



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL,
ARQUITETURA E URBANISMO**

**ANÁLISE QUANTITATIVA DO MATERIAL PARTICULADO NA
REGIÃO DE CAMPINAS ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE
MICROFLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E REFLEXÃO
TOTAL USANDO RADIAÇÃO SÍNCROTRON**

ARISTON DA SILVA MELO JÚNIOR

**Campinas
2007**

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

**ANÁLISE QUANTITATIVA DO MATERIAL PARTICULADO NA
REGIÃO DE CAMPINAS ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE
MICROFLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E REFLEXÃO
TOTAL USANDO RADIAÇÃO SÍNCROTRON**

ARISTON DA SILVA MELO JÚNIOR

Tese apresentada à Comissão de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, na área de concentração de Recursos Hídricos.

ORIENTADORA: SILVANA MOREIRA

**Campinas
2007**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

M491a Melo Júnior, Ariston da Silva
Análise quantitativa do material particulado na região de
Campinas através das técnicas de microfluorescência de
raios X e reflexão total usando radiação síncrotron / Ariston
da Silva Melo Júnior.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: Silvana Moreira.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.

1. Ar – Poluição. 2. Ar – Qualidade – Campinas (SP).
3. Ar – Qualidade – Paulínia (SP). 4 Luz – Espalhamento.
5. Radiação. 6. Radiação síncrotrônica – Fontes. I.
Moreira, Silvana. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.
III. Título.

Título em Inglês: Analysis quantitative of particulate matter from the at the region of
Campinas through of technics X ray microfluorescence and total
reflection using synchrotron radiation.

Palavras-chave em Inglês: X Ray microfluorescence, Total reflection, PM₁₀,
Athmospherical pollution, Quality of the air.

Área de concentração: Recursos hídricos.

Titulação: Doutor em Engenharia Civil

Banca examinadora: Regina Cely Rodrigues Barroso, Edson Aparecido Abdul Nour,
Edevar Luvizotto Júnior, Denis Miguel Roston.

Data da defesa: 28/02/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil.

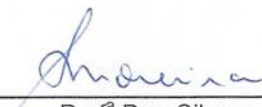
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL, ARQUITETURA E URBANISMO

ARISTON DA SILVA MELO JÚNIOR

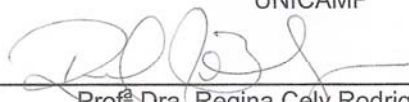
**ANÁLISE QUANTITATIVA DO MATERIAL PARTICULADO NA
REGIÃO DE CAMPINAS ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE
MICROFLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E REFLEXÃO
TOTAL USANDO RADIAÇÃO SÍNCROTRON**

Tese apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil, na área de concentração de Recursos Hídricos.

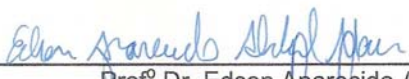
COMISSÃO EXAMINADORA



Profª Dra. Silvana Moreira
Presidente e Orientadora da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo -
UNICAMP



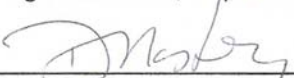
Profª Dra. Regina Cely Rodrigues Barroso
Universidade do Estado do Rio de Janeiro



Profº Dr. Edson Aparecido Abdul Nour
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - UNICAMP



Profº Dr. Edevar Luvizotto Júnior
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo - UNICAMP



Profº Dr. Denis Miguel Roston
Faculdade de Engenharia Agrícola - UNICAMP

Campinas, 28 de fevereiro de 2007.

Aos meus pais: Ariston da Silva Melo e Janete Arruda de Oliveira e aos meus irmãos Eriston da Silva Melo e Aristácio da Silva Melo, minha Família querida.

DEDICO.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a Dra. Silvana Moreira uma das pessoas mais queridas, que tive a oportunidade de conhecer. Agradeço a amizade, carinho e auxílio em todos os momentos que vivi nesses 4 anos na FEC.

À Paula e Noemia pela alegria e ânimo com que sempre atenderam a mim e a outros colegas na pós-graduação.

Aos Prof^{es} Drs. Edson Aparecido Abdul Nour, Edevar Luvizotto Júnior, Bruno Couracci Filho, Denis Roston e José Euclides Stipp Paterniani, docentes que sempre estiveram prontos a solucionar minhas dúvidas. Agradeço pela força e amizade.

À Prof^a Dra. Orghêda Luiza Araújo Domingues Zucchi pelo auxílio na parte estatística.

Ao técnico Carlos Alberto Pérez e ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pelo uso das instalações onde as medidas foram realizadas.

Ao amigo Sebastião Avelino Neto colega e companheiro de trabalho na FEC.

Aos colegas Bruna Faria, Elizette Fazza, Sérgio Sampaio e Roney Fonseca
companheiros de trabalho.

Ao pessoal da CETESB pela liberação de suas instalações em Paulínia e no
centro de Campinas para instalação de nosso experimento.

À agência de fomento CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao pessoal do CEPAGRI pelo repasse dos dados climáticos, necessários
para a parte estatística.

RESUMO

MELO JÚNIOR, Ariston da Silva. **ANÁLISE QUANTITATIVA DO MATERIAL PARTICULADO NA REGIÃO DE CAMPINAS ATRAVÉS DAS TÉCNICAS DE MICROFLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E REFLEXÃO TOTAL USANDO RADIAÇÃO SÍNCROTRON**. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 284f. Tese de Doutorado.

Nos últimos anos a poluição ambiental tornou-se foco de preocupação nos grandes centros urbanos, devido à associação com patologias humanas. A cidade de Campinas é uma das maiores regiões urbanizadas do interior do Estado de São Paulo e um importante centro industrial. Devido a sua localização e importância foram instalados três postos de monitoramento para coleta do material particulado em suspensão na atmosfera. Um dos postos foi montado na Avenida Anchieta, região central da cidade e uma via com grande fluxo veicular. Outro posto foi instalado no distrito de Barão Geraldo (no campus da UNICAMP) e o terceiro em Paulínia (próxima ao Pólo Petroquímico). Em todos os postos foi coletado o material particulado, em suas duas frações grossa e fina, para um período de amostragem de 24 horas, durante 21 semanas. No posto de amostragem no Centro de Campinas foram observados valores acima do considerado como regular para a qualidade do ar

