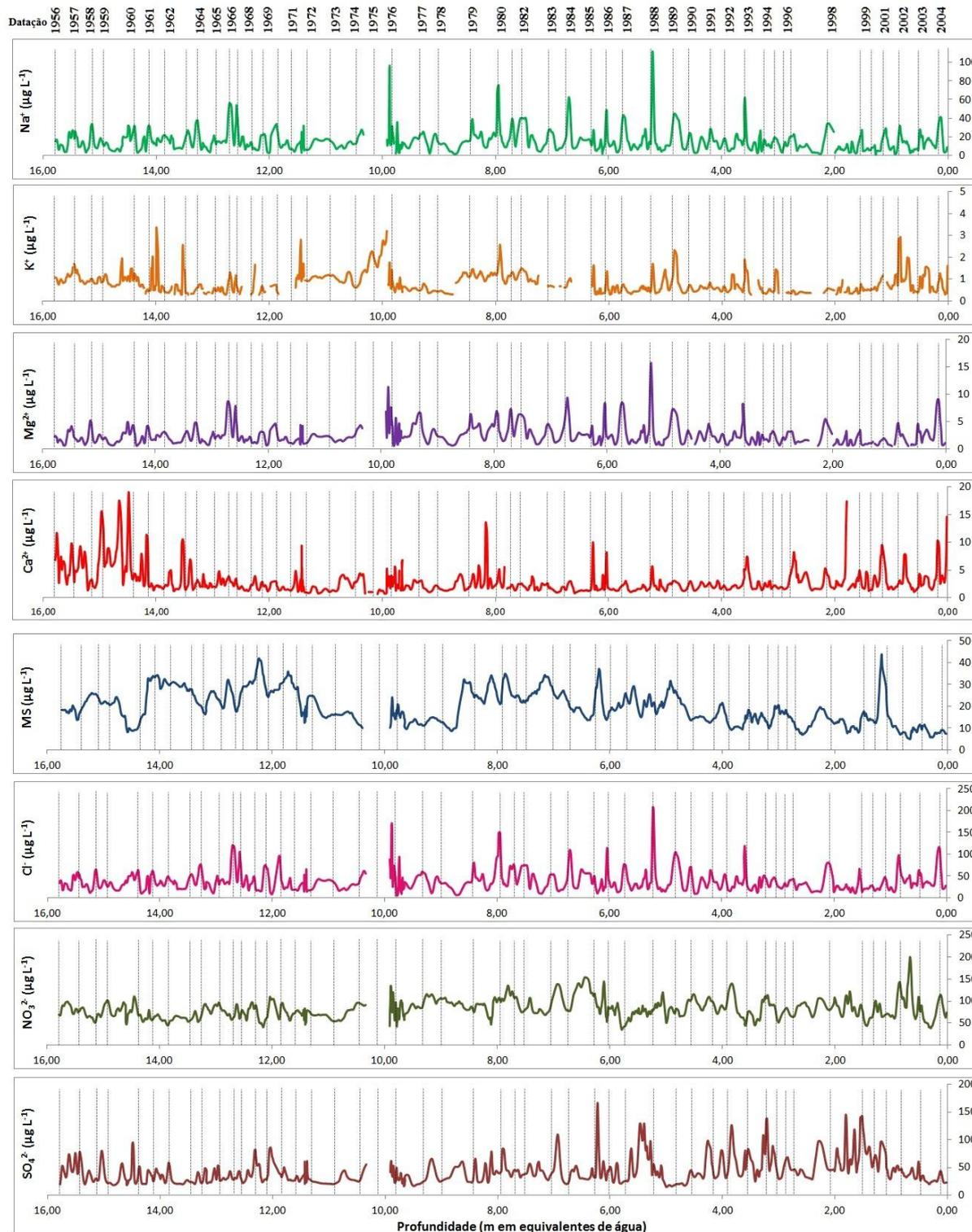


Figura 27: Perfil das concentrações íons: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , MS^- , Cl^- , NO_3^- , e SO_4^{2-} ($\mu\text{g L}^{-1}$), determinadas por cromatografia iônica, em relação à profundidade do testemunho em equivalentes de água (m). As linhas pontilhadas indicam a datação da camada. Foi aplicado um filtro (média móvel) de 3 amostras para atenuar as variações muito pequenas.

Tabela IX: Resultados das análises por cromatografia iônica do TG IC-3 em $\mu\text{g L}^{-1}$. Concentrações mínimas, máximas, médias, desvio padrão e número de amostras.

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	MS ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻
Mínimo	1,34	0,28	0,52	0,66	2,15	1,84	12,16	7,60	10,28
Máximo	147,22	10,41	16,42	29,60	50,31	253,17	201,17	190,46	189,82
Média	15,63	0,87	2,59	3,01	19,47	37,79	81,33	43,41	41,46
Desvio padrão	13,92	0,72	2,03	3,10	8,03	26,86	23,31	25,25	25,44
Nº Amostras	998	851	979	1028	1001	1006	1006	1006	995

Para avaliar íons com possíveis fontes em comum, foram calculados os coeficientes de correlação de Pearson para todos os íons analisados, conforme resultados apresentados na Tabela X.

Tabela X: Coeficientes de correlação de Pearson determinados para os íons em estudo no TG IC-3. Em negrito os coeficientes com correlação significativa

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	MS ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	nss-SO ₄ ²⁻
Na ⁺	1,00	0,29	0,86	0,11	0,05	0,94	-0,08	-0,08	-0,14
K ⁺		1,00	0,22	0,15	0,02	0,27	0,01	-0,10	-0,12
Mg ²⁺			1,00	0,10	-0,01	0,86	-0,03	-0,09	-0,15
Ca ²⁺				1,00	-0,07	0,09	-0,02	0,00	0,00
MS ⁻					1,00	-0,01	-0,014	-0,05	-0,05
Cl ⁻						1,00	0,01	-0,08	-0,14
NO ₃ ⁻							1,00	0,22	0,21
SO ₄ ²⁻								1,00	1,00
nss-SO ₄ ²⁻									1,00

4.4 Interpretação dos resultados

4.4.1 Relações entre Na⁺, Mg²⁺ e Cl⁻

As medições de componentes químicos iônicos do aerossol, neve e gelo antárticos, mostram que as proporções entre os compostos aerotransportados, originados do sal marinho, podem ser modificadas de forma significativa com respeito à composição média da água do mar (Standard Mean Ocean Water – SMOW). Tais processos de fracionamento podem ocorrer, na atmosfera ou nas camadas superficiais da neve, por interação entre as partículas de *spray* marinho e espécies ácidas HNO₃ e H₂SO₄, principalmente na fase gasosa ou em

partículas sub-micrométricas do aerossol. ⁽³⁹⁾ A reação que conduz à formação de HCl gasoso, segue vias de transporte diferentes do que as partículas de *spray* marinho. Outros possíveis efeitos de fracionamento, principalmente envolvendo sulfato, podem resultar da precipitação seletiva de mirabilita ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) sobre a superfície do gelo em condições particulares de temperatura e umidade e na formação das *frost flowers*, ⁽³⁹⁾ já discutidas anteriormente na seção 2.2.

Para investigar as relações entre os íons que apresentam maiores coeficientes de correlação de Pearson, conforme resultados apresentados na Tabela X, foram plotados gráficos de concentração de Mg^{2+} e Cl^- x concentração de Na^+ , e proporções $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}^+$, Cl^-/Na^+ e $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ em função de Na^+ . Esses gráficos podem ser usados para identificar se existem outras fontes para Mg^{2+} e Cl^- ou efeitos de fracionamento do *spray* marinho durante o transporte atmosférico até a região de coleta do TG IC-3.

