

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

LIZ MARY BUENO DE MORAES

**UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR
DISPERSÃO EM ENERGIA (EDXRF) NA AVALIAÇÃO DO MATERIAL
PARTICULADO EM SUSPENSÃO NA CIDADE DE LIMEIRA-SP.**

Piracicaba/SP
2009

LIZ MARY BUENO DE MORAES

Utilização da técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) na avaliação do material particulado em suspensão na cidade de Limeira-SP.

Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho

Piracicaba/SP
2009

AUTORIZO A DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Moraes, Liz Mary Bueno de

Utilização da técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) na avaliação do material particulado em suspensão na cidade de Limeira - SP / Liz Mary Bueno de Moraes; orientador Virgílio Franco do Nascimento Filho. - - Piracicaba, 2009.

118 p. : il.

Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

1. Aerosol 2. Análise multivariada 3. Metais pesados 4. Microscopia eletrônica de varredura 5. Poluição atmosférica I. Título

CDU 543.427:614.715

A DEUS

Pela minha vida, agradeço e ofereço.

*À minha família, em especial
a minha mãe e meu pai,
pelo amor incondicional,
dedico.*

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho, pela oportunidade, orientação, incentivo, compreensão, paciência e amizade dedicados.

Aos meus amigos do Laboratório de Instrumentação Nuclear/CENA: Ana Carla, Eduardo, Paulo, Luís e Alfredo, pela ajuda e discussão, essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, e acima de tudo, pela amizade.

Ao amigo Fabio Lopes, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, pelas discussões construtivas e ajuda na interpretação dos dendogramas, e principalmente pela sua amizade.

A amiga Maria Aparecida Costa, do Laboratório de Ecotoxicologia, pelo apoio, compreensão e acima de tudo, a amizade dedicados.

Aos alunos do Centro Superior de Educação Tecnológica – CESET Limeira, Eliza, Melissa e Diogo, pela ajuda nas coletas de material particulado.

A colega Ms. Ana Lucia M. Loureiro, do Laboratório de Física Atmosférica, Departamento de Física Aplicada do Instituto de Física/USP, pela ajuda e orientação nas análises de *Black carbon*.

Ao Prof. Dr. Francisco André O. Tanaka, coordenador do Núcleo de Apoio à Pesquisa em Microscopia Eletrônica na Pesquisa Agropecuária, NAP/MEPA, e ao Prof. Dr. Elliot W. Kitajima, Colaborador Sênior da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, pela disponibilidade dos equipamentos para realização das análises de microscopia.

A colega Mônica Lanzoni Rossi, do Laboratório de Histopatologia e Biologia Estrutural de Plantas, CENA/USP, pela ajuda nas análises de microscopia.

A CAPES pela bolsa concedida e ao CENA/USP pela formação, infraestrutura e condições técnicas para a realização deste trabalho.

Aos meus pais Edevarde e Elza, por ser minha razão de viver e sempre acreditarem em mim. Às minhas irmãs Jaqueline e Kellen, por estarem presentes a todo o momento. À minha avó Carolina, pelas orações, carinho e amor dedicados. Ao meu marido Deives, pela compreensão, apoio e carinho, durante todo esse trabalho. Amo vocês.

À minha pátria amada, BRASIL.

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”

Cora Coralina

RESUMO

MORAES, L. M. B. **Utilização da técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) na avaliação do material particulado em suspensão na cidade de Limeira/São Paulo.** 2009. 118 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a composição química do material particulado em suspensão na atmosfera na cidade de Limeira/SP, pela técnica de fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF). Um amostrador tipo *stacker* foi utilizado para coletar particulados fino (partículas com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 μm) e grosso (partículas maiores que 10 μm), utilizando filtros de polícarbonato de 47 mm de diâmetro e com diâmetros de poro de 0,4 e 8 μm , respectivamente. As amostras foram coletadas em 2006 (de janeiro a dezembro), 2008 (de janeiro a abril e de julho a dezembro) e 2009 (de janeiro a março). Na excitação da técnica de EDXRF utilizou-se um tubo de Mo com filtro de Fe (análise sob vácuo) para a determinação dos elementos do Al ao Ca, e com filtro de Zr (análise sob ar atmosférico) para determinação do Sc ao Zn e também do Pb. Para a detecção dos raios X utilizou-se um detector semicondutor de Si(Li) acoplado a um analisador multicanal, com um tempo de aquisição de 300 s. Os espectros de raios X foram interpretados através do programa AXIL e para a quantificação dos elementos químicos fez-se o uso da metodologia dos parâmetros fundamentais. Realizou-se também microanálises nas amostras utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema de fluorescência de raios X por dispersão em energia (SEM/EDS) para a caracterização química e morfológica das partículas coletadas no material particulado em suspensão. Determinou-se também a concentração de negro de fumo (*black carbon*) utilizando a técnica de reflectância. Embora a amostragem não tenha sido suficiente para indicar a contribuição de cada fonte de emissão, a metodologia de análise de agrupamento possibilitou a identificar duas principais fontes para o material particulado em suspensão: poeira de solo e resíduos de queima de cana-de-açúcar.

Palavras-chave: Poluição ambiental. Material particulado em suspensão. Fluorescência de raios X. XRF. EDXRF. SEM/EDS.

ABSTRACT

MORAES, L. M. B. **Using energy dispersive X ray fluorescence (EDXRF) technique to evaluate the suspended particulate matter from Limeira city, State of São Paulo, Brazil.** 2009. 118f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

The main objective of this work was to evaluate the chemical composition of the suspended particulate matter from the atmosphere of the city of Limeira, State of São Paulo, by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) technique. A stacker filter sampler was used to collect the fine (particles with aerodynamic diameter between 2.5 and 10 μm) and the gross particulates (particles larger than 10 μm) employing 47 mm polycarbonate filters, with 0.4 and 8 μm pore diameters, respectively. Samples were collected in 2006 (from January to December), 2008 (from January to April and from July to December), and 2009 (from January to March). The EDXRF excitation was carried out using a Mo X-ray tube with Fe filter (analysis under vacuum) to determine elements from Al to Ca, and with Zr filter (analysis under air atmosphere) to determine from Sc to Zn and also Pb. A Si(Li) semiconductor detector coupled to a multichannel analyzer was used for X-ray detection, with 300 s acquisition time. The X-ray spectra were deconvoluted by the AXIL software, and fundamental parameters methodology was adopted for quantification. Samples microanalysis by scanning electron microscope, connected to an energy dispersive X-ray fluorescence system (SEM/EDS) was carried out for chemical and morphological characterization of collected particles in the suspended particulate matter. Black carbon content was also evaluated by reflectance. Despite the fact that the sampling was not enough to indicate the contribution of each emission source, grouping analysis statistical method allowed to identify two main sources of the particulate matter in suspension: dust soil and sugar cane burning residues.

Keywords: Environmental pollution. Suspended particulate matter. X-ray fluorescence. XRF. EDXRF. SEM/EDS.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1. Particulado atmosférico	15
2.2. Monitoramento do material particulado	18
2.3. Fluorescência de raios X	21
2.4. Identificação de fontes emissoras	24
2.4.1. Modelos de análise multivariada	24
2.4.2. Análise de componentes principais	24
2.4.3. Análise de componentes principais absoluta	26
2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura	29
2.6. <i>Black Carbon</i>	29
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	31
3.1. Fluorescência de raios X	31
3.1.1 – Excitação dos elementos	31
3.1.2 – Dispersão dos raios X	33
3.1.3 – Detecção e medida dos raios X	33
3.2. Quantificação por EDXRF	34
3.3. Limite de detecção	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1. Amostrador de Particulado Fino e Grosso – AFG	37
4.2. Fluorescência de raios X por dispersão em energia – EDXRF	39
4.3. Gravimetria	41
4.4. Microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDS)	41
4.5. Análise Multivariada	43
4.6. Análise de <i>Black Carbon</i>	44

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. Sensibilidade Elementar	46
5.1.1. Excitação/detecção sob ar	46
5.1.2. Excitação/Detecção sob vácuo	47
5.2. Amostra de Referência Certificada	49
5.3. Limite de detecção	49
5.4. Campanha de amostragem de 2006	52
5.4.1. Massas e Concentrações do material particulado	52
5.4.2. <i>Black Carbon</i>	53
5.4.3. Caracterização da composição elementar do particulado	55
5.4.4. Caracterização morfológica e química – particulado fino	69
5.4.4.1. Chapa	69
5.4.4.2. Aglomerados	71
5.4.5. Caracterização morfológica e química – particulado grosso	72
5.4.5.1. Chapa	73
5.4.5.2. Fibras	75
5.4.5.3. Aglomerados	76
5.4.5.4. Outras estruturas	78
5.4.6. Análise multivariada	79
5.5. Campanha de Amostragem de 2008 e 2009	83
5.5.1. Massas e concentrações do material particulado	83
5.5.2. <i>Black carbon</i>	85
5.5.3. Caracterização da composição elementar do particulado	87
6. CONCLUSÕES	109
REFERÊNCIAS	112

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

O crescimento da região metropolitana de Campinas, SP, que engloba um total de 19 cidades, faz com que os seus limites se aproxime de outras cidades, como Limeira, com importantes parques industriais (Figura 1). Juntamente com o crescimento industrial, o aumento populacional gera um crescimento na atividade de transporte, produzindo um aumento nas emissões de gases e particulados para a atmosfera. Nesta região existe escassez de água e energia elétrica, e discute-se muito a necessidade de construção de usinas termelétricas, sendo iminente a construção de uma unidade na cidade de Americana. Estas usinas emitem alguns gases tóxicos que contribuiriam ainda mais para o aumento da concentração de poluentes na atmosfera.



Figura 1. Vista aérea do Município de Limeira, SP.

Além disto, estas cidades estão localizadas em uma região canavieira, onde é tradicional a despalha da cana-de-açúcar pela queima antes do seu corte manual, principalmente nos meses de março a novembro. Desse modo, há formação de material particulado de vários tamanhos, contendo os elementos químicos S, K, Ca, Fe, Cu, Zn e outros. Além dessa fonte de material particulado, existem outras fontes poluidoras, de periculosidade não definida devido à falta de dados quantitativos (SCHROEDER et al., 1987).

A poluição atmosférica da região metropolitana da cidade de São Paulo tem sido alvo de intensos estudos por vários órgãos, como o Grupo de Estudos de Poluição do Ar - GEPA (CASTANHO, 1999), que vem realizando estudos desde 1976, e a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - CETESB. Entretanto, no interior do Estado, apenas alguns trabalhos foram realizados com o objetivo de caracterizar quimicamente o particulado atmosférico, como os conduzidos nas cidades de Campinas (MATSUMOTO, 2001), São Carlos (MARQUES, 2000) e Piracicaba (LARA et al., 2001; LOPES, 2003a), através de coletas intermitentes.

Este trabalho foi realizado na cidade de Limeira, com uma área de 597 km², localizada a 154 quilômetros a noroeste da capital do Estado de São Paulo, com uma população em torno de 250 mil habitantes (Figura 1).

A cidade possui altitude média de 567 metros e apresenta um clima temperado, com inverno seco e temperatura média superior a 22°C no mês mais quente. A precipitação pluviométrica média anual é de 1.000 mm, e os ventos predominantes são do quadrante leste-sul.

O município possui um importante parque industrial com aproximadamente 1.000 estabelecimentos, com destaque para as indústrias mecânicas, metalúrgicas, fundições, bijuterias e folheados, com tamanhos diversificados e produção variada (Figura 2). Possui ainda, uma frota de aproximadamente 70.000 veículos leves, 8.000 veículos pesados e 17.000 motocicletas.

Segundo informações da Agência Ambiental de Limeira (CETESB 2005), a região é afetada pelas queimadas de palha de cana-de-açúcar e também por queimadas urbanas, provenientes da prática de atear fogo em terrenos baldios, em praças não urbanizadas, e nos resíduos vegetais resultantes da poda de árvores e capina.

Por isso, o estudo teve por objetivo verificar o nível de poluição atmosférica e identificar as fontes emissoras, amostrando-se em dias alternados, por

períodos de 24 horas, os particulados atmosféricos, durante as quatro estações do ano.

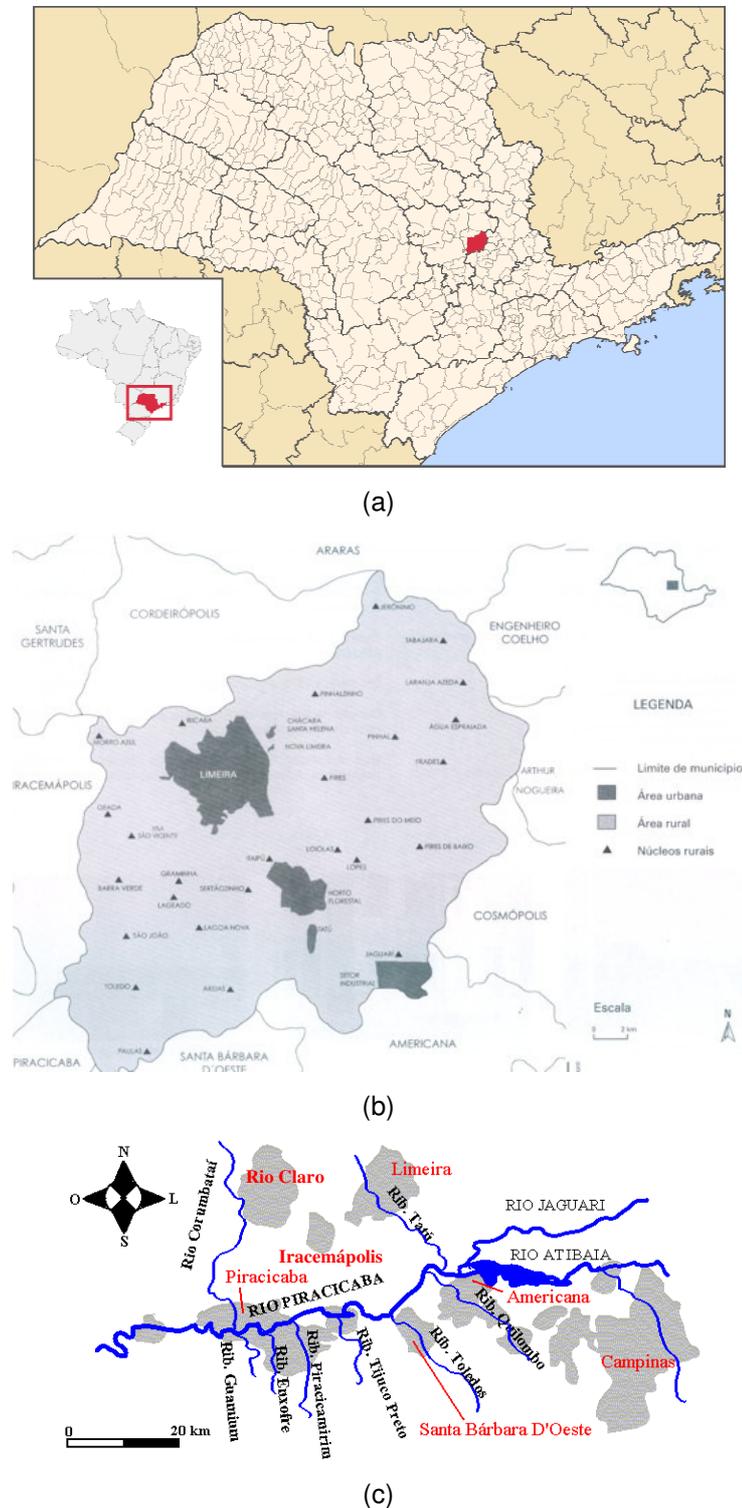


Figura 2. (a) Mapa do Estado de São Paulo, mostrando no destaque o município de Limeira (WIKIMEDIA, 2009); (b) Mapa do município de Limeira mostrando as áreas urbanas e rurais (LIMEIRA ON LINE, 2009); (c) Principais cidades, rios e ribeirões da bacia hidrográfica formada pelos rios Piracicaba, Jaguari e Atibaia (NOTÍCIAS PIRACENA, 1998).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O monitoramento da poluição atmosférica e das águas requer uma análise elementar para se determinar a concentração dos principais poluentes e uma identificação das fontes emissoras, sendo geralmente necessários dados de um grande número de elementos e amostras para serem utilizados nos modelos estatísticos existentes, como por exemplo, a análise multivariada (KLOCKENKÄMPER et al., 1995; NASCIMENTO FILHO et al., 1999).

Desta maneira, torna-se imprescindível a utilização de uma técnica analítica: (1) multielementar, onde vários elementos são analisados simultaneamente, com sensibilidades elementares e limites de detecção suficientes para se quantificar os elementos traços; (2) não destrutiva, possibilitando outras caracterizações físicas e químicas, e ainda, se possível, (3) com baixo custo operacional (KOVACS, 1985.).

A fluorescência de raios X – XRF (***X-Ray Fluorescence***) possui estas características, e, além disto, apresenta uma alta velocidade analítica para análise quali-quantitativa de amostras de interesse ambiental (como filtros de aerossóis e águas naturais), biológico (tecido vegetal) e agropecuário (solos e sedimentos) (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Amostras de particulado atmosférico coletado em filtros podem ser analisadas diretamente, sem nenhum pré-tratamento químico, utilizando-se a fluorescência de raios X por dispersão em energia - EDXRF (***Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence***). Para amostras líquidas, como águas superficiais e digeridos de particulado atmosférico ou sedimentos, pode-se utilizar uma variante da EDXRF, chamada fluorescência de raios X por reflexão total – TXRF (***Total Reflection X-Ray Fluorescence***), que tem a característica interessante de necessitar de uma pequena quantidade de amostra, como uma alíquota da ordem de 50 µl (HOLYNSKA; OSTACHOWICZ; WEGRZYNEK, 1996; KLOCKENKÄMPER ET AL., 1995).

2.1. Particulado atmosférico

As emissões de poluentes atmosféricos podem ser classificadas em: antropogênicas, provocadas pela ação do homem, através das atividades industriais, transporte, geração de energia, etc, e naturais, causadas por processos naturais, tais como: emissões vulcânicas, processos microbiológicos, etc. Por outro lado, os poluentes atmosféricos podem ser classificados em: primários, lançados diretamente na atmosfera, como resultado de processos industriais, gases de exaustão de motores de combustão interna, etc., e como exemplo tem-se os óxidos de enxofre (SO_x), os óxidos de nitrogênio (NO_x) e particulados, e secundários, produtos de reações fotoquímicas, que ocorrem na atmosfera entre os poluentes primários, podendo-se citar como exemplo, a formação de ozônio estratosférico e de poliacetilnitrato (PAN), como resultado da reação dos óxidos de nitrogênio com hidrocarbonetos na atmosfera (SEINFELD, 1986).

Os diversos constituintes da atmosfera terrestre interagem entre si sob o efeito da radiação solar, do movimento de massas de ar do planeta e das trocas de matéria e energia com a superfície terrestre, participando dos ciclos biogeoquímicos de diversos elementos (MÉSZÁROS, 1981). Um dos constituintes importantes é o particulado atmosférico, que participa ativamente dessas inter-relações.

O material particulado (MP) em suspensão na atmosfera é definido como qualquer substância, exceto água pura, no estado líquido ou sólido, existente na atmosfera sob condições normais e tendo dimensões microscópicas ou submicroscópicas, desde que superiores às dimensões moleculares características (maiores que 0,2 nm). Em outras palavras, o material particulado abrange uma grande classe de poluentes constituída de poeiras, fumaças e todos os tipos de materiais sólidos e líquidos que, devido ao pequeno tamanho, mantêm-se suspensos na atmosfera. Basicamente, o particulado atmosférico pode ser considerado como composto de duas frações: finã (diâmetro aerodinâmico $d_p < 2,5 \mu\text{m}$) e grossã ($d_p > 2,5 \mu\text{m}$). Em geral, estas duas frações, fina e grossã, do particulado atmosférico têm características diferentes quanto às suas origens, aos processos de transformação e remoção que sofrem, e quanto às suas composições

químicas (SEINFELD, 1986). Um dos constituintes do material particulado é o *black carbon* (negro de fumo), cujas partículas possuem, predominantemente $d_p < 2,5 \mu\text{m}$, e são resultantes de processos de combustão incompleta (CASTANHO; ARTAXO, 2001; HITZENBERGER & TOHNO, 2001).

O tempo de residência dos particulados na atmosfera inferior (troposfera), varia desde alguns dias até uma semana. Os mecanismos de remoção dos mesmos são a sedimentação, o impacto em superfície e a deposição úmida. As relações do material particulado com o meio ambiente são bastante complexas, pois para descrever seu comportamento é necessário determinar a sua concentração, tamanho, composição química, fase e morfologia (ALLOWAY; AYRES, 1997).

As partículas em suspensão no ar atmosférico espalham e absorvem radiação. O espalhamento da radiação solar por partículas de aerossol causa um dos efeitos mais imediatos da poluição do ar, que é a redução da visibilidade e, além disto, estas partículas atuam como núcleos de condensação para a formação de nuvens. O material particulado participa ativamente dos mecanismos de remoção de sulfatos ou de nitratos da atmosfera, resultando na chamada chuva ácida, ou mais genericamente, a deposição ácida (SEINFELD, 1986). Esta deposição em ambientes naturais é algo agressiva, e dada à possibilidade de o material particulado ser transportado à longa distância, é capaz de degradar locais remotos e ainda intocados pelo homem (TALBOT et al., 1990).

As partículas também podem ser inaladas pelos seres vivos (PM_{10} , *particulate matter*, partículas de $d_p < 10 \mu\text{m}$) e neste caso, o dano causado depende fundamentalmente de suas características físicas e químicas. A fração grossa do particulado inalável corresponde às partículas de $2,5 < d_p < 10 \mu\text{m}$, enquanto a fração fina ($d_p < 2,5 \mu\text{m}$), a qual é mais importante, pode chegar até os alvéolos pulmonares, e dependendo de sua composição química, causar sérios danos à saúde. Vários estudos mostram um aumento no número de internações e óbitos na população, decorrentes de episódios de altas concentrações de particulado inalável (BRAGA et al., 2001; SALDIVA et al., 1994, 1995). As de diâmetro igual a $2,5 \mu\text{m}$ também são classificadas como finas (EPA, 2006).

O padrão de qualidade do ar define legalmente um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico, garantindo a proteção da saúde e do bem-estar da população. Os padrões já estabelecidos baseiam-se em estudos sobre o efeito dos diferentes poluentes e preveem uma margem de segurança.

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental – EPA (*Environmental Protection Agency*), tem desenvolvido padrões de concentrações máximas de poluentes no ar ambiente e de emissões máximas para novas fontes. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA, através da Resolução nº 3, de 28/junho/90, estabeleceu os padrões nacionais de qualidade (Tabela 1, CONAMA, 1990). Esta resolução prevê as normas relativas aos padrões primários e secundários. Os padrões primários podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de poluentes atmosféricos e, se ultrapassados, podem afetar a saúde da população. Os padrões secundários constituem os níveis máximos desejados de concentração dos poluentes. Deve ser ressaltado que o Estado de São Paulo tem os seus próprios padrões de qualidade do ar, estabelecidos pelo Decreto Estadual nº 8468, de 08/setembro/76, como mostra a Tabela 2 (DERISIO, 1992; BRASIL, 1976).

Na Resolução nº 3, de 28/junho/90, o CONAMA (BRASIL, 1990) estabeleceu também os critérios para episódios agudos de poluição atmosférica, que são situações caracterizadas por altas concentrações de particulados durante um período determinado, provocando aumento da mortalidade em valores acima da média (Tabela 3) (DERISIO, 1992).

Tabela 1. Padrões nacionais de qualidade do ar, de acordo com a Resolução CONAMA nº 3, de 28/junho/90.

Poluentes	Tempo de Amostragem (h)	Padrão Primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrão Secundário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Partículas totais em suspensão	24 *	240	150
Dióxido de enxofre	24 *	365	100
Monóxido de carbono	1 *	40000	40000
Ozônio	1 *	160	160
Fumaça	24 *	150	100
Partículas inaláveis	24 *	150	150
Dióxido de nitrogênio	1 *	320	190

* não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

Tabela 2. Padrões de qualidade do ar para o Estado de São Paulo, de acordo com o Decreto Estadual nº 8468, de 08/setembro/76.

Poluentes	Tempo de Amostragem (h)	Padrão ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Partículas totais em suspensão	24	240
Dióxido de enxofre	24 *	365
Monóxido de carbono	1 *	40000
Oxidantes fotoquímicos (como o ozônio)	1 *	160

* não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

Tabela 3 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar, de acordo com a Resolução CONAMA nº 3, de 28/junho/90.

Poluentes	Tempo de Amostragem (h)	Níveis		
		Atenção	Alerta	Emergência
Dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24	800	1600	2100
Partículas totais em suspensão ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24	375	625	875
Partículas inaláveis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24	250	420	500
Fumaça ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24	250	420	500
Monóxido de carbono ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	8	15000	30000	40000
Ozônio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	24	400	800	1000
Dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1	1130	2260	3000

2.2. Monitoramento do material particulado

Foi a partir da década de 50 que os avanços nas metodologias de medição e monitoramento de aerossóis motivaram a realização de investigações sobre o efeito de aerossóis no meio ambiente.

Em 1972, no Instituto de Física e Técnicas Nucleares, Cracóvia, Polônia, foi iniciada a aplicação da técnica de EDXRF para monitoramento da poluição ambiental. Atualmente, sistemas analíticos usando fluorescência de raios X são largamente utilizados em ciências ambientais (VAN GRIEKEN; ARAUJO; ROJAS, 1990; FATOKI, 1996.).

Um amostrador de dois estágios em série foi utilizado com o objetivo de coletar material particulado da atmosfera (PARKER et al., 1977). O sistema era constituído de dois filtros de policarbonato, onde o primeiro filtro, com poros de 12 μm , coletava a fração não respirável do particulado, e o segundo, com poros de 2 μm , no qual era depositada a fração respirável.

Para análise de problemas de poluição ambiental por EDXRF, amostras de material particulado foram coletadas em filtros de papel Whatman 41, usando um amostrador de grande volume de ar. O estudo foi realizado para determinar o grau de poluição do ar local, pelos elementos Fe, Zn, Pb e Se, provenientes de possíveis fontes industriais (PIÓREK, 1980).

O material particulado em suspensão na atmosfera é de extrema importância entre os contaminantes do ar, devido à sua complexidade em termos de composição química e propriedades físicas. Assim, nos últimos anos, as pesquisas sobre aerossóis atmosféricos têm progredido de determinações relativamente simples de carregamento de massa total, para classificação do tamanho de partículas e determinação da composição química (SCHROEDER et al., 1987).

Antes da Guerra do Golfo (agosto de 1990), na cidade de Riad, Arábia Saudita, para estudo de poluentes particulados, foram coletadas amostras durante duas semanas, no período de verão (RAOOF; AL-SAHHAF, 1992). A parte experimental foi realizada pela técnica de EDXRF, utilizando um tubo de raios X, detector de Si(Li) com resolução de 154 eV para a energia de 5,9 keV, acoplado a um analisador multicanal.

Na cidade de Bancoc, capital da Tailândia, ao longo de uma autoestrada, foram realizadas análises de material particulado no aerossol. O material particulado foi coletado com um amostrador de grande volume e separado em duas frações menores que 10 μm . O filtro utilizado foi o de acetato de celulose Whatman 41 e a técnica utilizada para a determinação e quantificação dos elementos foi EDXRF. Os limites de detecção obtidos para Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Br, Sr e Pb variaram de 0,1 a 0,9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (LEENANUPAN; SRICHOM, 1996).

Um estudo de investigação de diferentes tipos de filtros para análises de elementos traços na atmosfera foi realizado com várias amostras de aerossol coletadas em três tipos de filtros e analisados por XRF, PIXE e SEM. Com esse estudo chegou-se a conclusão de que membranas Nuclepore são mais adequadas para análises de elementos traços, pois seus valores de branco são inferiores aos demais filtros utilizados na comparação (ALI; BACSÓ, 1996).

A análise elementar de partículas de poluição depositadas sobre a superfície de filtros finos pode ser realizada por EDXRF (BRAGA-MARCAZZAN, 1998; POTTS et al., 2002), obtendo-se resultados comparáveis aos de outras técnicas, tais como PIXE (ARTAXO; ORSINI, 1987) e análise instrumental por ativação neutrônica (*Instrumental Neutron Activation Analysis - INAA*) (CRUVINEL et al., 1996).

Nas últimas duas décadas o estudo da composição elementar dos aerossóis atmosféricos por métodos analíticos modernos de alta sensibilidade tem aumentado significativamente. Este fato se deve, principalmente, ao crescimento da poluição ambiental e da influência dos aerossóis no organismo (PUSHKIN; MIZGINA; FEDOROV, 1987).

Um estudo do perfil de emissão do particulado atmosférico em estradas pavimentadas da cidade de Hong Kong, na China, (HO et al., 2003) foi feito utilizando-se a técnica de EDXRF, mostrando que a maior fração da concentração total do particulado inalável foi representada pelo particulado grosso. Em ambas as frações, os elementos Al e Si foram os que apresentaram maiores concentrações. Foram determinados também os elementos K, Ca, Ti, Fe, que são característicos do solo, e Zn e Pb, provenientes de veículos automotores.

Foram realizadas amostragens do material particulado em suspensão, nas cidades de Londrina/PR e Piracicaba/SP, nos períodos do inverno de 2002 e verão de 2003 (LOPES, 2003), utilizando um amostrador do tipo *stacker*, que permite a coleta simultânea do particulado grosso e fino. Para a coleta foram utilizados 2 filtros de policarbonato com diâmetros de poros de 8 e 0,4 μm , e diâmetro de 47 mm. As análises para quantificação dos elementos químicos presentes nas amostras foram realizadas através da técnica de EDXRF, no equipamento de fluorescência de raios X do Laboratório de Instrumentação Nuclear do CENA/USP. Para caracterização morfológica e química dos principais grupos de partículas existentes, algumas amostras foram selecionadas e também analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, acoplado a um sistema de fluorescência de raios X por dispersão em energia (SEM/EDS). Para identificar as possíveis fontes

de emissão ou de formação do material particulado foi utilizada a metodologia de análise de agrupamento.

No período entre junho de 2005 e maio de 2006, em uma área industrial em Aspropyrgos-Attica, Grécia, foram realizadas coletas de material particulado grosso e fino, que foram analisadas por EDXRF, refletometria, espectrometria de absorção atômica e de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (OCHSENKÜHN et al, 2008). As concentrações médias, no verão, foram de 64,95 e 31,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o material particulado grosso e fino, respectivamente. Para o inverno as concentrações foram de 68,2 e 28,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para grosso e fino, respectivamente. Entre o verão e o inverno a média foi de 66 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, excedendo o limite anual de 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Elementos traço estão presentes nos aerossóis, e estes são provenientes das mais diversas fontes naturais ou antropogênicas, dentre as quais pode-se destacar: poeiras terrestres, líquidos pulverizados do mar, emissões vulcânicas, incêndio em florestas, emissões biogênicas, geradores de energia elétrica, fundições primárias e secundárias de metais não ferrosos, incineradores, fábricas de cimento, escapamento de veículos, etc.

O estudo da composição elementar dos aerossóis atmosféricos por métodos analíticos modernos de alta sensibilidade tem aumentado significativamente nos últimos anos, devido, principalmente, ao crescimento da poluição ambiental e da influência dos aerossóis no organismo.

2.3. Fluorescência de raios X

A análise multielementar e instrumental por fluorescência de raios X baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada, e vem

sendo utilizada como um importante método analítico (NASCIMENTO FILHO, 1993, 1999.).

Até 1966 a XRF era realizada unicamente por espectrômetros com dispersão por comprimento de onda, baseados na lei de Bragg da difração, os quais necessitam de um tubo de raios X de alta potência na excitação, e na detecção, de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector a gás e/ou cintilador sólido. Devido a isso, a técnica denomina-se fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda - WDXRF (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*).

Com o desenvolvimento dos detectores semicondutores na década de 1960, capazes de discriminar diretamente raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da técnica de fluorescência de raios X dispersiva em energia - EDXRF (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*). Esta técnica é também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, sendo mais prática e com instrumentação menos dispendiosa, pois neste caso pode-se utilizar na excitação, um tubo de raios X de baixa potência, ou uma fonte radioativa. Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação, de modo simultâneo, da concentração de vários elementos sem a necessidade da destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem pré-tratamento químico (NASCIMENTO FILHO, 1999; ZUCCHI et al., 2000.).

Sua aplicação em análises quantitativas para amostras espessas ou de espessuras intermediárias tem a desvantagem de requerer métodos para correção do efeito de matriz, como absorção ou reforço (*enhancement*) dos raios X característicos, provocados pelas interações entre os elementos que compõem a amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999). Se a espessura da amostra for muito reduzida (da ordem de alguns μm , como nas amostras de filtros de aerossol na EDXRF e de água na TXRF), esta correção pode ser desprezada (ALMEIDA et al., 2002; VALENCIA; LOPES; NASCIMENTO FILHO, 2001).

Uma variante da EDXRF foi estabelecida quando o fenômeno da reflexão total, descoberto em 1930 por Compton, foi utilizado em 1971 por Yoneda e

Horiuchi, para análise de elementos ultratraços em soluções aquosas, pipetadas (da ordem de 50 µl) sobre suporte de quartzo. Esta variante foi denominada de fluorescência de raios X por reflexão total – TXRF (*Total Reflection X-Ray Fluorescence*). Enquanto a EDXRF utiliza o feixe de radiação incidindo na amostra com um ângulo em torno de 45°, a TXRF utiliza um ângulo de incidência menor que 0,1° e toda a radiação que incide na amostra é refletida totalmente pelo porta-amostra de quartzo ou lucite. Assim, a TXRF difere fundamentalmente da EDXRF pela geometria de excitação, ao tipo e preparo da amostra (AIGINGER, 1991; KREGSAMER, 1991.).

O emprego da TXRF desenvolveu-se bastante nos últimos anos, sendo aplicado principalmente na análise de elementos traços (na faixa de nanogramas ou ppb), em amostras líquidas da ordem de microlitros, em pesquisas ligadas ao Monitoramento Ambiental, Oceanografia, Biologia, Medicina, Indústria, Mineralogia, etc., especificamente em análises de águas naturais superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, fluídos biológicos e controle de qualidade de produtos de alta pureza (INJUK; VAN GRIEKEN, 1995; MARKOWICZ, et al., 1996; NASCIMENTO FILHO; SIMABUCO, 1996.).

A TXRF pode também ser aplicada para materiais sólidos (solos, sedimentos, filtros de ar, materiais particulados, etc.), e neste caso, a amostra deve ser precedida de digestão química e diluição apropriada (MATSUMOTO et al., 2002a, 2002b, 2002c.), como a utilizada em fotometria de chama, espectrometria de absorção/emissão atômica (AAS/AES) e suas variantes: espectrometria de emissão atômica induzida por plasma (ICP-OES) e espectrometria de massa induzida por plasma (ICP-MS). Neste caso, apresenta também a vantagem de necessitar de diminutas quantidades da amostra (da ordem de miligramas) para a digestão (BARRETO et al., 2004.).

Os efeitos de absorção e reforço, tão comuns na WDXRF e EDXRF, não ocorrem na TXRF, pois são utilizadas massas muito pequenas das amostras (< 10 µg) depositadas em um suporte, formando um filme fino. Dessa forma, eliminam-se as correções do efeito matriz e pode-se utilizar para a análise quantitativa uma

regressão linear simples entre a intensidade dos raios X característicos e a concentração elementar (NASCIMENTO FILHO, 1999).

2.4. Identificação de fontes emissoras

A identificação e a quantificação do impacto de fontes emissoras sobre um posto de coleta (denominado de receptor) podem ser realizadas utilizando-se métodos estatísticos, denominados modelos receptores.

2.4.1. Modelos de análise multivariada

Os modelos receptores multivariados, a partir da variabilidade temporal dos dados medidos no receptor, estimam o número de fontes, a natureza física e química das fontes e os perfis dessas fontes, não necessitando, portanto, do conhecimento prévio dos perfis de cada fonte (ARTAXO; OYOLA; MARTINEZ, 1999; MIRANDA et al, 1996; SAVAGE; HASWELL, 1998; WATSON, 1979.).

2.4.2. Análise de componentes principais

A proposta da Análise de Componentes Principais - PCA (*Principal Component Analysis*) é reduzir a dimensão de uma série de dados de variáveis inter-relacionadas, de tal maneira que um número mínimo de fatores possa explicar o máximo da variabilidade dos dados. As componentes principais (no caso do presente estudo, fontes emissoras de poluentes) são extraídas de modo que a primeira componente explique a maior quantidade da variação total dos dados (concentração elementar dos poluentes), a segunda componente principal explique a quantidade máxima da variação total restante, e assim por diante (ARTAXO; OYOLA; MARTINEZ, 1999; DE BOCK et al, 1998).

A PCA é baseada na seguinte equação (HOPKE, 1991):

$$B_{ij} = \sum_{k=1}^p G_{ik} F_{kj} \quad (1)$$

onde **B** representa a matriz (**m** x **n**) original das **m** variáveis quantificadas (concentrações elementares medidas no receptor) em **n** amostras analisadas, **F** a matriz (**p** x **m**) das componentes principais, **G** a matriz (**m** x **p**) que relaciona cada variável original (elementos) com as componentes selecionadas (fontes), **i** (**i** = 1, 2, ..., **m**), associa-se às variáveis medidas, **j** (**j** = 1, 2, ..., **n**), associa-se às amostras, **p** o número total das novas variáveis independentes, e **k** (**k** = 1, 2, ..., **p**), associa-se às componentes principais.

Como a matriz de dados originais apresenta variáveis com ordens de grandeza e unidades físicas diferentes, as concentrações elementares são normalizadas para média zero e variância unitária, e com isto, é possível comparar os valores absolutos das diversas variáveis (SWIETLICKI et al., 1996).

Após a normalização, a equação 1 torna-se:

$$Q_{ij} = \sum_{k=1}^p W_{ik} P_{kj} \quad (2)$$

onde **Q** representa a matriz das concentrações elementares normalizadas, **P** a matriz das novas variáveis normalizadas (ou as componentes principais) e seus elementos são chamados de **Component Scores** (CS), **W** a matriz das novas variáveis após a normalização e seus elementos são chamados de **Component Loadings** (CL).

Quando o número de componentes principais (fontes emissoras) obtidas é igual ao número de variáveis iniciais (elementos) tem-se a solução exata, onde toda a variabilidade original dos dados é explicada. Como existe correlação entre as variáveis, é possível explicar uma grande parcela desta variabilidade através de um número **p** de componentes principais, sendo **p** < **m**, obtido pelo truncamento do

modelo estatístico. A importância das variáveis iniciais nas novas componentes principais está inserida na matriz **W** (Jackson, 1991).