conforme estabelecido pela CETESB ($150 \mu\text{g.m}^{-3}$). De forma geral os valores de PM_{10} para Paulínia e para o Centro de Campinas foram superiores aos de Barão Geraldo. Empregando a técnica de $\mu\text{-SRXRF}$, foi possível mapear algumas partículas individuais contidas na fração grossa do material particulado e também avaliar quantitativamente estas partículas empregando um micro-feixe de radiação síncrotron. Utilizando outra técnica, a SR-TXRF foram identificados e quantificados 19 elementos (Al; Si; P; S; Cl; K; Ca; Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Se; Br e Pb). Empregando a análise das componentes principais (ACP) e a análise de cluster, foi possível agrupar estes elementos em função da fonte emissora. Dos resultados obtidos verificamos que a poeira do solo contribui com 48%, 79% e 46% do total da fração grossa no posto de Barão Geraldo, Paulínia e Centro de Campinas, respectivamente. Os elementos contidos na fração grossa do material particulado em concentrações elevadas são: Fe e Al, provenientes do solo e onde as atividades agrícolas são intensas. Para o posto localizado no Centro da Cidade de Campinas a emissão veicular foi responsável por 27% e a queima de óleo combustível por 1% do total na fração grossa do material particulado. Este valor era esperado uma vez que o posto foi instalado na Avenida Anchieta, um local com alto fluxo veicular. No posto de Paulínia, a emissão veicular contribuiu com 21% e no posto de Barão Geraldo com 27% na fração grossa. Ainda em Barão Geraldo a contribuição da emissão industrial no particulado grosso foi de 25%. Na fração fina do material particulado a ressuspensão do solo contribuiu com 48% a industrial com 24% e a veicular com 21% no posto de Barão Geraldo. Em Paulínia as contribuições na fração fina foram de 20% para a industrial, 36% para a emissão veicular e 44% para a ressuspensão do solo. Já no Centro de Campinas, o solo contribuiu com 45%, a emissão veicular com 31% e a industrial com apenas 7% no total da fração fina. Considerando-se que a macro-região de Campinas é um Pólo Industrial significativo era de se esperar que a emissão industrial fosse responsável por boa parte dos elementos presentes no material particulado.

Palavras chaves: Microfluorescência de Raios X, Reflexão Total, PM_{10} , Poluição Atmosférica, Qualidade do ar, Radiação Síncrotron

ABSTRACT

MELO JÚNIOR, Ariston da Silva. **QUANTITATIVE ANALYSIS OF PARTICULATE MATERIAL FROM CAMPINAS REGION USING X-RAY MICROFLUORESCENCE AND TOTAL REFLECTION WITH SYNCHROTRON RADIATION.** 2007. 284p. PhD. Thesis – Civil Engineering College, Campinas State University, Campinas, Brazil.

In the last years, the environmental pollution became concern focus in the great urban centers, due to the association with human pathologies. The Campinas city is one of the largest urbanized areas of São Paulo State and an important industrial center. Due to its location and importance three monitoring sites for particulate material in suspension on the atmosphere were installed. One of them is located in the Anchieta Avenue, downtown area and with high vehicular flow. Another sampling site was located in Barão Geraldo district (UNICAMP campus) and the third in Paulínia (petrochemical industry). In all locations, particulate material was collected in two fractions, coarse and fine, for 24 hours sampling and during 21 weeks. In the Campinas downtown site values above the regular air quality established by CETESB ($150 \mu\text{g.m}^{-3}$) was observed. In a general way the PM_{10} values for Paulínia and Campinas center sites were higher than Barão Geraldo. Using $\mu\text{-SRXRF}$ technique some individual particles contained in the coarse fraction of the particulate material was mapped and also evaluated quantitatively using a micro-beam of synchrotron radiation.

Using SR-TXRF, nineteen elements (Al; Si; P; S; Cl; K; Ca; Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Se; Br and Pb) in coarse and fine fractions were identified and quantified. Applying principal component analysis (ACP) and cluster analysis to the results, it was possible to assemble its according emission sources. From the results was verified that dust soil contributed with 48%, 79% e 46% of coarse fraction for Barão Geraldo, Paulínia and Campinas downtown, respectively. The elements found in the coarse fraction of the particulate matter in high concentrations were: Fe and Al, coming of the soil and where the agricultural activities are intense. For the downtown site of Campinas the vehicular emission was responsible for 27% and burn of combustible oil in the coarse fraction of the particulate material. These values were expected once the sampling was installed in the Anchieta Avenue, with high vehicular flow. For Paulínia location, the vehicular emission contribution in the coarse fraction was 21% and for Barão Barão Geraldo 27% while for the same site the industrial emission contribution was 25%. In the fine fraction, soil dust contributed with 48%, industrial with 24% and the vehicular with 21% for Barão Geraldo. For Paulínia the emissions for fine fraction were 20%, 36% and 44% for industrial, vehicular and soil dust sources respectively. Moreover for Campinas downtown the soil contributed with 45%, vehicular emission 31% and indutrial just 7% for fine fraction. Take into account that Campinas is a macro-area with a significant industrial activity it was expected that industrial emission have an important contribution.

Key words: X-Ray microfluorescence, Total Reflection, PM₁₀, Atmospheric Pollution, Air Quality, Synchrotron Radiation.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1 – Notação utilizada nas equações 3.13 à 3.23.....	64
Tabela 3.2 - Resumo dos parâmetros necessários para a calibração pelo método dos parâmetros fundamentais.....	65
Tabela 4.1 – Padrão nacional de qualidade do ar (resolução CONAMA nº 3, 28/06/90).	80
Tabela 4.2 – Critérios para episódios agudos de poluição do ar (CONAMA nº 3, 28/06/90).	81
Tabela 4.3 – Estrutura de Índice de Qualidade do ar da CETESB (CETESB, 2002).....	84
Tabela 5.1 – Características Gerais da linha DO9B (Fonte: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron).....	103
Tabela 6.1 – Concentração dos elementos químicos (mg.L ⁻¹) contidos nas soluções padrão, para determinação da sensibilidade da série K por SR-TXRF.....	124