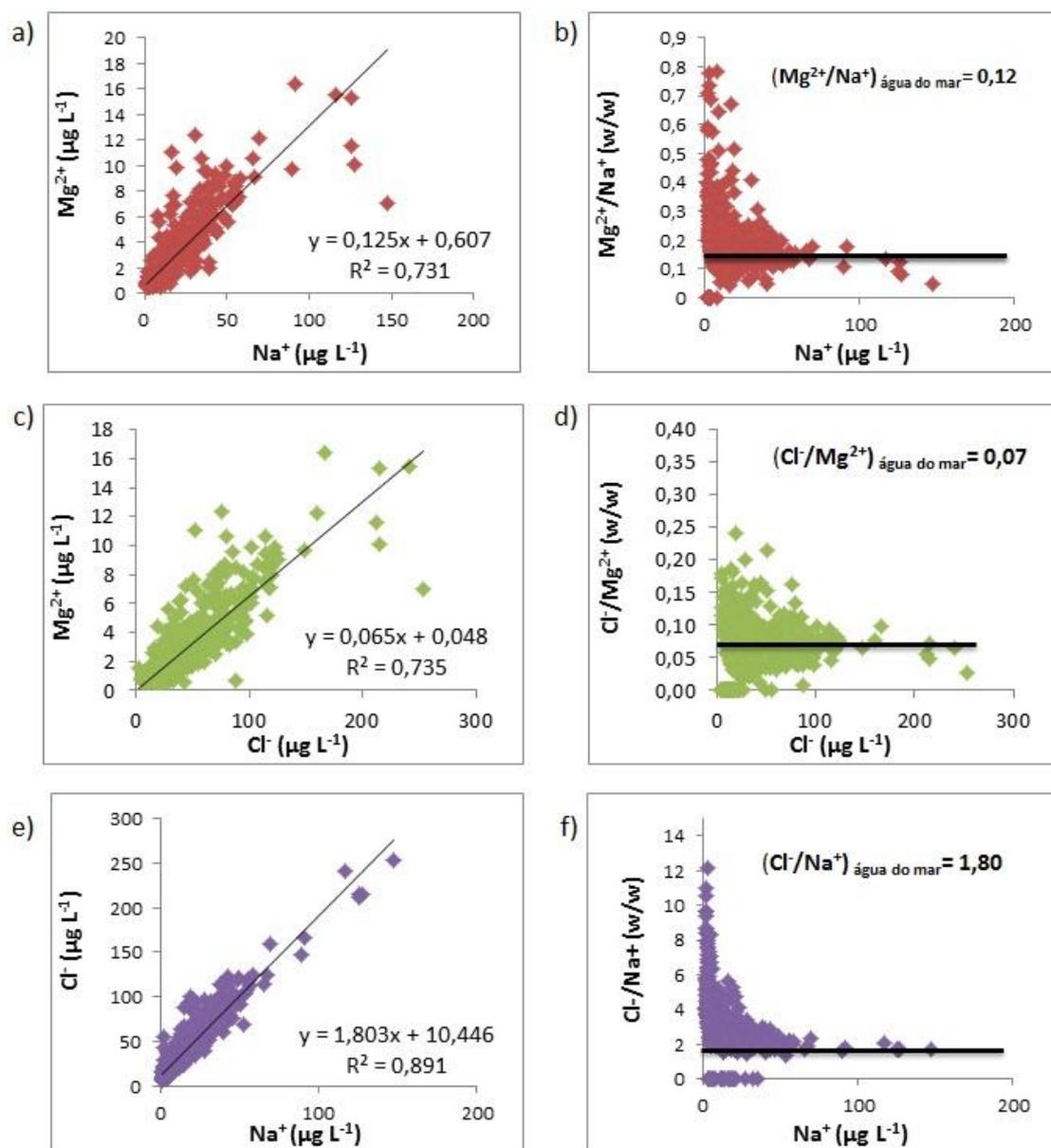


Figura 28: a) Gráfico de correlação linear entre Mg^{2+} e Na^+ . b) Proporção Mg^{2+}/Na^+ em função de Na^+ . c) Gráfico de correlação linear entre Mg^{2+} e Cl^- . d) Proporção Cl^-/Mg^{2+} em função de Cl^- . e) Gráfico de correlação linear entre Cl^- e Na^+ . f) Proporção Cl^-/Na^+ em função de Na^+ . As linhas nos gráficos **b**, **d**, e **f**, representam as proporções entre os íons na água do mar.

As figuras 28a, 28c e 28e comprovam as boas correlações entre os íons Mg^{2+} x Na^+ , Mg^{2+} x Cl^- e Cl^- x Na^+ ($R=0,86$; $R=0,86$; $R=0,94$ respectivamente). A inclinação das retas de regressão linear para estes íons (0,12 para Mg^{2+} x Na^+ , 0,06 para Mg^{2+} x Cl^- e 1,80 Cl^- x Na^+) são características de contribuições de origem marinha, confirmando que o *spray* marinho é a principal fonte destes íons no IC-3.

Nas figuras 28b e 28d, a nuvem de dispersão dos pontos em torno do valor indicativo para contribuições marinhas (0,12 para Mg^{2+}/Na^+ , 0,06 para Mg^{2+}/Cl^-) é bem distribuída confirmando a maior influência do spray marinho nesses casos.

Já na figura 28f, apesar de se ter uma grande influência de spray marinho, além da nuvem de dispersão próxima de 1,8 (valor de referência Cl^-/Na^+ para contribuições marinhas), pode-se observar uma grande quantidade de pontos acima deste valor. Nesses casos a concentração de Cl^- é superior a de Na^+ . Diante disto, pode-se concluir que existem fontes adicionais para o Cl^- nesta região. O Cl^- adicional pode ser proveniente de processos de adsorção de HCl gasoso, originado essencialmente a partir de reações ácido-base entre NaCl e HNO_3 ou H_2SO_4 , em partículas de aerossol ou diretamente sobre a superfície da neve.

4.4.2 As relações entre metanosulfonato (MS^-) e sulfato (SO_4^{2-})

O ácido sulfúrico (medido na neve como sulfato não marinho, *non sea salt sulfate nss- SO_4^{2-}*) e o ácido metanosulfônico (MSA, medido por cromatografia iônica como MS^-) desempenham um papel chave no controle do clima, uma vez que eles representam uma importante fonte de núcleos de condensação de nuvens (*CCN*).⁽⁴⁰⁾

Em regiões oceânicas e costeiras não contaminadas, o H_2SO_4 e o MSA surgem principalmente a partir da oxidação atmosférica do seu precursor, o sulfeto de dimetila (DMS). O DMS é emitido do oceano para a atmosfera a partir de processos metabólicos do fitoplâncton (ver seção 2.2.3). O MSA é utilizado como um marcador da extensão do gelo marinho, pois existe uma correlação positiva entre alterações nas concentrações de MSA em testemunhos de gelo de regiões costeiras e variações na extensão do gelo marinho. Dados de MSA também servem para a reconstrução da produtividade fitoplanctônica do oceano nos últimos ciclos glacial-interglacial. Em locais com baixas taxas de acumulação de neve, o MSA é fortemente afetado por processos pós deposicionais que alteram significativamente sua concentração original. Em qualquer caso, devido à sua grande importância no controle de processos climáticos e ambientais, é necessário aumentar a compreensão sobre a distribuição espacial e temporal do *nss- SO_4^{2-}* e do MSA.⁽⁴⁰⁾

A fração de *nss- SO_4^{2-}* é calculada usando o Na^+ total como marcador de *spray* marinho, de acordo com a equação:

$$nss-SO_4^{2-} = SO_4^{2-} - 0,253 Na^+,$$

onde SO_4^{2-} é a concentração de sulfato total e o valor de 0,253 é a proporção (SO_4^{2-}/Na^+) em massa (w/w) na água do mar (*SMOW*).⁽⁴⁰⁾

O valor médio da fração de $nss\text{-SO}_4^{2-}$ com respeito ao SO_4^{2-} total, no TG IC-3 é de 88% (com desvio padrão de 11%), ou seja, a maior parte do sulfato no local da perfuração do IC-3 é originada a partir de fontes diferentes de sal marinho.

Pode-se explicar este resultado com base nos diferentes mecanismos de transporte de aerossol. Os aerossóis primários, componentes de *spray* marinho são principalmente distribuídos sobre partículas super-micrométricas. Isto resulta em tempos de residência atmosféricos relativamente curtos em comparação aos aerossóis secundários. Os aerossóis secundários (como o $nss\text{-SO}_4^{2-}$) resultantes de conversão gás-partícula de emissões biogênicas gasosas e neste caso partículas sub-micrométricas, possuem tempos de residência atmosféricos mais longos, e desta forma podem ser transportados a distâncias maiores das regiões costeiras da Antártica. ⁽⁴⁰⁾ Essas características de transporte do aerossol confirmam os resultados para o teor de $nss\text{-SO}_4^{2-}$ encontrados nesta dissertação. Ou seja, a maior parte do $nss\text{-SO}_4^{2-}$ presente no TG IC-3 é gerada a partir da atividade fitoplânctônica no oceano. O DMS, emitido pelo fitoplâncton, reage na atmosfera formando MSA e SO_4^{2-} , e é este sulfato que é transportado até a região do TG IC-3. Possivelmente existem contribuições para o $nss\text{-SO}_4^{2-}$ originadas a partir de atividades vulcânicas, mas como observado anteriormente, estas não possuem picos significativos correlacionáveis com eventos vulcânicos conhecidos.