O número de componentes principais deve ser significativamente menor que o das variáveis iniciais e essas componentes devem explicar uma parcela significativa, tanto da variabilidade total dos dados, quanto da variabilidade de cada uma das variáveis iniciais, individualmente. A interpretação do significado das componentes obtidas é facilitada quando é efetuada uma rotação ortogonal do novo sistema de eixos, preservando a independência estatística das componentes retidas. O método mais utilizado é o VARIMAX (KIM; MUELLER, 1988).

2.4.3. Análise de componentes principais absoluta

Na PCA são obtidas as correlações entre os elementos químicos e as possíveis fontes emissoras, mas não quantifica a contribuição de cada uma delas. Isto pode ser obtido utilizando-se o procedimento chamado Análise de Componentes Principais Absoluta - APCA (*Absolute Principal Component Analysis*) (SWIETLICKI et al., 1996).

Existem diferentes métodos de cálculo da APCA para quantificar a contribuição dos elementos na composição das componentes retidas; um deles é o procedimento denominado Caso Zero (CASTANHO, 1999). Neste procedimento, realiza-se novamente a PCA, após acrescentar junto à matriz de dados **B**, uma amostra, onde todas as concentrações são nulas, obtendo-se com isto, as novas matrizes **W'** e **P'**, análogas às matrizes **W** e **P** da PCA inicial.

As matrizes **W** e **W'** possuem as mesmas dimensões, pois é levado em consideração o mesmo número de variáveis e retido o mesmo número de componentes nas duas PCA's. A matriz **P'** tem uma coluna a mais que a matriz **P**, devido ao acréscimo do Caso Zero. Esta é a única diferença entre as duas PCA's realizadas.

2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização morfológica é uma das mais importantes informações que se pode obter sobre o material particulado. Forma, tamanho, composição química e estrutura física são, na maioria das vezes, dados relevantes para compreensão dos mecanismos de formação e identificar possíveis fontes de emissão das partículas, (SANTOS, 2001; MARQUES, 2000).

O microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema de análise por raios X - MEV/EDS (*Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive System* – SEM/EDS) é uma poderosa ferramenta para esse tipo de estudo, possibilitando a caracterização química e morfológica das partículas individualmente.

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz, a qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes de os elétrons atingirem a amostra analisada.

O sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia – EDS (*Energy Dispersive System*) é um acessório essencial no estudo de caracterização microscópica de materiais. Quando o feixe de elétrons incide sobre uma estrutura,

os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse raio X. Como o raio X de um determinado átomo possui energia distinta, é possível, no ponto de incidência do feixe, determinar quais os elementos químicos presentes naquele local e assim identificar em instantes a composição química da estrutura que está sendo observada. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição química em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), permitindo uma análise quase que pontual.

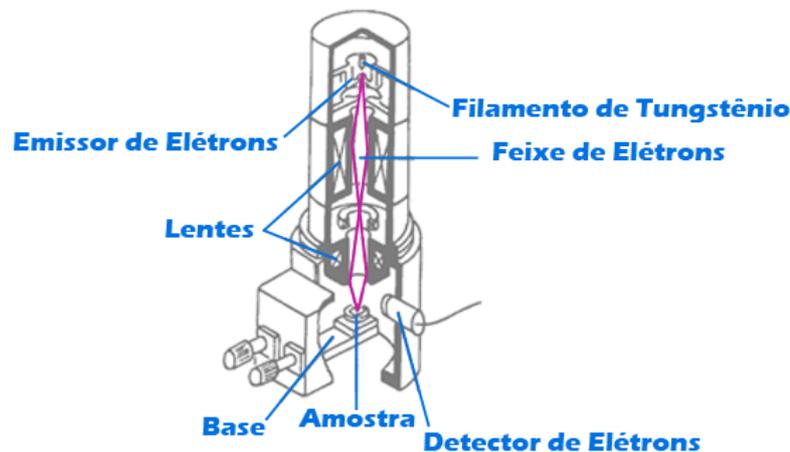


Figura 3. Esquema de um microscópio eletrônico acoplado ao detector do EDS (Fonte: www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm)

O uso do EDS acoplado ao MEV é de grande importância na caracterização química e morfológica. Enquanto o MEV proporciona imagens nítidas (ainda que virtuais, pois o que se vê no monitor do computador é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao invés da radiação emitida pela luz, a qual estamos habitualmente acostumados), o EDS permite a imediata identificação da composição química.

2.6. Black Carbon

O carbono elementar (CE) ou negro de fumo, também conhecido como *black carbon*, é um dos constituintes do material particulado em suspensão e um dos poluentes atmosféricos que ultrapassam frequentemente os padrões estabelecidos na legislação, principalmente em ambientes urbanos (AMARO; JORGE, 2006).

A literatura utiliza o termo carbono elementar para definir a porção de carbono que absorve fortemente a radiação e por isso é o principal responsável pela redução de visibilidade atribuída ao material particulado (CETESB, 2006).

Além das indústrias, outras fontes locais que podem emitir *black carbon* para a atmosfera, são os processos de combustão, como queima incompleta de combustíveis de origem fóssil, queima de biomassa e de outros materiais ao ar livre (Figura 4).

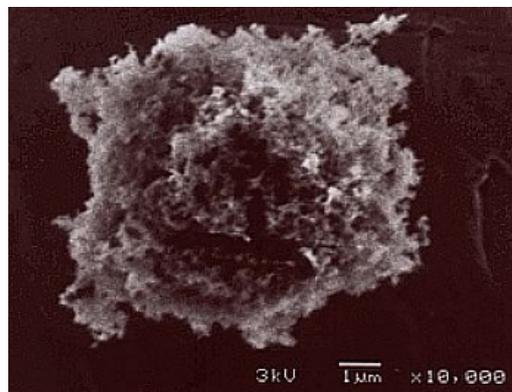


Figura 4. Imagem de microscópio eletrônico que mostra uma partícula de *black carbon* (NASA Goddard Institute for Space Studies, D. M. Smith, University of Denver).

Não se degrada sob condições atmosféricas e o processo de remoção atmosférica ocorre somente por deposição seca ou úmida. Dependendo das condições meteorológicas, o tempo de permanência na atmosfera pode ser longo, podendo variar de alguns dias, até semanas. Como o material particulado contém um pequeno diâmetro aerodinâmico, o carbono elementar é facilmente inalado.

Assim, o estabelecimento de padrões serve de referência quantitativa para realização de balanços entre o total de emissão de poluentes, sujeito às variáveis de dispersão (concentração local) e os níveis aceitáveis (padrões), determinando a necessidade ou não do controle (HESKET, 1972).

Um padrão de qualidade ambiental é um limite legal, abaixo do qual se considera como condição aceitável em relação aos impactos ao meio ambiente. Os padrões primários podem ser entendidos como os níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazos. Padrões secundários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes, abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Eles podem ser entendidos como os níveis desejáveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de longo prazo (CETESB, 2005).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Fluorescência de raios X

A análise por fluorescência de raios X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades dos raios X característicos (números de raios X detectados por unidade de tempo) emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada (BERTIN, 1975; NASCIMENTO FILHO, 1999.). Os raios X emitidos por tubo de raios X, ou raios X ou gama, por uma fonte radioativa, podem ser utilizados na excitação dos elementos, os quais, por sua vez, emitirão linhas espectrais com energias características (raios X característicos) e cujas intensidades estão relacionadas com a sua concentração na amostra.

Quando um átomo de um elemento presente em uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons dos níveis internos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X, de energia característica, podendo ser utilizado para a identificação do elemento emissor (LEDERER; HOLLANDER; PERLMAN, 1967).

Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste em três fases: (1) excitação dos elementos que constituem a amostra; (2) dispersão dos raios X característicos emitidos e (3) detecção e medida desses raios X.

3.1.1 – Excitação dos elementos

Para provocar a emissão dos raios X característicos pelos elementos que constituem a amostra, a excitação pode ser feita de vários modos: (1) por partículas carregadas aceleradas, como elétrons, prótons ou íons; (2) por raios X e gama,

partículas alfa e beta, emitidas por radionuclídeos; e (3) por raios X gerados em tubos. Deste modo, as máquinas geradoras de raios X têm sido as mais utilizadas, mas em análises de amostras com altos teores têm-se empregado fontes radioativas. Dependendo da energia da radiação X ou gama emitida pelo radionuclídeo utilizado, pode-se focar uma faixa ou outra de elementos de interesse.

Dentre os radionuclídeos utilizados como fontes de excitação, os mais interessantes do ponto de vista experimental, têm sido aqueles que se desintegram por captura eletrônica, com conseqüente emissão de raios X, como o ^{55}Fe (meia-vida física de 2,7 anos; emissor de raios X Mn-K α , de 5,9 keV) e ^{109}Cd (1,27 anos; raios X Ag-K α , 22,2 keV), e por emissão de partícula alfa, como o ^{238}Pu (86,4 anos; raios X U-L, de 13,6 e 17,2 keV) e ^{241}Am (428 anos; raios X Np-L, de 13,9 e 17,7 keV, e ainda os raios gama de 59,5 keV).

O tubo de raios X é a fonte mais utilizada para geração de energia necessária para excitação, sendo o do tipo Coolidge (OHLWEILER, 1981). Um tubo altamente evacuado contendo um cátodo em forma de filamento de tungstênio (W) e um ânodo maciço (alvo) de molibdênio (Mo). Circuitos distintos servem para aquecer o filamento e acelerar os elétrons emitidos pelo cátodo em direção ao alvo. Sob impacto contra o alvo, os elétrons são levados à condição de repouso, transferindo sua energia cinética aos átomos do alvo de molibdênio (material anódico). O resultado é a emissão de raios X na forma de um espectro contínuo. Nem toda a energia elétrica se converte em energia radiante, o restante perde-se na forma de calor, por isso a necessidade de refrigerar o tubo.

Como já mencionado, para haver a produção de raios X característicos há necessidade de se retirar elétrons localizados nos níveis mais internos dos átomos, por exemplo, camada K, e para isto a energia mínima para excitação deve ser superior à energia de ligação do elétron nesta camada, denominada energia de ligação eletrônica. Após ocorrer a ionização, um elétron mais externo tende a ocupar a vacância, havendo desse modo a emissão de raios X de energia característica, cujo valor depende da diferença da energia de ligação do elétron nos dois níveis eletrônicos.

3.1.2 – Dispersão dos raios X

Os métodos de dispersão usados na maioria dos espectrômetros de raios X podem ser classificados em duas categorias: dispersão por comprimento de onda (WDXRF) e dispersão por energia (EDXRF), também chamada de não-dispersivo.

Na WDXRF há necessidade de um instrumento específico, onde os raios X característicos são selecionados por um cristal, de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo à lei de Bragg, da difração.

No caso da EDXRF, os raios X são selecionados através de pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, sendo as amplitudes destes pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios X.

3.1.3 – Detecção e medida dos raios X

Os detectores mais utilizados na WDXRF são os proporcionais a gás e os cintiladores sólidos de NaI(Tl), denominados de baixa resolução (note-se que neste caso a separação dos raios X é feita pelo cristal difrator), e na EDXRF, os semicondutores de Si(Li), Ge(Li) e Ge hiperpuro, denominados de alta resolução, têm a habilidade de separar diretamente os raios X característicos.

Na EDXRF, o detector semicondutor de Si(Li) é empregado na detecção de raios X de energia entre 1 a 25 keV, ou seja, raios X K (transição camada L → K) emitidos pelos elementos de número atômico na faixa de 11 (Na) a 50 (Sn) e raios X L (transição M → L) dos elementos pesados, na faixa de 31 (Ga) a 92 (U). Para os raios X K de alta energia, emitidos pelos elementos de número atômico alto ($Z > 50$), é mais aconselhado o uso dos detectores de Ge(Li) e Ge hiperpuro, devido à sua maior eficiência de detecção nesta região.

3.2. Quantificação por EDXRF

Para a excitação monoenergética, como as obtidas em tubos de raios X e fontes radioativas, há uma relação simples entre a intensidade de uma linha característica ($K\alpha$ ou $L\alpha$) e a concentração de um elemento na amostra.

Assumindo que a amostra seja homogênea e fina, com espessura uniforme, como em filtros para análise de material particulado, a equação que descreve a intensidade da linha $K\alpha$ de um elemento de interesse pode ser escrita como (NASCIMENTO FILHO, 1999):

$$I = G.\varepsilon.K.\rho.\frac{1 - e^{-\chi.\rho_0.D}}{\chi.\rho_0} \quad \dots(3)$$

onde:

I = intensidade do feixe de raio X característico detectado (cps),

ρ_0 = densidade da matriz (g.cm^{-3}),

ρ = “densidade” (g.cm^{-3}) do elemento de interesse na matriz,

K = constante dos parâmetros fundamentais,

χ = coeficiente de absorção de massa total ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$),

G = fator de geometria,

D = espessura total da amostra (cm) e

ε = eficiência do detector (fração).

A razão ρ/ρ_0 representa a “densidade” do elemento de interesse (grama do elemento da amostra) em relação à densidade da matriz (grama da amostra por cm^3 da amostra), e portanto é a própria concentração C do elemento de interesse na amostra (grama do elemento/grama da amostra), ou seja, a concentração fracional do elemento em base de massa. Sendo assim, pode-se escrever:

$$I = G.\varepsilon.K.C.\frac{1 - e^{-\chi.\rho_0.D}}{\chi} \quad \dots(4)$$

A constante dos parâmetros fundamentais K corresponde à:

$$K = \tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \quad \dots(5)$$

onde:

τ = coeficiente de absorção de massa para efeito fotoelétrico do elemento de interesse ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) na energia de excitação,

w = rendimento de fluorescência da camada K,

j = razão de salto (*jump ratio*) $K \rightarrow L$, e

f = fração de fótons K emitidos como raios $K\alpha$ característicos.

Tomando-se como:

$$S = G \cdot \epsilon \cdot K \quad \dots(6)$$

onde S representa a sensibilidade do espectrômetro de raios X para o elemento de interesse, a equação 4 pode ser re-escrita como:

$$I = S \cdot C \cdot \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi} \quad \dots(7)$$

Em alguns casos, em vez de se referir à concentração C do elemento em base de massa (grama do elemento/grama de amostra), prefere-se referir à densidade superficial c do elemento na amostra (grama do elemento na amostra. cm^{-2}), ou seja:

$$c = \frac{C}{\rho_0 \cdot D} \quad \dots(8)$$

e portanto pode-se re-escrever a equação 4 na forma:

$$I = S \cdot c \cdot \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \quad \dots(9)$$

A razão apresentada na equação 9 é denominada de fator de absorção A para o elemento de interesse:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \quad \dots(10)$$

Deve ser ressaltado que para amostras consideradas finas, o termo $\chi \cdot \rho_0 \cdot D$ tende a zero, ou seja, $\chi \cdot \rho_0 \cdot D \rightarrow 0$, e o termo $e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \rightarrow 1 - \chi \cdot \rho_0 \cdot D$ e nesta condição, o fator de absorção tem valor unitário, ou seja, $A=1$.

Desse modo, para amostras finas de filtros de aerossóis, a equação 9 pode ser re-escrita na forma:

$$I = S \cdot c \cdot A \quad \dots(11)$$

onde o fator de absorção A vale 1.

3.3. Limite de detecção por EDXRF

O limite de detecção em fluorescência de raios X em amostras finas, pode ser calculado através da equação (CURRIE, 1968):

$$LD = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{I_{(BG)}}{t}} \quad (12)$$

onde:

LD = limite de detecção para o analito ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$);

I_{BG} = intensidade (cps) do *background* sob o pico do analito;

S = sensibilidade do analito ($\text{cps} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^2$).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostrador de particulado fino e grosso – AFG

O sistema adotado para a amostragem de particulado fino e grosso foi a filtragem sequencial do ar atmosférico, por impactação inercial em duas frações separadamente.

A fração grossa, ou respirável, com partículas com diâmetros entre $2,5 < d_p < 10 \mu\text{m}$ foi coletada por filtros com diâmetro de poro de $8 \mu\text{m}$ e a fração fina, ou inalável, com partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ foi coletada por filtros com diâmetro de poro de $0,4 \mu\text{m}$, conforme esquema mostrado na Figura 5 (BRUNO et al., 2004; LEENANUPAN; SRICHOM, 1996; LOPES, 2003; LOPES et al., 2003a, 2003b; SCHMELING; KLOCKOW, 1997). Os filtros utilizados são de policarbonato com diâmetro de 47 mm.

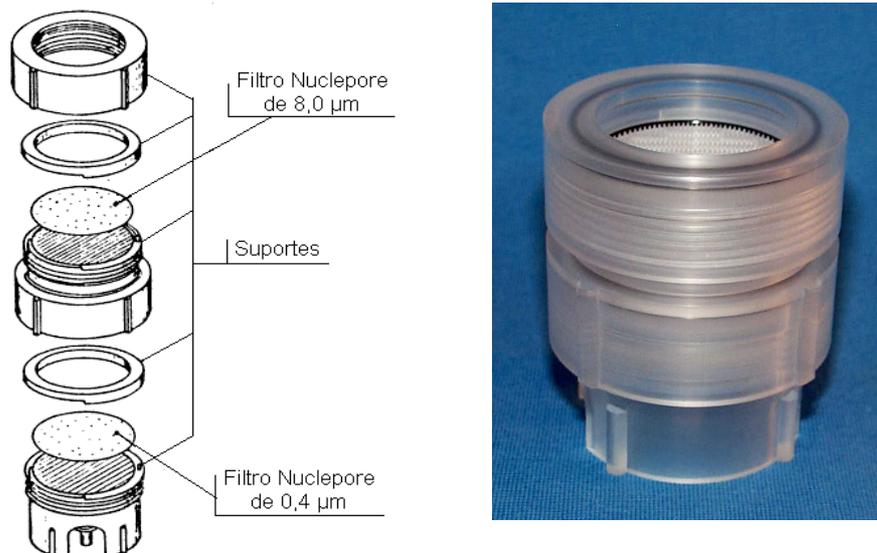


Figura 5. Esquema e fotografia do amostrador de particulado fino e grosso – AFG

O AFG foi colocado em uma tubulação de admissão (*inlet*), projetada para capturar partículas com $d_p < 10 \mu\text{m}$. O comprimento dessa tubulação é projetado para proporcionar uma deposição uniforme da partícula no filtro de coleta (PARKER et al., 1977; MATSUMOTO, 2001). O sistema completo de coleta é mostrado nas Figuras 6 e 7.



Figura 6. Fotografias de partes do sistema completo utilizado na coleta do material particulado.

A coleta foi realizada em um local próximo à região central da cidade de Limeira. O equipamento foi instalado na Base Comunitária 3 da Polícia Militar,

situada na avenida São Sebastião, nº 100, Bairro Boa Vista. As amostras de material particulado foram coletadas por um período de 24 horas, intercaladas durante o ano de 2006 (janeiro a dezembro), de 2008 (janeiro a abril e julho a dezembro) e de 2009 (janeiro a março).



Figura 7. Fotografia do sistema completo instalado no local de coleta do material particulado.

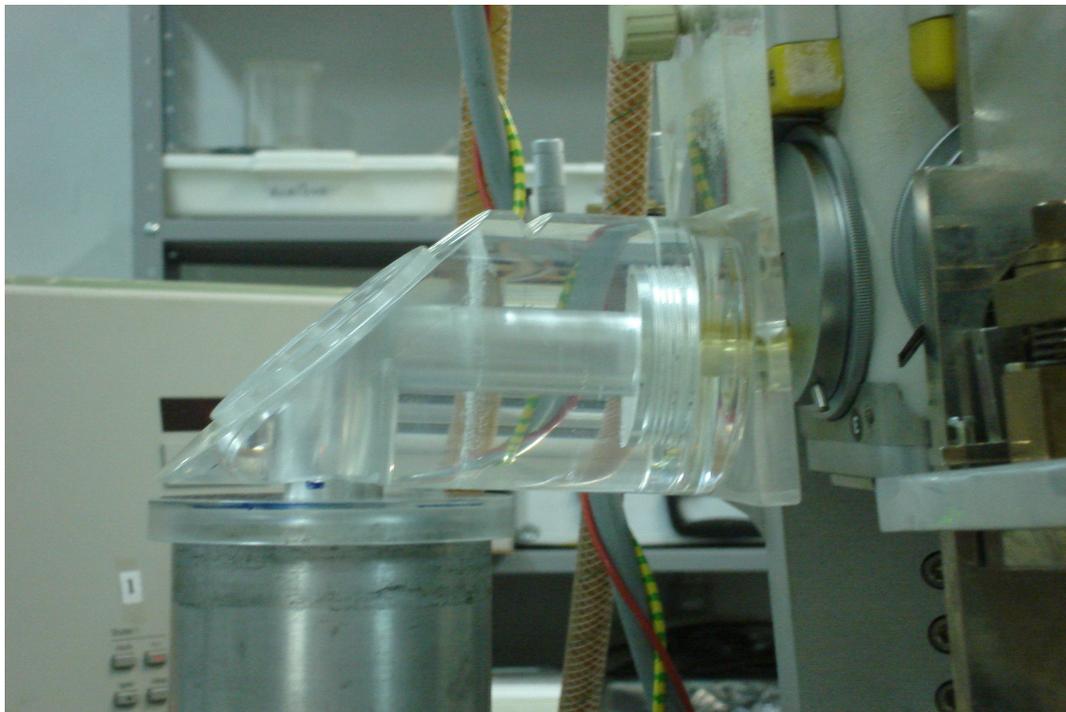
4.2. Fluorescência de raios X por dispersão em energia – EDXRF

Nas análises foi utilizado o sistema de EDXRF (Figura 8), composto pelos seguintes itens: tubos de raios X (marca Philips, modelo PW 2215/20, com alvos de Mo e W, e filtros de V, Mn, Fe, Ni e Zr), gerador de alta tensão (marca Philips, modelo PW 1830, com tensões de 10 a 60 kV, e corrente elétrica de 10 a 60 mA), detectores semicondutores de Si(Li), com área ativa de 30 mm², janela de Be de 75 µm de espessura e resolução de 165 eV a 5,9 keV (marca Canberra, modelo SL30165), sistema de aquisição de dados Canberra, baseado em analisador de pulsos multicanal, constituído por módulos de alta tensão de polarização do detector e amplificador de pulsos acoplado a microcomputador e programas para a aquisição

e armazenamento de espectros de raios X (Maestro e Genie), para posterior interpretação (IAEA, 1996).



(a)



(b)

Figura 8. (a) Sistema EDXRF do Laboratório de Instrumentação Nuclear do CENA/USP; (b) Detalhe do porta-amostra.

Os espectros foram interpretados com o auxílio do programa AXIL – *Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting* (VAN ESPEN; NULLENS; ADAMS, 1977), obtendo-se as áreas líquidas para os raios X característicos dos elementos presentes nas amostras e padrões. O tempo de aquisição para as amostras foi de 300 s (ar e vácuo).

4.3. Gravimetria

Para determinar a massa de material particulado depositado nos filtros do AFG foi utilizada a metodologia de gravimetria. Nesta metodologia a massa do filtro é medida antes e após a coleta e a diferença dessas massas é devida ao material depositado. A massa dos filtros foi medida em uma balança analítica de precisão marca Shimadzu, modelo AEG 45SM.

Conhecendo-se a massa e sabendo-se o volume de ar amostrado, foi determinada a concentração do material particulado, coletado nas frações fina e grossa, correspondentes a cada filtro. O volume de ar amostrado variou de 24,34 a 44,38 m³.

4.4. Microscopia eletrônica de varredura

Para o estudo individual das partículas coletadas nos dois períodos, foram selecionadas amostras equivalentes as quatro estações do ano (primavera, verão, outono e inverno). Foi retirada uma área de aproximadamente 0,25 cm², montada diretamente em suporte metálico (*stubs*) e metalizada com ouro durante 260 s no evaporador (marca Balzers Union, modelo MED 010, Figura 9). Na sequência, foram analisadas e fotografadas no microscópio eletrônico de varredura (marca Zeiss, modelo Leo 435, Figura 10), para digitalização das imagens.



Figura 9. Fotografia do evaporador, MED 010, utilizado na metalização das amostras.



Figura 10. Fotografia do microscópio eletrônico de varredura, LEO 435, utilizado na digitalização das amostras.

Para análise qualitativa e quantitativa as amostras foram montadas como na análise de varredura, diferenciando a cobertura, que foi feita com carbono em fio, durante 260 s no evaporador já descrito. Na sequência, as análises foram realizadas

no microscópio eletrônico de varredura (marca Link ISIS Oxford, modelo DSM940, Figura 11), acoplado ao sistema de análises por raios X.

As análises foram realizadas no Núcleo de Apoio à Pesquisa em Microscopia Eletrônica na Pesquisa Agropecuária, do Departamento de Fitopatologia, da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – USP.



Figura 11. Fotografia do microscópio eletrônico de varredura com sistema de fluorescência de raios X por dispersão em energia, DSM940, utilizado na caracterização morfológica e química.

4.5. Análise Multivariada

A análise multivariada é uma ferramenta estatística que possibilita uma abordagem analítica dos dados considerando o comportamento de muitas variáveis, simultaneamente (PEREIRA, 2001).

Os métodos de análises multivariadas mais empregados nos estudos de poluição atmosférica são: Análises de Componentes Principais, Análises de Componentes Principais Absolutas e Análise de Agrupamento (GERAB, 1996;

MARQUES, 2000; TAGLIAFERRO, 2003). Todos esses métodos permitem a identificação das relações existentes entre as variáveis, e como se correlacionam.

No presente trabalho a metodologia utilizada foi a de Análise de Agrupamentos, que visa estritamente à análise de proximidade geométrica entre as variáveis estudadas, analisando a medida de distância euclidiana média entre elas, que pode ser visualizada através dos dendogramas produzidos (CASTANHO, 1999).

Nas análises foram calculadas as distâncias entre as variáveis, de forma que aquelas que estivessem mais próximas entre si, foram agrupadas, indicando comportamentos semelhantes. Um primeiro grupo de duas variáveis foi formado, na etapa seguinte, verificou-se qual a variável se encontrava mais próxima desse grupo, formando um novo grupo e sucessivamente, procedeu-se desta forma até que todas as variáveis estivessem reunidas num grupo total de todas as variáveis estudadas, formando o dendograma.

Os dendogramas mostram graficamente o resultado da análise de agrupamento, indicando o grau de associação entre os elementos no período estudado, onde as distâncias entre as variáveis foram mostradas no eixo vertical e os elementos ou variáveis no eixo horizontal (LOPES, 2003). O programa estatístico utilizado foi “Statistical Analysis System” - SAS e os métodos de agrupamento foram Ward e Centroide, SAS – ESTATÍSTICA MULTIVARIADA 2001.

4.6. Análise de *Black Carbon*

As amostras foram analisadas com auxílio de um refletômetro (marca Diffusion Systems Ltd, modelo M43D, Figura 12). Para eliminar a força eletrostática dos filtros, foi utilizada uma fonte radioativa emissora de partículas alfa, de baixa atividade, por um período de 30 minutos.

As medidas de refletância foram realizadas no laboratório de Física Atmosférica, do Departamento de Física Aplicada, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

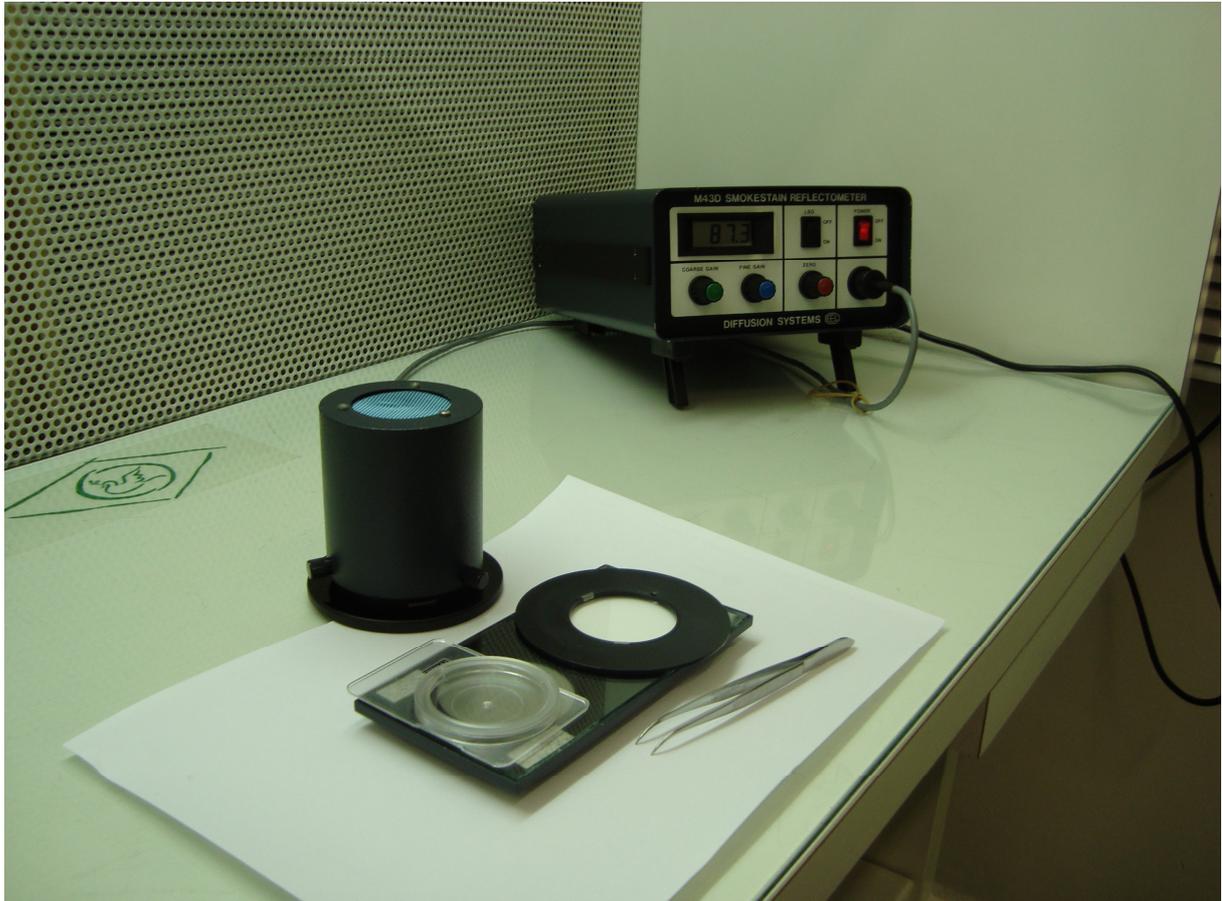


Figura 12. Refletômetro, M43D, utilizado para medidas de refletância, do Laboratório de Física Atmosférica, do Departamento de Física Aplicada, do Instituto de Física da USP.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Sensibilidade Elementar

5.1.1. Excitação/deteção sob ar

Para o cálculo da sensibilidade elementar na excitação/deteção sob ar, foram realizados alguns testes e após estes, foi escolhida a condição de operação de 30 kV de alta tensão e 30 mA de corrente elétrica, e filtro de Zr, por apresentar melhor limite de deteção para os filtros de policarbonato.

Utilizando os padrões monoelementares de filmes finos fabricados pela MicroMatter, cujas concentrações encontram-se na Tabela 4, assim como o tempo de excitação/deteção utilizado, foi determinada a curva de sensibilidade elementar, mostrada na Figura 13 para os raios X característicos $K\alpha$. Para o elemento Pb a sensibilidade elementar foi determinada para a linha $L\alpha$, resultando em $21,94 \text{ cps.cm}^2.\mu\text{g}^{-1}$.

Tabela 4 – Concentrações dos padrões monoelementares de filmes finos fabricados pela MicroMatter, irradiados nas condições de 30 kV de alta tensão e 30 mA de corrente elétrica, no ambiente ar.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Tempo de irradiação (s)
¹⁷ Cl	24,21	500
¹⁹ K	26,69	500
²⁰ Ca	30,9	300
²² Ti	43,3	200
²⁵ Mn	44,7	100
²⁶ Fe	49,4	100
²⁹ Cu	42,3	100
³⁰ Zn	16,16	100
⁸² Pb	48,3	100

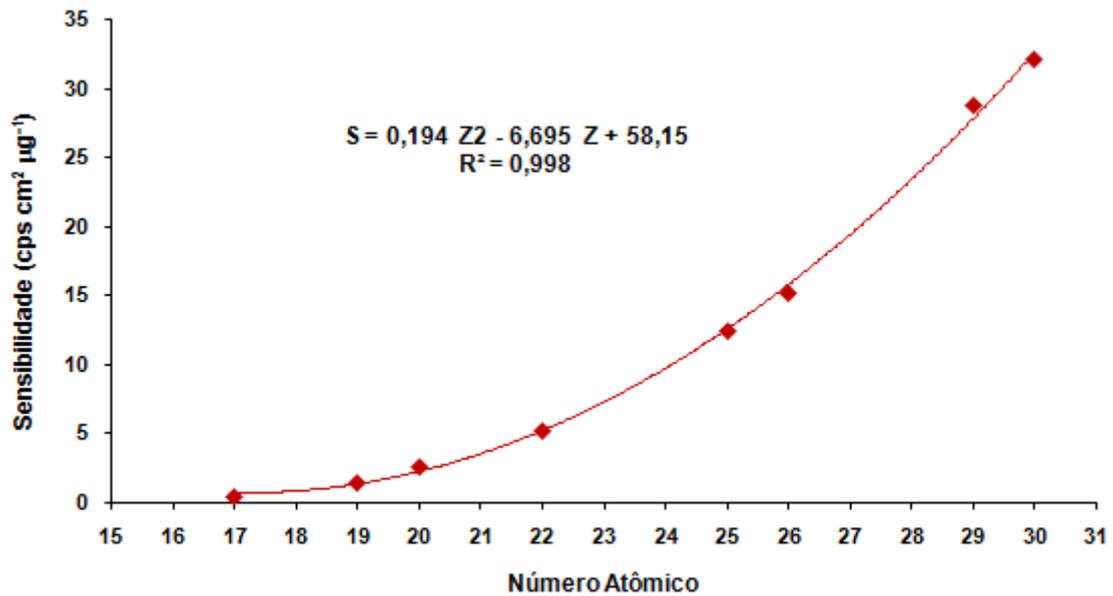


Figura 13. Sensibilidade elementar em função do número atômico para os elementos químicos contidos nos padrões de filmes finos fabricados pela MicroMatter, para os raios X característicos $K\alpha$, na condição de operação de 30 kV de alta tensão e 30 mA de corrente elétrica, sob ambiente ar.

Para elementos de interesse, mas com padrões não disponíveis, como ^{21}Sc , ^{23}V , ^{24}Cr , ^{27}Co e ^{28}Ni , foi calculada a sensibilidade elementar através da equação apresentada na Figura 13.

5.1.2. Excitação/Detecção sob vácuo

Para o ambiente vácuo, foi utilizado o mesmo tubo de raios X com alvo de Mo, porém com filtro de Fe. As condições de operação, arranjo experimental de 15 kV de alta tensão e 50 mA de corrente elétrica, foram os que apresentaram os melhores limites de detecção.

Utilizando os padrões monoelementares de filmes finos fabricados pela MicroMatter, cujas concentrações encontram-se na Tabela 5, assim como o tempo de excitação/detecção utilizado, foi determinada a curva de sensibilidade elementar, mostrada na Figura 14, para os raios X característicos $K\alpha$.

Tabela 5 – Concentrações dos padrões monoelementares de filmes finos fabricados pela MicroMatter, irradiados na condição de operação de 15 kV de alta tensão e 50 mA de corrente elétrica, sob vácuo.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Tempo de irradiação (s)
^{13}Al	46,50	100
^{14}Si	32,17	100
^{17}Cl	24,21	200
^{19}K	26,69	200
^{20}Ca	30,90	50
^{21}Sc	21,87	40

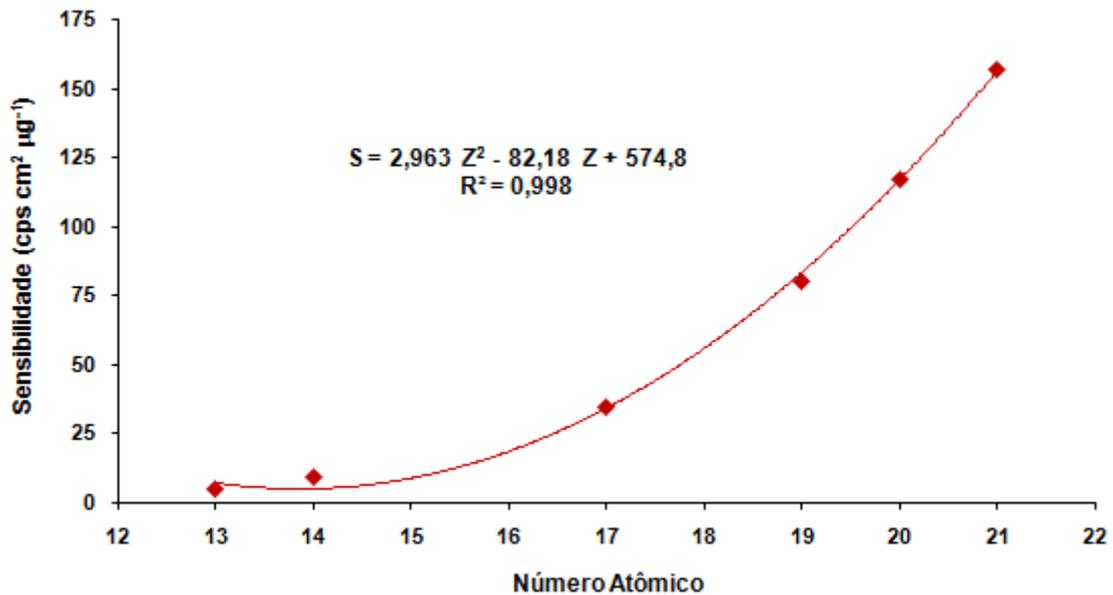


Figura 14. Sensibilidade elementar em função do número atômico os elementos químicos contidos nos padrões de filmes finos fabricados pela MicroMatter, para os raios X característicos $K\alpha$, na condição de operação de 15 kV de alta tensão e 50 mA de corrente elétrica, sob vácuo.

Para elementos de interesse, mas com padrões não disponíveis, como ^{15}P e ^{16}S , foi calculada a sensibilidade elementar através da equação apresentada na Figura 14.

5.2. Amostra de Referência Certificada

Com o intuito de validar a metodologia foi realizada a análise de uma amostra de referência certificada, SRM 1833 – “thin glass film on polycarbonate for X-ray fluorescence spectrometry” (filme fino de vidro sobre policarbonato para espectrometria de fluorescência de raios X), produzida pelo NIST/USA (*National Institute of Standard and Technology*). Os valores certificados e medidos juntamente a seus respectivos intervalos de confiança ao nível de 95% são apresentados na Tabela 6. A precisão e a reprodutibilidade encontradas foram satisfatórias para os elementos analisados.

Tabela 6 – Valores certificados e medidos das concentrações químicas na amostra de referência certificada, SRM 1833 NIST/USA, e respectivos intervalos de confiança ao nível de 95%.