Tabela 6.2 – Concentração dos elementos químicos (mg.L^{-1}) contidos nas soluções padrão, para determinação da sensibilidade da série L por SR-TXRF.....	124
Tabela 6.3 – Sensibilidade relativa experimental, para a série K, por SR-TXRF.....	125
Tabela 6.4 – Sensibilidade relativa experimental, para a série L, por SR-TXRF.....	125
Tabela 6.5 – Limites mínimos de detecção (LMD) para os elementos da série K nas amostras de material particulado para a técnica de SR-TXRF.....	128
Tabela 6.6 – Valor do limite mínimo de detecção (LMD) para o elemento Pb nas amostras de material particulado para a técnica SR-TXRF.....	129
Tabela 6.7 – Comparação dos valores medidos e certificados, com os respectivos intervalos de confiança, da amostra de referência <i>Trace Elements in Natural Water</i> (NIST/SRM 1640) medidos por SR-TXRF.....	130
Tabela 6.8 – Comparação dos valores medidos e certificados, com os respectivos intervalos de confiança, da amostra de referência <i>Drinking Water Pollutants</i> medidos por SR-TXRF.....	130
Tabela 6.9 – Concentração do material particulado no posto de Barão Geraldo, nas frações fina, grossa e PM_{10} ($\mu\text{g.m}^{-3}$).....	132
Tabela 6.10 – Dados climáticos de temperatura máxima, precipitação pluviométrica e umidade relativa para o posto de Barão Geraldo, fornecidos pelo CEPAGRI.....	133
Tabela 6.11 – Concentração do material particulado no posto de Paulínia, nas frações fina, grossa e PM_{10} ($\mu\text{g.m}^{-3}$).....	135
Tabela 6.12 – Dados climáticos de temperatura máxima, precipitação pluviométrica e umidade relativa para o posto de Paulínia, fornecidos pelo CEPAGRI.....	136

Tabela 6.13 – Concentração do material particulado no posto do Centro da cidade de Campinas, nas frações fina, grossa e PM ₁₀ (µg.m ⁻³).....	138
Tabela 6.14 – Dados climáticos de temperatura máxima, precipitação pluviométrica e umidade relativa para o posto do centro da cidade de Campinas, fornecidos pelo CEPAGRI.....	139
Tabela 6.15 – Concentrações mínima, média e máxima (µg.m ⁻³) do particulado grosso e fino, no posto de Barão Geraldo, determinadas por SR-TXRF.....	144
Tabela 6.16 – Concentrações mínima, média e máxima (µg.m ⁻³) do particulado grosso e fino, no posto de Paulínia, determinadas por SR-TXRF.....	146
Tabela 6.17 – Concentrações mínima, média e máxima (µg.m ⁻³) do particulado grosso e fino, no posto do Centro de Campinas, determinadas por SR-TXRF.....	148
Tabela 6.18 – Comparação dos valores obtidos para a fração grossa do material particulado nos três postos de monitoramento com dados da cidade de Philadelphia e os obtidos por MATSUMOTO (2001).....	152
Tabela 6.19 – Comparação dos valores obtidos para os três postos de monitoramento com os valores para a cidade de Philadelphia para a fração fina do material particulado (por SR-TXRF).....	153
Tabela 6.20 - Matriz de “ <i>factor loadings</i> ” da fração grossa do material particulado coletado no Posto de Barão Geraldo.....	156
Tabela 6.21 – Matriz de “ <i>factor loadings</i> ” da fração grossa do material particulado coletado no Posto de Paulínia.....	157
Tabela 6.22 – Matriz de “ <i>factor loadings</i> ” obtida a partir da Análise de Componentes Principais da fração grossa do material particulado coletado no Posto do Centro de Campinas.....	159

Tabela 6.23 – Matriz de “ <i>factor loadings</i> ” da fração fina do material particulado coletado no Posto do Barão Geraldo.....	164
Tabela 6.24 – Matriz de “ <i>factor loadings</i> ” da fração fina do material particulado coletado no Posto do centro de Campinas.....	165
Tabela 6.25 – Matriz de “ <i>factor loadings</i> ” da fração fina do material particulado coletado no Posto de Paulínia.....	166
Tabela 6.26 – Características dos detectores de Si(Li) e Ge hiperpuro empregados na análise das partículas individuais por μ -SRXRF.....	198
Tabela 6.27 - Valores obtidos para as constantes instrumentais individuais usando o método dos parâmetros fundamentais e detector de Si(Li).....	199
Tabela 6.28 - Valores obtidos para as constantes instrumentais individuais usando o método dos parâmetros fundamentais e o detector de Ge hiperpuro.....	200
Tabela 6.29 – Comparação entre os valores medidos e certificados para o padrão de material particulado (NIST – SRM 2783) pela técnica μ -SRXRF.....	201
Tabela 6.30 – Concentrações das três partículas analisadas em uma amostra do material particulado grosso coletado no dia 12/05/04 no posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	204
Tabela 6.31 – Concentrações das duas partículas no material particulado grosso de uma amostra coletada no dia 18/05/04 no posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	206
Tabela 6.32 – Concentrações das duas partículas no material particulado grosso coletado no dia 26/01/05 no posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	210
Tabela 6.33 – Concentrações das duas partículas no material particulado grosso coletado no dia 17/02/05 no posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	211

Tabela 6.34 – Concentrações das duas partículas no material particulado grosso coletado no dia 04/08/05 no posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	213
Tabela 6.35 – Concentrações das duas partículas no material particulado grosso coletado no dia 12/08/05 no posto do Centro de Campinas pela técnica μ -SRXRF.....	215
Tabela 6.36 – Concentrações nas duas partículas do material particulado grosso coletado no dia 09/09/05 no posto de Paulínia e determinadas por μ -SRXRF.....	217
Tabela 6.37 – Concentrações das duas partículas no material particulado grosso coletado no dia 31/10/05 no posto de Barão Geraldo e determinadas pela técnica μ -SRXRF.....	219
Tabela 6.38 – Concentrações das três partículas do material particulado grosso coletado no dia 19/11/05 no posto do Centro de Campinas pela técnica μ -SRXRF.....	221
Tabela 6.39 – Concentrações das duas partículas do material particulado grosso coletado no dia 07/02/06 no posto de Paulínia e determinadas pela técnica μ -SRXRF.....	223
Tabela 6.40 – Concentrações mínimas, máximas, média e desvio padrão das partículas individuais medidas por μ -SRXRF no posto de Barão Geraldo.....	224
Tabela 6.41 – Concentrações mínimas, máximas, média e desvio padrão das partículas individuais medidas por μ -SRXRF no posto do Centro de Campinas.....	225
Tabela 6.42 – Concentrações mínimas, máximas, média e desvio padrão das partículas individuais medidas por μ -SRXRF no posto de Paulínia.....	226