Assim como o sulfato, o MSA também é transportado para a região central do continente. Para avaliar o comportamento dos íons $nss\text{-SO}_4^{2-}$ e MS^- , podem ser usados gráficos que descrevem as razões $(nss\text{-SO}_4^{2-}/\text{MS}^-) \times \text{MS}^-$. Na Figura 29, estes gráficos estão apresentados em duas profundidades. Apesar de não apresentarem correlação, conforme resultados apresentados na Tabela X, o comportamento desses íons deve ser considerado.

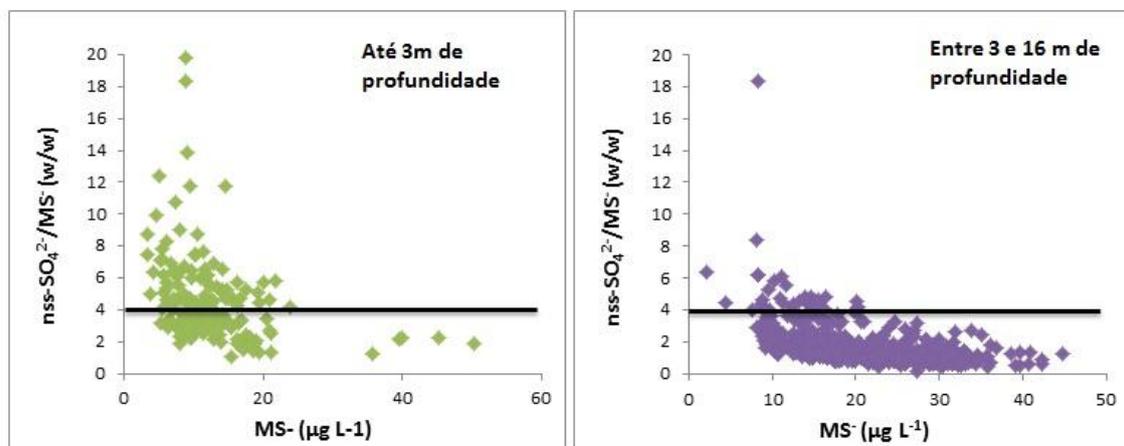


Figura 29: Gráficos mostrando a proporção de $nss\text{-SO}_4^{2-}/\text{MS}^-$ com relação a MS^- em duas porções do TG IC-3, até 3 m de profundidade e entre 3 e 16m. A linha contínua em $(nss\text{-SO}_4^{2-}/\text{MS}^-) = 4$ indica o valor esperado para este parâmetro na área central da Antártica.

Em testemunhos de gelo com distâncias de até 400 km da costa, a proporção $nss\text{-SO}_4^{2-}/\text{MS}^-$, é de aproximadamente 2. A precipitação é caracterizada por uma elevada contribuição biogênica (resultante da atividade fitoplanctônica) e possivelmente tem relação com o transporte de aerossol local ou regional. Conforme a distância do mar aumenta a razão $nss\text{-SO}_4^{2-}/\text{MS}^-$ aumenta, atingindo valores próximos de 4, para locais com distâncias maiores do que 1000 km da costa. Isto pode ser devido ao fato de que os caminhos de oxidação atmosférica do DMS fitoplanctônico são dependentes da temperatura, e desta forma produzem maiores razões $nss\text{-SO}_4^{2-}/\text{MS}^-$, para estes locais. ⁽⁴⁰⁾

Na Figura 29, pode-se observar que para uma profundidade de até 3 m, o TG IC-3 apresentou o comportamento esperado para esta região, com distribuição de razões $nss\text{-SO}_4^{2-}/\text{MS}^-$ em torno de 4. Mas na porção do TG, que corresponde à profundidade de 3 a 16 m, o comportamento foi semelhante ao registrado em regiões costeiras, com distribuição de razões $nss\text{-SO}_4^{2-}/\text{MS}^-$ mais próximas de 2.

O perfil de MS^- , a partir da profundidade de 3 m, pode ter sido modificado por efeitos pós deposicionais. Estes efeitos pós deposicionais promovem a modificação da concentração original do íon ao longo das camadas de neve e *firn*. Isto ocorre, principalmente, em locais onde a taxa de acumulação de neve é baixa, como na região onde foi coletado o TG IC-3. ⁽⁴⁰⁾ Delmas *et al.* (2003) reportam alguns destes efeitos pós deposicionais do MS^- , associados com a profundidade. ⁽⁴¹⁾ Porém, até o momento, os mecanismos que promovem estes efeitos não estão bem elucidados, não sendo discutidos nesta dissertação.

4.4.3 O metanosulfonato como marcador de eventos *El Niño*

Em contraste com áreas costeiras, onde os ciclos sazonais são bem demarcados, tanto para amostras de neve e gelo quanto para aerossóis, o perfil do MS^- (Figura 27) no TG IC-3, por estar na região central da Antártica, não apresentou sazonalidade. Este comportamento já foi reportado anteriormente por Ivey *et al.* (1986) ⁽⁴²⁾, Legrand *et al.* (1991) e Isaksson *et al.* (2001) ⁽⁴³⁾.

Apesar dessa falta de sazonalidade, Legrand *et al.* (1991) e Isaksson *et al.* (2001) ⁽⁴³⁾ correlacionaram picos de MS^- com eventos de *El Niño* (*ENSO-El Niño* Oscilação Sul).

El Niño é um evento semi-periódico que ocorre a cada período de 2-10 anos e está relacionado a temperaturas relativamente altas na superfície do oceano Pacífico oriental,

aumento na precipitação de chuvas na costa oeste da América do Sul e outras regiões, e enfraquecimento da circulação de ventos sobre o Oceano Pacífico tropical. ⁽⁴⁴⁾

No registro de MS^- do TG IC-3, alguns picos pronunciados podem estar relacionados a eventos *El Niño*, como pode ser visto na Figura 30. Os anos de ocorrência de *El Niño* e os picos atribuídos a estes no perfil de MS^- , estão apresentados na Tabela XI.

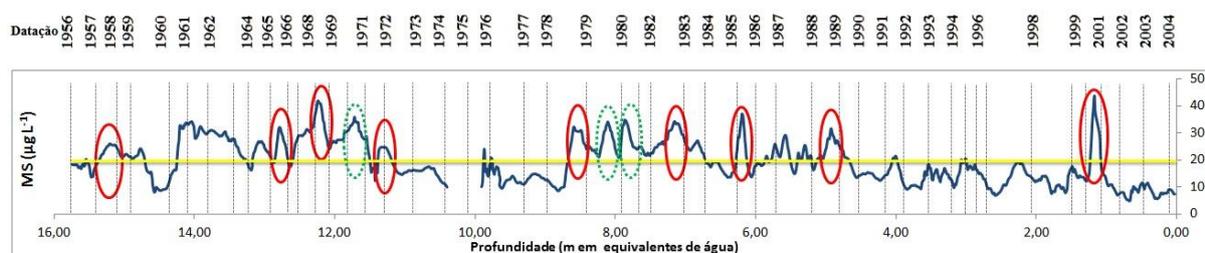


Figura 30: Perfil do íon MS^- . As elipses vermelhas marcam os picos atribuídos a eventos *El Niño*, e a linha amarela, a concentração média deste íon no TG IC-3. As elipses verdes marcam picos significativos de MS^- , mas que não possuem eventos *El Niño* associados.

Tabela XI: Anos de eventos *El Niño* ⁽⁴³⁾ ⁽⁴⁴⁾ entre 1957 e 1998, e picos de MS^- atribuídos a alguns destes eventos no IC-3.

Ano de evento <i>El Niño</i>	Pico no perfil de MS^-
1957-58	1957-58
1965-66	1965-66
1968-69	1968-69
1972-73	1972
1976-77	1978-79
1982-83	1982-83
1986-87	1985-86
1991	1988-89
1997-98	2000-01

O perfil de MS^- do TG IC-3 apresentou 12 picos acima da média. Dentre esses, 9 se apresentaram próximos a períodos de ocorrência de eventos *El Niño*. Em cinco desses casos, o pico atribuído ao evento coincidiu exatamente com o ano de datação no perfil. Mas em outros quatro casos, o pico de MS^- foi identificado antes ou depois do evento. Isso provavelmente decorre do erro de datação deste TG, de ± 3 anos. Nesse perfil também aparecem três picos significativos de MS^- que não foram associados a nenhum *El Niño*.