Elemento	Valor Certificado ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Intervalo de confiança	Valor Encontrado ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Intervalo de confiança
¹⁴ Si	32,53	30,32-35,26	33,22	33,09-32,87
¹⁹ K	17,43	16,56-17,97	15,86	15,33-15,87
²² Ti	12,96	12,29-13,32	12,31	13,79-13,94
²⁶ Fe	14,34	13,33-15,21	14,20	14,03-14,36
²⁹ Zn	3,86	3,42-4,18	3,78	3,41-3,83
⁸² Pb	15,9	14,93-16,74	16,22	16,02-16,25

5.3. Limites de Detecção

Os limites de detecção para os filtros fino e grosso foram calculados utilizando a equação 12. Na Tabela 7 estão representados os valores dos limites de detecção para os elementos nos filtros finos e grossos.

Com os dados da Tabela 7 foram calculadas as curvas do limite de detecção para os filtros finos e grossos e estão representadas nas Figura 15 (vácuo) e 16 (ar).

Tabela 7. Valores dos limites de detecção (ng/m^3) para as linhas $K\alpha$, para os filtros fino e grosso, obtidos sob irradiação em vácuo (do $_{13}\text{Al}$ ao $_{21}\text{Sc}$) e em ar ($_{22}\text{Ti}$ ao $_{30}\text{Zn}$ e $_{82}\text{Pb}$).

Elemento	Filtro Fino	Filtro Grosso
$_{13}\text{Al}$	120,8	125,8
$_{14}\text{Si}$	35,4	49,4
$_{16}\text{S}$	22,2	31,0
$_{17}\text{Cl}$	16,5	22,8
$_{19}\text{K}$	6,9	9,5
$_{20}\text{Ca}$	4,6	6,3
$_{21}\text{Sc}$	4,2	5,9
$_{22}\text{Ti}$	9,8	12,6
$_{24}\text{Cr}$	4,6	9,1
$_{25}\text{Mn}$	3,5	6,5
$_{26}\text{Fe}$	3,0	5,1
$_{28}\text{Ni}$	1,8	3,2
$_{29}\text{Cu}$	1,5	2,6
$_{30}\text{Zn}$	1,4	2,2
$_{82}\text{Pb}^*$	3,7	5,5

* para o elemento Pb foi utilizada a linha $L\alpha$

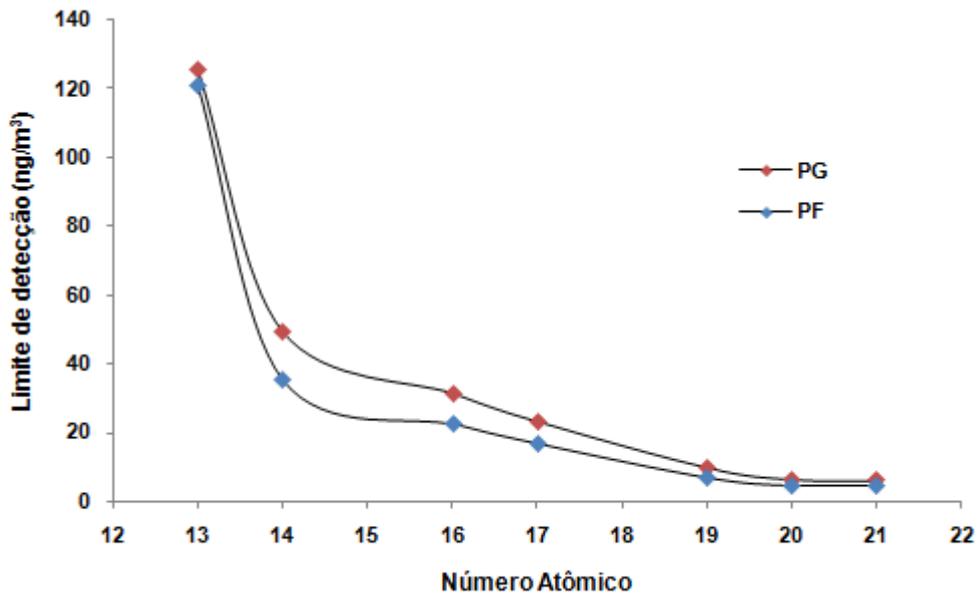


Figura 15. Limites de detecção para linha K α obtidos para os elementos do $_{13}\text{Al}$ ao $_{21}\text{Sc}$, sob irradiação em vácuo, para os filtros fino e grosso.

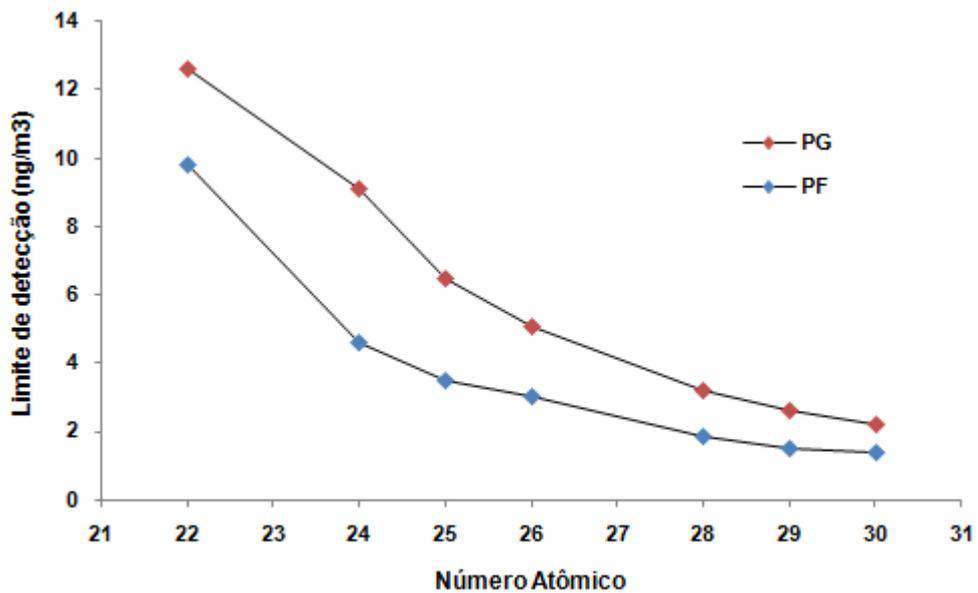


Figura 16. Limites de detecção para linha K α obtidos para os elementos do $_{22}\text{Ti}$ ao $_{30}\text{Zn}$, sob irradiação em ar, para os filtros fino e grosso.

5.4. Campanha de Amostragem de 2006

5.4.1. Massas e concentrações do material particulado

A série temporal das concentrações do particulado inalável, no período de janeiro a dezembro de 2006, representado pela soma dos particulados fino e grosso, está representada nas Figuras 17 (primeiro semestre) e 18 (segundo semestre).

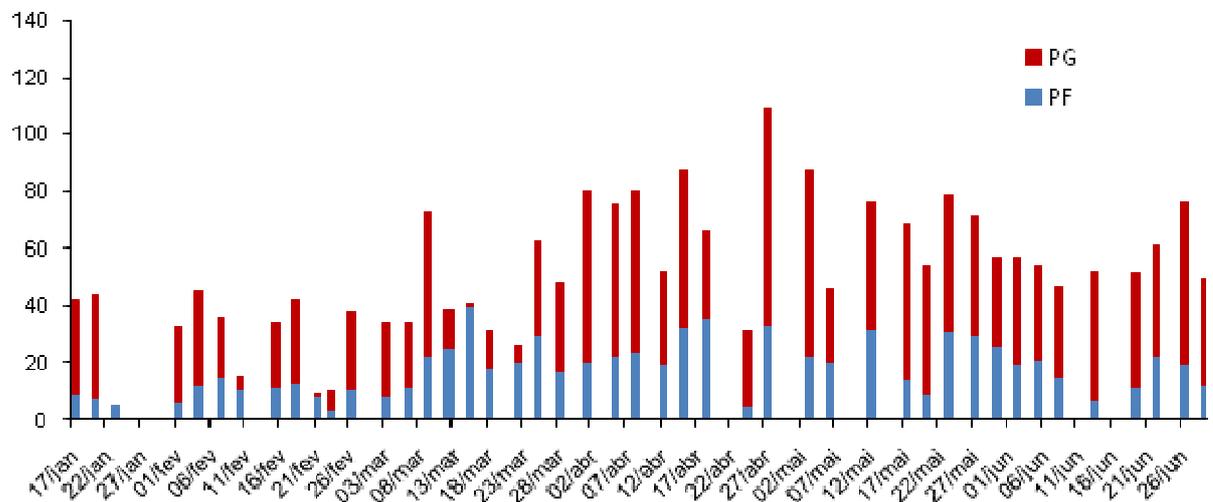


Figura 17. Concentração do material particulado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), dado pela soma dos particulados fino e grosso, para o período do primeiro semestre de 2006.

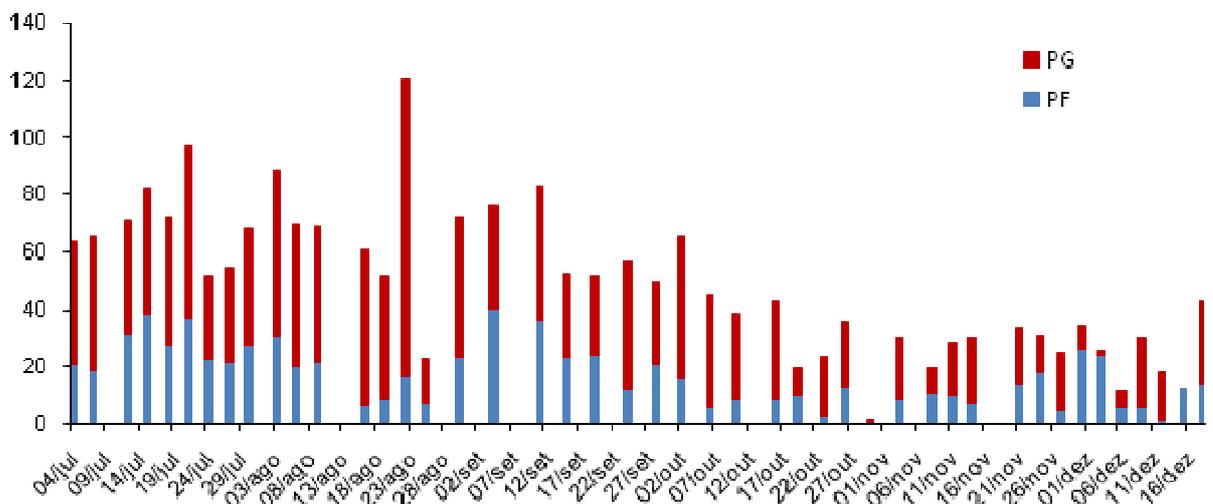


Figura 18. Concentração do material particulado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), dado pela soma dos particulados fino e grosso, para o período do primeiro semestre de 2006.

Há uma grande variabilidade nas concentrações médias do particulado inalável para o período amostrado. Essas variações estão ligadas intrinsecamente às condições meteorológicas em cada período.

Para o particulado grosso as concentrações variam: no verão, de 0,7 a 50,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 19,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; no outono de 24,8 a 76,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 43,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; no inverno de 15,3 a 103,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 44,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; e na primavera de 0,7 a 45,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 20,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

As médias com valores maiores se encontram nos períodos do outono e inverno, que são os menos chuvosos do ano.

Para o particulado fino as concentrações variam: no verão, de 3,6 a 40,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 13,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; no outono de 5,2 a 36,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 21,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; no inverno de 7,0 a 40,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 23,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; na primavera de 1,2 a 25,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 10,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Como ocorre com o particulado grosso, as médias com valores maiores para o particulado fino também se encontram nos períodos menos chuvosos do ano (outono e inverno). Nos períodos mais chuvosos o particulado inalável teve uma redução de 48,7% em relação aos períodos secos.

Mesmo com concentrações mais elevadas nos períodos mais secos do ano, em nenhum dia amostrado esses valores foram superiores a 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, padrão nacional de qualidade do ar (CETESB, 2000).

5.4.2. Black carbon

As concentrações do *black carbon* dos particulados fino e grosso, no período de janeiro a dezembro de 2006, estão representadas nas Figuras 19 (primeiro semestre) e 20 (segundo semestre).

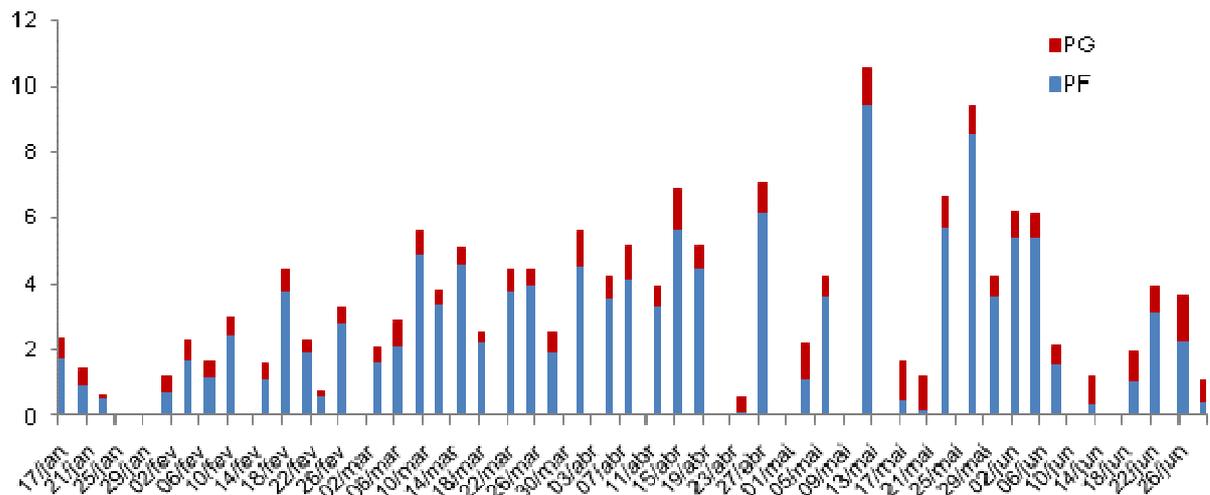


Figura 19. Concentração de *black carbon* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nos particulados fino e grosso para o período do primeiro semestre de 2006.

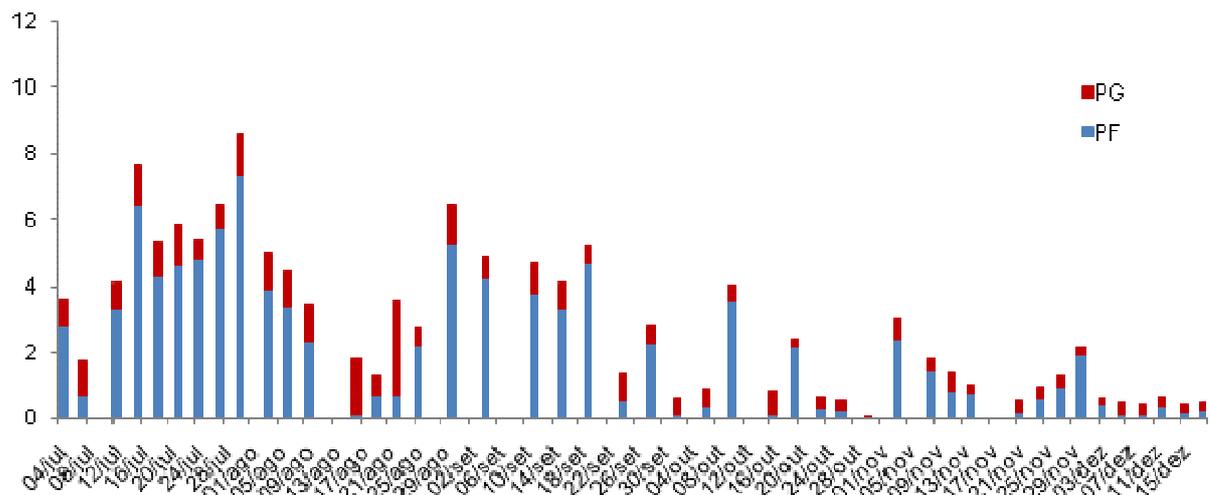


Figura 20. Concentração de *black carbon* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nos particulados fino e grosso para o período do segundo semestre de 2006.

As concentrações do *black carbon* são muito maiores no particulado fino, e no período mais seco essa concentração aumenta, chegando ao máximo de $9,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ com média anual de $2,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Já para o *black carbon* no particulado grosso o pico máximo também ocorreu no período de estiagem, $2,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com média anual de $0,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em ambos os casos os valores não ultrapassaram os limites máximos permitidos, $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para padrão primário e $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para

padrão secundário, conforme Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990 (BRASIL, 1990).

5.4.3. Caracterização da composição elemental do particulado

A concentração elemental foi determinada pela técnica de EDXRF, muito utilizada para esse tipo de análise, permitindo a detecção rápida e simultânea dos elementos, de forma não destrutiva e sem preparo químico das amostras. A título de ilustração, as Figuras 21 e 22 mostram os espectros das amostras PG55 (filtro grosso) e PG51 (filtro grosso), coletadas no verão, obtidos para um tempo de análise de 300 segundos, em ambiente de ar e vácuo (respectivamente).

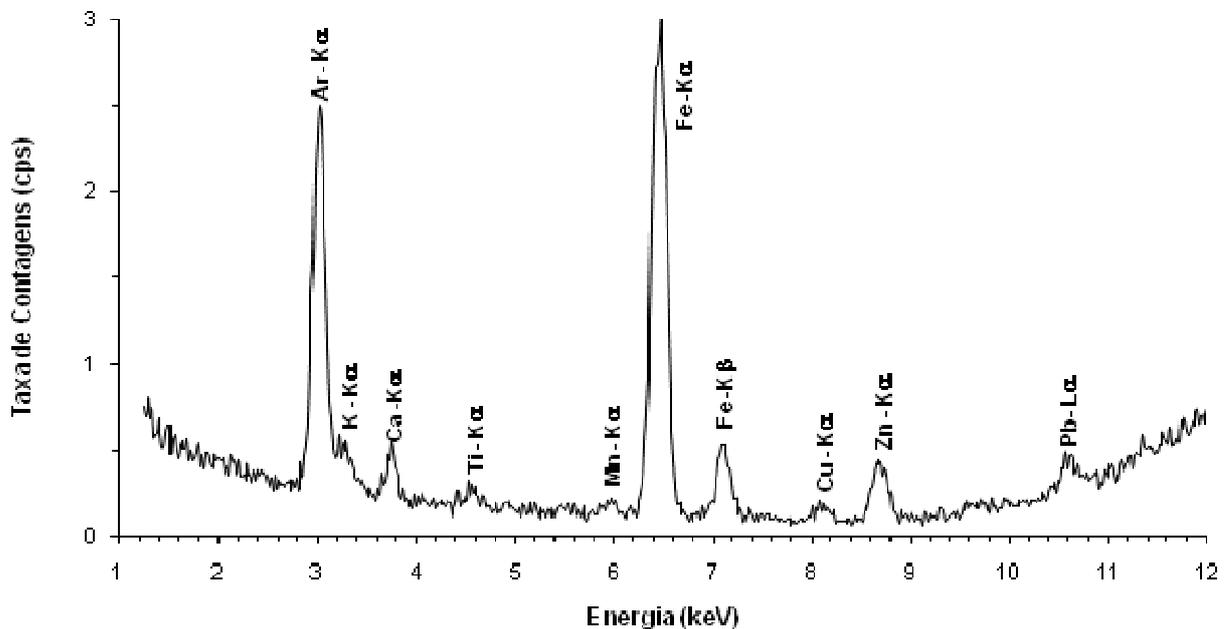


Figura 21. Espectro de raios X característicos da amostra PG55 (verão, 12/março/2006), filtro grosso, irradiada no ar com tempo de aquisição de 300 segundos (o pico do Ar-K α é devido à presença desse elemento no ar, entre amostra e detector).

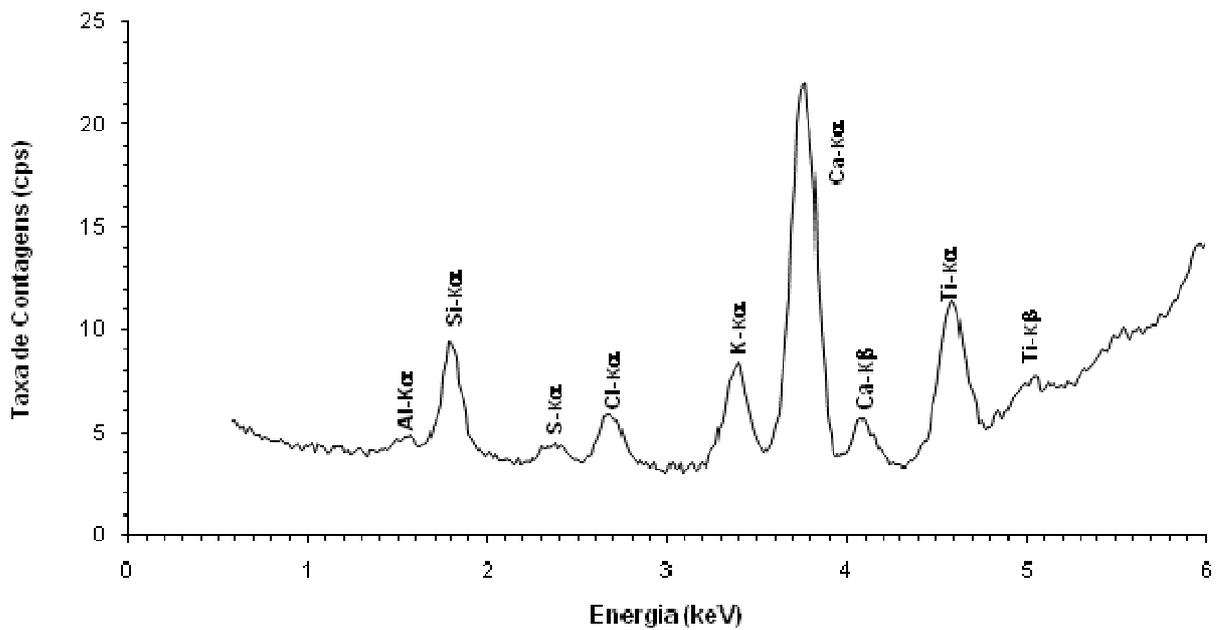


Figura 22. Espectro de raios X característicos da amostra PG51 (verão, 26/fevereiro/2006), filtro grosso, irradiada no vácuo com tempo de aquisição de 300 segundos.

Foram obtidos também os espectros para as amostras de particulados fino e grosso nas demais estações do ano. Todas as amostras foram irradiadas no ar e no vácuo, por um tempo de 300 segundos. Alguns desses espectros são mostrados nas Figuras 23 e 24 (primavera), Figuras 25 e 26 (outono) e Figuras 27 e 28 (inverno).

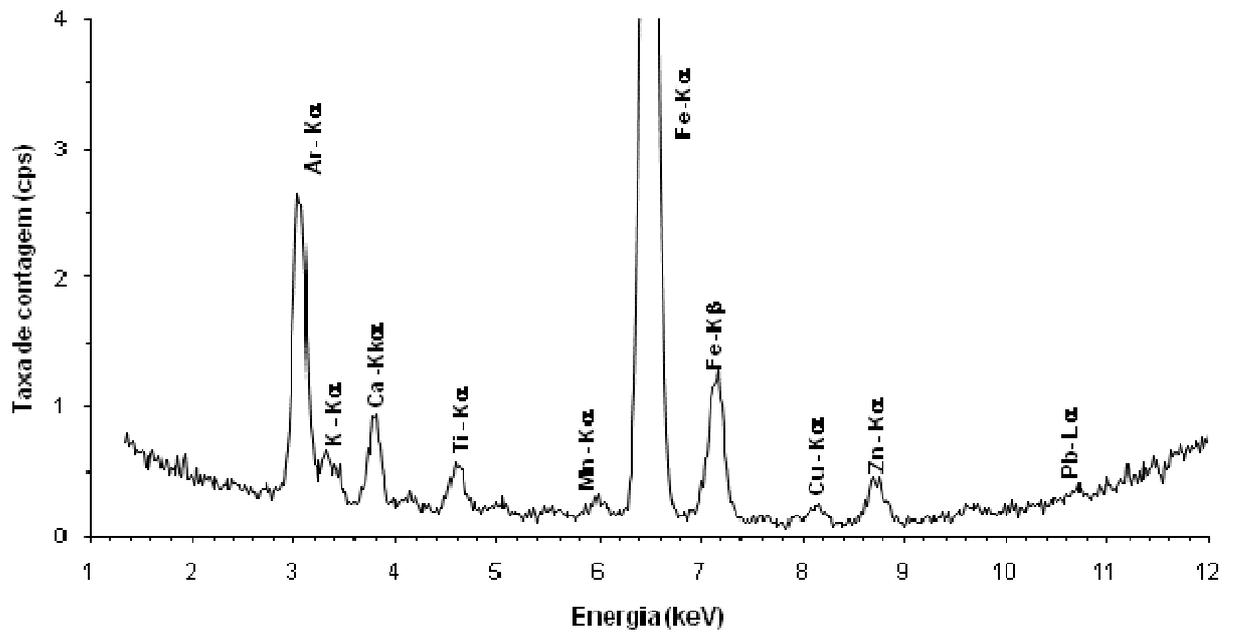


Figura 23. Espectro de raios X característicos da amostra PG109 (primavera, 24/setembro/2006), filtro grosso, irradiada no ar com tempo de aquisição de 300 segundos.

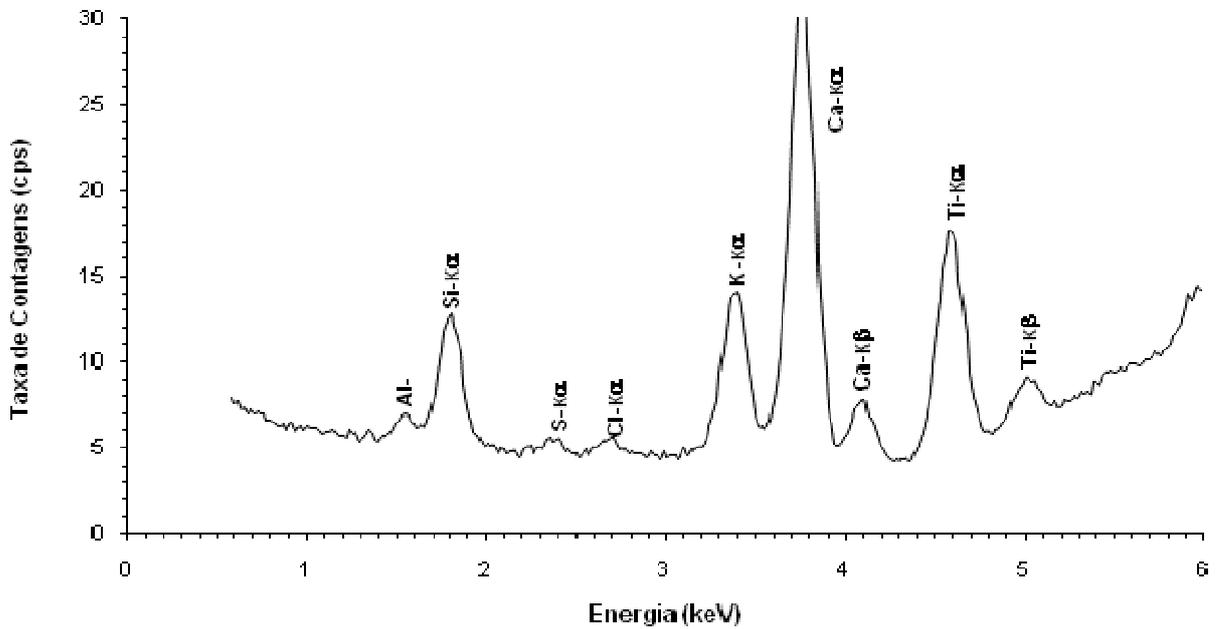


Figura 24. Espectro de raios X característicos da amostra PG114 (primavera, 16/outubro/2006), filtro grosso, irradiada no vácuo com tempo de aquisição de 300 segundos.

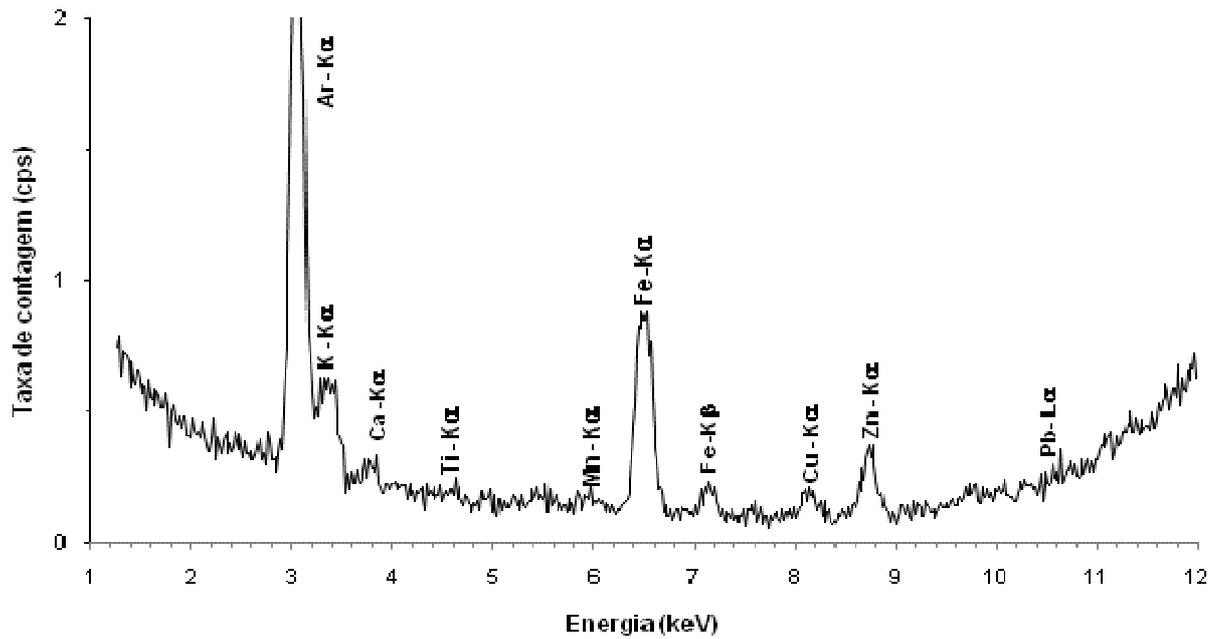


Figura 25. Espectro de raios X característicos da amostra PF68 (outono, 27/abril/2006), filtro fino, irradiada no ar com tempo de aquisição de 300 segundos.

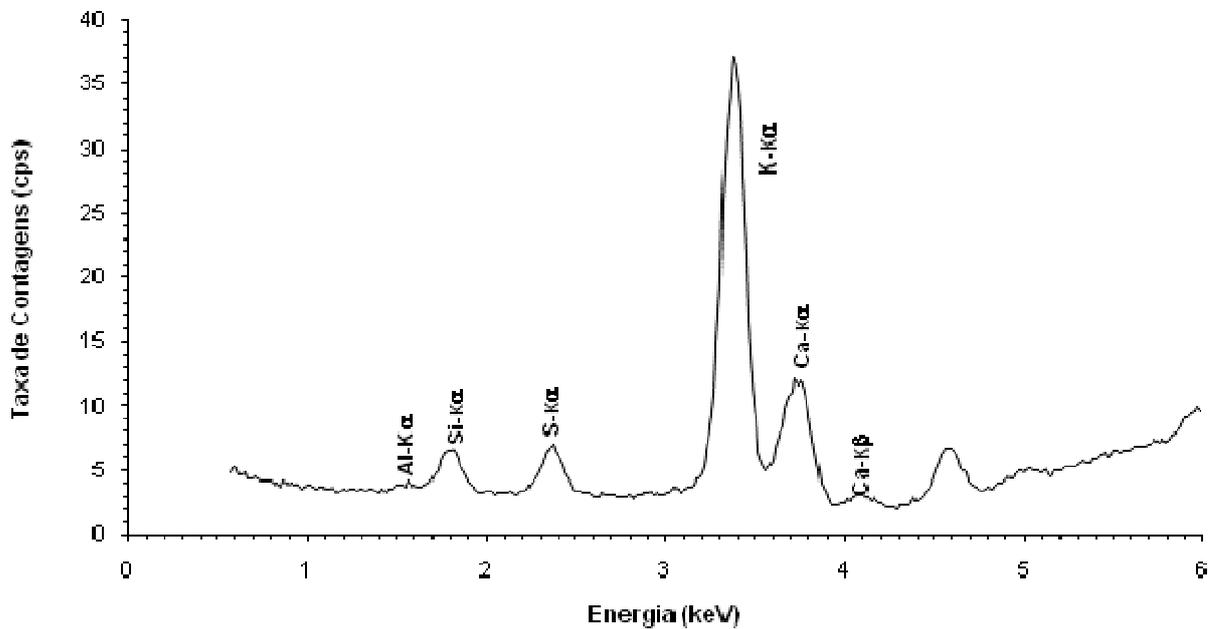


Figura 26. Espectro de raios X característicos da amostra PF77 (outono, 27/maio/2006) filtro fino, irradiada no vácuo com tempo de aquisição de 300 segundos.

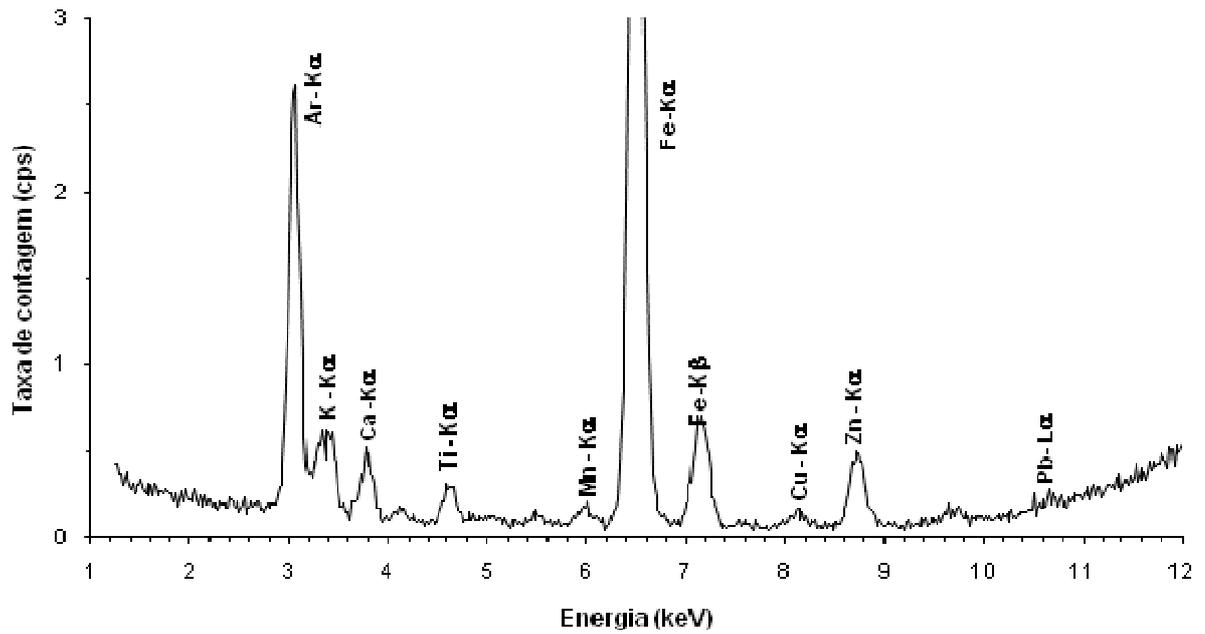


Figura 27. Espectro de raios X característicos da amostra PF90 (inverno, 15/julho/2006), filtro fino, irradiada no ar com tempo de aquisição de 300 segundos.

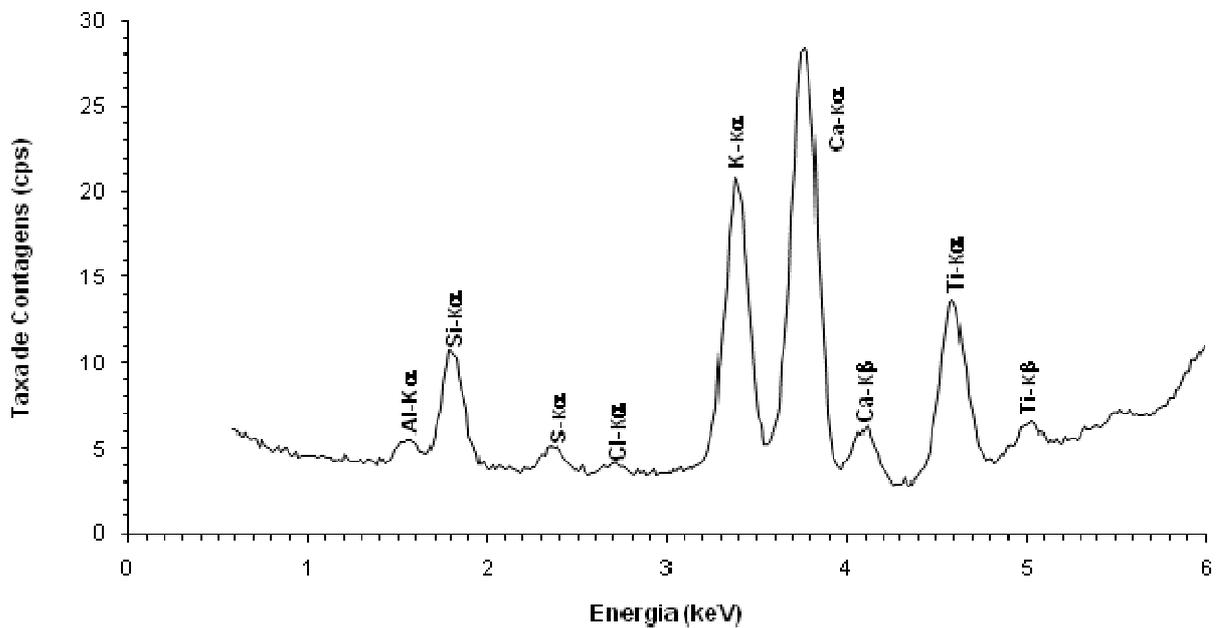


Figura 28. Espectro de raios X característicos da amostra PF105 (inverno, 04/setembro/2006), filtro fino, irradiada no vácuo com tempo de aquisição de 300 segundos.

As composições elementares médias para os particulados fino e grosso para o período de janeiro a dezembro de 2006, estão apresentadas nas Tabelas 8 e 9, respectivamente, para um total de 91 amostras coletadas no período.

A partir das concentrações médias podemos fazer uma pré-análise dos dados, permitindo uma visão geral entre as diferenças de concentrações, entre o material particulado fino e grosso.