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1 – Evolução da teoria atômica, modelos de Thomson; Rutherford; Bohr e Schrödinger – modelo atual (Fonte: www.educar.sc.usp.br).....	45
Figura 3.2 – Representação esquemática do ângulo crítico (em minutos) para os raios X Mo- K_{α} de 17,44 keV e Cu- K_{α} de 8,04 keV, incidindo sobre quartzo.....	51
Figura 3.3 – Representação esquemática dos ângulos críticos (em minutos) para os raios X Cu- K_{α} de 8,04 keV (e conseqüente refração dos raios X Mo- K_{α} , caso A) e para os raios X Mo- K_{α} de 17,44 keV (e conseqüente reflexão dos raios X Cu- K_{α} , caso B), incidindo sobre quartzo.....	52
Figura 3.4 – Representação de refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergética em função do ângulo de incidência (φ).....	53
Figura 3.5 – Geometria de excitação/detecção da TXRF, com a linha preta representando os raios X incidente e espalhado, e as coloridas os raios X característicos (NASCIMENTO FILHO, 1999b).....	53

Figura 3.6 – Esquema simplificado da análise por μ -XRF.....	57
Figura 5.1 – Vista geral do posto instalado nas dependências da estação da CETESB em Campinas, localizado no estacionamento do colégio Carlos Gomes situado na avenida Anchieta.....	84
Figura 5.2 – Posto coletor localizado nas dependências da estação da CETESB em Paulínia na praça Monsenhor Emilio J. Salin.....	95
Figura 5.3 – Vista geral do local onde se encontra em destaque o abrigo da estação coletora de material particulado, localizada na estação meteorológica do CEPAGRI situado no campo experimental da FEAGRI-UNICAMP.....	96
Figura 5.4 – Vista externa da estação montada na FEAGRI, com destaque para torre do amostrador (equipamento projetado na FEC).....	97
Figura 5.5 – Vista interna da estação (dentro do abrigo), mostrando os equipamentos para coleta.....	98
Figura 5.6 – Vista externa da torre do amostrador (A). Em B pode-se observar o amostrador instalado dentro do receptáculo da torre.....	98
Figura 5.7 – Esquema Geral do amostrador e seus componentes (em A vista do AFG montado, em B vista das peças separadas).....	99
Figura 5.8 – Fluxograma da estação amostradora para material particulado (MATSUMOTO, 2001).....	100
Figura 5.9 – Vista geral do anel de armazenamento do feixe de Luz síncrotron.....	101
Figura 5.10 – Planta baixa das linhas de Luz síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Fonte: www.lnls.br).....	102
Figura 5.11 – Foto da tubulação do anel para a linha DO9B – XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por onde passa o feixe de luz síncrotron.....	104
Figura 5.12 – Vista geral da estação experimental DO9B-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron com a instrumentação.....	105

Figura 5.13 – Arranjo experimental da técnica de μ -SRXRF na linha D09B-XRF do LNLS.....	106
Figura 5.14 – Vista ampliada das inúmeras partículas existentes em uma amostra de material particulado grosso, onde se observa em destaque a partícula selecionada para a análise.....	107
Figura 5.15 – Arranjo experimental da SR-TXRF.....	108
Figura 5.16 – Suporte de lucite utilizado para a deposição da amostra, acondicionado em Placas de Petri para armazenamento e transporte.....	110
Figura 6.1 – Curva da sensibilidade relativa (S_{Ri}) para os elementos da série K por SR-TXRF.....	126
Figura 6.2 – Curva da sensibilidade relativa (S_{Ri}) para os elementos da série L por SR-TXRF.....	126
Figura 6.3 – Limite Mínimo de Detecção (ng.m^{-3}) para os elementos da série K, nas amostras de material particulado pela técnica de SR-TXRF.....	128
Figura 6.4 – Relação entre a precipitação e as concentrações das frações fina e grossa do material particulado para o Posto de Barão Geraldo.....	134
Figura 6.5 – Relação entre a precipitação e as concentrações das frações fina e grossa do material particulado para o Posto de Paulínia..	137
Figura 6.6 – Relação entre a precipitação e as concentrações das frações fina e grossa do material particulado para o Posto do centro da cidade de Campinas.....	140
Figura 6.7 – Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do PM_{10} nos três postos de coleta durante o período de monitoramento.....	141
Figura 6.8 - Espectro dos raios X característicos da fração grossa de uma amostra de material particulado coletado no dia 22/11/2005, no posto de Barão Geraldo (UNICAMP) por SR-TXRF.....	143

Figura 6.9 – Relação percentual (média das 21 semanas) de cada elemento em relação à concentração total de cada fração, para o posto de Barão Geraldo determinada por SR-TXRF.....	145
Figura 6.10 – Relação percentual (média das 21 semanas) de cada elemento em relação à concentração total de cada fração, para o posto de Paulínia determinada por SR-TXRF.....	147
Figura 6.11 – Relação percentual (média das 21 semanas) de cada elemento em relação à concentração total de cada fração, para o posto do Centro de Campinas determinada por SR-TXRF.....	149
Figura 6.12 – Comparação da relação percentual (média 21 semanas) do particulado grosso, para os três postos de coleta.....	150
Figura 6.13 – Comparação da relação percentual (média 21 semanas) do particulado fino, para os três postos de coleta.....	151
Figura 6.14 - <i>Scree plot</i> da ACP da fração grossa do posto de Barão Geraldo, mostrando os autovetores e a variância acumulada.....	155
Figura 6.15 - <i>Scree plot</i> da ACP da fração grossa do posto de Paulínia, mostrando os autovetores e a variância acumulada.....	157
Figura 6.16 - <i>Scree plot</i> da ACP da fração grossa do posto do centro de Campinas, mostrando os autovetores e a variância acumulada.....	158
Figura 6.17 – Dendrograma obtido para a fração grossa do posto de Barão Geraldo.....	160
Figura 6.18 - Dendrograma obtido para a fração grossa do posto do Centro de Campinas.....	161
Figura 6.19 – Dendrograma obtido para a fração grossa do posto de Paulínia.....	162
Figura 6.20 - <i>Scree plot</i> da ACP da fração fina do posto de Barão Geraldo, mostrando os autovetores e a variância acumulada.....	163