Esta cronologia no IC-3 é coerente com dados apresentados por Turner *et al.* (2004)⁽⁴⁴⁾, Isaksson *et al.* (2001)⁽⁴³⁾, Feniet Saigne *et al.* (1991), e Legrand *et al.* (1992), que identificaram correlações entre esses eventos e variabilidade de MS^- com incertezas de 1-3 anos na datação. Delmas *et al.* (2003) asseguram que os efeitos pós deposicionais relacionados ao MS^- , não afetam o registro de eventos *El Niño* em testemunhos com profundidades de até 100 m.⁽⁴¹⁾

4.4.4 Nitrato (NO_3^-)

O perfil de NO_3^- no TG IC-3 não apresenta correlação com nenhum dos outros íons em estudo, conforme pode ser observado pelos resultados apresentados na Tabela X. Isto se deve ao fato que, diferentemente de Na^+ , Cl^- e Mg^{2+} , o NO_3^- não tem o oceano como fonte principal, até mesmo em áreas costeiras.⁽⁴⁵⁾ A deposição de nitrato (NO_3^-) nas camadas de neve e gelo, origina-se de reações entre óxidos de nitrogênio ($NO_x = NO + NO_2$), ozônio (O_3), e radicais hidroxila (OH^\cdot) na atmosfera. A ligação entre a concentração atmosférica de NO_x e NO_3^- nos registros de testemunhos de gelo é particularmente problemática porque os processos pós deposicionais podem influenciar as concentrações de NO_3^- . Dentre estes processos estão a fotólise de NO_3^- nas camadas superficiais de neve e a perda evaporativa de HNO_3 , como já descrito por Legrand *et al.* (1997), Hastings *et al.* (2004) e Wolff *et al.* (2008).⁽⁴⁶⁾ A taxa de acumulação e a temperatura são relacionadas com a deposição de NO_3^- , e influenciam fortemente os processos pós deposicionais.⁽⁴⁷⁾

Rothlisberger *et al.* (2002), apresentam resultados da interação entre NO_3^- e Ca^{2+} , onde a reação de HNO_3 e $CaCO_3$ para formar $Ca(NO_3)_2$, evita que o NO_3^- seja emitido a partir do pacote de neve na fase gasosa.⁽⁴⁷⁾

Alguns autores sugerem que grandes concentrações de NO_3^- encontradas em testemunhos de neve e gelo, estão associadas a explosões vulcânicas.⁽⁴⁸⁾ Isto poderia ser indicado por picos coincidentes nos perfis de nitrato e sulfato.

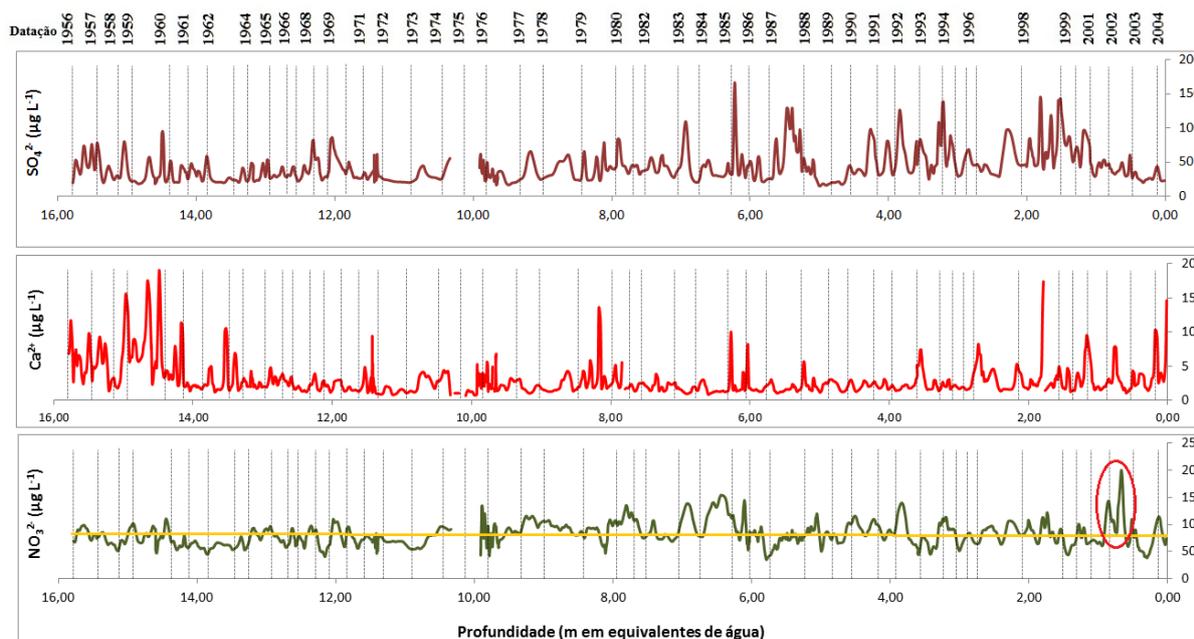


Figura 31: Comparação do perfil de NO_3^- com Ca^{2+} e SO_4^{2-} . A linha amarela marca a concentração média, e a elipse vermelha destaca um pico com a maior concentração registrada para o nitrato.

O perfil de nitrato apresentou poucas variações em torno da concentração média, demonstrando uma “homogenização”, ou atenuação, do registro. Isso sugere a ocorrência de efeitos pós deposicionais com perda de HNO_3 . No entanto, um pico de alta concentração próximo da superfície (Figura 31) poderia ter resultado da interação com Ca^{2+} , que promove a fixação do NO_3^- , no pacote de neve. Mas, como este pico só ocorre uma vez, e tão próximo à superfície, existe possibilidade de que o NO_3^- , ainda não tenha sofrido dos mesmos efeitos pós deposicionais que ocorreram no resto do TG. Ou seja, na profundidade onde se encontra este pico, ainda não houve perda de nitrato na forma de HNO_3 .

Não são observadas ocorrências de picos simultâneos de nitrato e sulfato em concentrações significativas, que pudessem indicar algum evento vulcânico.

4.4.5 O conteúdo iônico no IC-3 e a distribuição espacial no continente antártico

Para avaliar o conteúdo iônico do TG IC-3, no contexto da distribuição espacial dos íons no continente antártico, pode-se fazer uma comparação com dados de diversos testemunhos de gelo, *firn* e neve de superfície, coletados por grupos do ITASE e compilados por Bertler *et al* (2005).⁽⁴⁹⁾ Os mapas (Figura 32 a 39) apresentam dados de 520 testemunhos de neve e *firn* e as respectivas concentrações dos íons distribuídas ao longo do continente

antártico. O objetivo da construção desses mapas é aumentar a compreensão dos fatores que afetam a variabilidade da glacioquímica através do continente antártico.

A concentração média de Na^+ no TG IC-3 (Tabela IX) foi de $15,63 \mu\text{g L}^{-1}$. Em locais próximos ao IC-3 (Figura 32), as concentrações médias para este íon variaram entre 10 e $20 \mu\text{g L}^{-1}$.

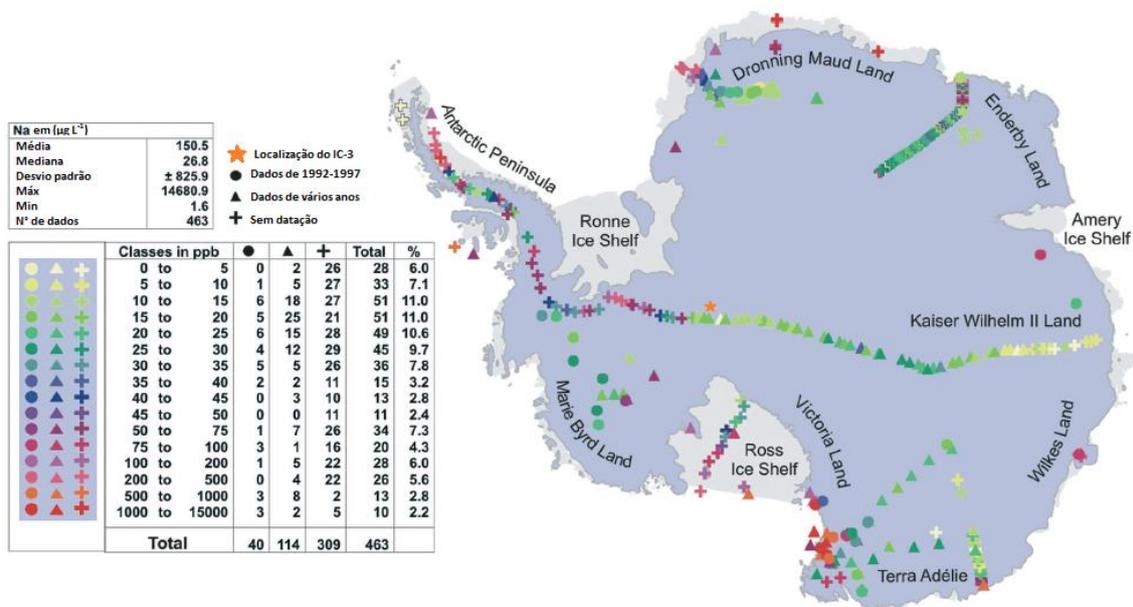


Figura 32: Distribuição espacial de Na^+ no continente antártico. (49) Figura modificada

A concentração média de K^+ no TG IC-3 (Tabela IX) foi de $0,87 \mu\text{g L}^{-1}$. Poucos resultados são apresentados no mapa (Figura 33), no entanto nos locais mais próximos do IC-3, as concentrações médias registradas variam entre 1 e $3 \mu\text{g L}^{-1}$. Concentrações maiores somente são registradas em regiões costeiras que recebem grandes volumes de *spray* marinho.