Comparando-se as concentrações elementares médias do material particulado fino, com as do particulado grosso, foi possível verificar que as concentrações dos elementos Al, Si, Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb foram mais elevadas na fração grossa do material particulado.

No entanto, os elementos S e K tiveram suas maiores concentrações no particulado fino. Provavelmente, essas diferenças estejam relacionadas diretamente ao processo formação do material particulado na atmosfera.

Tabela 8. Concentrações elementares médias (ng/m^3) e desvio padrão (DP) obtidos para o particulado fino na campanha de amostragem realizada entre janeiro e dezembro de 2006.

Elementos	Mínimo	Máximo	Média	DP
Al	10,94	1093,18	245,41	224,09
Si	36,71	2827,80	838,36	556,78
S	17,44	1178,58	275,01	218,58
Cl	0,39	73,51	6,76	12,09
K	6,76	1907,14	370,87	377,62
Ca	4,33	806,19	121,90	137,86
Ti	2,15	189,54	37,47	36,45
Cr	11,79	32,65	19,18	4,72
Mn	2,47	151,03	12,59	15,86
Fé	43,94	1343,77	300,77	282,16
Ni	0,83	15,93	3,51	2,23
Cu	3,11	23,50	9,09	4,40
Zn	3,11	80,35	24,45	17,01
Pb	2,11	51,19	9,82	7,51

Tabela 9. Concentrações elementares médias (ng/m^3) e desvio padrão (DP) obtidos para o particulado grosso na campanha de amostragem realizada entre janeiro e dezembro de 2006.

Elementos	Mínimo	Máximo	Média	DP
Al	24,13	2437,41	1002,01	499,95
Si	70,62	6512,50	2364,70	1102,99
S	15,61	540,81	206,24	107,44
Cl	13,92	471,76	102,36	101,13
K	5,73	1332,44	761,31	358,17
Ca	1,37	1337,80	464,21	287,71
Ti	13,54	791,53	244,90	143,97
Cr	5,85	43,08	24,77	6,98
Mn	2,94	114,55	36,70	20,01
Fe	63,86	5929	1734,51	935,59
Ni	0,69	25,96	6,04	3,47
Cu	5,32	34,57	17,92	4,59
Zn	4,40	90,84	48,89	19,50
Pb	3,22	40,99	12,20	6,10

A maior concentração para o elemento Pb foi encontrada no particulado fino ($51,19 \text{ ng}/\text{m}^3$), mas comparando com o limite máximo proposto pela Organização Mundial da Saúde – OMS (WHO, 1987) de $500 \text{ ng}/\text{m}^3$ - este valor ficou bem abaixo.

Para melhor visualização, foram construídos gráficos das variações das concentrações para cada elemento, obtidas ao longo de todo o ano de 2006. Esses gráficos encontram-se nas Figuras 29 a 42.

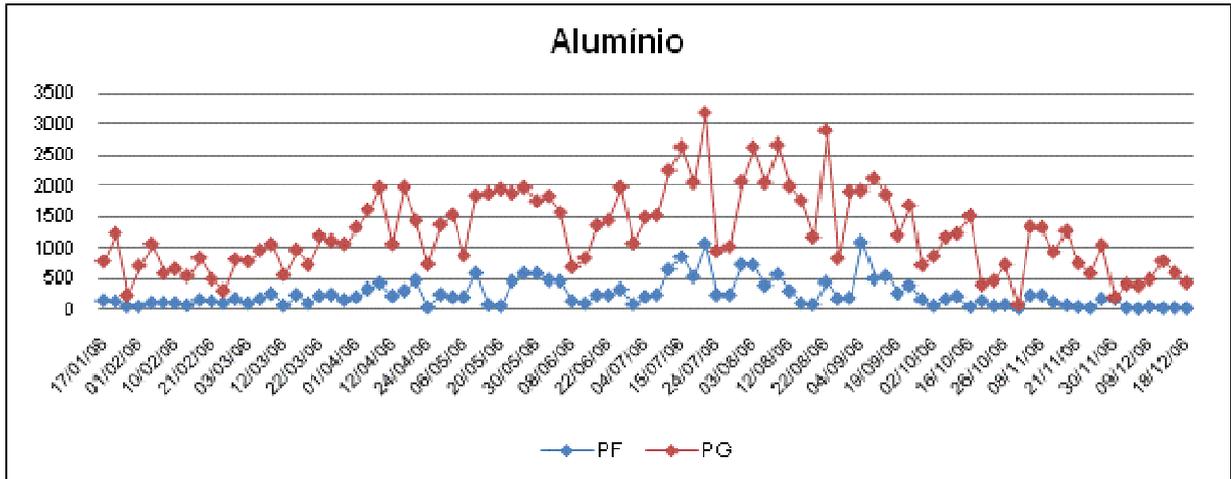


Figura 29. Distribuição das concentrações de Al (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

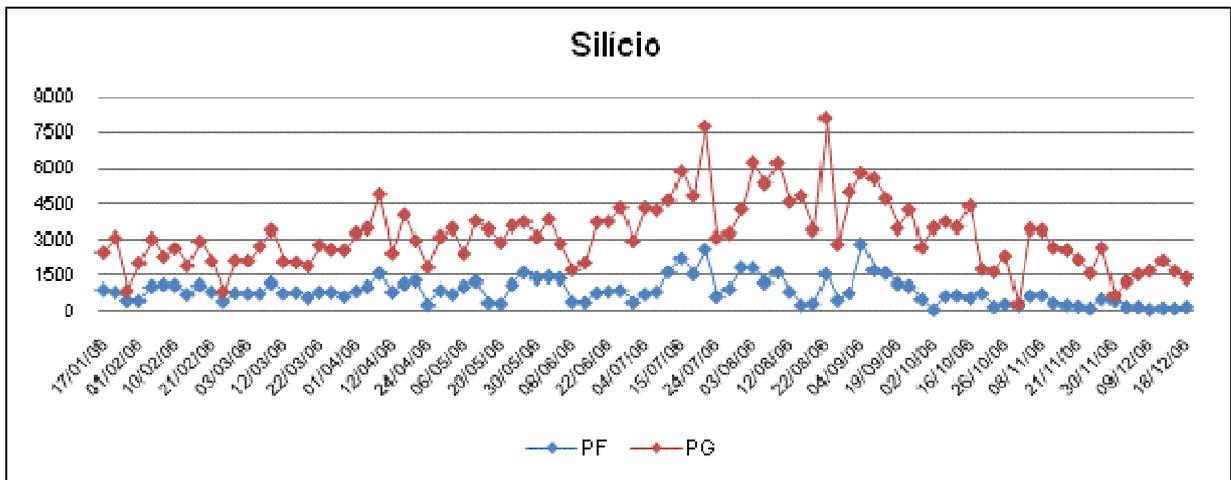


Figura 30. Distribuição das concentrações de Si (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

Os elementos Al e Si tiveram um comportamento muito similar e com concentrações bem maiores no particulado grosso em relação ao fino, apesar de serem as concentrações para Si quase o triplo em relação às do Al. O período de maior concentração foi entre os meses de julho e setembro.

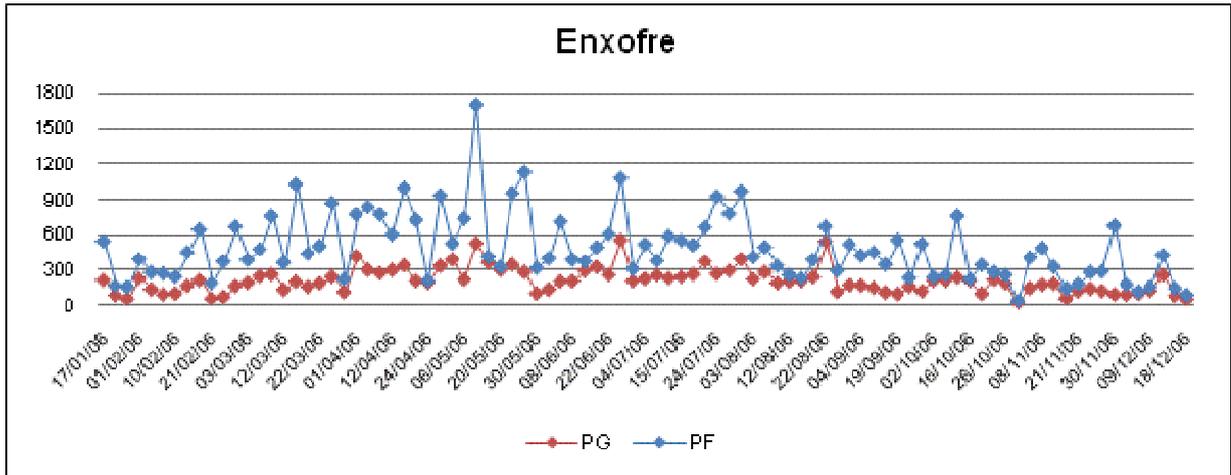


Figura 31. Distribuição das concentrações de S (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

Os elementos S e K foram os únicos em que as concentrações nos particulados finos e grossos foram muito próximas, diferentemente dos demais elementos, onde as maiores concentrações sempre foram no particulado grosso.

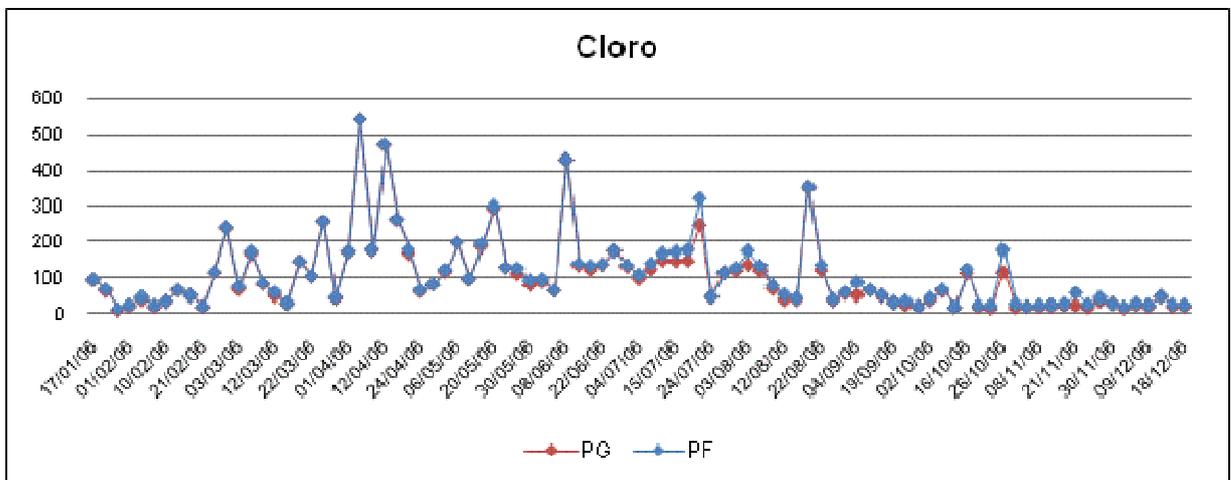


Figura 32. Distribuição das concentrações de Cl (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

As concentrações menos significantes foram encontradas para o elemento Cl, especialmente no particulado fino, com a maioria dos valores abaixo do limite de detecção. Isso mostra que todo o Cl foi depositado no material particulado grosso, com concentração média de $102,36 \text{ ng}/\text{m}^3$, tendo sido abril, o período de maior concentração.

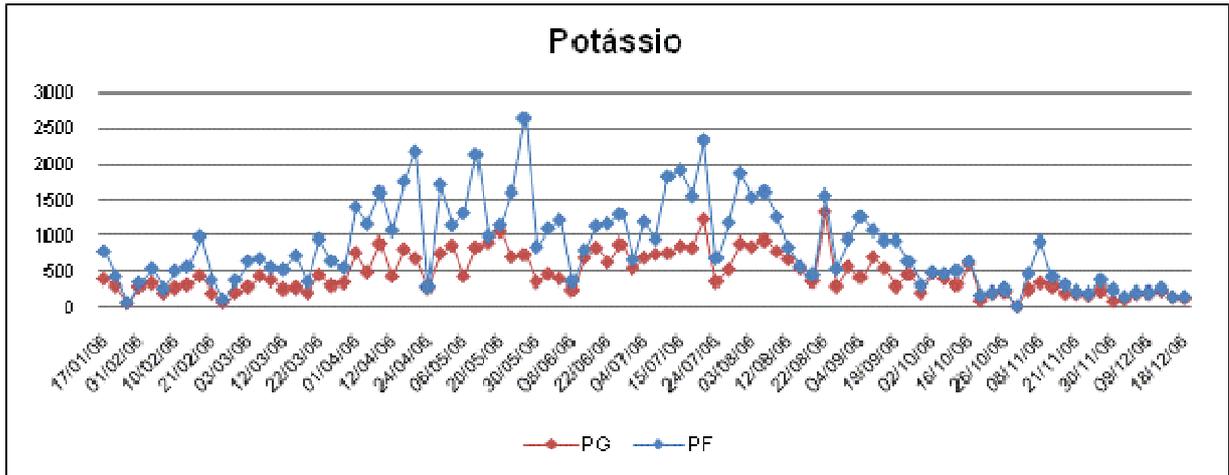


Figura 33. Distribuição das concentrações de K (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

As concentrações no particulado fino para o potássio foram mais significativas, porém, a média das concentrações no particulado grosso foi maior. O período de maior concentração de K foram os meses de abril a agosto, caracterizando o período mais seco do ano.

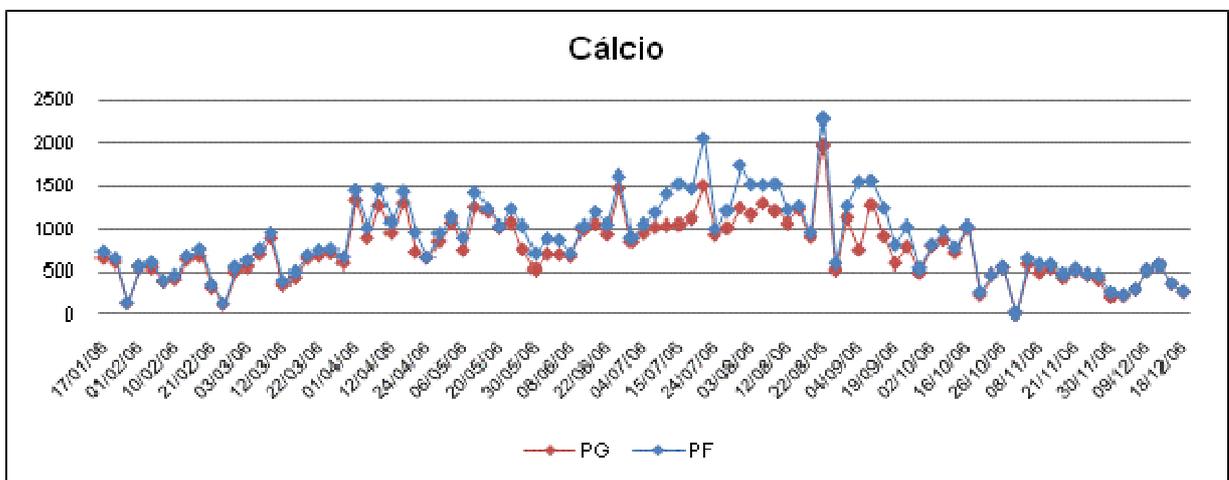


Figura 34. Distribuição das concentrações de Ca (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

O elemento Ca teve um comportamento semelhante ao elemento Cl, com baixas concentrações no particulado fino, algumas abaixo do limite de detecção. Porém, as concentrações no material particulado grosso foram muito significativas, destacando o período de abril a agosto, como ocorreu para o elemento K.

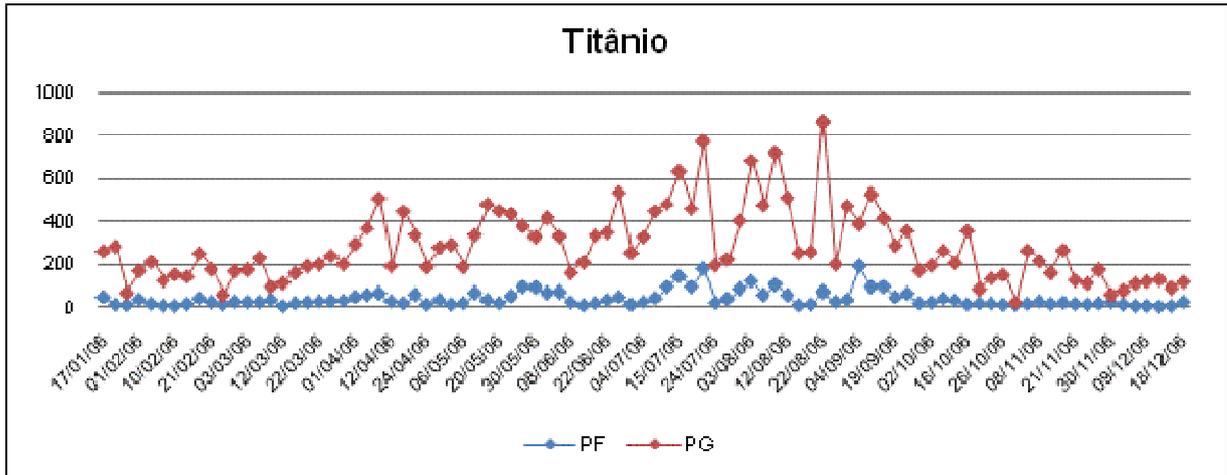


Figura 35. Distribuição das concentrações de Ti (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

As concentrações para o elemento Ti no particulado fino foram baixas, com exceção do período entre os meses de julho e agosto, sendo que no particulado grosso as concentrações se apresentaram bem maiores.

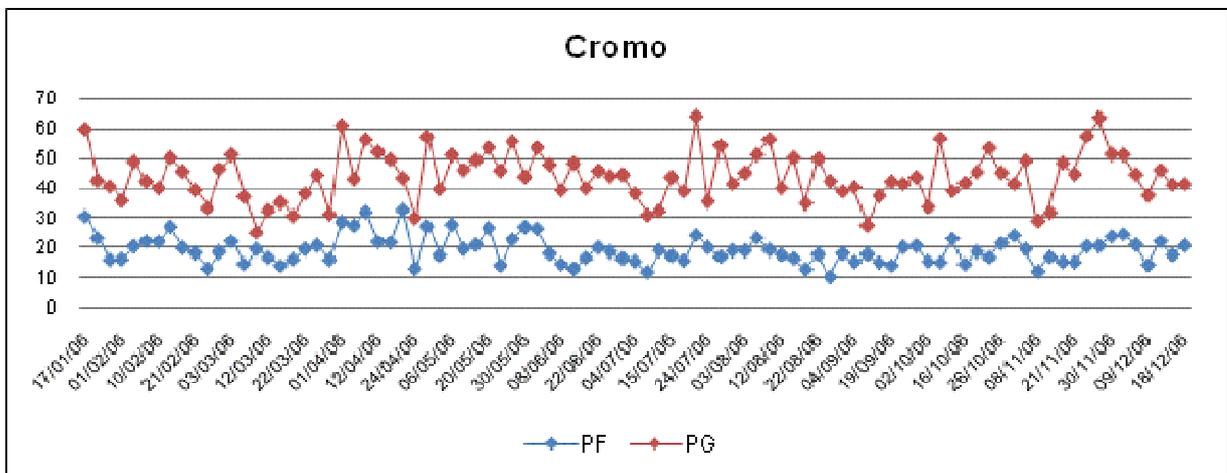


Figura 36. Distribuição das concentrações de Cr (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

O elemento Cr, sempre com baixas concentrações, mas sempre com valores maiores no particulado grosso em relação ao fino em todo o decorrer do período, apesar de não apresentar picos específicos e sem muita variação durante todo o período.

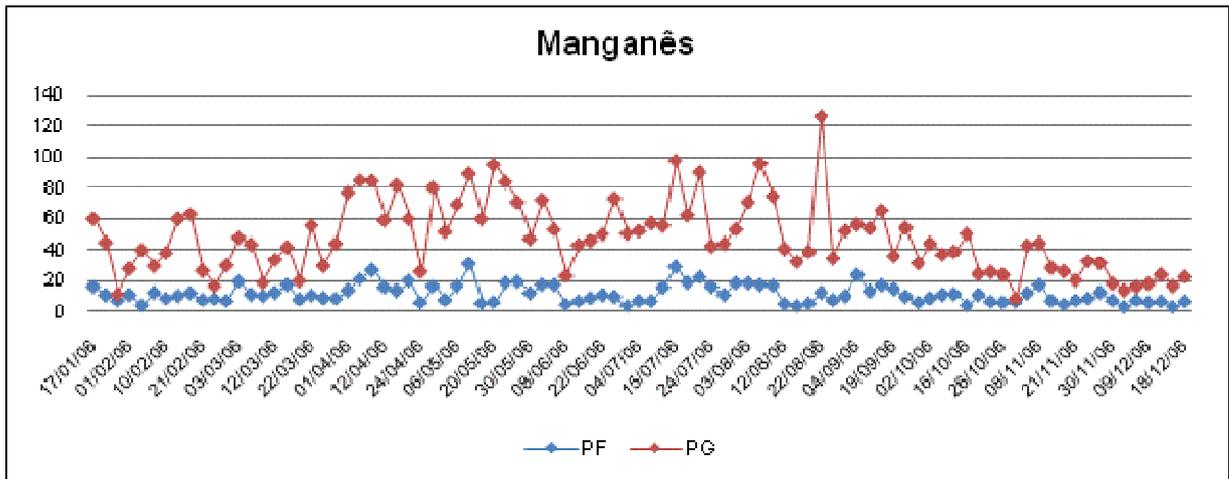


Figura 37. Distribuição das concentrações de Mn (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

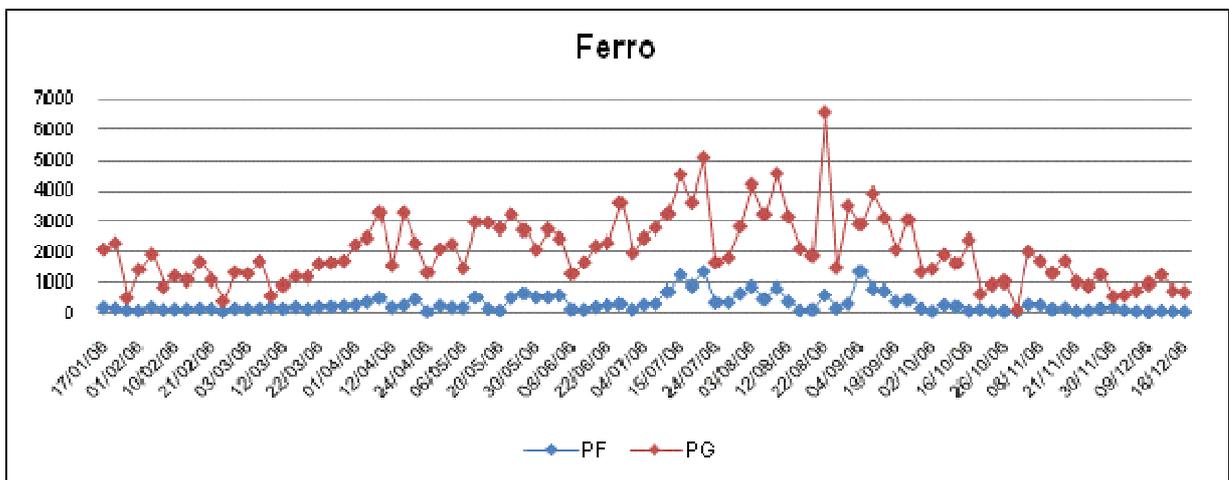


Figura 38. Distribuição das concentrações de Fe (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

As concentrações para os elementos Mn e Fe foram maiores também no particulado grosso, porém, foi o Fe, juntamente com o Si, o elemento que apresentou maiores concentrações nas amostras, nos particulados fino e grosso. Mesmo tendo a maior participação na composição das amostras, foi no particulado grosso que a concentração de Fe chegou ao pico de $5900 \text{ ng}/\text{m}^3$, na estação de inverno.

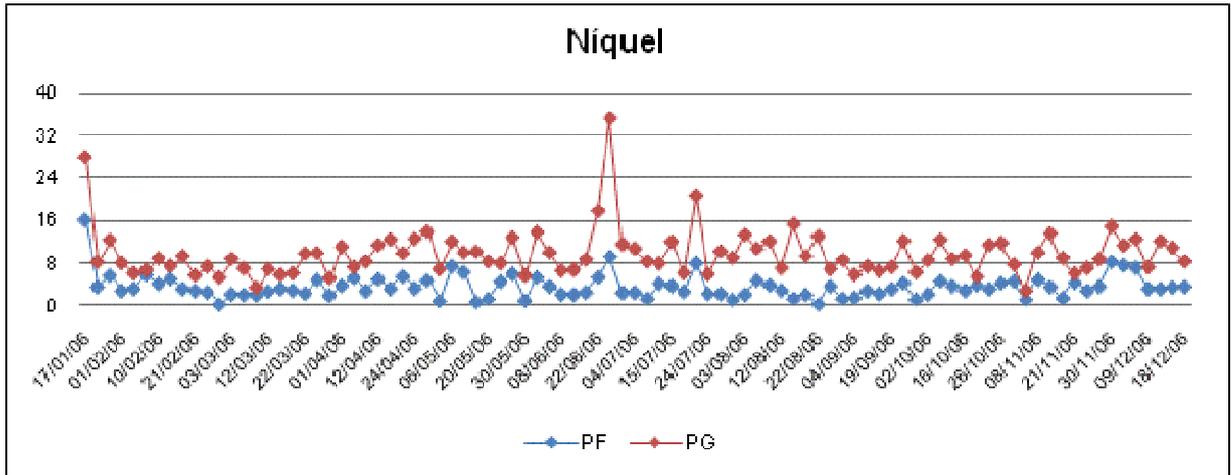


Figura 39. Distribuição das concentrações de Ni (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

Os elementos Ni e Cu também apresentaram maiores concentrações no material particulado grosso, porém, o comportamento desses elementos não são semelhantes. O Ni apresentou dois picos bem distintos, enquanto o Cu manteve a distribuição entre as concentrações, não destacando nenhum ponto com concentração elevada. Os elementos Ni e Cu apresentaram uma proporção entre os particulados fino e grosso sem muita variação.

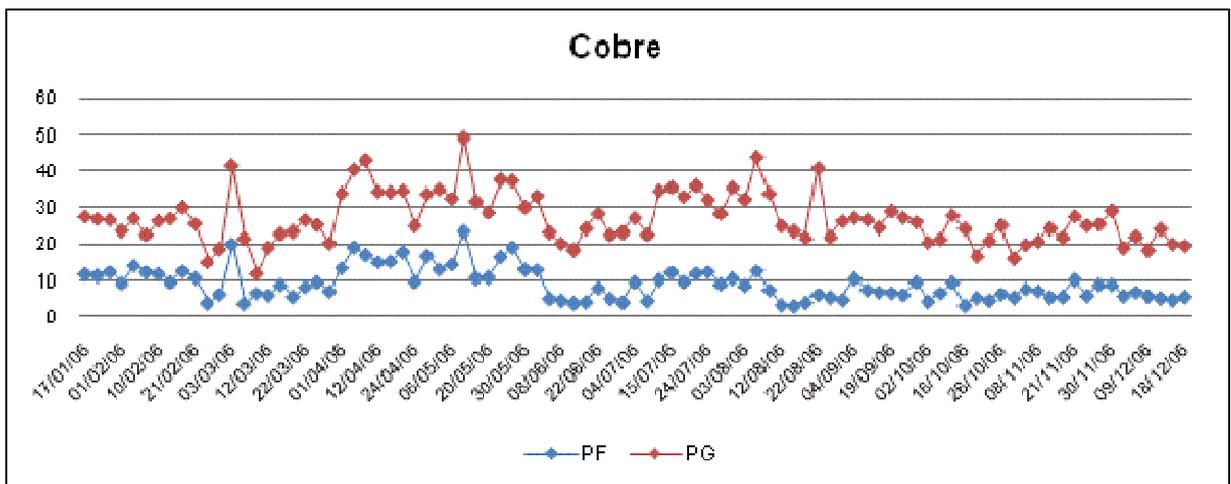


Figura 40. Distribuição das concentrações de Cu (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

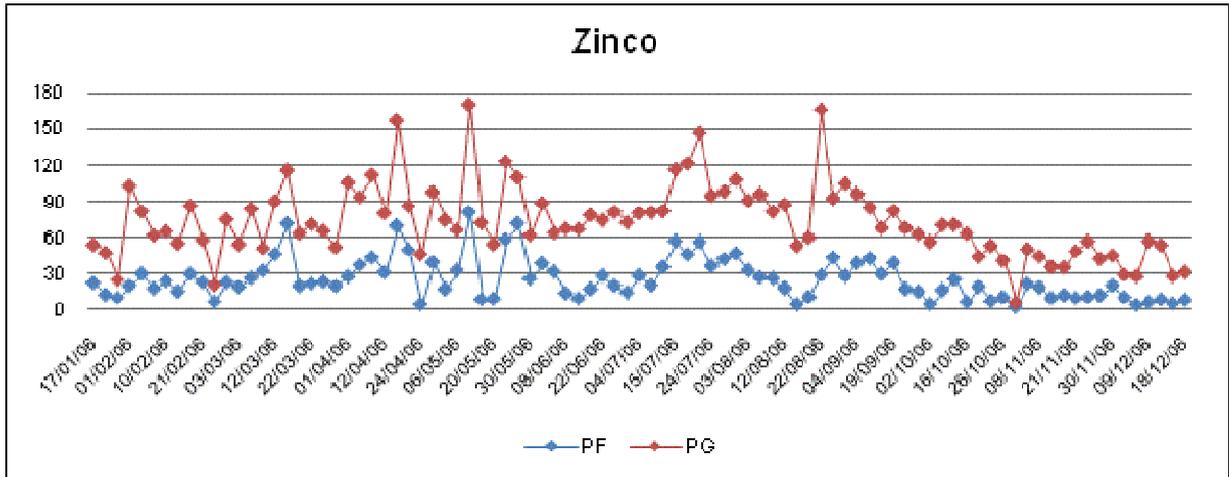


Figura 41. Distribuição das concentrações de Zn (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

O elemento Zn apresentou uma distribuição de concentração bem variável durante o período, porém, não destacou uma estação do ano na qual apresentasse maiores valores.

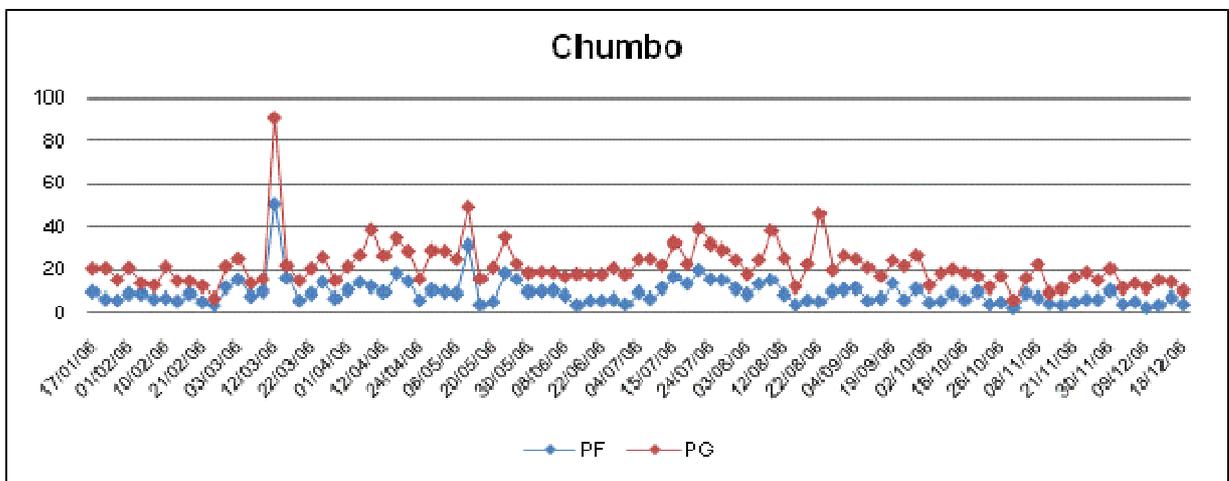


Figura 42. Distribuição das concentrações de Pb (ng/m^3) no período de janeiro a dezembro de 2006.

O Pb apresentou um único pico distinto, no final da estação do verão, tanto no particulado fino como no grosso, atingindo concentrações de 51,19 e 40,99 ng/m^3 , respectivamente. No restante do período as concentrações se mantiveram pouco variáveis.

5.4.4. Caracterização morfológica e química – particulado fino

No material particulado fino foram classificados dois grupos de partículas pelas suas morfologias: chapas e aglomerados. A Figura 43 mostra a imagem de um filtro de poros de $0,4\ \mu\text{m}$, com partículas coletadas durante a primavera.

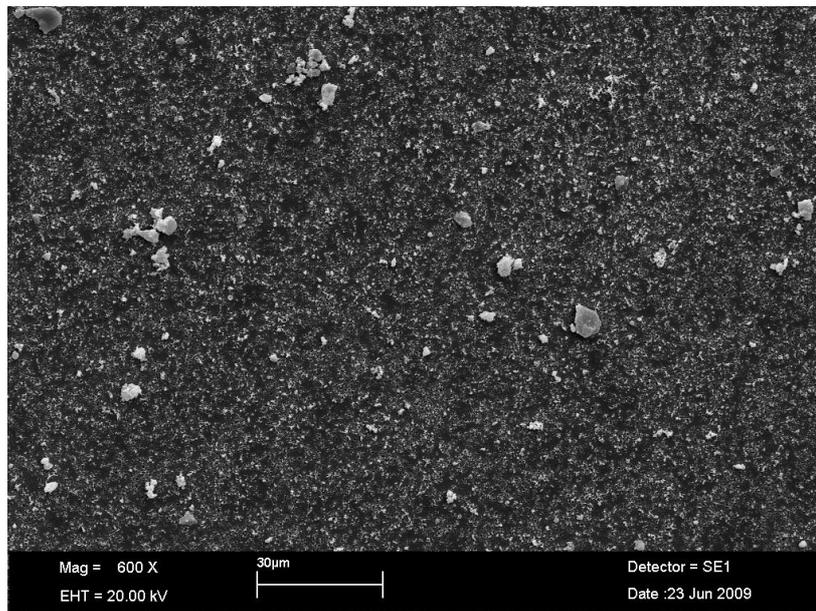


Figura 43. Vista geral do filtro fino, com diâmetro de poros de $0,4\ \mu\text{m}$, com partículas coletadas durante a primavera.

5.4.4.1. Chapa

As partículas com formas irregulares, denominadas chapas, são vistas nas Figuras 44 e 45.

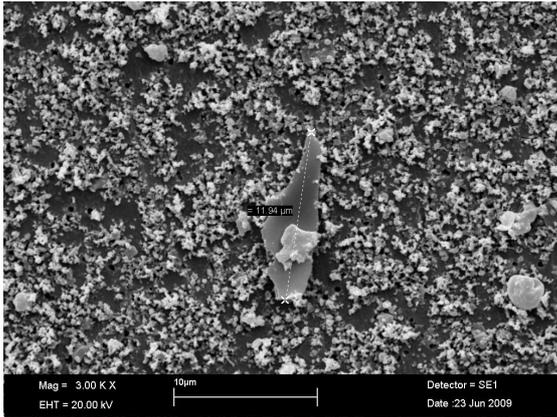


Figura 44. Chapa coletada no outono 2006, com filtro fino.

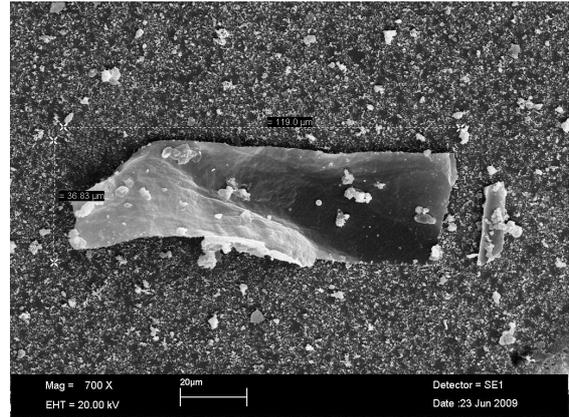


Figura 45. Chapa coletada na primavera de 2006, com filtro fino.

O espectro de raios X obtido na análise da partícula da Figura 45 é mostrado na Figura 46.

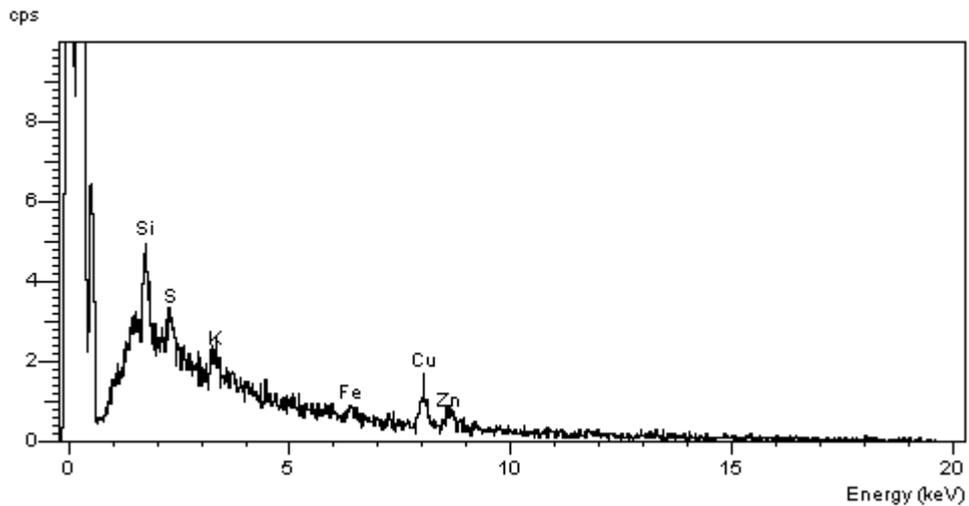


Figura 46. Espectro de raios X da partícula mostrada na Figura 46.

Suas morfologias, juntamente com as análises químicas realizadas por EDS, sugerem que essas partículas podem ser produzidas durante a queima de cana-de-açúcar.

5.4.4.2. Aglomerados

As Figuras 47 a 50 ilustram os detalhes da morfologia de alguns desses aglomerados encontrados no particulado fino. O espectro de raios X obtido para partícula da Figura 48 é mostrado na Figura 51.

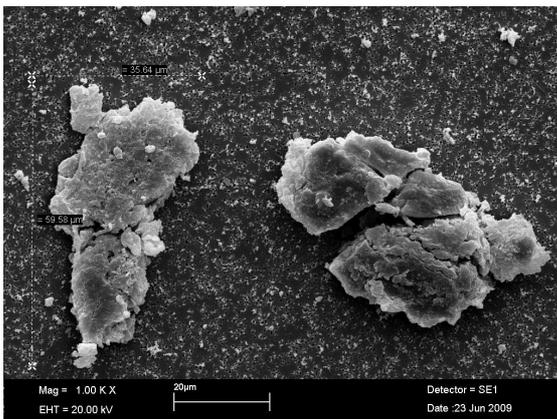


Figura 47. Aglomerado coletado na primavera de 2006, com filtro fino.