Figura 6.21 - <i>Scree plot</i> da ACP da fração fina do centro de Campinas, mostrando os autovetores e a variância acumulada.....	164
Figura 6.22 - <i>Scree plot</i> da ACP da fração fina do Posto de Paulínia, mostrando os autovetores e a variância acumulada.....	166
Figura 6.23 – Dendrograma obtido para a fração fina do posto de Barão Geraldo.....	167
Figura 6.24 – Dendrograma obtido para a fração fina do posto do Centro de Campinas.....	168
Figura 6.25 – Dendrograma obtido para a fração fina no posto de Paulínia.....	169
Figura 6.26 – Contribuição das fontes de emissão no particulado grosso para o posto de Barão Geraldo.....	170
Figura 6.27 – Contribuição das fontes de emissão no particulado grosso para o posto de Paulínia.....	170
Figura 6.28 – Contribuição das fontes de emissão no particulado grosso para o posto do centro de Campinas.....	171
Figura 6.29 – Contribuição das fontes de emissão no particulado fino no posto de Barão Geraldo.....	172
Figura 6.30 – Contribuição das fontes de emissão no particulado fino no posto de Paulínia.....	173
Figura 6.31 – Contribuição das fontes de emissão no particulado fino no posto do Centro de Campinas.....	173
Figura 6.32 – Perfis de emissão veicular obtida para o Centro de Campinas, Barão Geraldo e Paulínia comparados com os obtidos para as cidades de Santiago do Chile (ARTAXO, 1999) e São Paulo (CASTANHO, 1999) e com a assinatura de veículos, diesel e gasolina, obtida por CHOW <i>et al.</i> (CHOW <i>et al.</i> , 1994).....	175

Figura 6.33 – Perfis de queima de óleo combustível obtida para o Centro de Campinas, Barão Geraldo e Paulínia comparados com os obtidos para as cidades de Santiago do Chile (ARTAXO, 1999) e São Paulo (CASTANHO, 1999) e com a assinatura de queima de óleo combustível da EPA (EPA Source Profile Library, CMB).....	176
Figura 6.34 – Perfis de ressuspensão do solo obtidos para o Centro de Campinas, Barão Geraldo e Paulínia comparados com a assinatura de solo MASON (MASON, 1966), CHOW <i>et al.</i> , (SEINFELD e PANDIS, 1998) e Santiago do Chile (ARTAXO, 1999) e São Paulo (CASTANHO, 1999).....	177
Figura 6.35 – Sensibilidade elementar para a série K empregando a μ -SRXRF.....	179
Figura 6.36 – Sensibilidade elementar para a série L empregando a μ -SRXRF.....	179
Figure 6.37 - Limites de detecção absolutos para as séries K e L de diversos elementos em padrões de filme fino, usando a μ -SRXRF com óptica capilar.....	181
Figura 6.38 – Fotografia de uma microesfera do padrão NIST 2066 (K411 Microesferas de Vidro) analisada por μ -SRXRF.....	182
Figura 6.39 – Espectro de uma medida puntual de uma microesfera do padrão NIST 2066 empregando a μ -SRXRF (tempo de medida - 400 s).....	183
Figura 6.40 – Espectro de um ponto do mapeamento espacial de uma microesfera do padrão NIST 2066 empregando a μ -SRXRF (tempo de medida – 5 s).....	183
Figura 6.41 - Mapeamento tridimensional do elemento Ca no padrão NIST 2066 contendo microesferas por μ -SRXRF.....	184
Figura 6.42 - Mapeamento bidimensional do elemento Ca no padrão NIST 2066 contendo microesferas por μ -SRXRF.....	184

Figura 6.43 - Mapeamento tridimensional do elemento Fe no padrão NIST 2066 contendo microesferas por μ -SRXRF.....	185
Figura 6.44 - Mapeamento bidimensional do elemento Fe no padrão NIST 2066 contendo microesferas por μ -SRXRF.....	185
Figura 6.45 – Espectro característico de uma partícula da fração grossa do material particulado coletado em 12/08/05 no centro de Campinas.....	187
Figura 6.46 - Fotografia da partícula contida na fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto de Barão Geraldo e analisada por μ -SRXRF.....	188
Figura 6.47 - Mapeamento bidimensional do Si na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	189
Figura 6.48 - Mapeamento bidimensional do Ti na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	189
Figura 6.49 - Mapeamento bidimensional do Cr na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	190
Figura 6.50 - Mapeamento bidimensional do Ni na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	190
Figura 6.51 - Mapeamento bidimensional do Cu na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	191
Figura 6.52 - Mapeamento bidimensional do Pb na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	191

Figura 6.53 - Fotografia da partícula contida na fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo e analisada por μ -SRXRF.....	192
Figura 6.54 - Mapeamento tridimensional do Si na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	193
Figura 6.55 - Mapeamento bidimensional do Si na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	193
Figura 6.56 - Mapeamento tridimensional do Cr na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	194
Figura 6.57 - Mapeamento bidimensional do Cr na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	194
Figura 6.58 - Mapeamento tridimensional do Fe na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	195
Figura 6.59 - Mapeamento bidimensional do Fe na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	195
Figura 6.60 - Mapeamento tridimensional do Ni na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	196
Figura 6.61 - Mapeamento bidimensional do Ni na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	196
Figura 6.62 - Mapeamento tridimensional do Zn na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	197

Figura 6.63 - Mapeamento bidimensional do Zn na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.....	197
Figura 6.64 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 12/05/04 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.....	203
Figura 6.65 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 12/05/04 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.....	203
Figura 6.66 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 3ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 12/05/04 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.....	205
Figura 6.67 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 18/05/04 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.....	206
Figura 6.68 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 18/05/04 no posto de Barão Geraldo analisad.a por μ -SRXRF.....	207
Figura 6.69 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 26/01/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.....	208

Figura 6.70 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 26/01/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.....	210
Figura 6.71 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 17/02/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.....	210
Figura 6.72 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 17/02/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.....	212
Figura 6.73 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 04/08/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.....	212
Figura 6.74 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 04/08/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.....	212
Figura 6.75 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 12/08/05 no posto do Centro de Campinas analisada por μ -SRXRF.....	214
Figura 6.76 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 12/08/05 no posto do Centro de Campinas analisada por μ -SRXRF.....	214