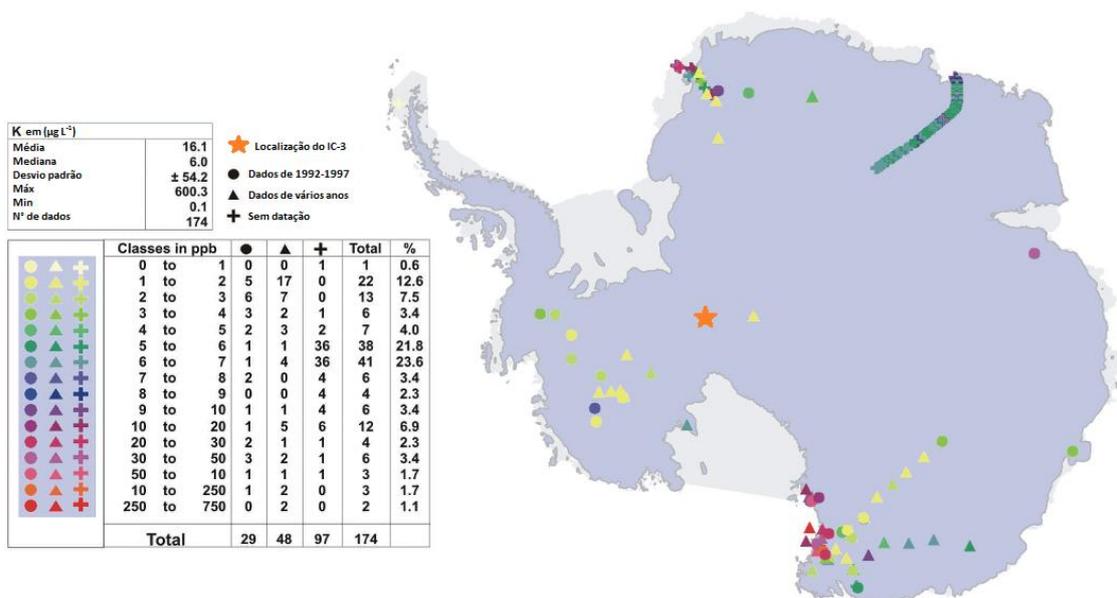


Figura 33: Distribuição espacial de K^+ no continente antártico. (49) Figura modificada

A concentração média de Mg^{2+} no TG IC-3 (Tabela IX) foi de $2,59 \mu g L^{-1}$. Em locais próximos ao IC-3 as concentrações médias para este íon variam entre 0 e $8 \mu g L^{-1}$.

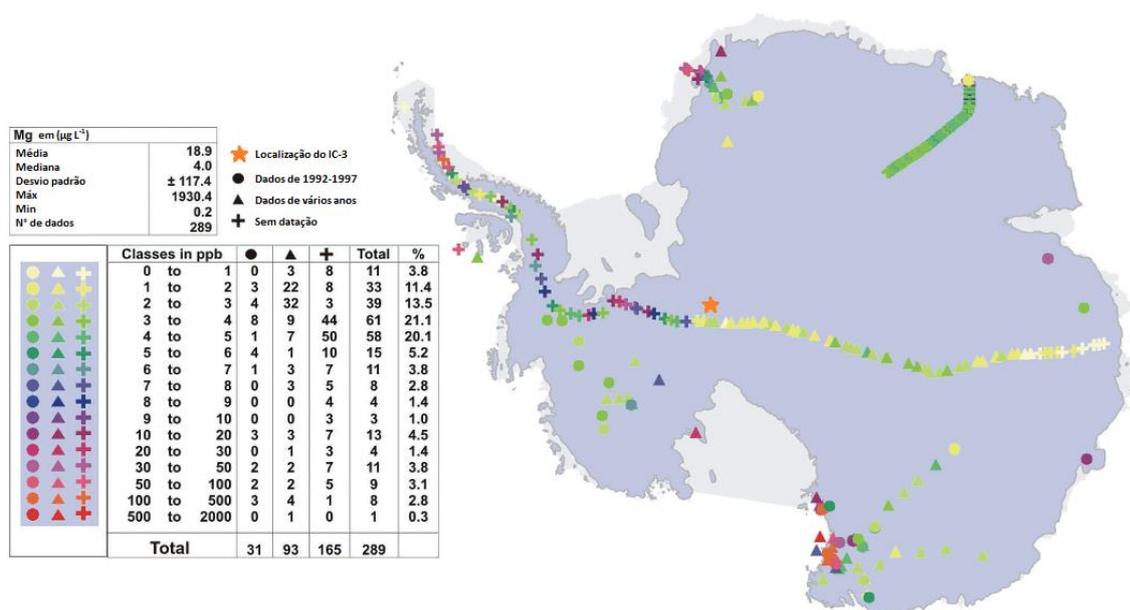


Figura 34: Distribuição espacial de Mg^{2+} no continente antártico. (49) Figura modificada

A concentração média de Ca^{2+} no TG IC-3 (Tabela IX) foi de $3,01 \mu g L^{-1}$. Em locais próximos ao IC-3 (Figura 35), as concentrações médias para este íon variam entre 1 e $4 \mu g L^{-1}$.

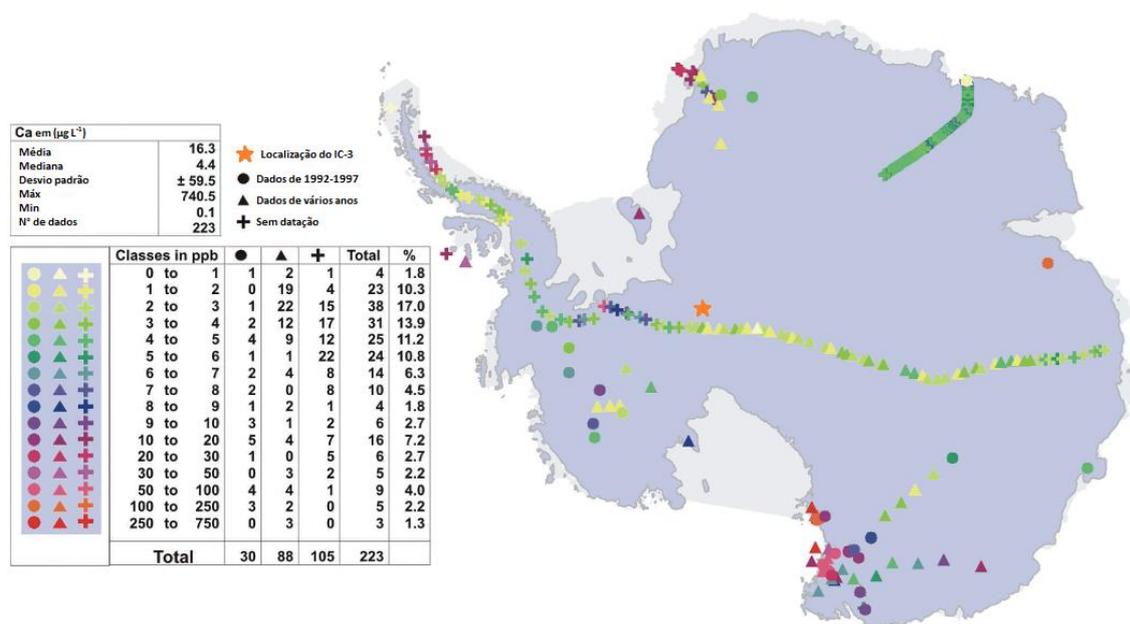


Figura 35: Distribuição espacial de Ca^{2+} no continente antártico. (49) Figura modificada