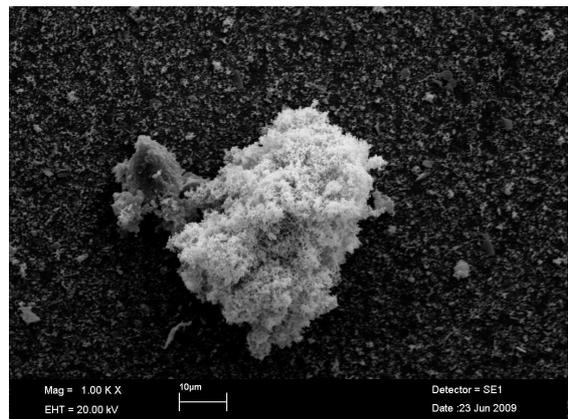


Figura 48. Aglomerado coletado no inverno de 2006, com filtro fino.

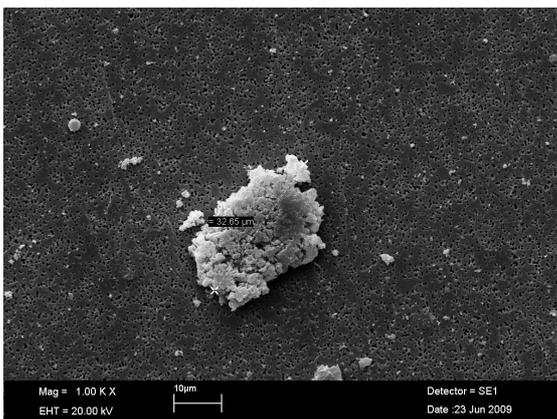


Figura 49. Aglomerado coletado no outono de 2006, com filtro fino.

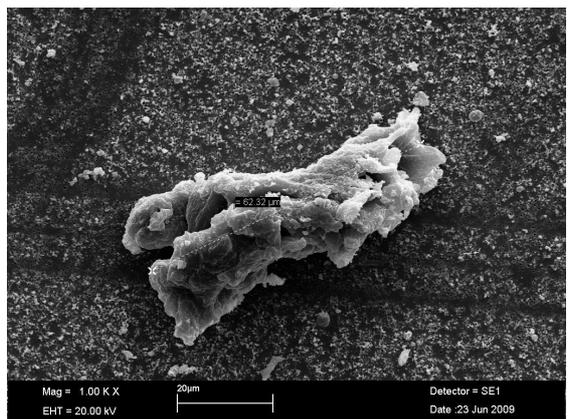


Figura 50. Aglomerado coletado no verão de 2006, com filtro fino.

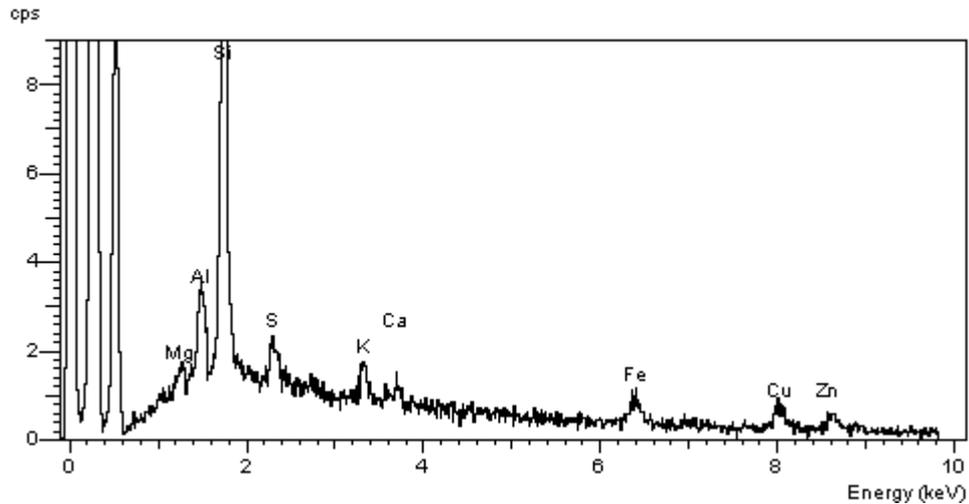


Figura 51. Espectro de raios X da partícula mostrada na Figura 48.

As análises químicas realizadas nas partículas denominadas de aglomerados indicaram presença de Al, Si, K, Ca e Fe. No entanto, em alguns aglomerados foram encontrados elementos como Mg, S, Cu e Zn. O domínio de concentrações dos elementos Al, Si e Fe sugere que essas partículas sejam originárias do solo.

5.4.5. Caracterização morfológica e química – particulado grosso

No material particulado grosso foram classificados quatro grupos de partículas pelas suas morfologias: chapas, fibras, aglomerados e não definidos. A Figura 52 mostra a imagem de um filtro de poros de 8 μm , com partículas coletadas durante o verão.

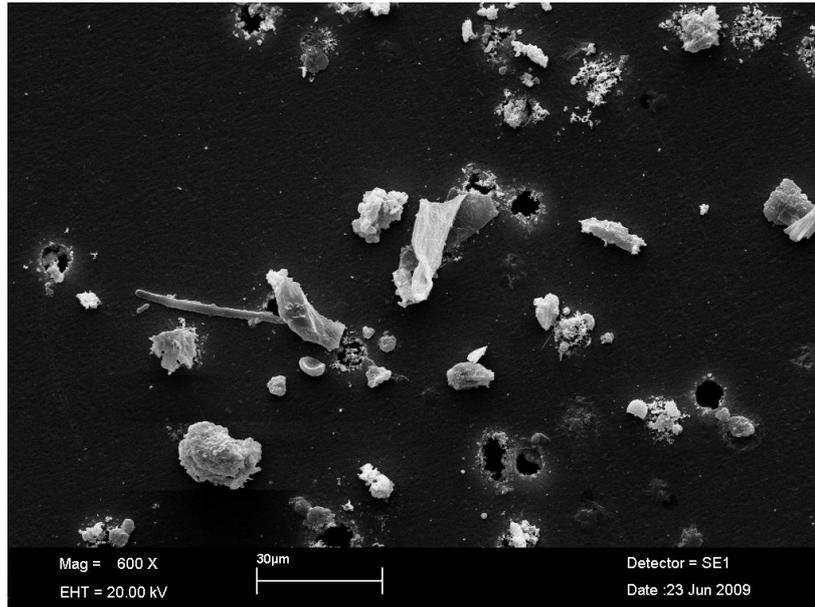


Figura 52. Vista geral de um filtro grosso, com diâmetro de poros de 8 µm, com partículas coletadas durante o verão.

5.4.5.1. Chapa

Foram encontradas também partículas com formas irregulares ou chapas, no particulado grosso, podendo ser vistas nas Figuras 53 a 56.

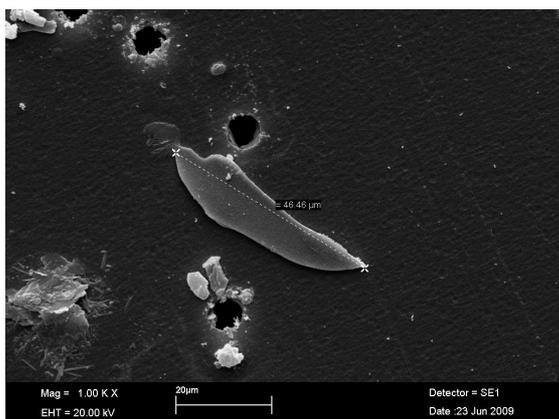


Figura 53. Chapa coletada no verão de 2006, com filtro grosso.

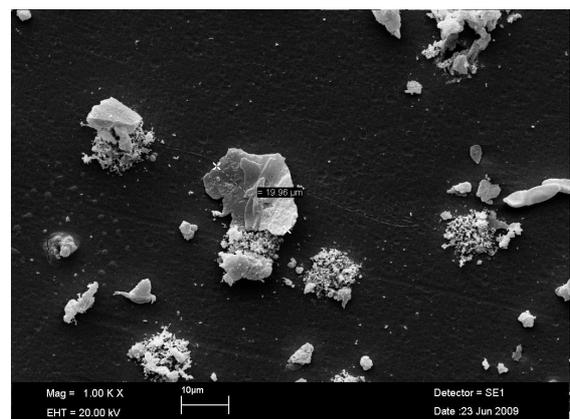


Figura 54. Chapa coletada no outono de 2006, com filtro grosso.

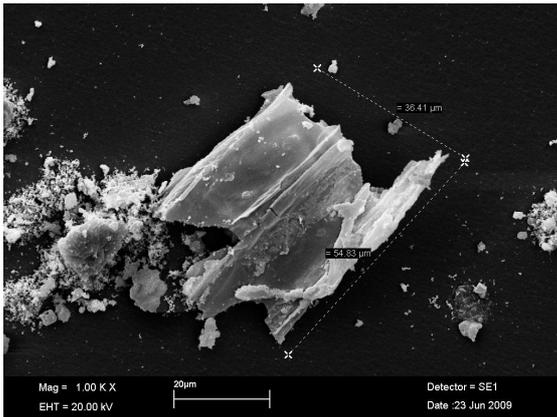


Figura 55. Chapa coletada no inverno de 2006, com filtro grosso.

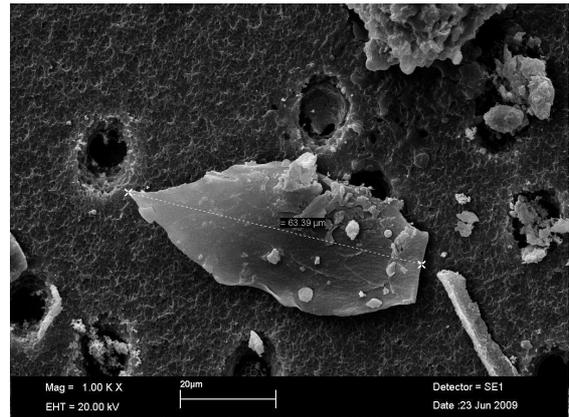


Figura 56. Chapa coletada na primavera de 2006, com filtro grosso.

Na Figura 57 é apresentado um espectro de raios X obtido na análise da partícula da Figura 55.

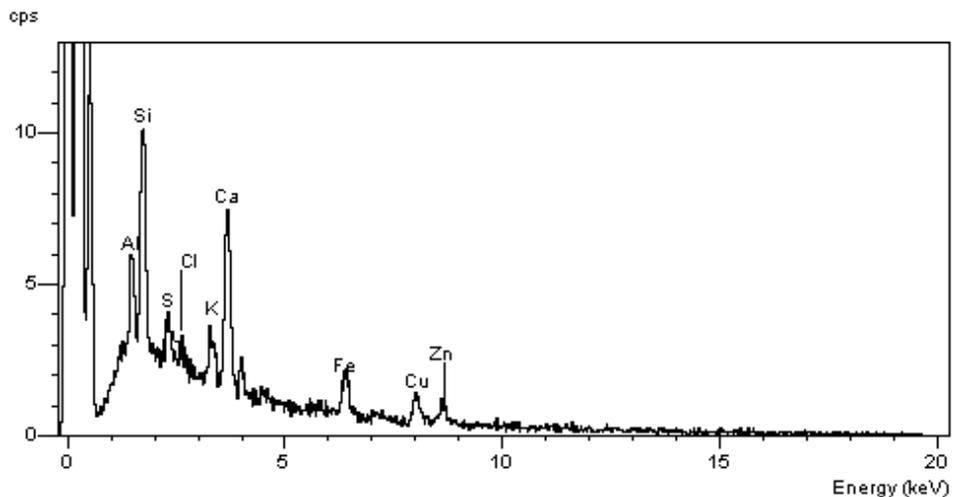


Figura 57. Espectro de raios X da partícula mostrada na Figura 55.

As análises dessas partículas apresentaram composição semelhante ao mesmo tipo de partícula encontrada no particulado fino, porém, outros elementos foram determinados como Al, Cl e Ca. Mesmo apresentando esses elementos as morfologias dessas partículas se assemelham as partículas encontradas no particulado fino, sugerindo que também sejam devido à queima da cana-de-açúcar.

5.4.5.2. Fibras

Nas Figuras 58 a 62 são mostradas as imagens das partículas com características morfológicas de fibras.

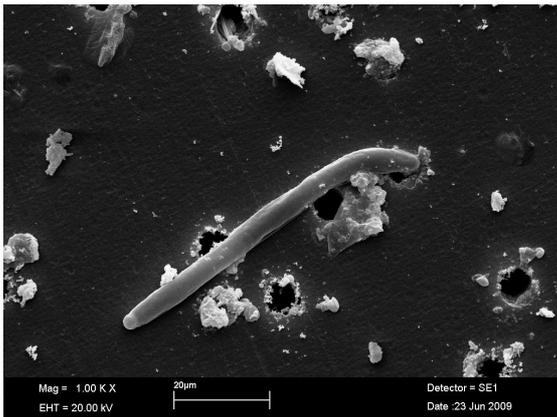


Figura 58. Fibra coletada no verão de 2006, com filtro grosso.

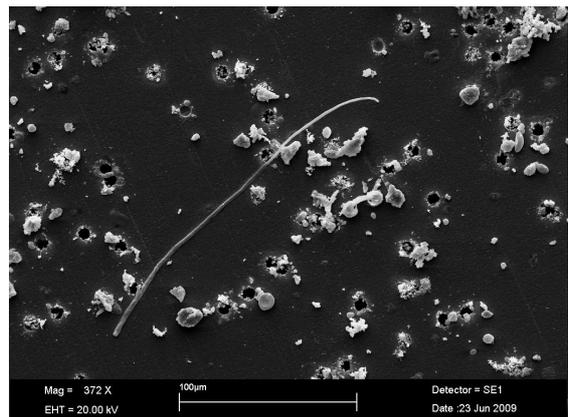


Figura 59. Fibra coletada no verão de 2006, com filtro grosso.

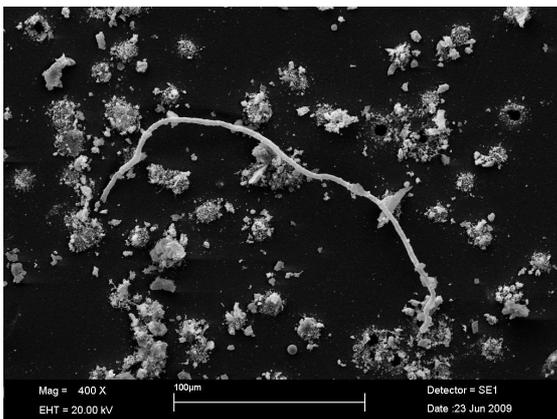


Figura 60. Fibra coletada no inverno de 2006, com filtro grosso.

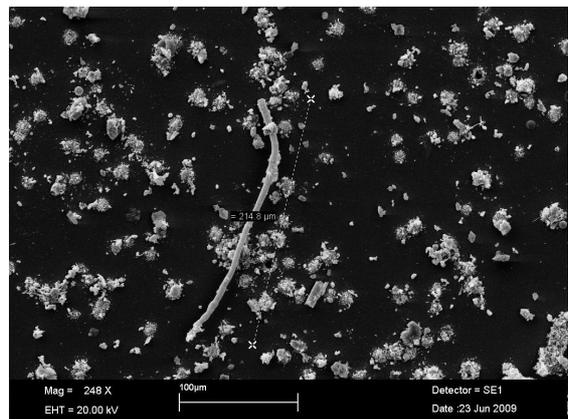


Figura 61. Fibra coletada no inverno de 2006, com filtro grosso.

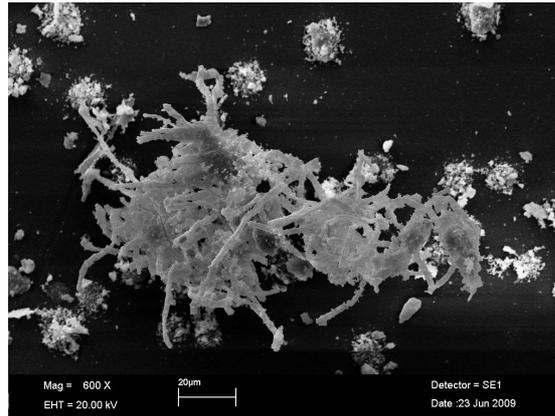


Figura 62. Aglomerado de fibras coletado no inverno de 2006, com filtro grosso.

Apesar de serem encontradas poucas partículas fibrosas nos filtros analisados, elas merecem atenção, pois foram encontradas somente no particulado grosso.

5.4.5.3. Aglomerados

Nas Figuras 63 a 66 são mostradas imagens das partículas do tipo aglomerados, encontradas nos filtros analisados.

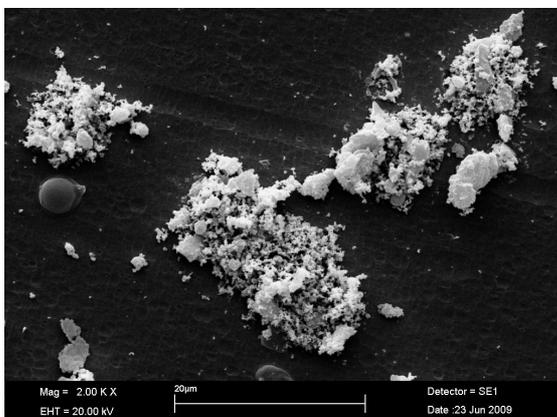


Figura 63. Aglomerado coletado no outono de 2006, com filtro grosso.

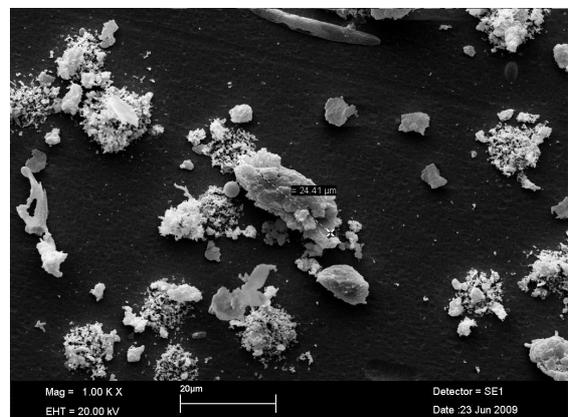


Figura 64. Aglomerado coletado no outono de 2006, com filtro grosso.

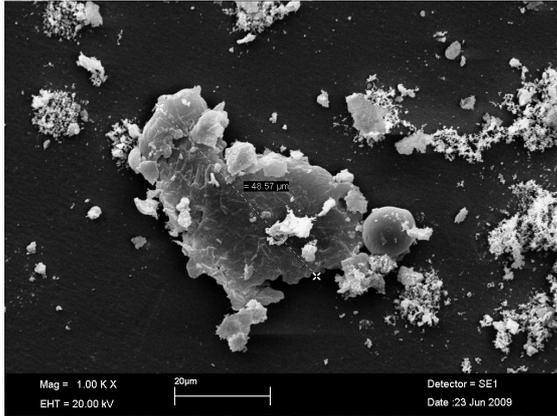


Figura 65. Aglomerado coletado no inverno de 2006, com filtro grosso.

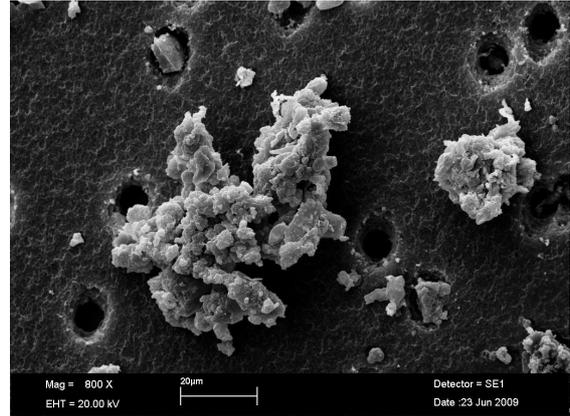


Figura 66. Aglomerado coletado no inverno de 2006, com filtro grosso.

A grande maioria dessas partículas foi encontrada nas amostras do outono e inverno. Na Figura 67 pode ser vista um espectro de raios X obtido na análise da partícula da Figura 63.

Os principais elementos encontrados são Al, Si, S, K, Ca e Fe. Algumas amostras também apresentaram concentrações de Cl, Ti, Cu e Zn, conforme pode ser observado no espectro da Figura 67. Os aglomerados foram em sua maioria compostos por elementos característicos do solo.

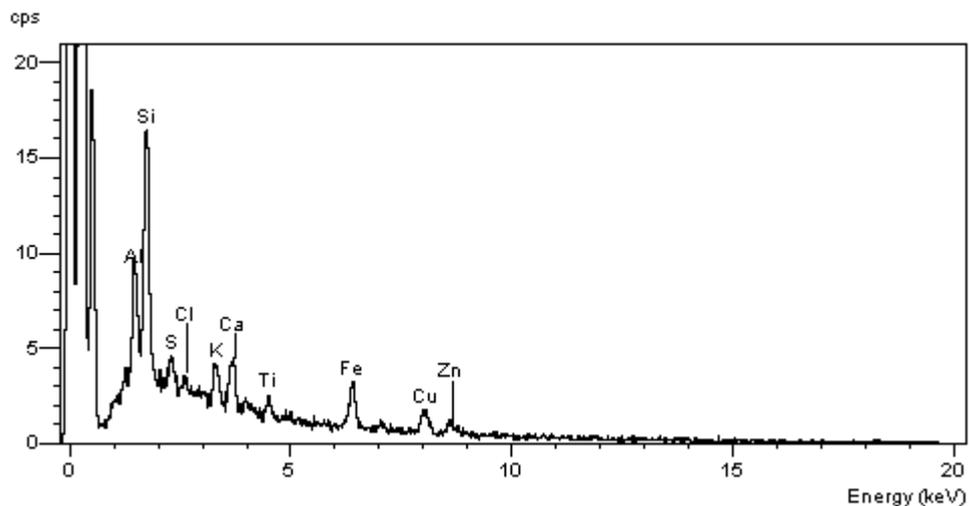


Figura 67. Espectro de raios X da partícula mostrada na Figura 54.

5.4.5.4. Outras estruturas não definidas

Nas amostras de particulado grosso que foram analisadas foram encontradas também algumas partículas, possivelmente, de origem biológica, sendo as imagens mostradas nas Figuras 68 e 69.

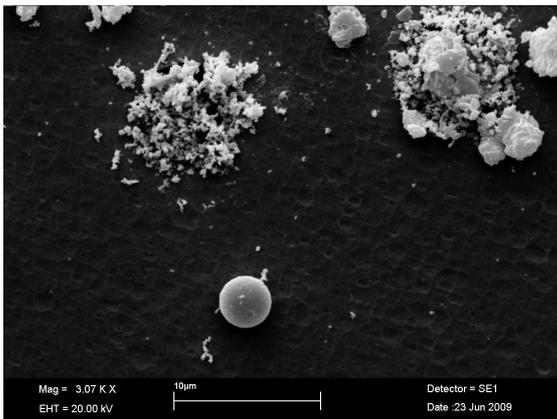


Figura 68. Grão de pólen (esfera) coletado no outono de 2006, com filtro grosso.

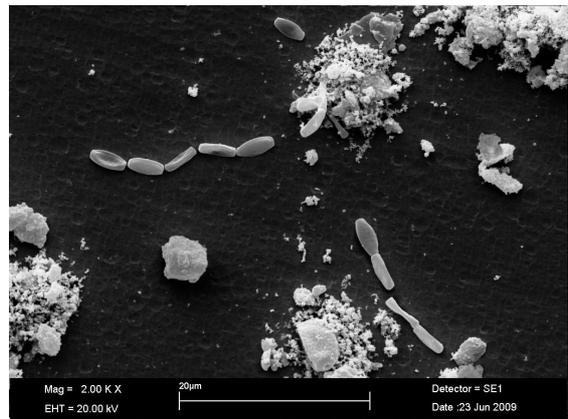


Figura 69. Partículas coletadas no outono de 2006, com filtro grosso.

Nas Figuras 70 a 73 são mostradas imagens de outras partículas, sendo essas muito semelhantes a partes de corpos de insetos, pois apresentaram uniformidade em suas estruturas.

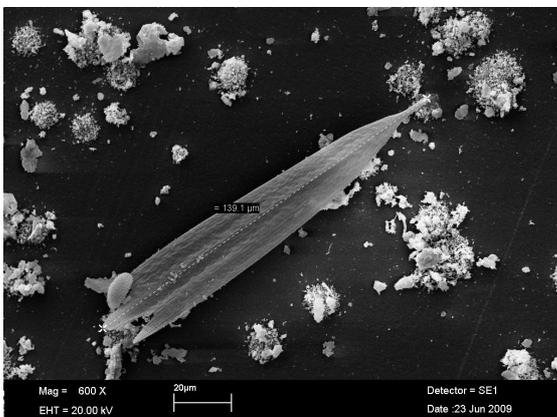


Figura 70. Estrutura encontrada em amostra coletada no outono de 2006, com filtro grosso.

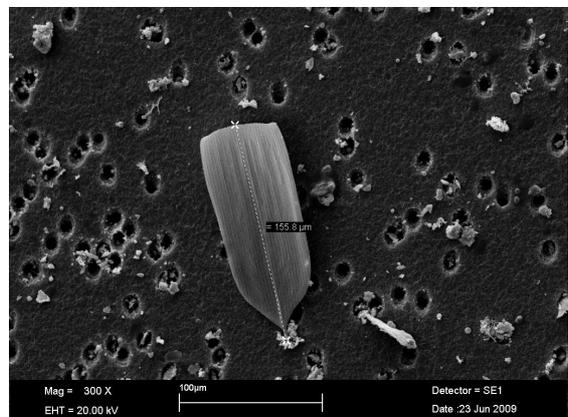


Figura 71. Estrutura encontrada em amostra coletada na primavera de 2006, com filtro grosso.

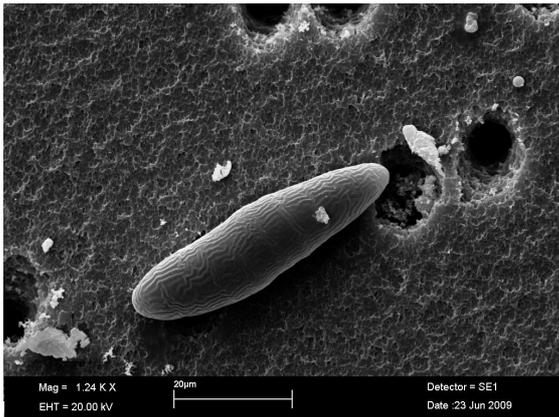


Figura 72. Estrutura encontrada em amostra coletada na primavera de 2006, com filtro grosso.

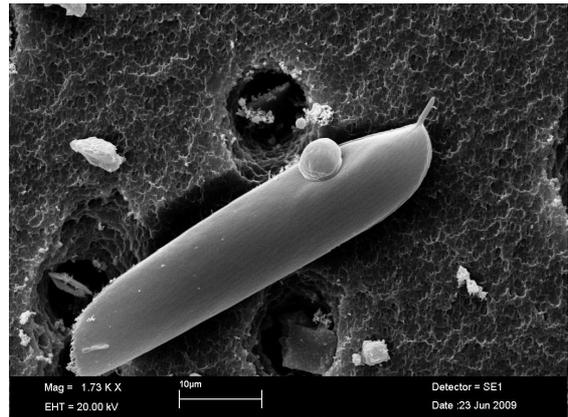


Figura 73. Estrutura encontrada em amostra coletada na primavera de 2006, com filtro grosso

5.4.6. Análise multivariada

Para obter uma primeira aproximação, possibilitando distinguir as fontes de emissão ou formação dos diferentes elementos encontrados na amostra, foi aplicada a análise de agrupamento.

Os dendrogramas obtidos foram realizados pela metodologia Ward com todos os elementos encontrados no material particulado para o período de janeiro a dezembro de 2006.

O agrupamento do particulado fino é apresentado na Figura 74. O dendrograma mostra a formação de dois grupos principais, sendo que um é representado somente pelo elemento Si, elemento típico indicativo da presença de solo.

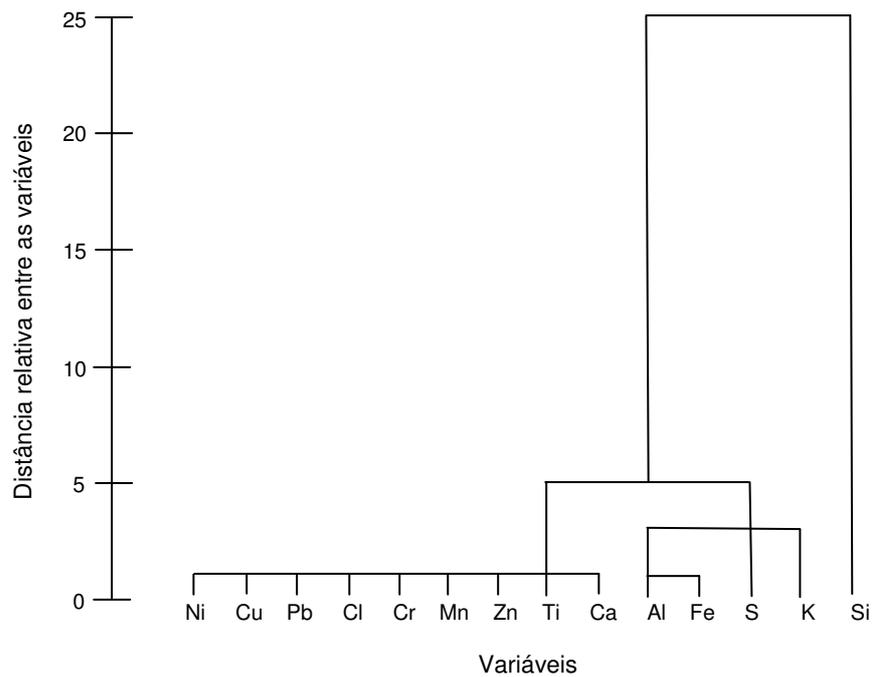


Figura 74. Dendrograma no material particulado fino.

No outro grupo houve um claro agrupamento dos elementos Al, K e Fe, que também são associados ao solo, mas, no entanto, o elemento S também se encontra incluso no grupo.

Já o outro grupo formado pelos elementos Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn e Pb são relacionados às atividades industriais e queima de óleos combustíveis. Há uma nítida proporção entre esses elementos, não evidenciando a predominância de uma das prováveis fontes.

O agrupamento do particulado fino com o *black carbon* (BC) é ilustrado na Figura 75. Neste dendrograma foi observada a formação de dois grupos principais, onde um deles é formado simplesmente pelo *black carbon*. O segundo é subdividido em dois grupos.

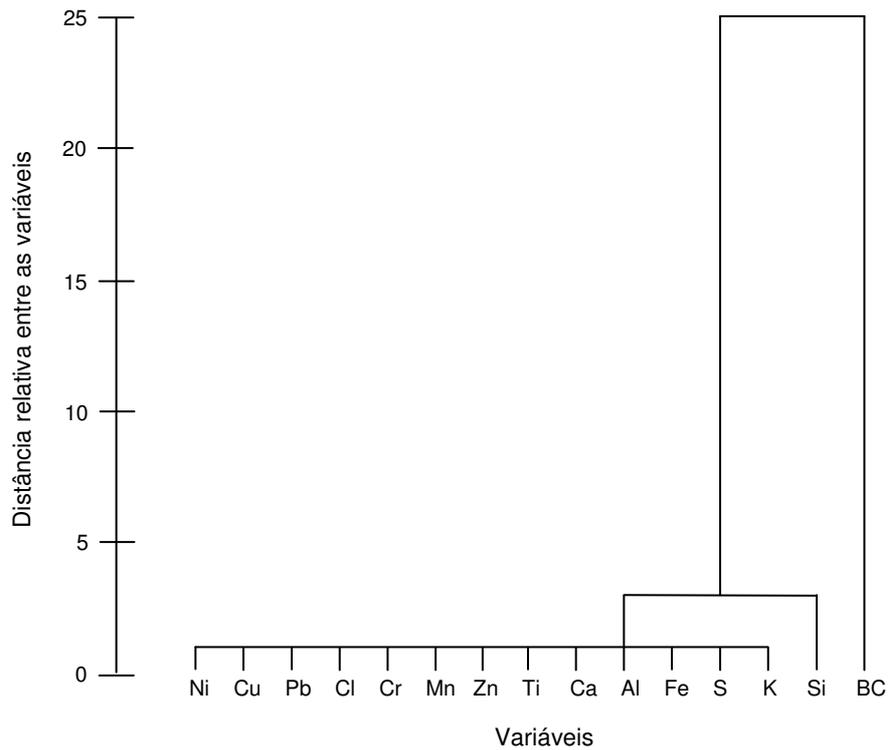


Figura 75. Dendrograma do material particulado fino e o *black carbon* (BC) correspondente.

No primeiro subgrupo encontra-se o elemento Si, provavelmente proveniente do solo. Os demais elementos formam um único grupo, com exceção do S, K e Ca, os demais elementos podem ser associados a fatores industriais. Os elementos S, K e Ca aqui agrupados, são característicos de atividades industriais, podendo ser devido às deposições cumulativas das queimadas de cana-de-açúcar, que produzem partículas ricas nesses elementos.

Na Figura 76 é apresentado o dendrograma referente ao material particulado grosso.

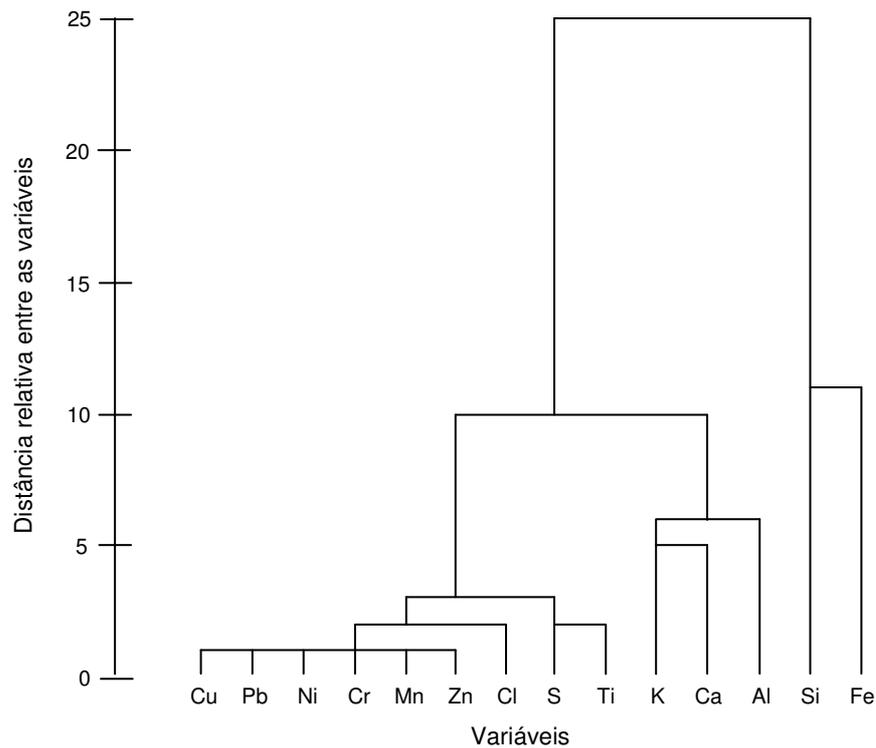


Figura 76. Dendrograma do material particulado grosso.

Dois grupos principais foram formados pelos elementos analisados nas amostras, sendo que um deles foi subdividido em dois outros grupos. O primeiro grupo principal formado pelos elementos Si e Fe que normalmente compõe os solos, o segundo grupo principal foi subdividido em um grupo composto pelos elementos Al, K e Ca, que também são associados ao solo, e o outro grupo com elementos S, Cl, Ti, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn e Pb, que são associados às atividades industriais ou veiculares.

Para o particulado grosso com o *black carbon* a associação entre os elementos é vista na Figura 77, tendo sido observados dois grupos principais. O primeiro composto pelos elementos Si e Fe, que se associam ao solo, e o segundo subdividido em dois outros grupos: um grupo formado pelos elementos Al, K e Ca, que caracterizam a composição do solo, e junto a esse grupo foi associado o *black carbon*. O segundo grupo formado pelos demais elementos caracteriza atividades industriais.

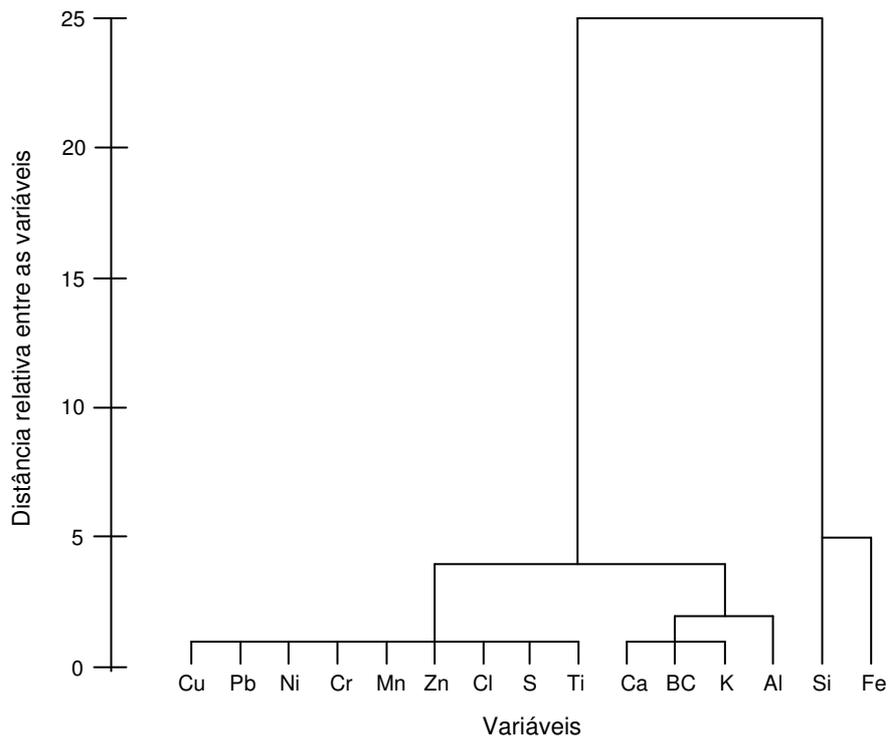


Figura 77. Dendrograma do material particulado grosso e o *black carbon* (BC) correspondente.

5.5. Campanha de Amostragem de 2008 e 2009

5.5.1. Massas e concentrações do material particulado

As séries temporais das concentrações do particulado inalável para os períodos de 2008 e 2009, representadas pela soma dos particulados fino e grosso, pode ser visualizada nas Figuras 78 (janeiro a abril de 2008) e 79 (julho de 2008 a março de 2009).