Figura 6.77 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 09/09/05 no posto de Paulínia analisada por μ -SRXRF.....	216
Figura 6.78 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 09/09/05 no posto de Paulínia analisada por μ -SRXRF.....	216
Figura 6.79 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 31/10/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.....	218
Figura 6.80 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 31/10/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.....	218
Figura 6.81 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 19/11/05 no posto do Centro de Campinas analisada por μ -SRXRF.....	220
Figura 6.82 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 19/11/05 no posto do Centro de Campinas analisada por μ -SRXRF.....	220
Figura 6.83 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 3ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 19/11/05 no posto do Centro de Campinas analisada por μ -SRXRF.....	221

Figura 6.84 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 07/02/06 no posto de Paulínia analisada por μ -SRXRF.....	222
Figura 6.85 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 07/02/06 no posto de Paulínia analisada por μ -SRXRF.....	223

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica)
APHA	<i>American Public Health Association</i> (Associação Americana de Saúde Pública)
AXIL	<i>Analysis of X-Ray spectra by Iterative Least squares fitting</i> (Análise de espectros de raios X por ajuste iterativo de mínimos quadrados)
AFG	Amostradores de particulado Fino e Grosso
ACP	Análise de Componentes Principais
BG	<i>Background</i> (radiação de fundo)
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CEPAGRI	Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura
ED-XRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia)
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental)
E.U.A.	Estados Unidos da América
FEAGRI	Faculdade de Engenharia Agrícola
FEC	Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo

HNO₃	Ácido Nítrico
HCl	Ácido Clorídrico
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i> (Agência Internacional de Energia Atômica)
ICP-AES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado
ICP-OES	Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado
LMD	Limite Mínimo de Detecção
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
μ-SRXRF	Microfluorescência de raios X com Radiação Síncrotron
NIST	<i>National Institute of Standards & Technology</i> (Instituto Tecnológico Nacional de Padrões e Tecnologia)
PM₁₀	Partículas Totais em Suspensão
QXAS	<i>Quantitative X-Ray Analysis System</i> (Sistema de Análise Quantitativa por Raios X)
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
REPLAN	Refinaria do Planalto
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SR-TXRF	<i>Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron)
TXRF	<i>Total Reflection X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Reflexão Total)
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
USEPA	<i>United States Environment Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
WD-XRF	<i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda)
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X)
Z	Número Atômico
Al	Alumínio
Si	Silício

P	Fósforo
S	Enxofre
Cl	Cloro
K	Potássio
Ca	Cálcio
Ti	Titânio
V	Vanádio
Cr	Cromo
Mn	Manganês
Fe	Ferro
Co	Cobalto
Ni	Níquel
Cu	Cobre
Zn	Zinco
Se	Selênio
Br	Bromo
Pb	Chumbo
Ga	Gálio

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	9
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE FIGURAS.....	16
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	28
1. INTRODUÇÃO	35
2. OBJETIVOS.....	39
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	41
3.1 A ATOMÍSTICA	41
3.1.1. A Estrutura do átomo: Histórico	41
3.1.2 O Modelo de Thomson.....	42
3.1.3 O Modelo de Rutherford	43
3.1.4 O Modelo de Bohr	43
3.1.5 O Modelo Quântico de Schrödinger (modelo atual).....	44
3.2 DESCOBERTA DOS RAIOS X.....	46
3.3 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	47
3.3.1 Excitação dos elementos	48
3.3.2 Dispersão dos raios X.....	49
3.3.3 Detecção e medida dos raios X.....	49

3.4 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)	50
3.4.1 Análise quantitativa por TXRF	54
3.5 MICROFLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (μ -XRF).....	56
3.5.1 Análise Quantitativa por μ -XRF.....	58
3.5.2. O Método dos Parâmetros Fundamentais (FP).....	59
3.5.2.1. Correção da absorção	60
3.5.2.2. Seção de produção de choque.....	61
3.5.2.3. Fator de correção de intensificação ou reforço.....	62
3.5.2.4. Constante instrumental.....	63
3.5.2.5. Eficiência de detecção	63
3.6 LIMITE DE DETECÇÃO	66
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	69
4.1. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	69
4.2 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF).....	72
4.3 MICROFLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (μ -XRF)	75
4.4 POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	78
4.4.1 Fatores que afetam a qualidade do ar	78
4.4.2 Padrão de qualidade do ar	79
Níveis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	81
4.4.3 Índice de qualidade do ar	81
4.4.3.1 Índice de qualidade do ar com estrutura linear	82
4.4.3.2 Índice CETESB.....	83
4.4.3.3 Índice HUNOVA.....	85
4.4.3.4 Índice BEZUGLAYA	85
4.5 MATERIAL PARTICULADO	86
4.5.1 Material Particulado Grosso e Fino	87
4.6 EMISSÃO DE PARTÍCULAS DEVIDO A FONTES NATURAIS.....	89
4.7 EMISSÃO DE PARTÍCULAS DEVIDO A FONTES URBANAS	89
4.8 EMISSÃO DE PARTÍCULAS DEVIDO À QUEIMA DE BIOMASSA	91
5. MATERIAL E MÉTODO.....	93
5.1 LOCALIZAÇÃO DA REGIÃO DE INTERESSE.....	93
5.2 LOCAIS DE AMOSTRAGEM	94
5.3 SISTEMA DE AMOSTRAGEM.....	96
5.4 LINHA DE LUZ SÍNCROTRON	100
5.4.1 Principais características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	100
5.4.2 Estação Experimental	102
5.4.3 Linhas instaladas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.....	102
5.4.4 Linha DO9B – XRF Fluorescência de Raios X	103
5.5 INSTRUMENTAÇÃO DA LINHA DE D09B-XRF DO LNLS	104
5.6 ARRANJO EXPERIMENTAL PARA MICROFLUORESCÊNCIA DE RAIOS X COM RADIAÇÃO SÍNCROTRON (μ -SRXRF)	106
5.7 ARRANJO EXPERIMENTAL DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM EXCITAÇÃO POR RADIAÇÃO SÍNCROTRON (SR-TXRF)	107
5.8 PREPARO DAS AMOSTRAS DE MATERIAL PARTICULADO	108