A concentração média de Cl^- no TG IC-3 (Tabela IX) foi de $37,79 \mu\text{g L}^{-1}$. Em locais próximos ao IC-3 (Figura 36), as concentrações médias para este íon variam entre 20 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

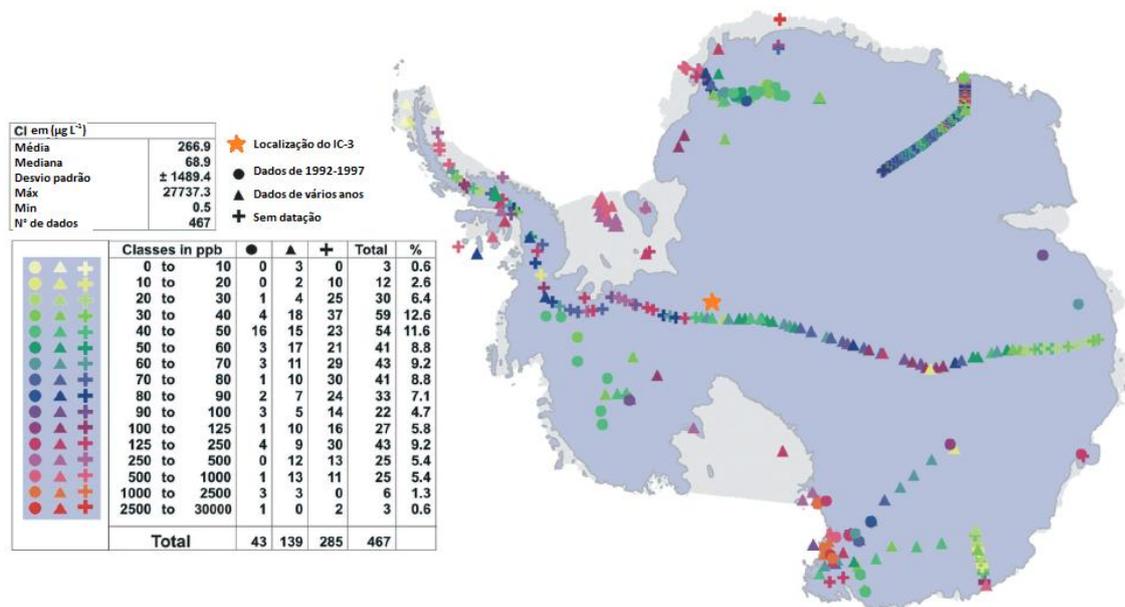


Figura 36: Distribuição espacial de Cl^- no continente antártico. (49) Figura modificada

A concentração média de NO_3^- no TG IC-3 (Tabela IX) foi de $81,33 \mu\text{g L}^{-1}$. Em locais próximos ao IC-3 (Figura 37), as concentrações médias para este íon variam entre 10 e $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Esta variabilidade alta na região pode ser um indicativo da ocorrência de efeitos pós deposicionais que afetam a concentração de nitrato.

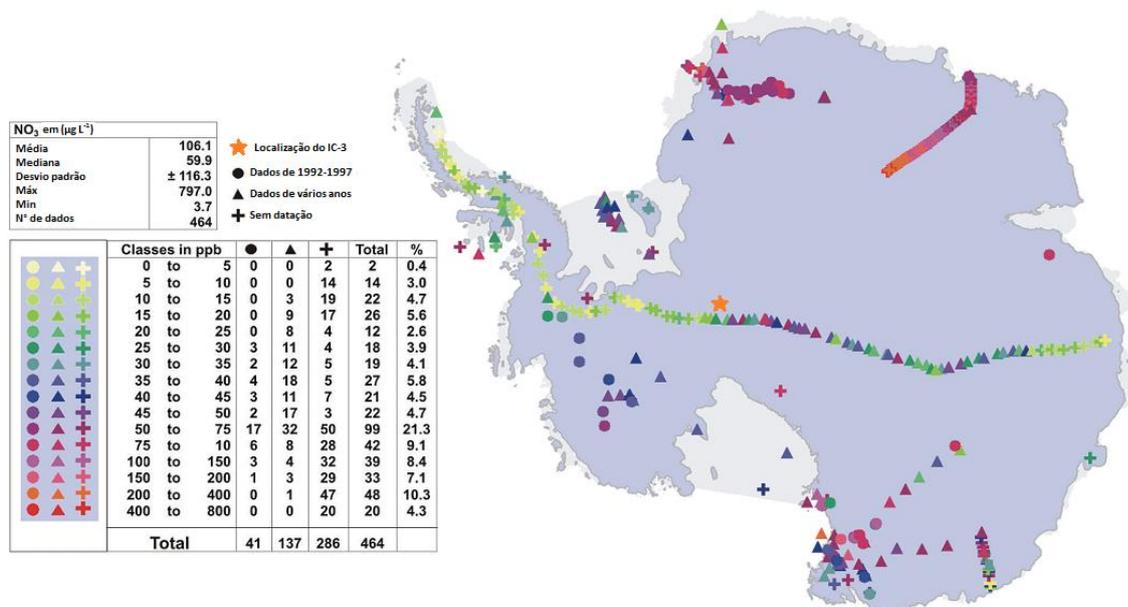


Figura 37: Distribuição espacial de NO_3^- no continente antártico. (49) Figura modificada

A concentração média de SO_4^{2-} no TG IC-3 (Tabela IX) foi de $43,41 \mu\text{g L}^{-1}$. Em locais próximos ao IC-3 (Figura 38), as concentrações médias para este íon variam entre 10 e $45 \mu\text{g L}^{-1}$.

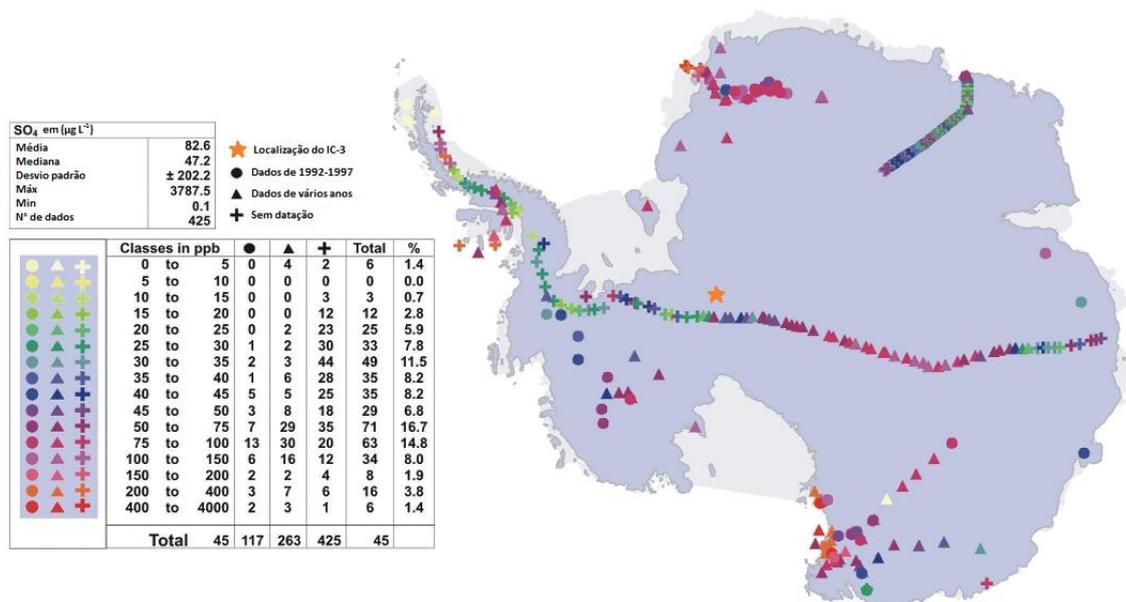


Figura 38: Distribuição espacial de SO_4^{2-} no continente antártico. (49) Figura modificada

A concentração média de MS^- (Tabela IX) foi de $19,47 \mu\text{g L}^{-1}$. Essa concentração é mais alta do que a apresentada nos dois registros mais próximos do IC-3 (Figura 39), onde as concentrações médias variam entre 6 e $12 \mu\text{g L}^{-1}$.