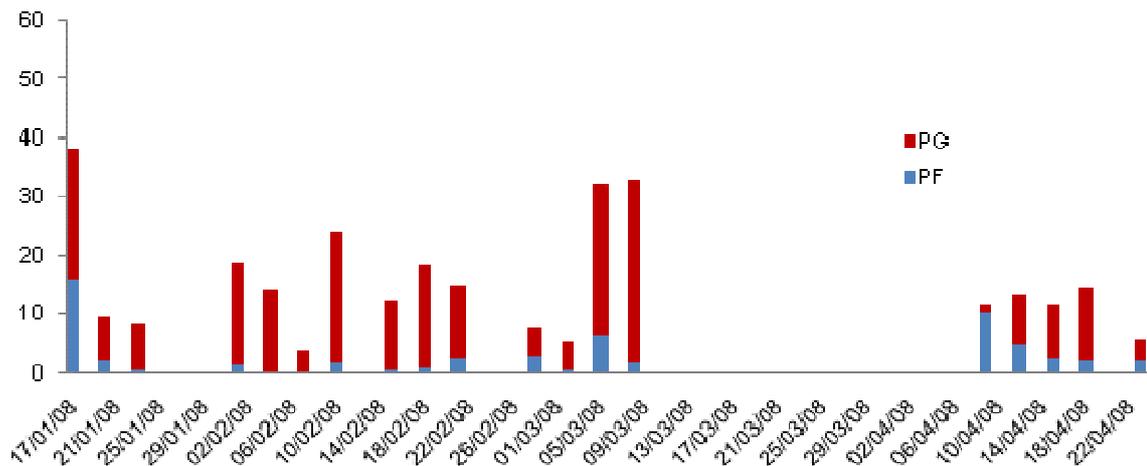


Figura 78. Concentração do material particulado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), dado pela soma dos particulados fino e grosso, para o período de janeiro a abril de 2008.

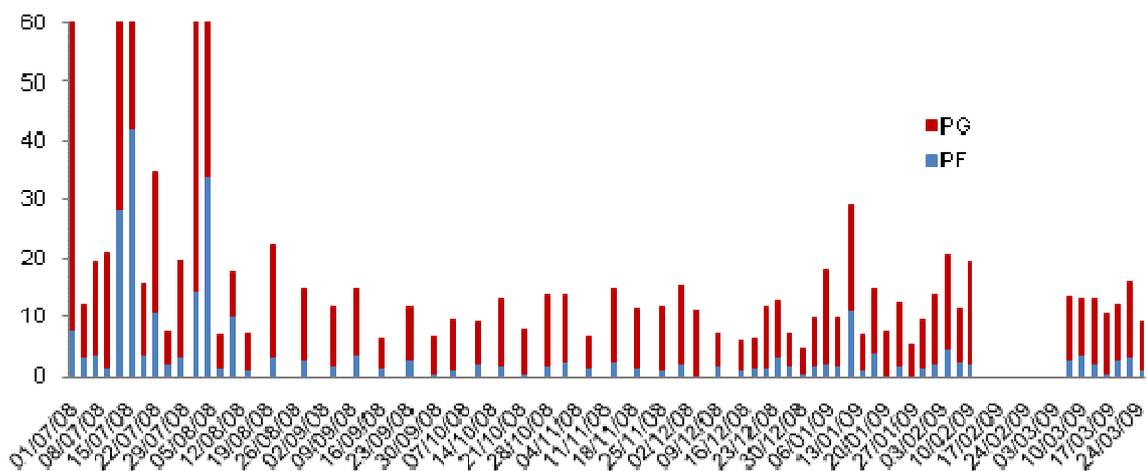


Figura 79. Concentração do material particulado ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), dado pela soma dos particulados fino e grosso, para o período de julho de 2008 a março de 2009.

Durante o período de janeiro a abril de 2008 não houve uma grande variabilidade nas concentrações médias do particulado. Porém, nota-se um visível domínio da fração grossa do particulado.

Para o particulado grosso as concentrações variam de 1,0 a 30,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 12,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Já para o particulado fino as concentrações variam de 0,5 a 15,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 3,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

No período de julho de 2008 a março de 2009, passando pelas estações do inverno, primavera e verão, as concentrações para o particulado grosso variam: no inverno, de 4,9 a 145,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 38,8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; na primavera, de 5,2 a 13,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 9,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; no verão, de 4,2 a 18,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 10,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A média com valor maior se encontra no período do inverno, que é uma estação tipicamente seca.

Para o particulado fino as concentrações variam: no inverno, de 1,0 a 42,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 8,9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; na primavera, de 0,5 a 2,4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 1,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; no verão, de 0,3 a 11,0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de 2,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Como ocorre com o particulado grosso, a média com maior valor para o particulado fino também se encontra em um dos períodos menos chuvosos do ano, o inverno. Apesar de uma das amostras coletadas nesse período, ter apresentado uma concentração de 145,3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, não foi superior a 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, padrão nacional de qualidade do ar (CETESB, 2000).

5.5.2. *Black carbon*

As concentrações do *black carbon* dos particulados fino e grosso, estão representadas nas Figuras 80 (janeiro a abril de 2008) e 81 (julho de 2008 a março de 2009).

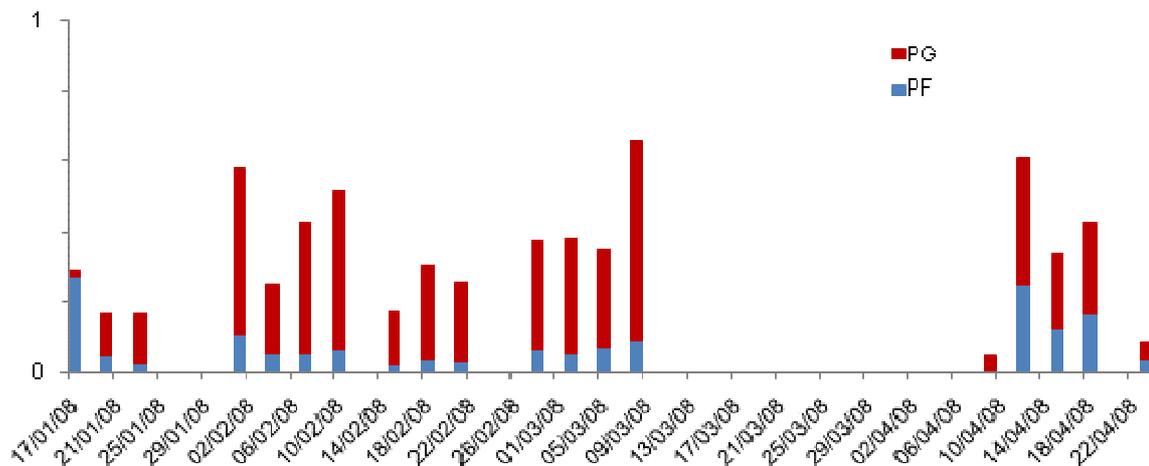


Figura 80. Concentração de *black carbon* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nos particulados fino e grosso para o período de janeiro a abril de 2008.

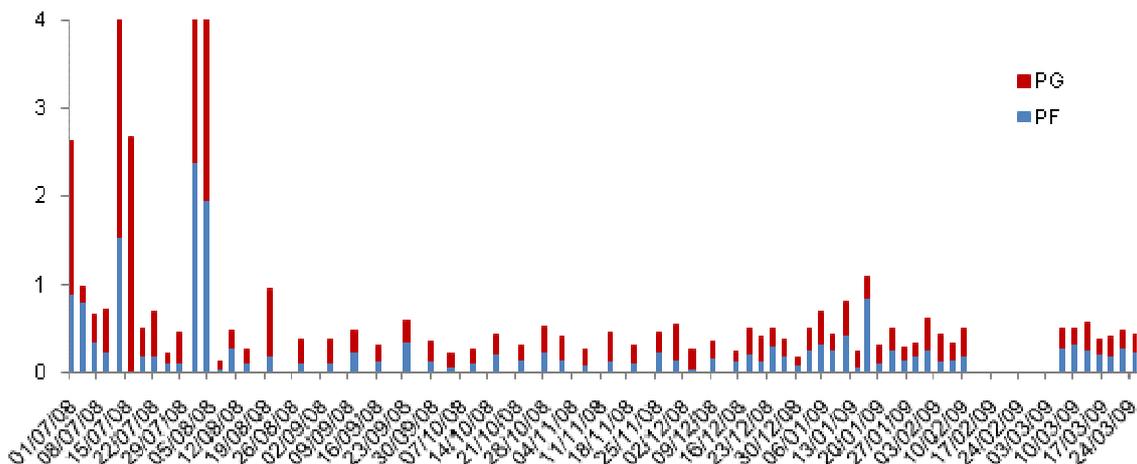


Figura 81. Concentração de *black carbon* ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) nos particulados fino e grosso para o período de julho de 2008 a março de 2009.

As concentrações do *black carbon* são bem maiores no particulado grosso, diferentemente do período de 2006. As concentrações no período de janeiro a abril de 2008 variam de 0,01 a $0,57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o particulado grosso, com média de $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de 0,02 a $0,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o particulado fino, com média de $0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Para o período de julho de 2008 a março de 2009, as concentrações variam no inverno de 0,10 a $5,67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no particulado grosso, com média de

1,10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, e de 0,01 a 2,39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o particulado fino, com média de 0,50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Na primavera, no particulado grosso a média foi de 0,22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, variando de 0,11 a 0,40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, e para o particulado fino a média foi de 0,16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, variando de 0,04 a 0,35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Para o verão as concentrações variam de 0,10 a 0,39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o particulado grosso, com média de 0,22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, e de 0,09 a 0,85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o particulado fino, com média de 0,24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Nos dois períodos os valores não ultrapassaram os limites máximos permitidos, 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para padrão primário e 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ para padrão secundário, conforme Resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990 (BRASIL, 1990).

5.5.3. Caracterização da composição elementar do particulado

A título de ilustração, as Figuras 82 e 83 mostram os espectros das amostras PG274 (filtro grosso) e PF266 (filtro fino), coletadas no verão, obtidos para um tempo de análise de 300 segundos, em ambiente de ar e de vácuo (respectivamente).

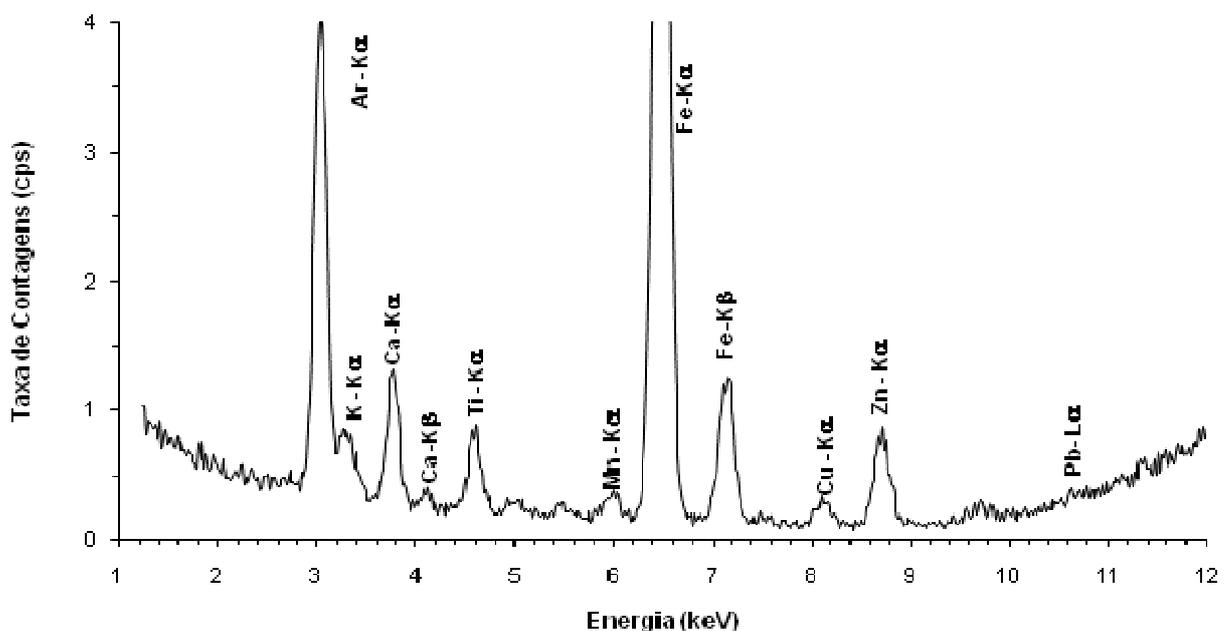


Figura 82. Espectro de raios X característicos da amostra PG274 (verão, 10/fevereiro/2009), filtro grosso, irradiada no ar com tempo de aquisição de 300 segundos.

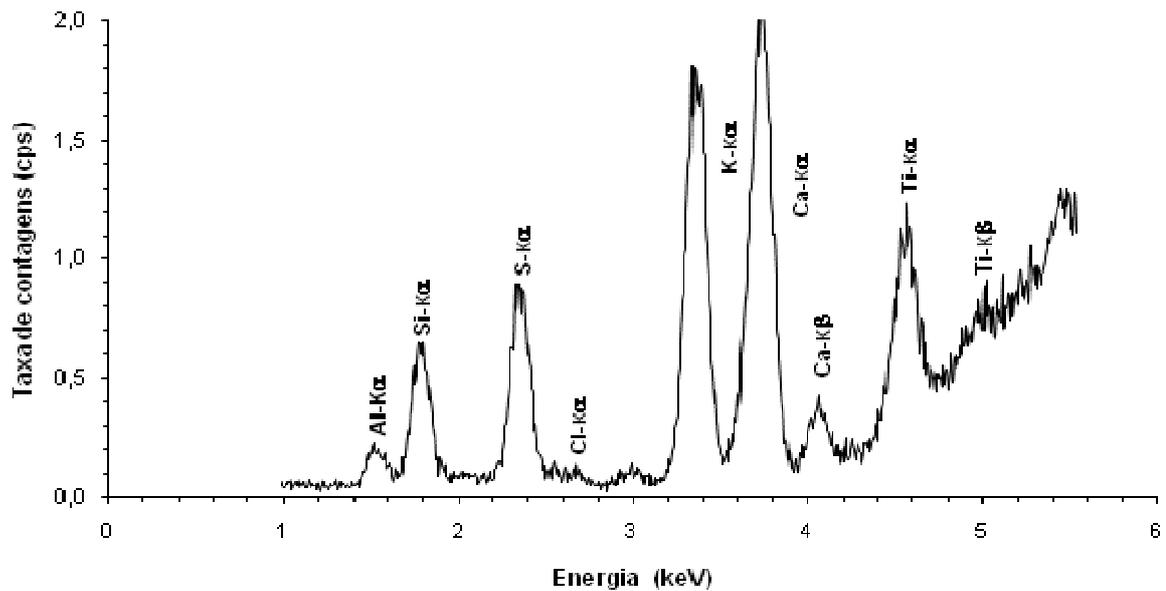


Figura 83. Espectro de raios X característicos da amostra PF266 (verão, 17/janeiro/2009), segundo período, filtro fino, irradiada no vácuo com tempo de aquisição de 300 segundos.

Foram obtidos também os espectros para as amostras de particulados fino e grosso nos demais períodos. Todas as amostras foram irradiadas no ar e no vácuo, por um tempo de 300 segundos. Alguns desses espectros são mostrados nas Figuras 84 e 85 (primavera), Figuras 86 e 87 (outono) e Figuras 88 e 89 (inverno).

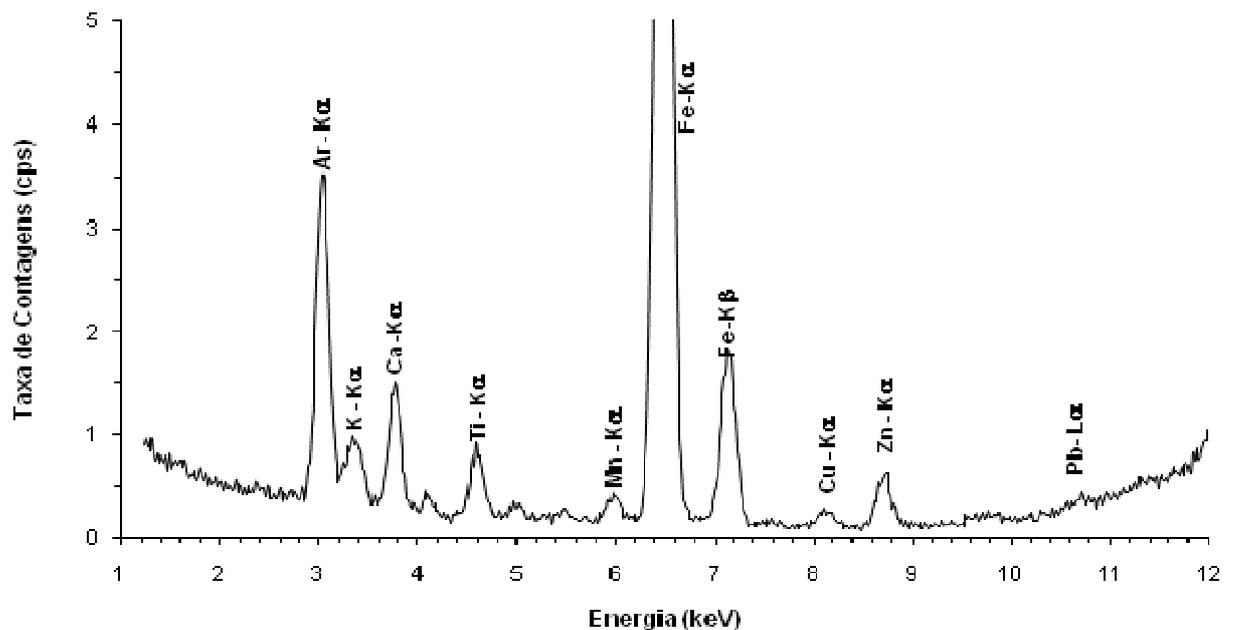


Figura 84. Espectro de raios X característicos da amostra PG240 (primavera, 23/setembro/2008), segundo período, filtro grosso, irradiada no ar com tempo de aquisição de 300 segundos.

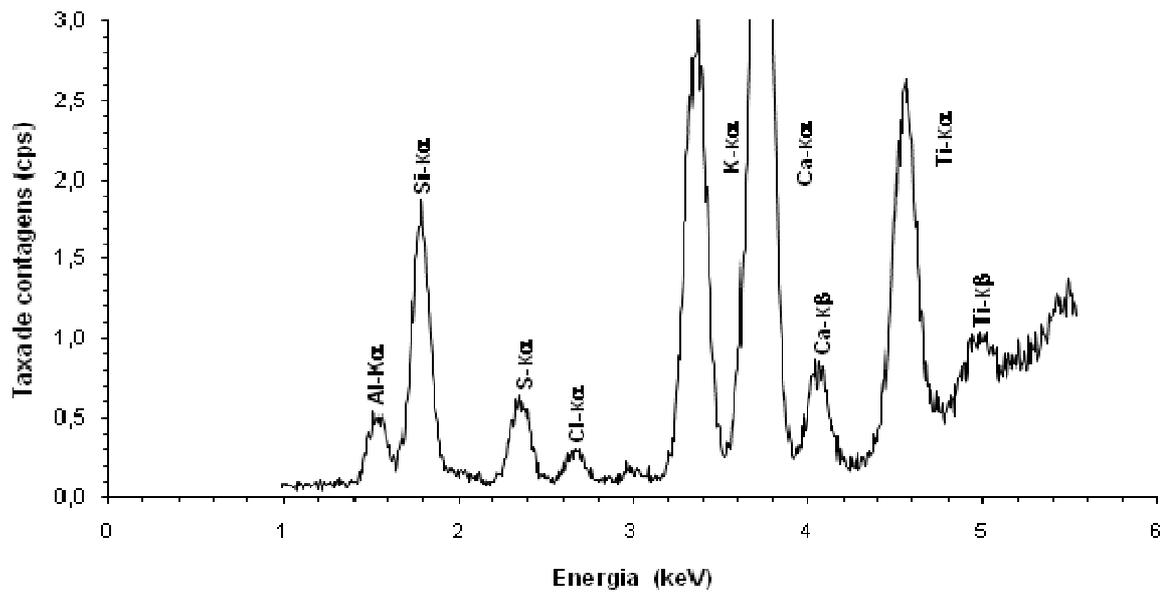


Figura 85. Espectro de raios X característicos da amostra PF238 (primavera, 10/setembro/2008), segundo período, filtro fino, irradiada no vácuo com tempo de aquisição de 300 segundos.

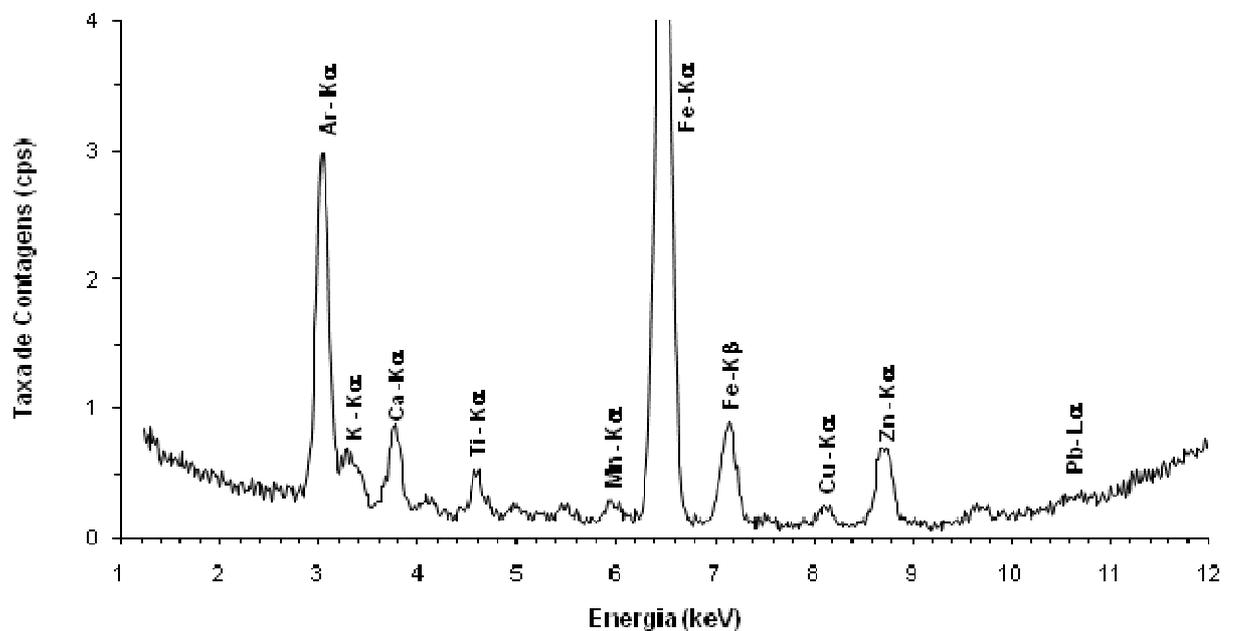


Figura 86. Espectro de raios X característicos da amostra PG218 (outono, 18/abril/2008), primeiro período, filtro grosso, irradiada no ar com tempo de aquisição de 300 segundos.

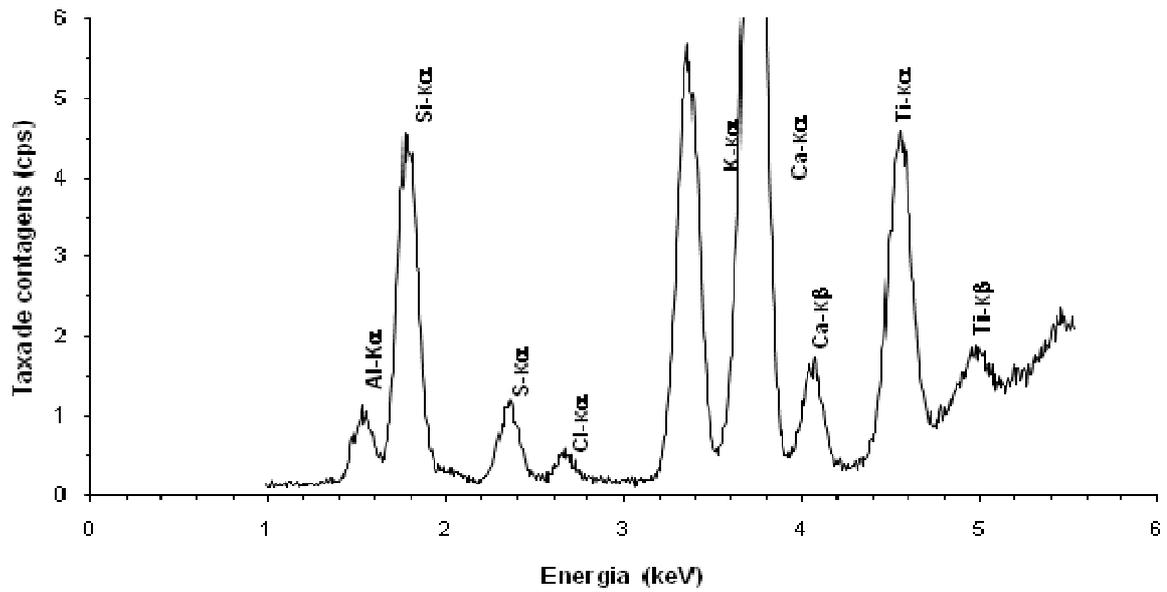


Figura 87. Espectro de raios X característicos da amostra PG218 (outono, 18/abril/2008), primeiro período, filtro grosso, irradiada no vácuo com tempo de aquisição de 300 segundos.

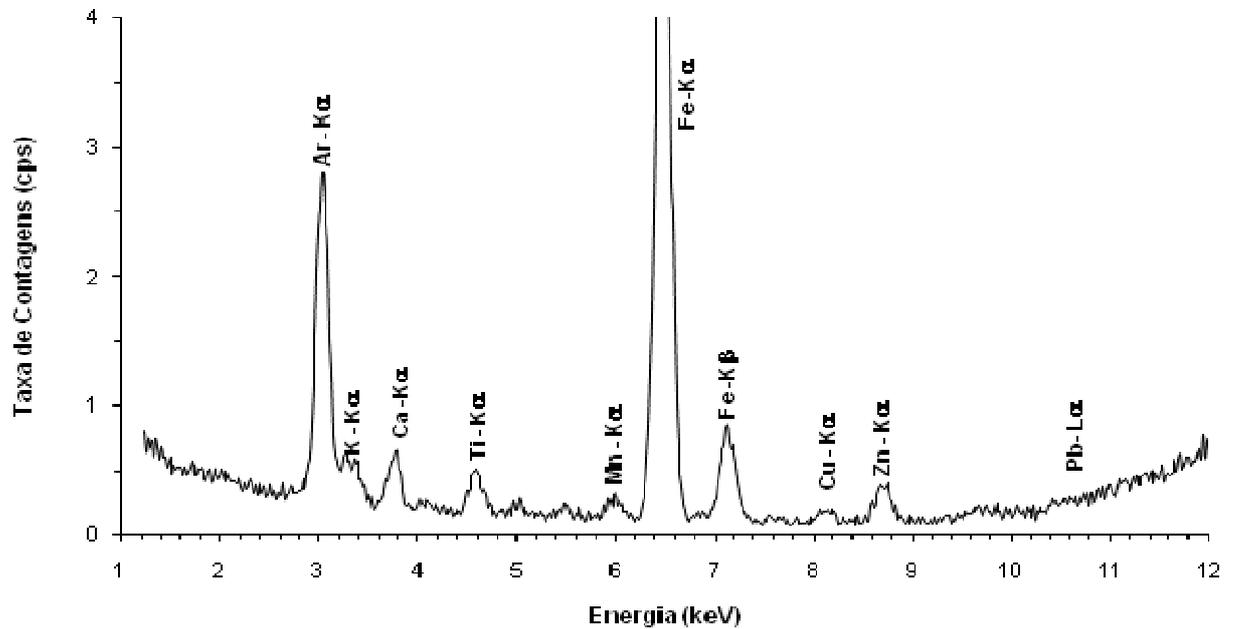


Figura 88. Espectro de raios X característicos da amostra PF230 (inverno, 01/agosto/2008), segundo período, filtro fino, irradiada no ar com tempo de aquisição de 300 segundos.

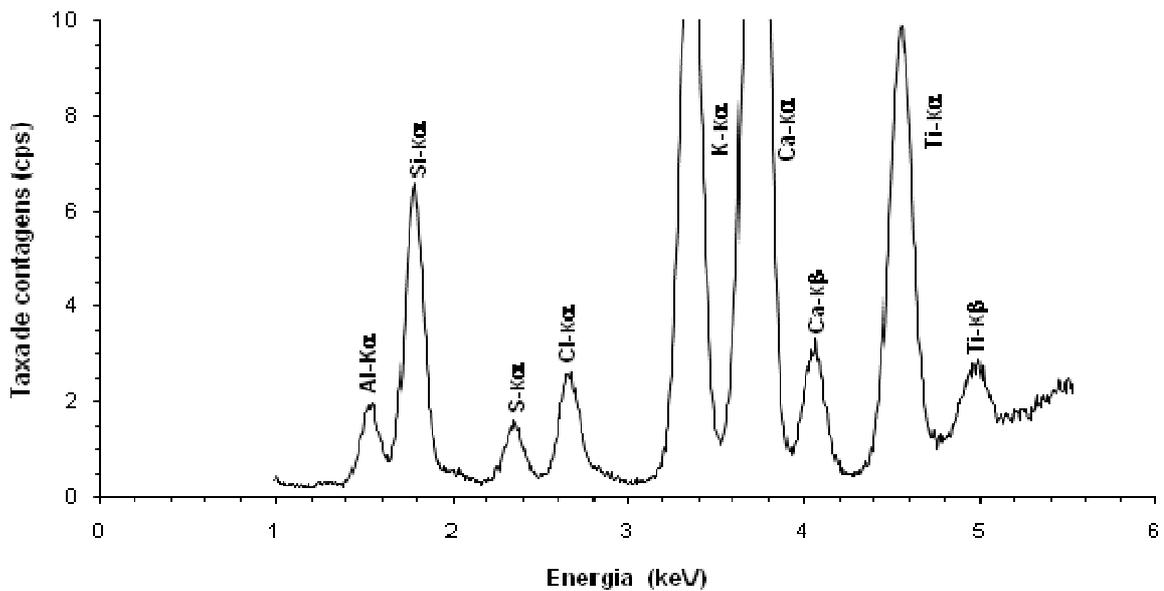


Figura 89. Espectro de raios X característicos da amostra PG224 (inverno, 13/julho/2008), segundo período, filtro fino, irradiada no vácuo com tempo de aquisição de 300 segundos.

As composições elementares médias para os particulados fino e grosso para o período de janeiro a abril de 2008 (aqui chamado de primeiro período) e de julho de 2008 a março de 2009 (aqui chamado de segundo período) estão apresentadas nas Tabelas 10 a 13, para um total de 80 amostras coletas.

Pode-se fazer uma análise preliminar dos dados através das concentrações médias, visando às diferenças de concentrações entre o material particulado fino e grosso.

Comparando-se as concentrações elementares médias do material particulado fino com as do particulado grosso, para o período de janeiro a abril de 2006, foi possível verificar que as concentrações de todos os elementos foram mais elevadas na fração grossa do material particulado. Porém, foi observado que a máxima concentração para o elemento Cu se deu na fração fina do particulado.

A maior concentração para o elemento Pb foi encontrada no particulado grosso ($18,41 \text{ ng/m}^3$), mas comparando com o limite máximo proposto pela Organização Mundial da Saúde – OMS (WHO, 1987) de 500 ng/m^3 , este valor ficou bem abaixo.

Tabela 10. Concentrações elementares médias (ng/m³) e desvio padrão (DP) obtidos para o particulado fino na campanha de amostragem realizada entre janeiro a abril de 2006 (primeiro período).

Elementos	Mínimo	Máximo	Média	DP
Al	1,17	54,93	9,96	15,70
Si	6,46	257,54	78,88	69,52
S	4,01	40,41	14,55	10,04
Cl	0,28	34,00	6,83	9,00
K	1,64	32,96	12,68	9,96
Ca	1,79	47,21	14,81	13,10
Ti	0,85	37,45	14,24	9,95
Cr	1,95	48,31	14,88	11,73
Mn	0,70	9,04	3,50	2,61
Fe	18,13	232,65	85,75	51,13
Ni	0,78	7,76	2,69	1,98
Cu	0,23	24,49	6,90	5,35
Zn	1,43	8,92	4,77	2,33
Pb	0,74	14,57	3,99	5,00

Tabela 11. Concentrações elementares médias (ng/m³) e desvio padrão (DP) obtidos para o particulado grosso na campanha de amostragem realizada entre janeiro a abril de 2006 (primeiro período).

Elementos	Mínimo	Máximo	Média	DP
Al	107,06	1374,58	326,43	293,19
Si	228,22	2676,90	955,74	539,06
S	15,53	284,36	100,53	62,93
Cl	9,95	175,03	63,26	57,20
K	21,85	338,03	167,37	82,49
Ca	41,31	866,62	322,32	195,01
Ti	45,47	230,95	99,43	49,59
Cr	3,99	54,70	21,45	15,11
Mn	5,12	39,40	117,43	8,62
Fe	222,54	1831,72	755,59	411,29
Ni	0,82	12,30	4,87	3,19
Cu	5,04	23,09	10,18	5,36
Zn	10,47	42,46	24,57	11,58
Pb	3,13	18,41	7,92	4,67

Analisando-se as concentrações elementares médias do material particulado fino com as do particulado grosso, para o período de julho de 2008 a março de 2009, também foi possível verificar que as concentrações de todos os elementos foram mais elevadas na fração grossa do material particulado. Porém foi observado que as máximas concentrações para os elementos Cr e Ni ocorreram na fração fina do particulado.

A maior concentração para o elemento Pb foi encontrada no particulado grosso (49,33 ng/m³), mas comparando com o limite máximo proposto pela Organização Mundial da Saúde – OMS (WHO, 1987) de 500 ng/m³, este valor ficou bem abaixo.

Tabela 12. Concentrações elementares médias (ng/m³) e desvio padrão (DP) obtidos para o particulado fino na campanha de amostragem realizada entre julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

Elementos	Mínimo	Máximo	Média	DP
Al	2,01	1327,24	78,00	199,47
Si	6,80	2390,47	185,62	435,05
S	7,90	456,39	63,65	84,60
Cl	0,23	250,53	12,02	41,04
K	8,55	875,44	72,68	141,34
Ca	6,55	1005,05	75,56	177,47
Ti	4,02	488,16	35,85	79,90
Cr	2,68	89,03	10,06	14,70
Mn	0,35	85,33	5,88	14,00
Fe	27,26	2662,55	211,84	452,80
Ni	0,29	14,05	1,89	2,40
Cu	1,12	35,53	4,92	7,10
Zn	1,66	71,45	8,99	14,10
Pb	0,87	28,34	3,68	5,30

Tabela 13. Concentrações elementares médias (ng/m^3) e desvio padrão (DP) obtidos para o particulado grosso na campanha de amostragem realizada entre julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

Elementos	Mínimo	Máximo	Média	DP
Al	38,31	4607,96	494,09	927,13
Si	323,18	10235,40	1514,94	2087,82
S	16,69	1555,76	214,03	285,39
Cl	7,89	1864,62	142,75	345,36
K	55,68	3817,49	363,27	705,84
Ca	136,18	4494,60	561,84	928,34
Ti	7,64	1553,51	129,40	212,10
Cr	3,10	72,57	8,53	11,40
Mn	1,60	253,56	23,26	38,60
Fe	70,74	11323,61	917,59	1523,90
Ni	0,24	13,17	1,78	2,20
Cu	1,61	62,09	7,47	9,10
Zn	6,29	240,61	25,95	34,60
Pb	0,76	49,33	5,30	8,00

Para melhor visualização, foram construídos gráficos das variações das concentrações para cada elemento obtidas ao longo de toda a campanha de amostragem. Esses gráficos encontram-se nas Figuras 90 a 117.

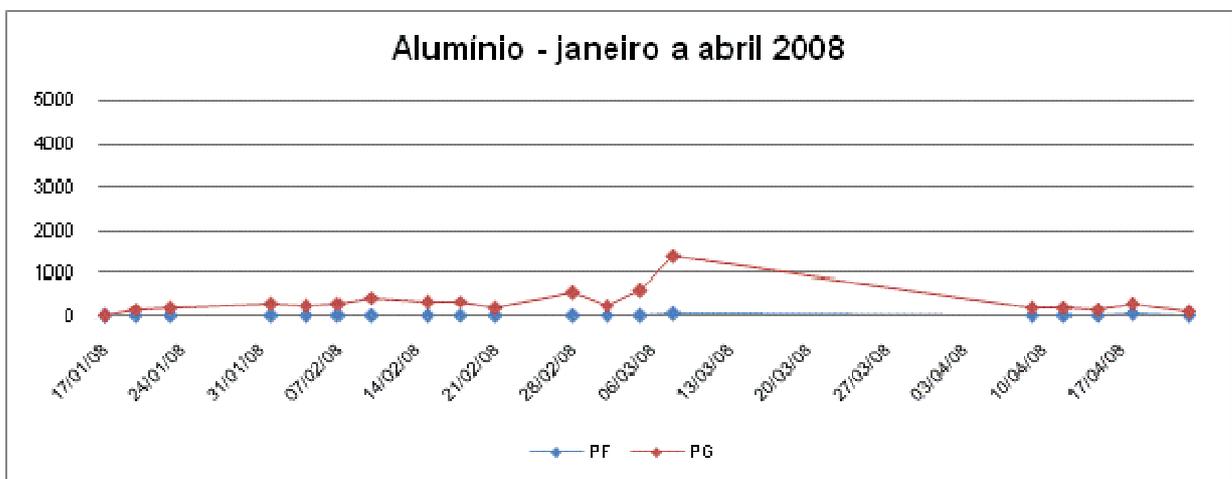


Figura 90. Distribuição das concentrações de Al (ng/m^3) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

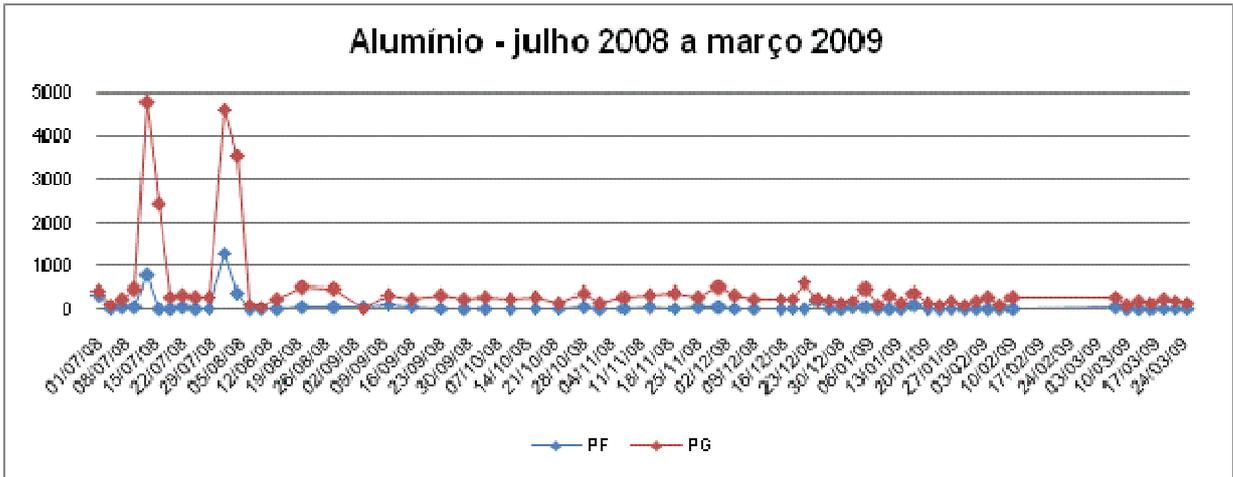


Figura 91. Distribuição das concentrações de Al (ng/m³) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

No primeiro período, os elementos Al e Si tiveram um comportamento muito similar, com concentrações bem maiores no particulado grosso em relação ao fino, apesar de que as concentrações para Si foram maiores em relação às do Al. O período de maior concentração, no particulado fino e grosso, ocorreu no início de março para ambos os elementos.