5.8.1 Preparo das amostras para análise por μ -SRXRF	108
5.8.2 Preparo das amostras para análise por SR-TXRF	109
5.9 CRONOGRAMA DE COLETA	111
5.10 OBTENÇÃO DA INTENSIDADE FLUORESCENTE	112
5.11 ANÁLISE MULTIVARIADA PELO MÉTODO ESTATÍSTICO DAS COMPONENTES PRINCIPAIS (ACP)	112
5.11.1 Padronização dos dados originais	114
5.11.2 Matriz de correlação (U)	116
5.11.3 Critérios para a determinação do número de componentes principais	117
5.11.3.1 Critério de Kaiser	118
5.11.3.2 Diagrama de Autovalores	118
5.12 ROTAÇÃO VARIMAX	118
5.13 MATRIZ DOS AUTOVETORES ROTACIONADA (FACTOR LOADINGS)	119
5.14 ANÁLISES DE AGRUPAMENTOS	120
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	123
6.1 ANÁLISE QUANTITATIVA DO MATERIAL PARTICULADO POR SR-TXRF	123
6.1.1 Cálculo da Sensibilidade Relativa	123
6.1.2 Cálculo do Limite Mínimo de Detecção (LMD)	127
6.2. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA	129
6.3 ANÁLISE DO MATERIAL PARTICULADO GROSSO E FINO COLETADO DURANTE O PERÍODO DE MONITORAMENTO PARA OS TRÊS POSTOS DE COLETA	131
6.3.1 Análise das concentrações dos elementos contidos nas frações grossa e fina do material particulado para o posto de Barão Geraldo	143
6.3.2 Análise das concentrações dos elementos contidos nas frações grossa e fina do material particulado para o posto de Paulínia	146
6.3.3 Análise das concentrações dos elementos contidos nas frações grossa e fina do material particulado para o posto do Centro da Cidade de Campinas	147
6.3.4 Comparação das concentrações do material particulado para os três postos de monitoramento	149
6.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DAS FRAÇÕES GROSSA E FINA DO MATERIAL PARTICULADO PARA OS POSTOS DE MONITORAMENTO MEDIDOS POR SR-TXRF	154
6.4.1 Análise de Componentes Principais (ACP) para a fração grossa	154
6.4.2 Dendrogramas para a fração grossa nos postos de monitoramento	159
6.4.3 Análise de Componentes Principais (ACP) da fração fina	162
6.4.4 Dendrogramas para a fração fina nos postos de monitoramento	167
6.4.5 Contribuição das fontes de emissão no material particulado grosso	169
6.4.6 Contribuição das fontes de emissão no material particulado fino	172
6.4.7. Assinatura das fontes	174
6.5 ANÁLISE QUANTITATIVA DO MATERIAL PARTICULADO POR μ -SRXRF	178
6.5.1 Calibração do sistema de μ -SRXRF	178
6.5.2 Limite de detecção para a μ -SRXRF	180
6.5.3 Mapeamento de padrões certificados por μ -SRXRF	181
6.5.4 Mapeamento de partículas do material particulado grosso	186

6.6 ANÁLISE QUANTITATIVA POR μ-SRXRF	198
6.6.1. Calibração do sistema	198
6.6.2 Validação da Metodologia	200
6.6.3 Análise quantitativa das partículas individuais do material particulado grosso	201
7. CONCLUSÕES	229
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	233
ANEXOS	245
A1 – GRÁFICOS DAS CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES DO POSTO DE BARÃO GERALDO PELA TÉCNICA DE SR-TXRF	246
A2 – GRÁFICOS DAS CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES DO POSTO DE PAULÍNIA PELA TÉCNICA DE SR-TXRF	257
A3 – GRÁFICOS DAS CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES DO POSTO NO CENTRO DE CAMPINAS PELA TÉCNICA DE SR-TXRF	268
A4 – GRÁFICOS BOX PLOT DAS CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES DAS PARTÍCULAS INDIVIDUAIS PELA TÉCNICA DE μ-SRXRF	279

1. INTRODUÇÃO

Existe atualmente uma preocupação por parte de pesquisadores e governantes com a atmosfera, pois é o meio no qual ocorrem transformações e/ou alterações que podem trazer danos significativos para o clima de todo o planeta.

Na atmosfera têm sido observadas alterações devido ao crescimento da população e o conseqüente desenvolvimento dos parques industriais das grandes cidades, tornando evidente a existência de emissão de gases poluentes.

O ar é denominado poluído quando contém uma ou mais substâncias químicas em concentrações suficientes para causar danos à flora e à fauna.

Uma das principais fontes de poluição presente na atmosfera é o material particulado, que não constitui uma espécie química definida, mas um conjunto de partículas no estado sólido ou líquido, capaz de permanecer em suspensão.

A presença no ar de algumas substâncias na forma de material particulado tende a agravar os efeitos de certos gases. O caso mais comum é o dióxido de enxofre (SO_2), cujo efeito nocivo é maior na presença do material particulado.

As relações do material particulado com o meio ambiente são bastante complexas, pois para descrever seu comportamento é necessário determinar a concentração, o tamanho, a composição química, a fase e a morfologia.

O material particulado participa ativamente dos mecanismos de remoção de sulfatos ou de nitratos da atmosfera, da chamada chuva ácida, ou mais genericamente, a deposição ácida (SEINFELD, 1986).

Diferentes tecnologias têm sido testadas com o objetivo de caracterizar o material particulado na atmosfera, sendo de grande importância a determinação da concentração dos elementos químicos presentes no material particulado, e não apenas a determinação da massa das frações grossa e fina.

Conhecendo-se a origem do material particulado, é possível saber o impacto de cada fonte, e desta forma estas informações podem servir de parâmetro para formular uma política de controle dessas fontes poluidoras.

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

Até 1966 a Fluorescência de Raios X (XRF) era realizada unicamente por espectrômetros com dispersão por comprimento de onda (WD-XRF, *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*), baseados na lei de Bragg, os quais necessitam de um tubo de raios X de alta potência para a excitação e, na detecção, de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector (MATSUMOTO, 2001).

Com o desenvolvimento dos detectores semicondutores, capazes de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão em energia (ED-XRF, *Energy dispersive X-Ray Fluorescence*),

também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva (MATSUMOTO, 2001).

O sistema de fluorescência de raios X não dispersiva tem a vantagem de ter uma instrumentação menos dispendiosa, pois neste caso podem ser utilizados tubos de raios X de baixa potência e/ou fontes radioativas na excitação. Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação, de modo seqüencial ou simultâneo, da concentração de vários elementos sem a necessidade da destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico (MATSUMOTO, 2001).