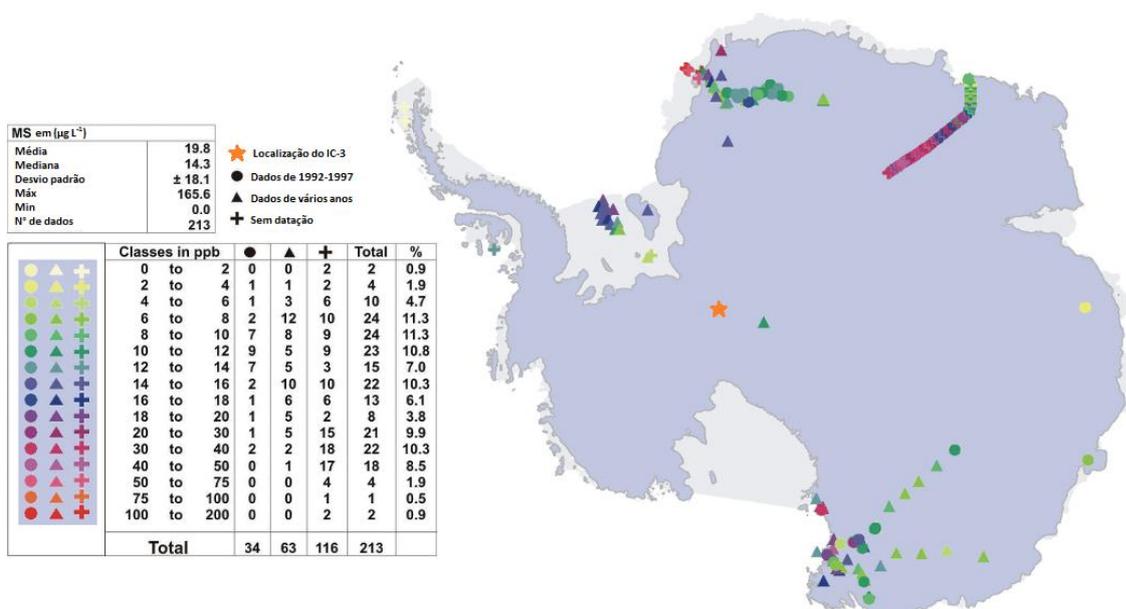


Figura 39: Distribuição espacial de MS^- no continente antártico. (49) Figura modificada

Esse fato pode ser explicado, pela distribuição de razões $nss-SO_4^{2-}/MS^-$, que na maior parte do TG IC-3 (ver seção 4.4.2) apresentou um comportamento semelhante ao de regiões costeiras, onde, geralmente, ocorrem as concentrações mais altas, como pode ser visto no mapa.

Com exceção do MS^- , que apresentou um comportamento diferente dos registrados em outros testemunhos próximos, pode se dizer que os resultados obtidos para o conteúdo iônico nessa dissertação, estão inseridos no contexto da distribuição espacial dos íons registrados pelas expedições do ITASE no continente antártico.

5 CONCLUSÕES

5.1 Principais conclusões

As seguintes conclusões correspondem à análise por cromatografia iônica do testemunho de gelo IC3 (85°59'S, 81°35'W), coletado na Antártica no verão austral de 2004/2005.

- A metodologia utilizada para amostragem e análise do testemunho IC-3 por cromatografia iônica possibilitou a datação pela variação sazonal dos íons Na^+ e SO_4^{2-} . A datação do TG IC-3 foi estimada em 48 ± 3 anos, sendo que na profundidade de 25,05 m (15,80 m em equivalentes de água), chega-se a data de 1956. Como resultado de diferentes contagens, um erro de ± 3 anos foi associado à datação.
- A taxa de acumulação média anual no local da perfuração do TG IC-3 foi de 32,3 cm em equivalentes de água ano^{-1} , calculada utilizando os dados da datação (número de anos) e o comprimento do testemunho convertido para equivalentes de água.
- As concentrações médias determinadas pelas análises por cromatografia iônica, para os íons em estudo foram $37,79 \pm 26,86 \mu\text{g L}^{-1}$ (Cl^-); $81,33 \pm 23,31 \mu\text{g L}^{-1}$ (NO_3^-); $43,41 \pm 25,25 \mu\text{g L}^{-1}$ (SO_4^{2-}); $19,47 \pm 8,03 \mu\text{g L}^{-1}$ (MS^- , metanosulfonato, CH_3SO_3^-); $15,63 \pm 13,92 \mu\text{g L}^{-1}$ (Na^+); $0,87 \pm 0,72 \mu\text{g L}^{-1}$ (K^+); $2,59 \pm 2,03 \mu\text{g L}^{-1}$ (Mg^{2+}) e $3,01 \pm 3,10 \mu\text{g L}^{-1}$ (Ca^{2+}).
- Os picos de concentrações em Na^+ , Cl^- , e Mg^{2+} foram interpretados ambientalmente como invernos, e as menores concentrações consideradas como registros de verões. Os íons Na^+ , Cl^- , e Mg^{2+} são associados diretamente ao aerossol marinho. As maiores concentrações no inverno, provavelmente, são respostas às massas de ar (marinho) sobre as plataformas de gelo, que são mais fortes nesta estação.
- Existem fontes adicionais para o Cl^- na região de coleta do IC-3. O Cl^- adicional pode ser proveniente de processos de adsorção de HCl gasoso, originado essencialmente a partir de reações ácido-base entre NaCl e HNO_3 ou H_2SO_4 , em partículas de aerossol ou diretamente sobre a superfície da neve.
- Os íons $nss\text{-SO}_4^{2-}$ e MSA se originam predominantemente da atividade fitoplanctônica marinha, apresentado maiores concentrações durante a primavera e verão (época de maior atividade biológica nos mares).

- O perfil de MS^- , provavelmente foi modificado por efeitos pós deposicionais que promovem a modificação da concentração original do íon ao longo das camadas de neve e *firm*. Isto ocorre, principalmente, em locais onde a taxa de acumulação de neve é baixa, como na região onde foi coletado o TG IC-3.
- Apesar dessa falta de sazonalidade no registro de MS^- do TG IC-3, 9 picos pronunciados podem estar relacionados a eventos *El Niño*.
- O perfil de nitrato apresentou poucas variações em torno da concentração média, demonstrando uma “homogenização”, ou atenuação, do registro. Isso sugere a ocorrência de efeitos pós deposicionais com perda de HNO_3 .
- Com exceção do MS^- , que apresentou um comportamento diferente dos registrados em outros testemunhos próximos, os resultados obtidos para o conteúdo iônico nessa dissertação, estão inseridos no contexto da distribuição espacial dos íons registrados pelas expedições do ITASE no continente antártico.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como o TG IC-3 faz parte de um conjunto de testemunhos rasos e amostras superficiais coletados ao longo de uma travessia, no futuro deve-se buscar compreender:

- A distribuição espacial do conteúdo iônico no continente antártico ao longo da travessia;
- Como a variabilidade na extensão do gelo marinho no Oceano Austral afeta a distribuição espacial do conteúdo iônico na neve antártica, fornecendo melhor informação sobre interação entre as massas de ar, transporte de partículas e sua deposição.

Para responder algumas das questões abordadas nesta dissertação, sugere-se a realização de análises por outras técnicas para complementar os resultados obtidos por cromatografia iônica.

As análises por espectrometria de massas para determinação das variações nas razões de isótopos estáveis de hidrogênio ou oxigênio serão importantes para aumentar a precisão da datação e ainda poderão contribuir com informações sobre alterações de temperatura ao longo do TG.