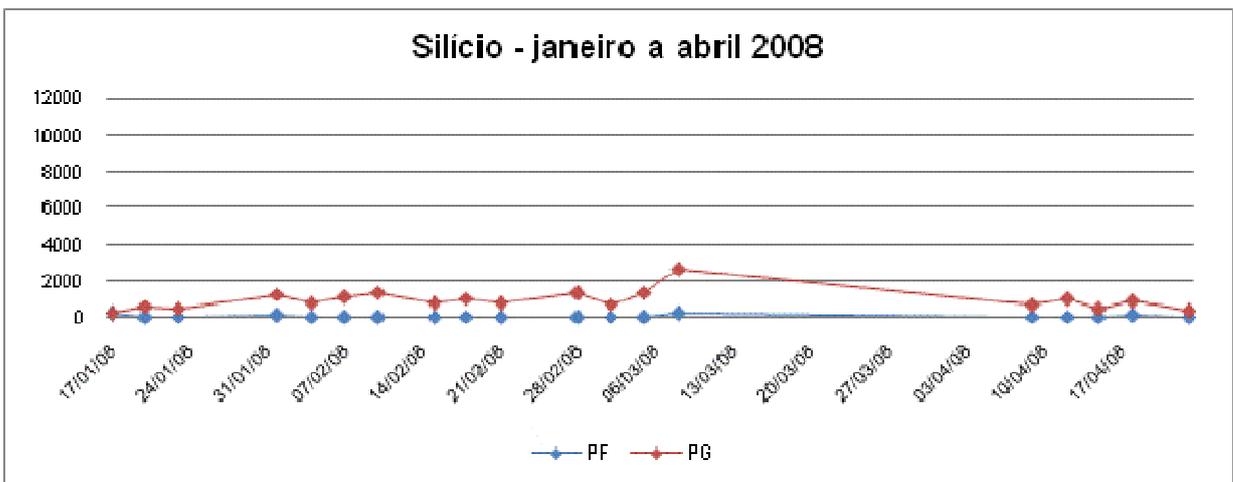


Figura 92. Distribuição das concentrações de Si (ng/m³) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

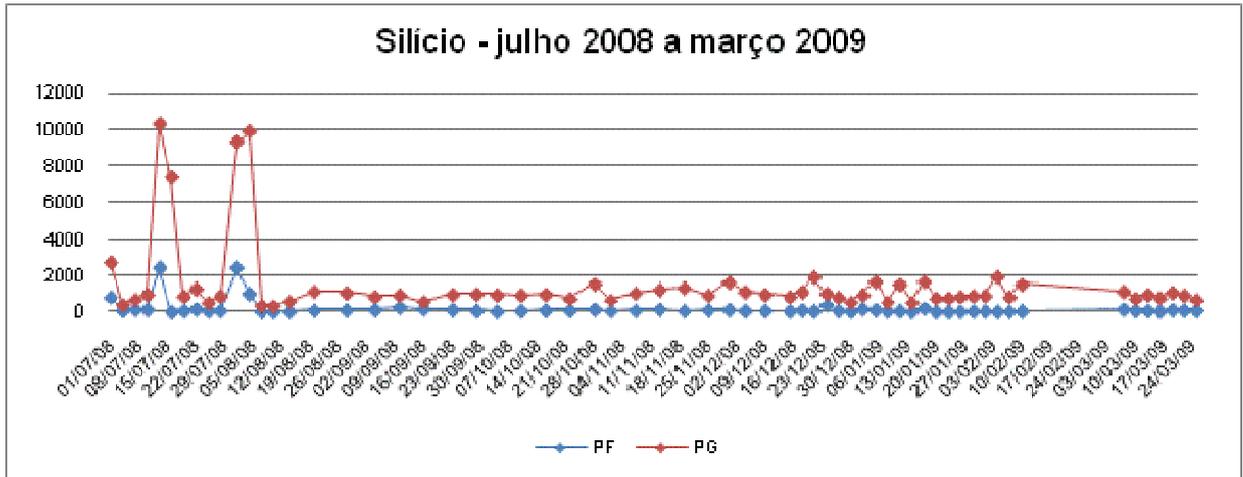


Figura 93. Distribuição das concentrações de Si (ng/m^3) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

Também no segundo período a distribuição das concentrações para Al e Si foi similar, e a máxima concentração, tanto no particulado fino como o grosso, ocorreu no período entre julho e agosto, para ambos.

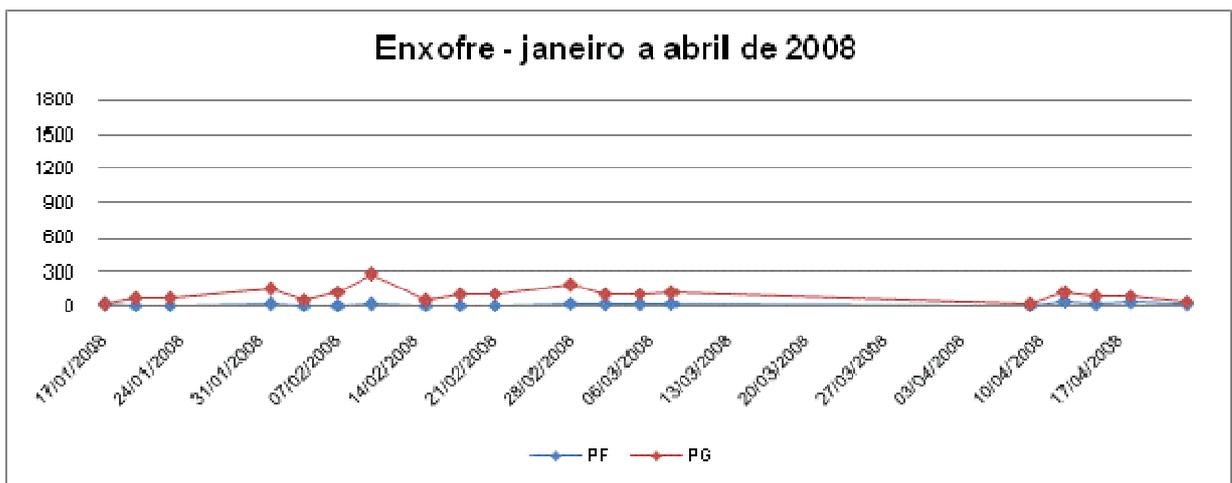


Figura 94. Distribuição das concentrações de S (ng/m^3) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

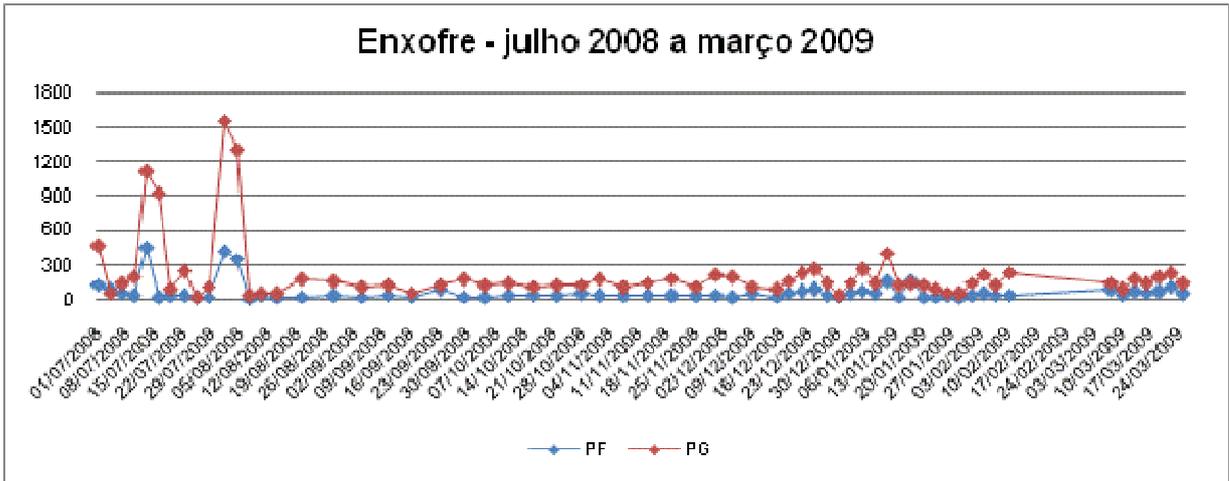


Figura 95. Distribuição das concentrações de S (ng/m³) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

Para o elemento S as máximas concentrações no particulado grosso e fino, no primeiro período, ocorreram em fevereiro e abril, respectivamente. Já para o segundo período, as concentrações máximas para o particulado grosso e fino foram nos meses de agosto e julho, respectivamente.

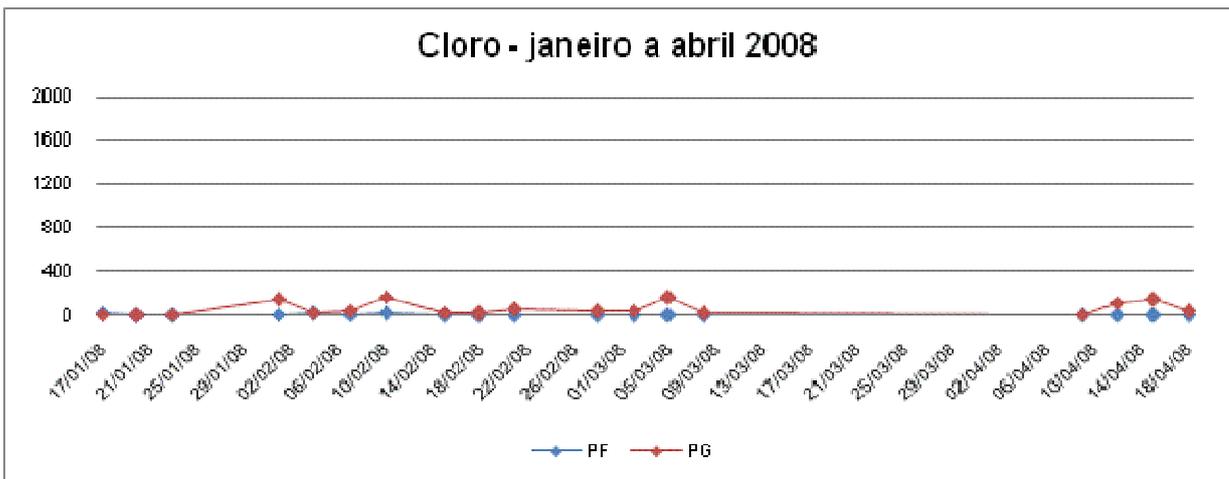


Figura 96. Distribuição das concentrações de Cl (ng/m³) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

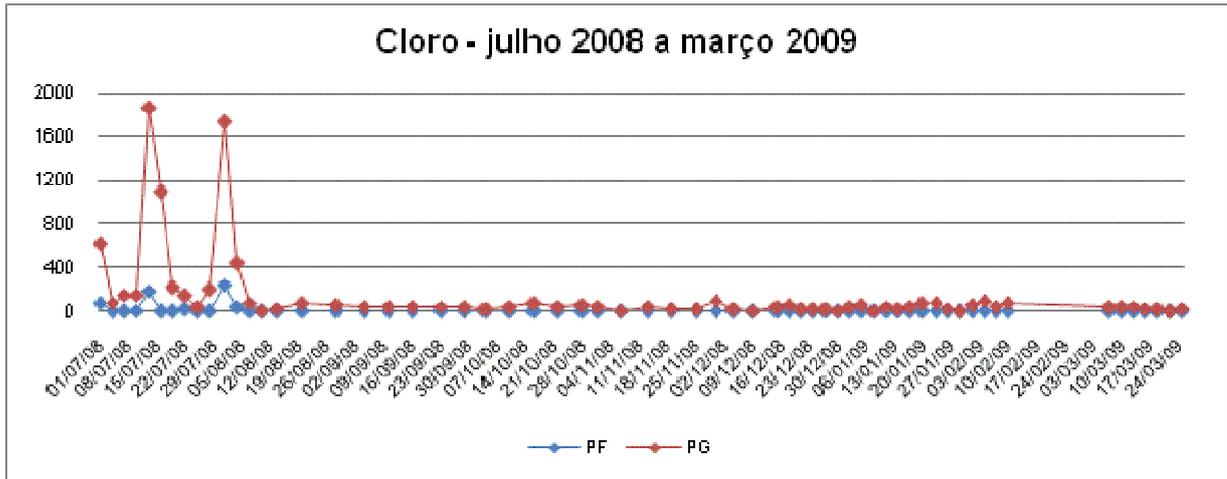


Figura 97. Distribuição das concentrações de Cl (ng/m^3) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

O pico de maior concentração do elemento Cl ocorreu em janeiro para o particulado fino e em fevereiro para o particulado grosso, em relação ao primeiro período. As maiores concentrações no segundo período ocorreram em agosto, para o particulado fino, e em julho para o particulado grosso.

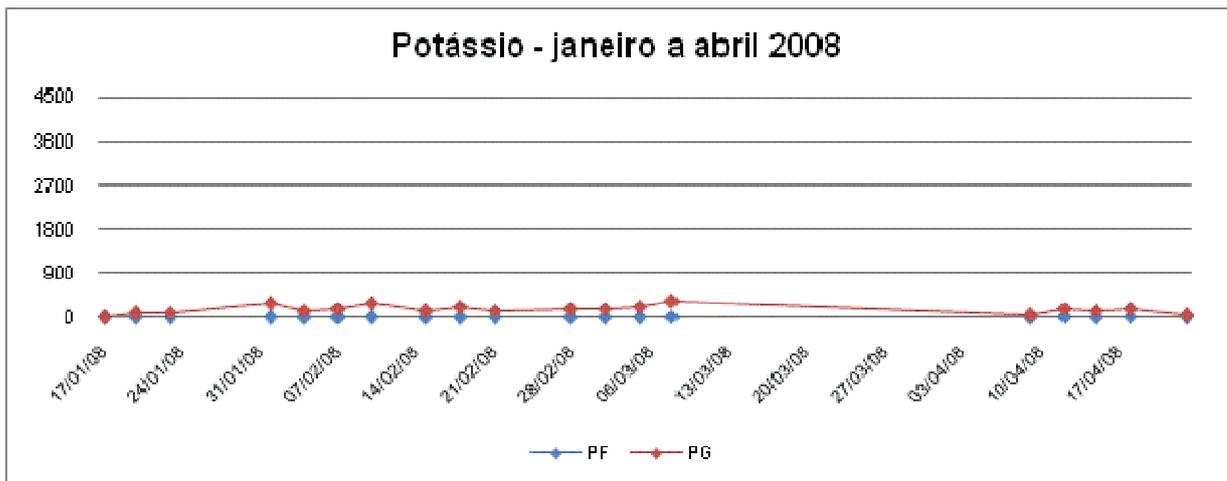


Figura 98. Distribuição das concentrações de K (ng/m^3) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

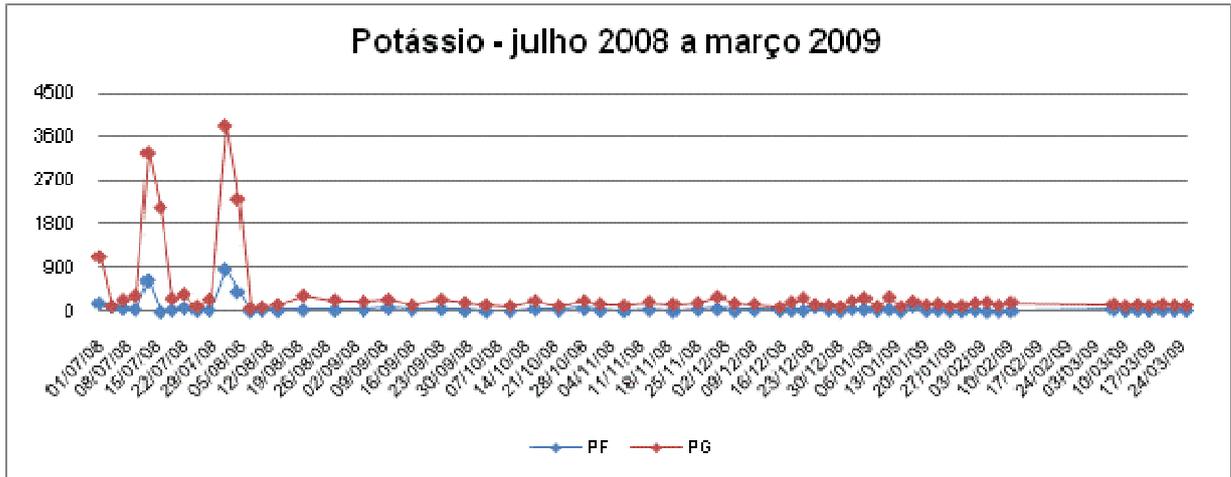


Figura 99. Distribuição das concentrações de K (ng/m^3) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

As concentrações máximas para o K foram nos meses de março e abril, para o particulado grosso e fino, respectivamente. Esses valores são referentes ao primeiro período. As concentrações máximas no segundo período ocorreram no mês de agosto tanto para o particulado fino como o grosso.

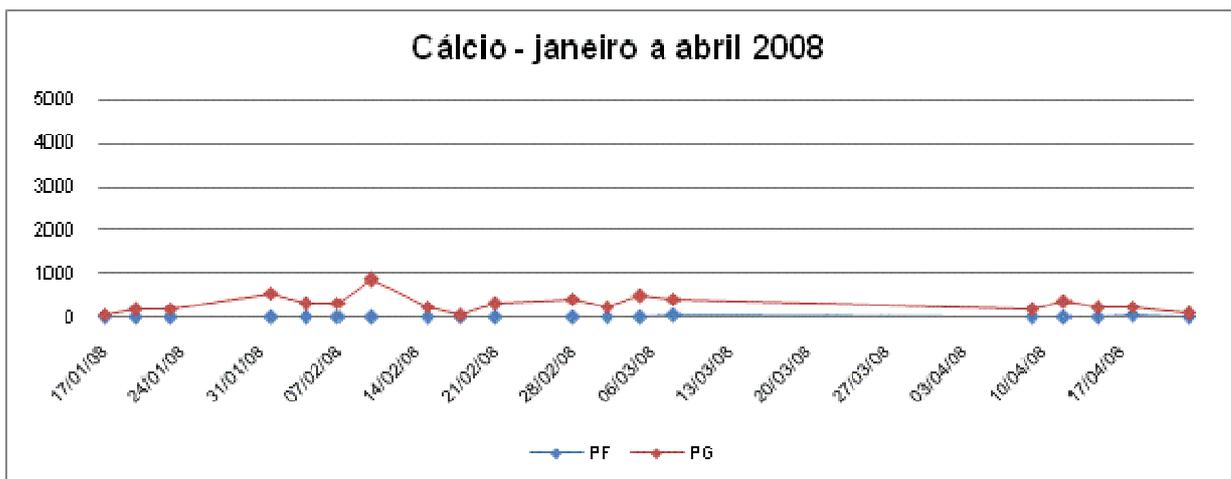


Figura 100. Distribuição das concentrações de Ca (ng/m^3) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

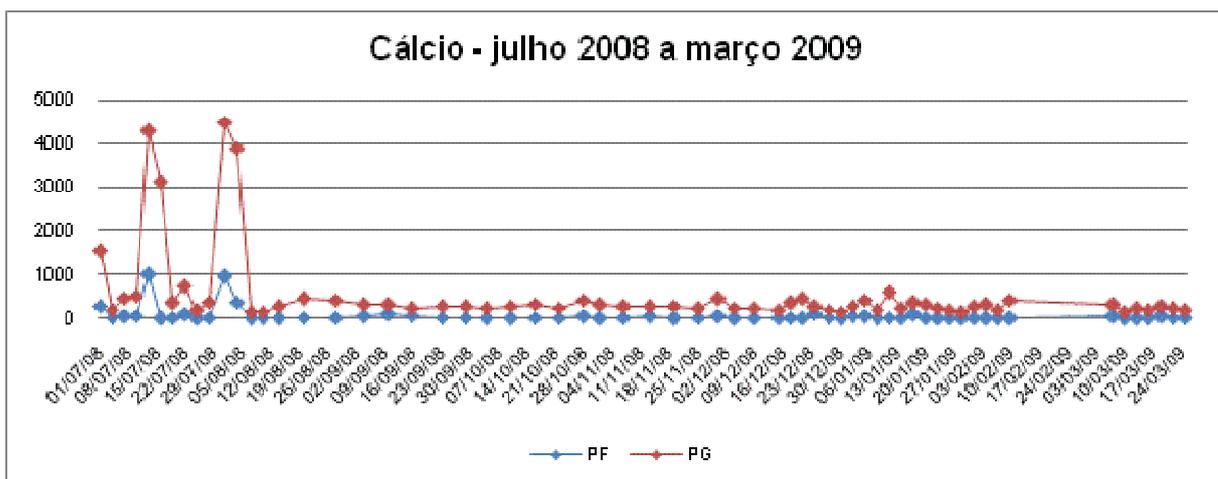


Figura 101. Distribuição das concentrações de Ca (ng/m^3) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

O elemento Ca teve máximas concentrações, no particulado fino, no mês de março, e no particulado grosso, no mês de fevereiro. Esses picos são referentes ao primeiro período. No segundo período, as máximas concentrações foram nos meses de julho e agosto, para o particulado fino e grosso, respectivamente.

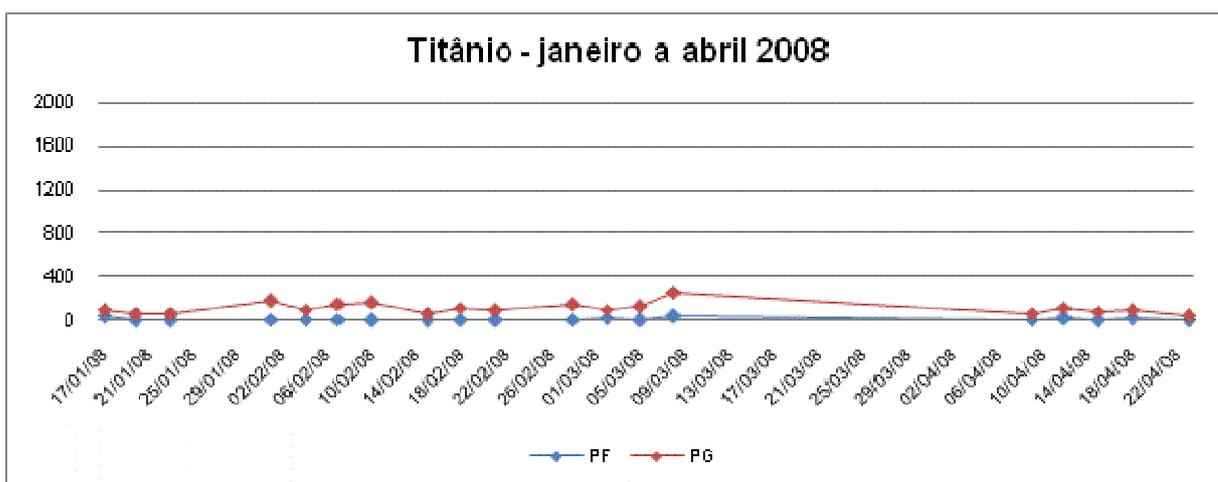


Figura 102. Distribuição das concentrações de Ti (ng/m^3) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

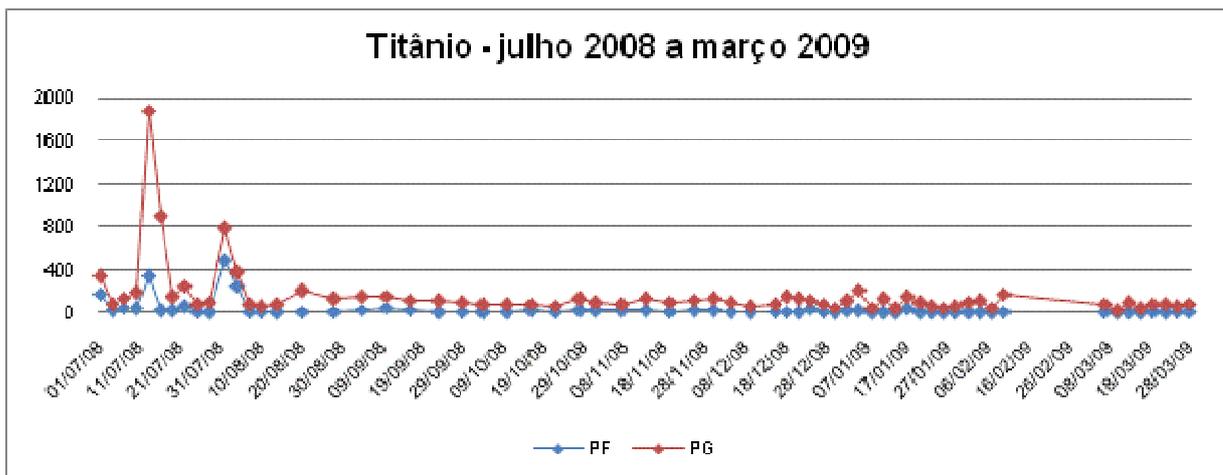


Figura 103. Distribuição das concentrações de Ti (ng/m^3) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

No primeiro período o elemento Ti apresentou uma distribuição similar ao elemento Mn. A máxima concentração no particulado fino foi no mês de janeiro e no particulado grosso no mês de março. Para o segundo período, a maior concentração encontrada para o particulado fino ocorreu em agosto e para o particulado grosso em julho.

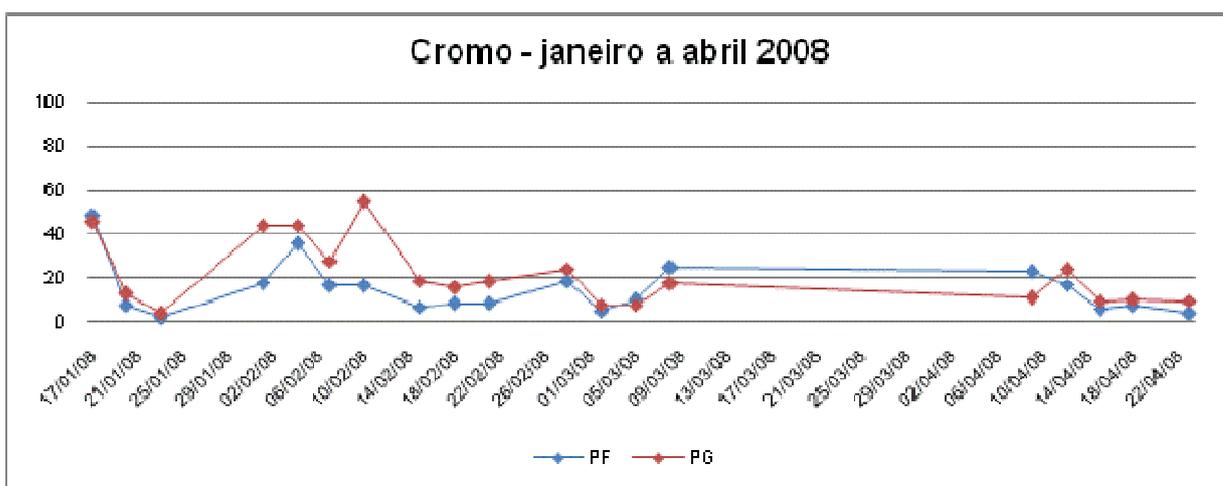


Figura 104. Distribuição das concentrações de Cr (ng/m^3) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

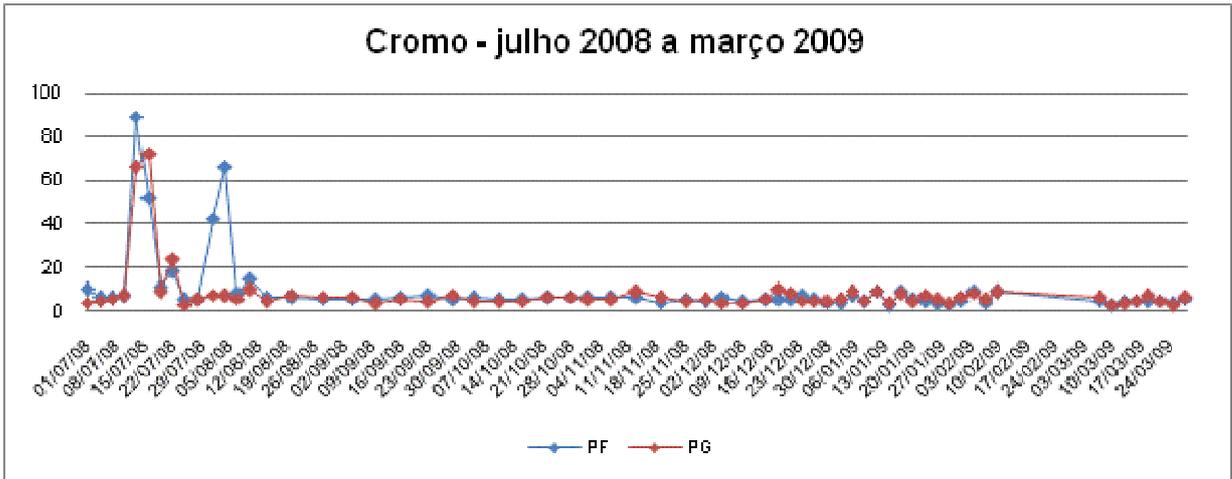


Figura 105. Distribuição das concentrações de Cr (ng/m^3) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

Os picos máximos, no primeiro período, para o elemento Cr, ocorreram nos meses de janeiro e fevereiro, para o particulado fino e grosso, respectivamente. No segundo período o pico máximo ocorreu no mês de julho para ambos os particulados. Porém foi o particulado fino que apresentou maior concentração em relação ao grosso, diferentemente dos outros elementos, onde as maiores concentrações foram encontradas no particulado grosso.

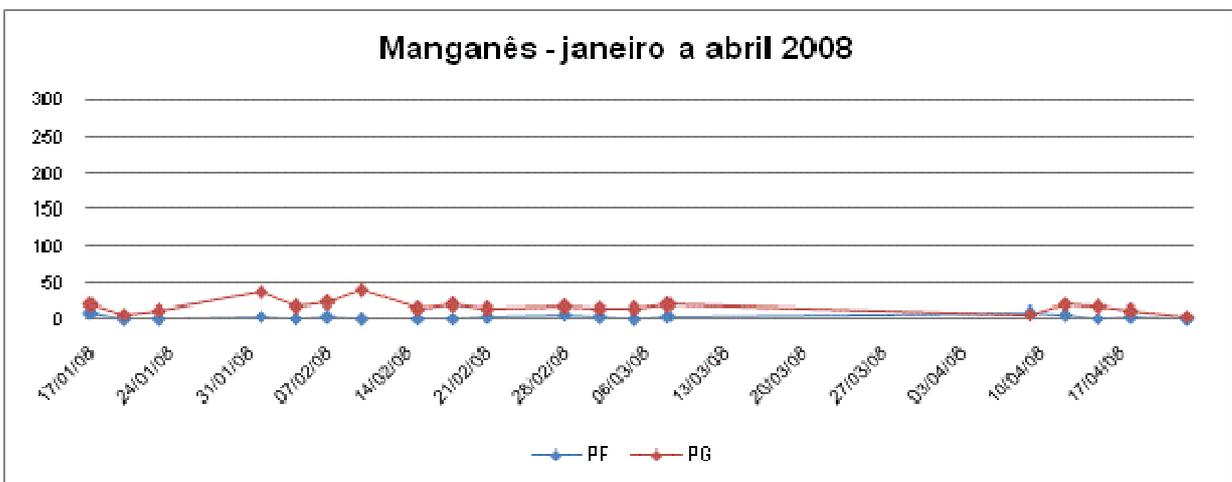


Figura 106. Distribuição das concentrações de Mn (ng/m^3) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

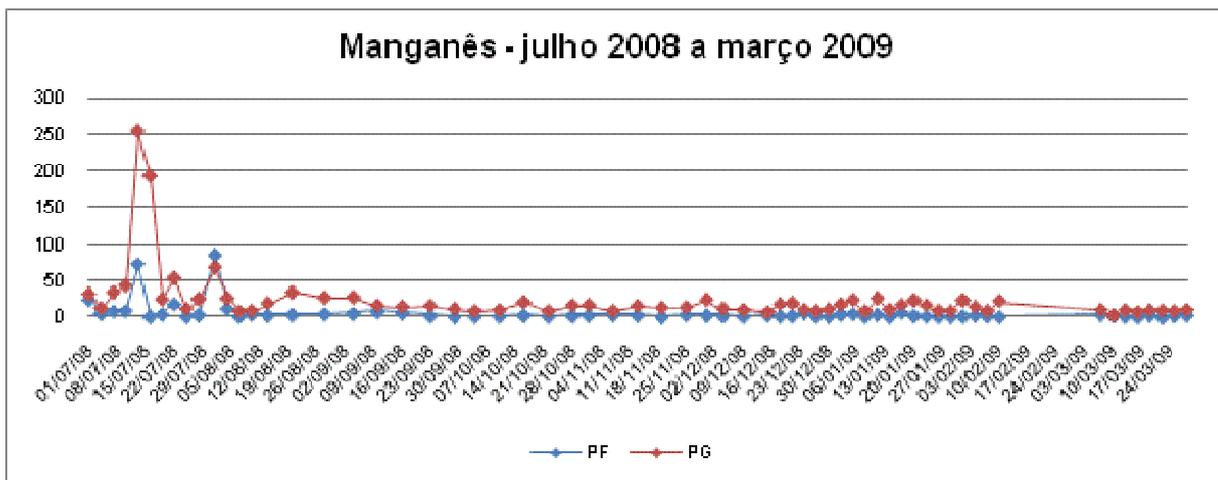


Figura 107. Distribuição das concentrações de Mn (ng/m^3) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

A distribuição das concentrações de Mn, no primeiro período, foi muito similar a do elemento Ti, com picos máximos nos meses de janeiro e fevereiro, para o particulado fino e grosso, respectivamente. Já no segundo período os picos máximos ocorreram em agosto e julho, para o particulado fino e grosso, respectivamente.

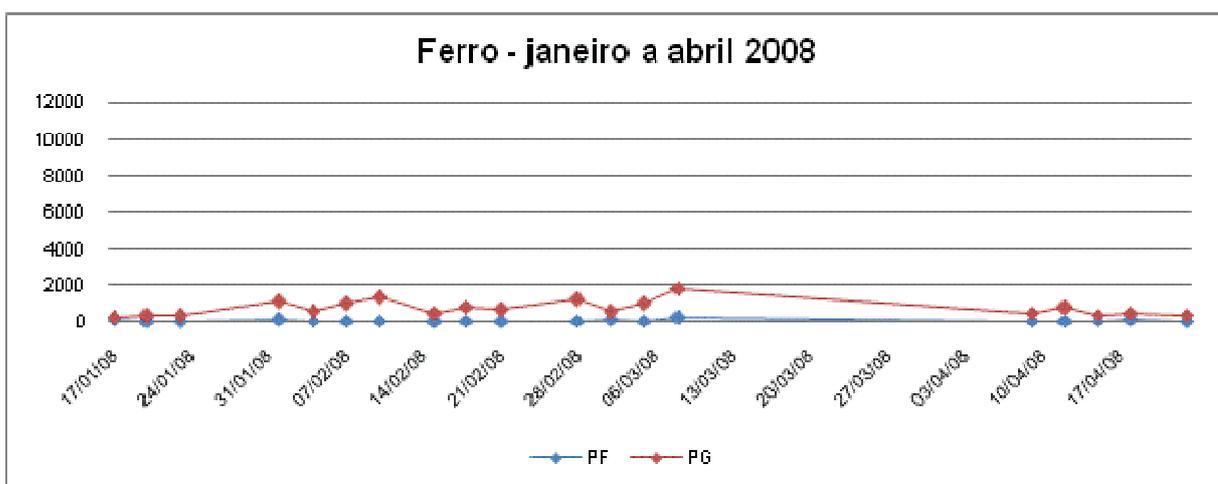


Figura 108. Distribuição das concentrações de Fe (ng/m^3) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

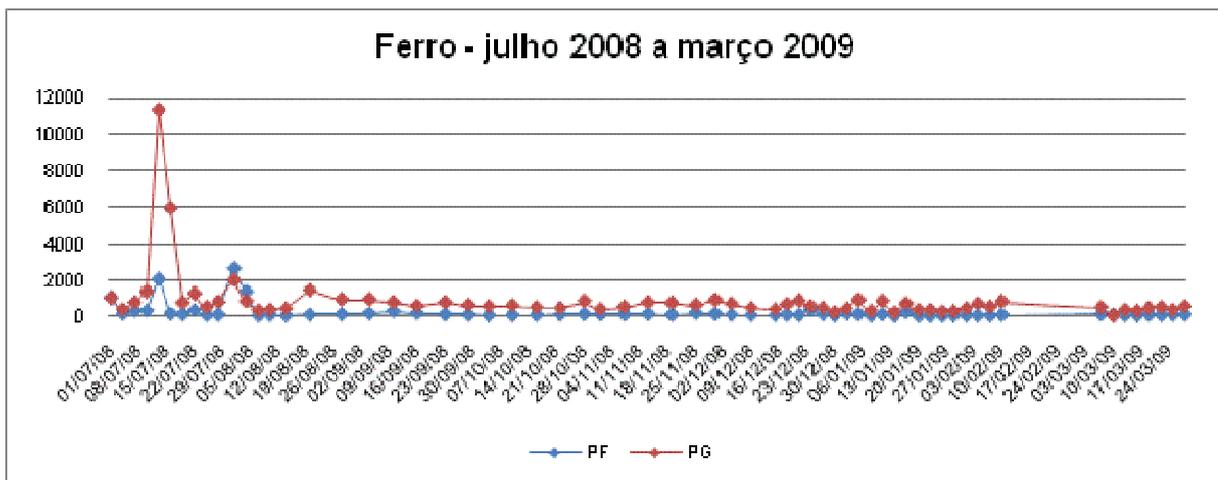


Figura 109. Distribuição das concentrações de Fe (ng/m^3) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

As máximas concentrações, para o particulado fino e grosso, no primeiro período, ocorreram no mês de março. O segundo período apresentou um pico de concentração máxima de $11323 \text{ ng}/\text{m}^3$, no mês de julho, para o particulado grosso. Um valor cerca de quatro vezes maior que o apresentado para o particulado fino. O elemento Fe foi o mais abundante entre os elementos encontrados. O Fe é um típico elemento originário do solo.

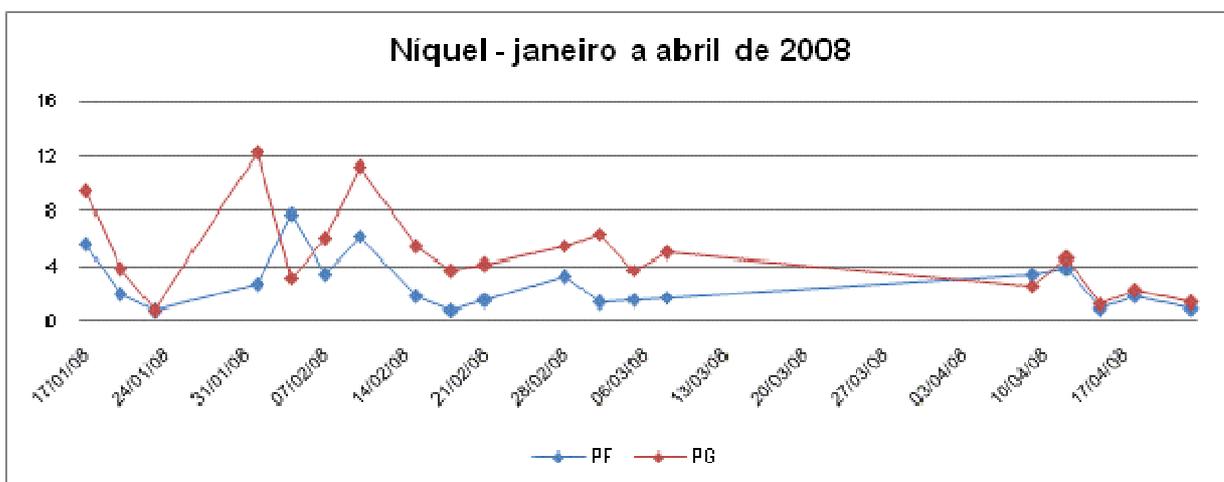


Figura 110. Distribuição das concentrações de Ni (ng/m^3) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

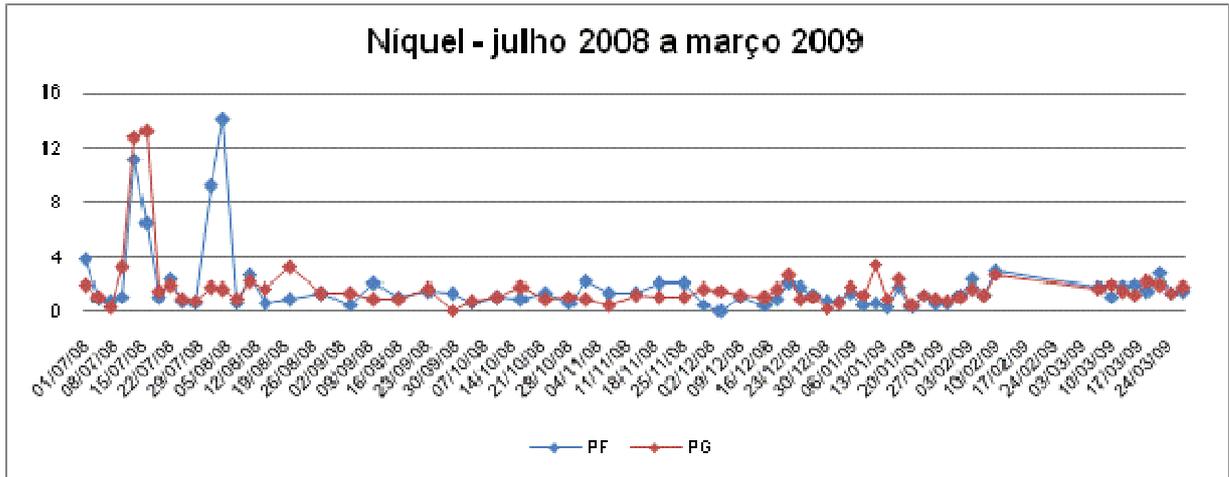


Figura 111. Distribuição das concentrações de Ni (ng/m^3) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

O elemento Ni foi o elemento que apresentou as menores concentrações em relação aos demais encontrados. No primeiro período as máximas concentrações foram encontradas no mês de fevereiro para os particulados fino e grosso. No segundo período a concentração no particulado fino foi maior em relação ao grosso, como ocorreu com o elemento Cr. Os picos máximos ocorreram em agosto e julho, para o particulado fino e grosso, respectivamente.

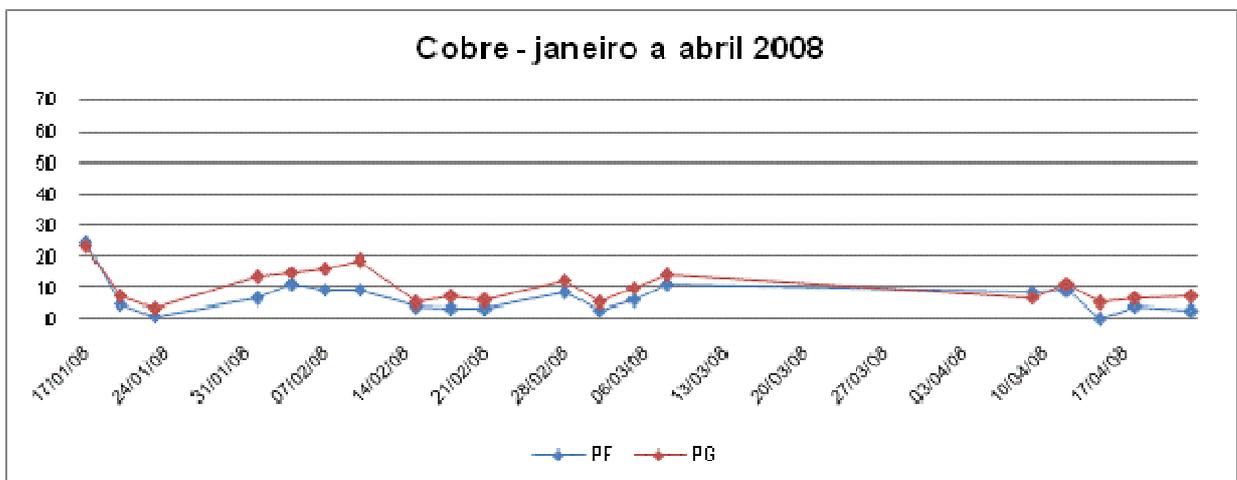


Figura 112. Distribuição das concentrações de Cu (ng/m^3) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

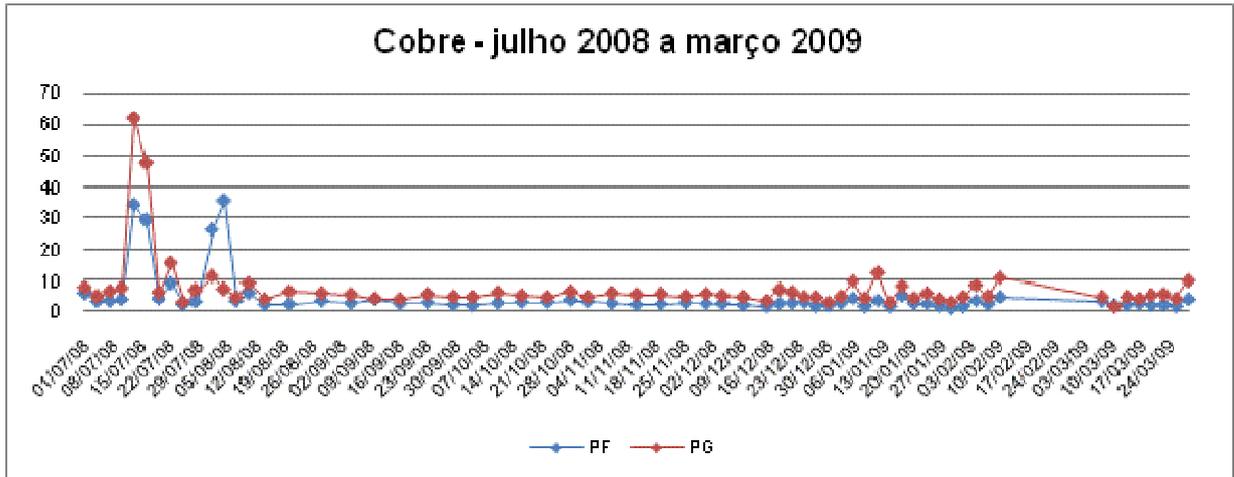


Figura 113. Distribuição das concentrações de Cu (ng/m^3) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

As concentrações máximas do elemento Cu, no particulado fino e grosso, no primeiro período, ocorreram em julho, porém o particulado fino apresentou uma pequena diferença, para mais, em relação ao grosso, 24,49 e 23,09 ng/m^3 , respectivamente. Para o segundo período, as máximas ocorreram em agosto e julho, para o particulado fino e grosso, respectivamente, como ocorreu no elemento Ni.

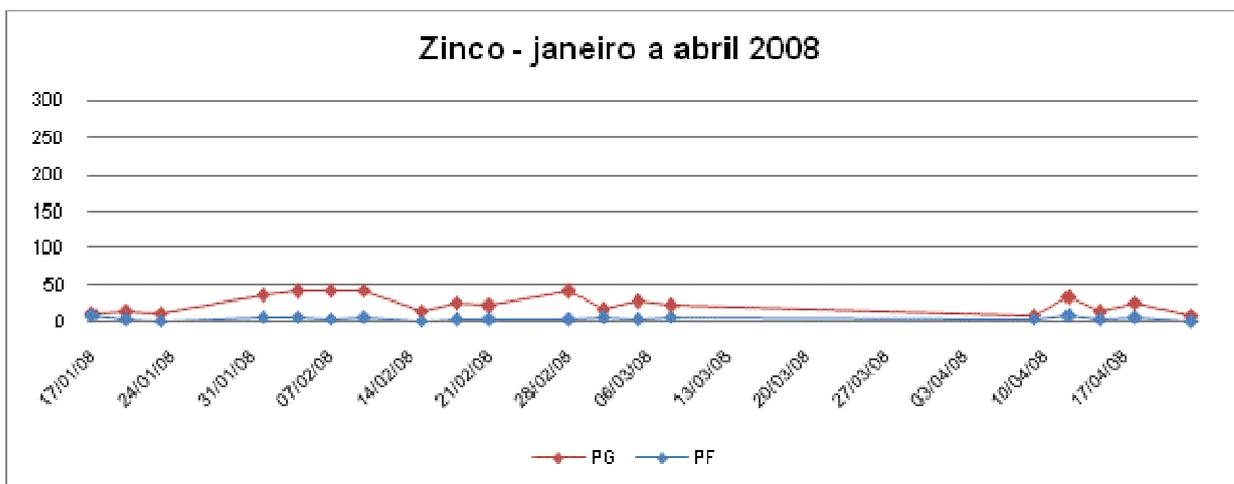


Figura 114. Distribuição das concentrações de Zn (ng/m^3) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

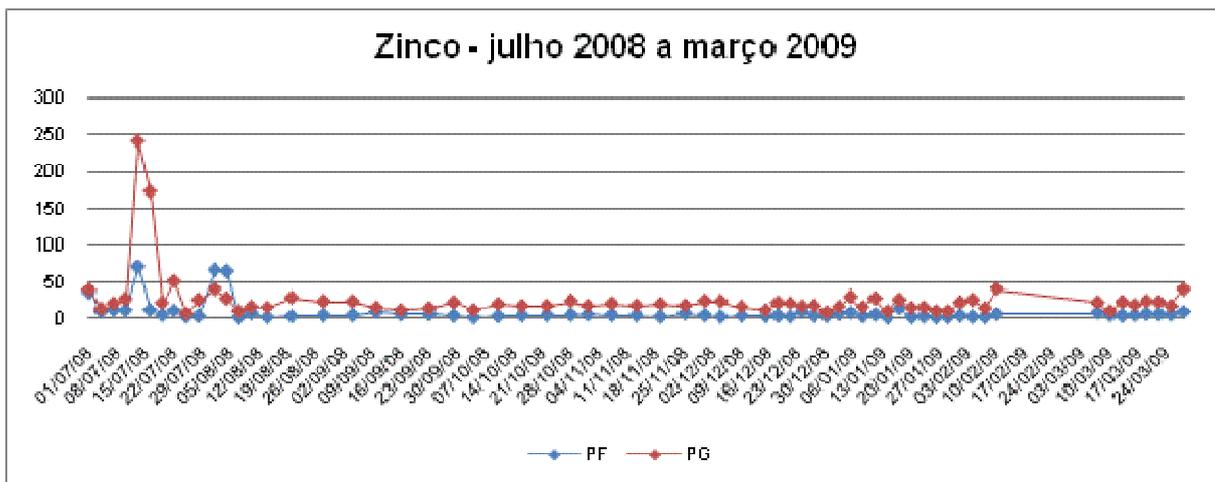


Figura 115. Distribuição das concentrações de Zn (ng/m^3) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

No primeiro período o elemento Zn apresentou concentrações máximas nos meses de abril, para o particulado fino, e fevereiro, para o particulado grosso. As concentrações máximas para o particulado fino e grosso, no segundo período, ocorreram no mês de julho.

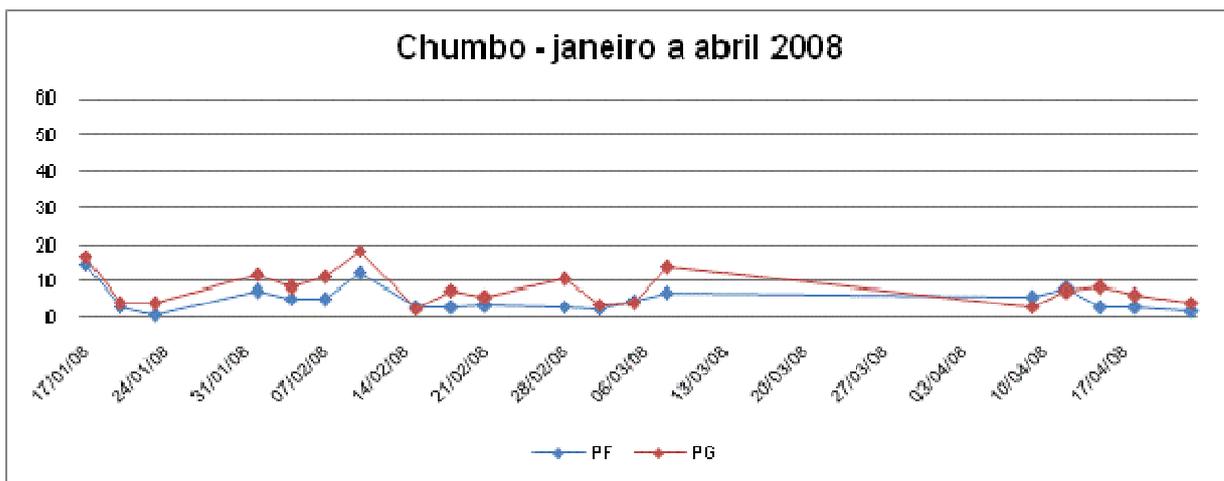


Figura 116. Distribuição das concentrações de Pb (ng/m^3) no período de janeiro a abril de 2008 (primeiro período).

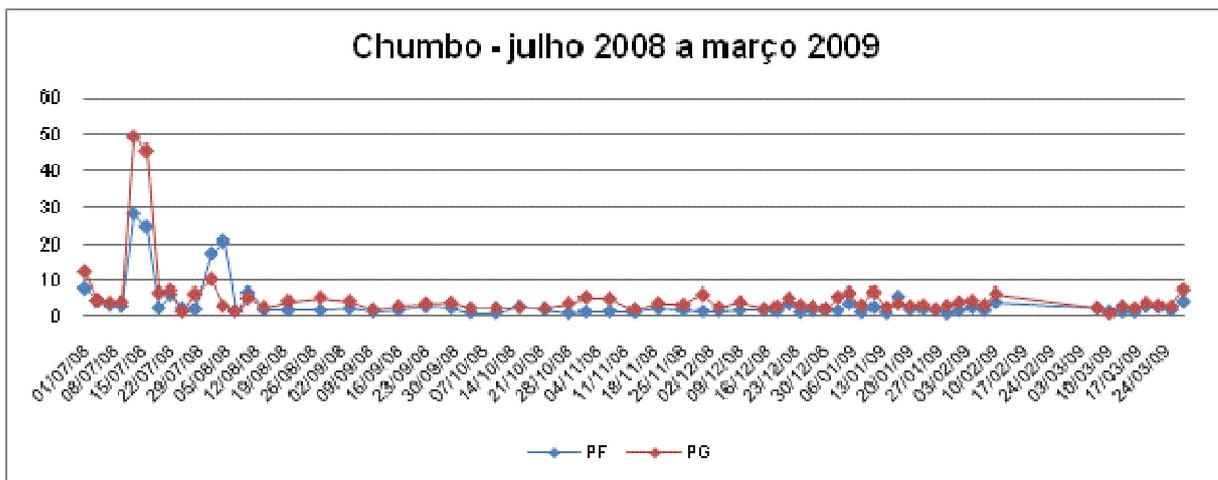


Figura 117. Distribuição das concentrações de Pb (ng/m^3) no período de julho de 2008 a março de 2009 (segundo período).

O elemento Pb apresentou concentrações máximas, no primeiro período, nos meses de janeiro e fevereiro, para os particulados fino e grosso, respectivamente. Já no segundo período, as concentrações máximas ocorreram no mês de julho para ambos particulados. Em nenhum dos períodos as concentrações máximas de Pb excederam o limite permitido pela OMS.

Como o primeiro período é relativamente menor que o segundo, as concentrações máximas dos elementos foram distribuídas em todos os meses, o que não ocorreu com o segundo período, que foi evidente que os meses de julho e agosto foram os de maiores concentrações para todos os elementos.

6. CONCLUSÕES

As campanhas de amostragem realizadas nos períodos de janeiro a dezembro de 2006, de janeiro a abril e julho a dezembro de 2008, e janeiro a março de 2009, permitiram uma abordagem sobre a poluição atmosférica na cidade de Limeira.

A técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) mostrou-se muito eficiente para as análises das amostras de material particulado em suspensão depositado sobre filtros de polycarbonato. Para essa metodologia não há necessidade de preparação química das amostras e as análises são multielementares, simultâneas e não destrutivas, sendo recomendada o seu uso para análises rotineiras de monitoração. Pode-se determinar 14 elementos no material particulado, usando-se a linha $K\alpha$ para os elementos na faixa do ^{13}Al e ^{30}Zn e também o ^{82}Pb pela linha $L\alpha$.

As análises físicas e químicas das partículas existentes no material particulado implicam muitas dificuldades. Porém, com o uso da técnica de fluorescência de raios X (EDXRF), auxiliada pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDS), análise multivariada e reflectância (*black carbon*), possibilitaram a avaliação do material particulado, na cidade de Limeira.

As concentrações do material particulado foram maiores nas estações mais secas, tanto no particulado fino como grosso. Isso mostra que as variações climáticas interferem diretamente nas concentrações, pois nos períodos mais chuvosos há uma remoção das partículas. Nos períodos mais chuvosos o particulado inalável teve uma redução de 48,7% em relação aos períodos secos.

O principal resultado para as análises em questão foi que o padrão nacional de qualidade do ar para partículas inaláveis ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$), para um período de 24 horas, não foi ultrapassado em nenhuma das campanhas de amostragem realizadas.

As concentrações de negro de fumo (*black carbon*) foram muito maiores no particulado fino, no período de janeiro a dezembro de 2006, ao contrário da segunda campanha de amostragem, quando as concentrações de *black carbon* foram bem maiores no particulado grosso. Em ambos os casos os valores não ultrapassaram os limites máximos permitidos, $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para padrão primário e $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para padrão secundário, conforme Resolução CONAMA nº 3.

Para o elemento Pb, as concentrações máximas em todos os períodos, não ultrapassaram os limites estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde.

Esses fatos demonstraram que a cidade de Limeira não apresentou índices preocupantes de poluição atmosférica por material particulado.

Mesmo que não tenha sido suficiente para indicar as porcentagens de contribuição de cada fonte, a metodologia estatística utilizada possibilitou a distinção das duas principais fontes para o material particulado: poeira de solo e resíduos de queima de cana-de-açúcar.

Os dendrogramas indicaram o elemento Si como predominante nas frações fina e grossa do material particulado. Determinou-se também que a fonte principal de partículas no aerossol é constituída por elementos provenientes do solo.

Através das análises de microscopia eletrônica de varredura muitas partículas com diferentes morfologias foram identificadas e também permitiram determinar a composição química das partículas encontradas no material particulado, utilizando-se um sistema de análise por fluorescência de raios X, acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. Os elementos Si, S, K e Ca foram identificados como possíveis constituintes da queima de cana-de-açúcar, na fração grossa do particulado. Também os elementos Al, Si, K, Ca e Fe são provenientes de ressuspensão do solo.

Embora os estudos aqui realizados tenham permitido uma avaliação sobre a poluição atmosférica na cidade de Limeira, outros estudos se fazem necessários para possibilitar uma melhor compreensão da poluição em grandes

idades, possibilitando identificar as fontes poluidoras e sua real contribuição, levando ao conhecimento das alterações climáticas decorrentes do material particulado, e assim, criar medidas preventivas que possam assegurar uma melhor qualidade de vida para a população.

REFERÊNCIAS

- AIGINGER, H. Historical development and principles of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). **Spectrochimica Acta**, Oxford, v. 46B, p. 1313-1321, 1991.
- ALI, A. E.; BACSÓ, J. Investigation of different types of filters for atmospheric trace elements analysis by three analytical techniques. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 209, p. 147-155, 1996.
- ALLOWAY, B. J.; AYRES, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. London: Chapman & Hall, 1997. 395 p.
- ALMEIDA, E.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; VALENCIA, E. P. E.; CUNHA e SILVA, R. M. Determination of Fe, Cu and Zn in rum by energy dispersive X-ray fluorescence using APDC preconcentration. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 252, p. 541-544, 2002.
- AMARO, T. R.; JORGE, M. P. M. P. **Concentrações de carbono elementar e ozônio na atmosfera de São José dos Campos**. Brasília: PIBIC/CNPq/INPE, 2006. (Relatório Final de Projeto de Iniciação Científica).
- ARTAXO, P.; ORSINI, C. PIXE and receptor model applied to remote aerosol source apportionment in Brazil. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Serie B**, Amsterdam, v. 22, p. 259-263, 1987.
- ARTAXO, P.; OYOLA, P.; MARTINEZ, R. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Serie B**, Amsterdam, v. 150, p. 409-416, 1999.
- BARRETO, S. R. G.; NOZAKI, J.; OLIVEIRA, E.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ARAGÃO, P. H. A.; SCARMINIO, I. S.; BARRETO, W. J. Comparison of metal analysis in sediments using EDXRF and ICP-OES with the HCl and Tessie extraction methods. **Talanta**, London, v. 64, p. 345-354, 2004.
- BERTIN, E. P. **Principles and practice of X-ray spectrometric analysis**. London: Plenum Press, 1975. 1079 p.
- BRAGA, A. L. F.; SALDIVA, P. H. N.; PEREIRA, L. A. A.; MENEZES, J. J. C.; CONCEIÇÃO, G. M. S.; LIN, C. A.; ZANOBETTI, A.; SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D. W. Health effects of air pollution exposure on children and adolescents in São Paulo, Brazil. **Pediatric Pulmonology**, Hoboken, v. 31, p. 106-113, 2001.
- BRAGA-MARCAZZAN, G. M. Application of X-ray analysis to the study of air particle pollution in Northern Italy. **X-Ray Spectrometry**, London, v. 27, p. 247-256, 1998.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 03, de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 22 ago. 1990.
- BRASIL. Decreto Estadual nº 8468 de 08 de setembro de 1976. Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976. Dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição

do meio ambiente. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, 17 nov.2003.

BRUNO, R. L.; ALMEIDA, A. F.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; AGUIAR, M. L.; GONÇALVES, J. A. S.; COURY, J. R. Atmospheric particulate matter in the city of São Carlos/SP, Brazil. **International Journal of Environment and Pollution**, Olney, v. 22, p. 476-489, 2004.

CASTANHO, A. D. A. **A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo**. 1999. 131 p. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 35, p. 4889-4902, 2001.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL – **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2000. 56p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Caracterização das estações de monitoramento de fumaça no interior do Estado de São Paulo Estações do município de Limeira – 2005**. São Paulo: CETESB, 2005. 25 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Avaliação das concentrações de material carbonáceo escuro na atmosfera do município de Paulina – janeiro/2003 a julho/2004**, CETESB, 2006. Disponível em: www.cetesb.sp.gov.br. Acesso em: 18 set. 2008.

CRUVINEL, P. E.; CRESTANA, S.; ARTAXO, P.; MARINS, J. V.; ARMELIN, M. J. A. Studying the spatial variability of Cr in agricultural field using both particle induced X-ray emission (PIXE) and instrumental neutron activation analysis (INAA) technique. **Nuclear Instruments and Methods. Serie B**, Amsterdam, v. 109, p. 247-251, 1996.

CURRIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. Application to radiochemistry. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 40, p. 586-593, 1968.

DE BOCK, L. A.; TREIGER, B.; VAN DER AUWERA, L.; VAN GRIEKEN, R. E. Extraction of environmental information from large aerosol data sets through combined application of cluster and factor analysis. **Microchimica Acta**, Berlin, v. 128, p. 191-200, 1998.

DERISIO, J. C. **Introdução ao controle ambiental**. São Paulo: CETESB, 1992. 201p.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. National ambient air quality standards for particulate matter. **Federal Register**, Washington, v. 71, n. 200, p. 61143-61233, 2006.

FATOKI, O. S. Trace zinc and copper concentration in roadside surface soils and vegetation - Measurement of local atmospheric pollution in Alice, South Africa. **Environment International**, New York, v. 22, p. 759-762, 1996.

GERAB, F. **Técnicas analíticas nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região amazônica**. 1996. 203 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

HESKETH, H. E. **Understanding and controlling air pollution**. Ann Arbor: Science Publishers, 1972.

HITZENBERGER, R.; TOHNO, S. Comparison of black carbon (BC) aerosols in two urban areas - concentrations and size distributions. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 35, p. 2153-2167, 2001.

HO, K. F.; LEE, S. D.; CHOW, J. C.; WATSON, J. G. Characterization of PM₁₀ and PM_{2.5} source profiles for fugitive dust in Hong Kong. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 37, p. 1023-1032, 2003.

HOLYNSKA, B.; OSTACHOWICZ, B.; WEGRZYNEK, D. Simple method of determination of copper, mercury and lead in potable water with preliminary pre-concentration by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta**, Oxford, v. 51B, p. 769-733, 1996.

HOPKE, P. K. **Receptor modeling for air quality management**. Amsterdam: Elsevier, 1991. 329 p.

IAEA. **Quantitative X-ray Analysis System (QXAS)**. Software package. Vienna, 1996. 228 p.

INJUK, J.; VAN GRIEKEN, R. Optimization of total-reflection X-ray fluorescence for aerosol analysis. **Spectrochimica Acta**, Oxford, v. 50B, p. 1787-1803, 1995.

JACKSON, J. E. **A user's guide to principal components**. New York: John Wiley & Sons, 1991. 569 p.

KIM, J. O.; MUELLER, C. W. **Factor analysis** – Statistical Methods and Practical Issues. Beverly Hills: Sage Publications, 1988. 88 p.

KLOCKENKÄMPER, R.; BAYER, H.; VONBOHLEN, A.; SCHMELING, M.; KLOCKOW, D. Collection of airborne particulate matter for a subsequent analysis by total reflection X-ray fluorescence. **Analytical Sciences**, Tokyo, v. 11, p. 495-498, 1995.

KOVÁCS, M. **Pollution control and conservation**. New York: John Wiley & Sons, 1985.

KREGSAMER, P. Fundamentals of total reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta**, Oxford, v. 46B, p. 1333-1340, 1991.

LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 35, p. 4937-4945, 2001.

LEDERER, C. M.; HOLLANDER, J. M.; PERLMAN, I. **Table of isotopes**. 6. ed. New York: John Wiley, 1967. 594 p.

LEENANUPAN, V.; SRICHOM, K. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of airborne particulate matter. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 207, p. 137-144, 1996.

LIMEIRA ON LINE. **História**. Divisão Política. Limeira, 2009. Disponível em: http://www.limeiraonline.com.br/historia_divisao_politica.html. Acesso em: 30 jun. 2009.

LOPES, F. **Caracterização química do material particulado suspenso na atmosfera empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF)**. 2003. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

LOPES, F.; CUNHA E SILVA, R. M.; MORAES, L. M. B.; GOMES, A. C. F.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Caracterização química e morfológica do material particulado em suspensão PM₁₀ e PM_{2,5} em Piracicaba, SP, por fluorescência de raios X por dispersão em energia e microscopia eletrônica de varredura. In: ENCONTRO CIENTÍFICO DOS PÓS-GRADUANDOS NO CENA/USP, 9., 2003, Piracicaba. **Resumos...** Piracicaba: CENA/USP, 2003a.

LOPES, F.; CUNHA E SILVA, R. M.; GOMES, A. C. F.; MORAES, L. M. B.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Caracterização química do material particulado em suspensão (PM₁₀ e PM_{2,5}) das cidades de Londrina, PR, e Piracicaba, SP, coletado durante o inverno/2002. In: ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA - ENQA, 12., 2003, São Luiz, MA. **Resumos...** São Paulo: SBQ, 2003b. r. AB 067.

MARKOWICZ, A.; HASELBERGER, N.; DARGIE, M.; TAJANI, A.; TCHANTCHANE, A.; VALKOVIC, V.; DANESI, P. R. Application of X-ray fluorescence spectrometry in assessment of environmental pollution. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 206, p. 269-277, 1996.

MARQUES, K. A. **Caracterização do Material Particulado Suspenso na Atmosfera da Cidade de São Carlos, SP**. 2000. 171 p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2000.

MATSUMOTO, E. **Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF)**. 2001. 150 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S. M.; PÉREZ, C. A.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Análise de particulado atmosférico utilizando a reflexão total com radiação síncrotron. In: SEMINARIO LATINOAMERICANO DE ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAIOS X, 7., 2000, São Pedro, SP. Campinas, 2002a. p. 44. (**Avances en análisis por técnicas de rayos X**, 11).

MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S. M.; PÉREZ, C. A.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Atmospheric particulate analysis by synchrotron radiation total reflection (SRXRF). **X-Ray Spectrometry**, London, v. 31, p. 136-140, 2002b.

MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S. M.; PEREZ, C. A.; NASCIMENTO FILHO, V. F. **Particulate concentrations and source apportionment in the urban area of**

Campinas, Brazil – A preliminary report 2000. Campinas: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, 2002c. 15 p.

MÉSZÁROS, E. **Atmospheric chemistry fundamental aspects**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing, 1981. 201 p.

MIRANDA, J.; ANDRADE, E.; LOPEZ-SUAREZ, A.; LEDESMA, R.; CAHILL, T. A.; WAKABAYASHI, P. H. A receptor model for atmospheric aerosols from a Southwestern site in Mexico City. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 30, p. 3471-3479, 1996.

MORAES, L. M. B. **Utilização de duas variantes da fluorescência de raios X (EDXRF e TXRF) na determinação de chumbo em águas e sedimentos**. 2004. 96 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

NASCIMENTO FILHO, V. F. Sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia com excitação radioisotópica. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 2., 1993, Caxambu. **Anais...** Rio de Janeiro: ABEN, 1993. p. 85.

NASCIMENTO FILHO, V. F.; SIMABUCO, S. M. Uso da fluorescência de raios X com dispersão de energia e da reflexão total na análise de amostras ambientais. In: WORKSHOP DO PROJETO PIRACENA, 2., 1996, Nazaré Paulista. **A bacia hidrográfica como unidade de estudo: estrutura e processos; anais...** Nazaré Paulista, 1996. p. 140.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Piracicaba: ESALQ/CENA/USP, 1999. 33 p. (Apostila).

NASCIMENTO FILHO, V. F.; POBLETE, V. H.; PARREIRA, P. S.; MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S. M.; ESPINOZA, E. P.; NAVARRO, A. A. Limits of detection of a total reflection X-ray fluorescence system with double reflection module. **Biological Trace Element Research**, Heidelberg, v. 71-72, p. 423-430, 1999.

PROGRAMA tributários: Ação conjunta da Universidade, estado e municípios. **Notícias PiraCena**, Piracicaba, n. 34, 16/11/1998, Disponível em: <http://www.cena.usp.br/piracena/html/noticias/noticia34.htm>. Acesso em: 11 abr. 2005

OCHSENKÜHN, K. M.; LYBEROPOULOU, T.; KOUMARIANOU, G.; PETROPOULOU, M. O. Ion chromatographic and spectrometric determination of water soluble compounds in airborne particulates and their correlations in an industrial area in Attica, Greece. **Microchimica Acta**, Berlin, v.160, n.4, p.485-492, 2008.

OHLWEILER, O. A. **Fundamentos de análise instrumental**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1981. 486 p.

PARKER, R. D.; BUZZARD, G. H.; DZUBAY, T. G.; BELL, J. P. A two stage respirable aerosol sampler using nuclepore filters in series. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 11, p. 617-621, 1977.

PEREIRA, J. C. R. **Análise de dados qualitativos** – Estratégias metodológicas para as ciências da saúde, humanas e sociais. São Paulo. Ed. EDUSP, 2001. 157 p.

PIÓREK, S. Solving of some environmental pollution problems by X-ray fluorescence analysis. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 58, p. 373-380, 1980.

POTTS, P. J.; ELLIS, A. T.; KREGSAMER, P.; MARSHALL, J.; STRELI, C.; WEST, M.; WOBRAUSCHEK, P. Atomic spectrometry update: X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, London, v. 17, p. 1439-1455, 2002.

PUSHKIN, S. G.; MIZGINA, T. I.; FEDOROV, V. K. Elemental composition study of atmospheric aerosols by the X-ray fluorescence method using synchrotron radiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Serie A**, Amsterdam, v. 261, p. 290-291, 1987.

RAOOF, S. A.; AL-SAHHAF, M. Study of particulate pollutants in the air of Riyadh by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 26, p. 421-423, 1992.

SALDIVA, P. H. N.; LICHTENFELS, A. J. F. C.; PAIVA, P. S. O.; BARONE, I. A.; MARTINS, M. A.; MASSAD, E.; PEREIRA, J. C. R.; XAVIER, V. P.; SINGER, J. M.; BÖHN, G. M. Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: A preliminary report. **Environmental Research**, New York, v. 65, p. 218-225, 1994.

SALDIVA, P. H. N.; POPE, C. A.; SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D. W.; LICHTENFELS, A. J.; SALGE, J. M.; BARONE, I.; BOHM, G. M. Air pollution and mortality in elderly people: a time series study in São Paulo, Brazil. **Archives of Environmental Health**, Chicago, v. 50, p. 159-163, 1995.

SANTOS, A. J. A. **O tamanho das partículas de poeiras suspensas no ar dos ambientes de trabalho**. Brasília: Ministério do Trabalho e Emprego; FUNDACENTRO, 2001. 96 p.

SAVAGE, I.; HASWELL, S. J. Multivariate experimental methodology for the evaluation of sample preparation techniques used in simultaneous multielemental analysis using total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 376, p. 145, 1998.

SCHMELING, M.; KLOCKOW, D. Sample collection and preparation for analysis of airborne particulate matter by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 346, p. 121-126, 1997.

SCHROEDER, W. H.; DOBSON, M. I.; KANE, D. M.; JOHNSON, N. D. Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: A review. **Journal of the Air Pollution Control Association**, Pittsburg, v. 37, p. 1267-1285, 1987.

SEINFELD, J. H. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. New York: John Wiley & Sons, 1986. 738 p.

SWIETLICKI, E.; PURI, S.; HANSSON, H. C.; EDNER, H. Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques.

Atmospheric Environment, Oxford, v. 30, p. 2795-2809, 1996.

TAGLIAFERRO, F. S. **Metrologia em química**: estudo da qualidade de cafés brasileiros. 2003. 144 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

TALBOT, R. W.; ANDREAIE, M. O.; BERRESHEIM, H.; ARTAXO, P.; GARSTANG, M., HARRISS, R. C.; BEECHER, K. M.; LI, S. M. Aerosol chemistry during the wet season in Central Amazonia: the influence of long-range transport. **Journal of Geophysical Research**, Washington, v. 95(D10), p. 16955-16969, 1990.

VALENCIA, E. P. E.; LOPES, G. N.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Caracterização química do material particulado fino em suspensão dos rios Piracicaba e Atibaia, SP, através da fluorescência de raios X. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 8.; ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 5., 2000, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: ABEN, 2001. 1 CD-ROM.

VAN ESPEN, P.; NULLENS, H.; ADAMS, F. A computer analysis of X-ray fluorescence spectra. **Nuclear Instruments and Methods**, Amsterdam, v. 142, p. 243-250, 1977.

VAN GRIEKEN, R.; ARAUJO, F.; ROJAS, C.; VENY, P. X-ray spectrometry for environmental research: trends and recents applications. In: INTERNATIONAL WORLKSHOP ON XRF AND PIXE APPLICATIONS IN LIFE SCIENCE, 2., 1989, Capri, Italy. Singapore: World Scientific, 1990. p. 79-97.

WATSON, J. W. **Chemical element balance receptor model methodology for assessing the source of fine and total suspended particulate matter in Portland, Oregon**. Thesis (PhD.) - Oregon Graduate Center, Beaverton, OR, 1979.

WIKIMEDIA. **SaoPaulo Municip Limeira.svg**. San Francisco, 2009. Disponível em: [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SaoPaulo Municip Limeira.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SaoPaulo_Municip_Limeira.svg). Acesso em: 03 jul.2009.

ZUCCHI, O. L. A. D.; DIAS, D. A.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; SALVADOR, M. J. Characterization of two medicinal plants by X-ray spectrometry. **Journal of Trace & Microprobe Techniques**, Monticello, v. 18, p. 441-450, 2000.