As análises por ICP-MS (para determinação de elementos traço) além de aumentar a precisão da datação obtida pelas variações sazonais nas concentrações das espécies iônicas, diminuir a margem de erro e auxiliar na interpretação paleoambiental do TG IC-3, possibilitarão a identificação do registro de eventos vulcânicos que não foram identificados pelas análises por cromatografia iônica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **J. C. SIMÕES.** *Pesq. Antárt. Bras.* 2004, Vol. 4, pp. 119-154.
2. **M. Legrand, P. Mayewski,** *Rev. Geophys.* 1997, Vol. 35, pp. 219 -243.
3. **M. Legrand, M. De Angelis, R. J. Delmas,** *Anal. Chim. Acta.* 1984, Vol. 156, pp. 181-192.
4. **M. Curran, A. S. Palmer,** *J. Chromatogr. A.* 2001, Vol. 919, pp. 107–113.
5. **M. Severi, S. Becagli, E. Castellano, A. Morganti, R. Traversi, R. Udisti.** *Microchem. J.* 2009, Vol. 92, pp. 15-20.
6. **J. Turner, R. Bindshadler, P. Convey, G. di Prisco, E. Fahrbach, J. Gutt, D. Hodgson, P. Mayewski, C. Summerhayes,** *ACCE (Antarctic Climate Change and the Environment).* Cambridge, UK : Scientific Committee on Antarctic Research, Scott Polar Research Institute, 2009. p. 212.
7. **S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor,** *IPCC - Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* s.l. : Cambridge University Press, 2007. p. 951.
8. **A. S. Alencar.** *Análise glacioquímica de testemunhos de neve e gelo da Ilha Joinville, Península Antártica: Aplicações no estudo da variabilidade do gelo marinho e da produtividade primária na região.* Rio de Janeiro : Uerj, Ibrag, 2007.
9. **J. C. Dai, L. G. Thompson, E. Mosley-Thompson.** *Ann. Glaciol.* 1995, Vol. 21, pp. 182-188.
10. **R. T. Bernardo.** *Conteúdo aniônico da neve e do gelo da Ilha Rei George, Antártica.* Porto Alegre : UFRGS, 1999. Dissertação de mestrado.
11. **S. Kaspari.** *Climate variability in west antarctica derived from accumulation and marine aerosol records from itase firn/ice cores.* Tese de mestrado : Universidade do Maine, 2004.
12. **U. Ruth.** *Concentration and Size Distribution of Microparticles in the NGRIP Ice Core (Central Greenland) during the Last Glacial Period.* Bremen - Germany : Department of Geosciences of the University of Bremen, 2002. Dissertation.
13. **R. Mulvaney, E. C. Pasteur, D. A. Peel.** *Tellus.* 1992, Vol. 44B, pp. 295-303.

14. **R. Gragnani, C. Smiraglia, B. Stenni, S. Torcini.** *Ann. Glaciol.* 1998, Vol. 27, pp. 679-684.
15. **E. W. Wolff.** *Antarc. Sci.* 1990, Vol. 2, pp. 189-205.
16. **R. J. DELMAS.** *Proc. Indian Acad. Sci.* 1998, Vol. 107, pp. 307-319.
17. **NSIDC - National Snow and Ice Data Center.** Greenland Summit Ice Cores. [Online] [Citado em: 31 de 10 de 2011.] http://nsidc.org/data/gisp_grip/document/gispinfo.html.
18. **Centre for Ice and Climate - Niels Bohr Institute.** [Online] [Citado em: 28 de 11 de 2011.] http://www.iceandclimate.nbi.ku.dk/research/drill_analysing/history_drilling/search_eemian/.
19. **N. I. Vasiliev, P. G. Talalay,** *Scientific Drilling.* 2011, pp. 41-45.
20. **D. Lüthi, M. Le Floch, B. Bereiter, T. Blunier, J. Barnola, U. Siegenthaler, D. Raynaud, J. Jouzel, H. Fischer, K. Kawamura, T. Stocker,** *Nature.* 2008, Vol. 453, pp. 379-382.
21. **R. T. BERNARDO.** *O Potencial da glacioquímica dos testemunhos de gelo polares para estudos ambientais.* PORTO ALEGRE : s.n., 2005.
22. **G. C. Littot, R. Mulvaney, R. Rothlisberger, R. Udisti, E. Wolff, E. Castellano, M. De Angelis, M. E. Hansson, S. Sommer, J. P. Steffensen,** *Ann. Glaciol.* 2002, Vol. 35, pp. 299-305.
23. **J. Weiss.** *Handbook of Ion Chromatography.* Third Ed. s.l. : Wiley-VCH, 2004. p. 894. Vol. 1.
24. **Dionex Corporation.** ICS-2000 Ion Chromatography System Operator'S Manual. 2003.
25. **K. J. Kreutz.** *Encyclopedia of Quaternary Science.* 2007, pp. 1192-1198.
26. **G. C. Littot, R. Mulvaney, R. Rothlisberger.** *Ann. Glaciol.* 2002, Vol. 35, pp. 299-305.
27. **Ministério da Educação, Brasília, Secretaria de Educação Básica,** *Coleção explorando o ensino - ANTÁRTICA,* 2006. Vol. 9.
28. **J. Goldemberg, J. C. Simões, H. Evangelista.,** *Antártica e as Mudanças Globais - Série Sustentabilidade.* s.l. : Blücher, 2011.

29. **Earth Observatory - NASA.** [Online] [Citado em: 24 de 10 de 2011.] http://earthobservatory.nasa.gov/Features/WorldOfChange/sea_ice_south.php.
30. **R. T. Bernardo, J. C. Simões,** Porto Alegre : 1, 2006. A Pesquisa Sul-Riograndense na Antártica. pp. 10-11.
31. **ITASE.** [Online] [Citado em: 19 de Março de 2012.] <http://www2.umaine.edu/itase/content/maps/map.html>.
32. **D. F. Hammes.** *Análise e interpretação ambiental da química iônica de um testemunho do manto de gelo da Antártica ocidental.* Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2011. Dissertação de Mestrado.
33. **D. F. Hammes, J. C. Simões,** São Paulo : Centro de Pesquisas Antárticas - USP, 2009, pp. 37-38.
34. **R. P. Torreira.** *Salas Limpas Projeto Instalação Manutenção.* s.l. : Hemus, 1996. p. 318.
35. **D. P. Hautman, D. J. Munch,** EPA Method 300.1 - Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography. *U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.* 1997.
36. **M. Legrand, e P. Mayewski,** *Rev. Geophys.* 1997, Vol. 35, pp. 219 -243.
37. **D. Dixon.** *A 200-year Sulfate record from 16 antarctic ice cores and associations with southern ocean sea ice extent.* s.l. : The University of Maine, 2004. Tese de Mestrado.
38. **D. F. Hammes,** *Análise e interpretação ambiental da química iônica de um testemunho do manto de gelo da Antártica ocidental.* Porto Alegre : IGEO/UFRGS, 2011. Dissertação de Mestrado.
39. **S. Benassai, S. Becagli, R. Gragnani, O. Magand, M. Proposito, I. Fattori, R. Traversi, R. Udisti,** *Ann. Glaciol.* 2005, Vol. 41, pp. 32-40.
40. **S. Becagli, M. Proposito, S. Benassai, R. Gragnani.** *Ann. Glaciol.* 2005, Vol. 41, pp. 23-31.
41. **R.J. Delmas, P. Wagnon, K. Goto-Azuma, K. Kamiyama, O. Watanabe.** *Tellus.* 2003, Vol. 55B, pp. 71-79.

42. **J. P. Ivey, D. M. Davies, V. Morgan, G.P. Ayers.** *Tellus*. 1986, Vol. 38B, pp. 375-379.
43. **E. Isaksson, W. Karlen, P. Mayewski, M. Twickler, S. Whitlow.** *J. Glaciol.* 2001, Vol. 47, pp. 489-496.
44. **J. Turner,** *Int. J. Climatol.* 2004, pp. 1–31.
45. **J. W. Fitzgerald,** *Atmos. Environ. A-Gen.* 1991, Vol. 25A, pp. 535-545.
46. **M. G. Hastings, E. J. Steig, D. M. Sigman.** *J. Geophys. Res.* 2004, Vol. 109, p. D20306.
47. **R. Rotlinsberger, M. Hutterli, E. Wolff, R. Mulvaney, H. Fischer, M. Bigler, K. Goto-Azuma, M. Hansson, U. Ruth, M. Sigaard-Andersen, J. P. Steffensen,** *Ann. Glaciol.* 2002, Vol. 35, pp. 209-216.
48. **C.M. Laluraj, M. Thamban, S.S. Naik, B.L. Redkar, A. Chaturvedi, R.Ravindra.** *The Holocene*, 2010, Vol. 21(2), pp. 351–356.
49. **N. Bertler, P.A. Mayewski, A. Aristarain, P. Barrett, S. Becagli, R.T. Bernardo, C. Xiao, M. Curran, D. Qin, D. Dixon, F. Ferron, H. Fischer, M. Frey, M. Frezzotti, F. Fundel, C. Genthon, R. Gragnani, G. Hamilton, M. Handley, S. Hong, E. Isaksson, J. Kang, J. Ren, K. Kamiyama, S. Kanamori, E. Karkas, L. Karlof, S. Kaspari, K. Kreutz, A. Kurbatov, E. Meyerson, M. Zhang H. Motoyama, R. Mulvaney, H. Oerter, E. Osterberg, M. Proposito, A. Pyne, U. Ruth, J. Simoes, B. Smith, S. Sneed, K. Teinila, F. Traufetter, R. Udisti, A. Virkkula, O. Watanabe, B. Williamson, J-G. Winther, Y. Li, E. Wolff, Zielinski.** *Ann. Glaciol.* 2005, Vol. 41, pp. 167-178.