Uma variante da ED-XRF denominada de Fluorescência de raios X por Reflexão Total (TXRF - *Total Reflection X-Ray Fluorescence*), vem se desenvolvendo de forma bastante expressiva nos últimos anos, com grande aplicação na análise de elementos traços, na faixa de nanogramas ou ppb (partes por bilhão), em amostras líquidas (na ordem de microlitros μL); em pesquisas ligadas ao monitoramento ambiental; oceanografia; biologia; medicina; indústria; mineralogia; etc., especificamente em análises de águas superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, fluidos biológicos e controle de qualidade de produtos de alta pureza (SIMABUCO, 1993).

Ao contrário da XRF, onde o feixe da radiação incide na amostra com um ângulo em torno de 45° , na TXRF o ângulo de incidência é menor que $0,1^\circ$. A TXRF difere, fundamentalmente, da XRF convencional, especialmente com relação à geometria de excitação e detecção, ao tipo de preparo da amostra, e à análise quantitativa (KLOCKENKÄMPER, 1992).

Esta técnica pode também ser aplicada para materiais sólidos (solos, sedimentos, filtros de ar, materiais particulados, etc.), devendo, neste caso, a amostra, ser antecedida de digestão química e diluição apropriada, como as utilizadas em fotometria de chama; espectrometria de absorção/emissão atômica (AAS/AES) e suas

variantes: espectrometria de emissão atômica induzida por plasma e espectrometria de massa induzida por plasma e, neste caso, apresenta a vantagem de necessitar de diminutas quantidades (da ordem de miligramas, mg) para a digestão (KOOPMANN e PRANGE, 1991).

A radiação síncrotron por sua vez, possui um alto grau de polarização do feixe e um excelente fluxo de fótons para a excitação, além da colimação do feixe, melhorando os limites de detecção das técnicas de TXRF e μ -XRF.

Desta forma neste trabalho foram empregadas as técnicas de Reflexão Total e Microfluorescência de Raios X com Radiação Síncrotron para a análise do material particulado coletado na região de Campinas. Empregando a SR-TXRF foi possível identificar as fontes de emissão e determinar a contribuição destas, nas duas frações do material particulado. Para a análise das partículas individuais, na fração grossa do material particulado foi empregada a técnica de micro-SRXRF.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade do ar, analisando o material particulado presente na atmosfera no centro da cidade de Campinas, no Distrito de Barão Geraldo e no município de Paulínia. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Avaliar a qualidade do ar, analisando o material particulado total (PM_{10}) e as frações grossa e fina.
- Identificar as concentrações elementares nas frações grossa e fina do material particulado, utilizando as técnicas de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) e analisar partículas individuais do material particulado empregando a Microfluorescência de Raios X (μ -SRXRF);
- Identificar as prováveis fontes emissoras de poluentes e a contribuição destas no material particulado.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 A atomística

Atualmente são conhecidos pouco mais de 100 elementos químicos, sendo 92 deles encontrados naturalmente. Cada um é caracterizado por um átomo que apresenta um número atômico (Z) e uma massa atômica (A).

As propriedades químicas e físicas e a natureza periódica dos elementos são determinadas pela distribuição dos elétrons ao redor do núcleo. Como a emissão de raios X ocorre em nível atômico, torna-se necessário o conhecimento geral da estrutura atômica.

3.1.1. A Estrutura do átomo: Histórico

Ainda no final da década de 1880, não se sabia nada sobre a estrutura atômica. Então parecia razoável supor que os átomos continham milhares de elétrons. O hidrogênio apresentava 900 elétrons, o que correspondia à metade de sua massa, a mesma razão se manteria para outros átomos como o oxigênio com 14000 ou 15000.

Segundo estas anotações o ferro teria em torno de 50000 elétrons e um átomo de ouro cerca de 180000 elétrons.

No início do século XX foram propostas duas teorias para explicar a estrutura do átomo. O físico japonês Hantaro Nagaoka, propôs que elétrons negativos formavam anéis que giravam em torno de uma esfera carregada positivamente. A outra teoria desenvolvida por J. J. Thomson propunha que os elétrons se encontravam dentro de uma esfera de carga elétrica positiva. Entre as duas teorias, a que prevaleceu na época perante a comunidade científica foi a segunda, isto por haver maior consistência teórica.

3.1.2 O Modelo de Thomson

A estrutura do átomo começou a ser descoberta no início do século XX. Em torno de 1910, acumularam-se muitas evidências de que o átomo continha elétrons. J. J. Thomson propôs um modelo de átomo, no qual os elétrons carregados negativamente estariam localizados no interior de uma distribuição contínua de carga positiva. E devido à repulsão mútua os elétrons estariam distribuídos na esfera de carga positiva.

Num átomo que esteja no seu estado de menor intensidade de energia possível, os elétrons estariam fixos em suas posições de equilíbrio. Já nos átomos excitados, os elétrons vibrariam em torno de sua posição de equilíbrio. Como a teoria do eletromagnetismo prevê que um corpo acelerado e em vibração pode emitir radiação eletromagnética, era possível entender, qualitativamente, a emissão de radiação por átomos excitados com base no modelo de Thomson.

3.1.3 O Modelo de Rutherford

Em 1914, Rutherford concluiu que a demonstração do modelo de Thomson estaria inadequada, e propôs um novo modelo, onde, todas as cargas positivas, e sua massa estariam concentradas em torno de uma pequena região no centro do átomo, chamada de núcleo e os elétrons circulavam em torno deste núcleo.

O modelo de Rutherford mantinha ainda o mesmo inconveniente que o modelo de Thomson, a não estabilidade do átomo. Os elétrons estariam girando acelerados ao redor do núcleo, e de acordo com a teoria eletromagnética, todos os corpos carregados emitem radiações na forma de radiação eletromagnética. O elétron tenderia a perder energia até atingir o núcleo e toda a matéria entraria em colapso. Isto, porém não foi observado experimentalmente.

Então o problema da instabilidade do átomo levou a elaboração de um novo modelo proposto por Bohr.

3.1.4 O Modelo de Bohr

Bohr propôs em 1925 um modelo parecido com o de Rutherford. Entretanto seu modelo era baseado em quatro postulados:

1) Um elétron de um átomo se move em uma órbita circular, bem definida, em torno do núcleo sob a influência da atração colombiana entre o elétron e o núcleo. Estas órbitas bem definidas são chamadas de estados estacionários do elétron;

2) Um elétron só pode se mover em uma órbita na qual seu momento angular orbital L é um múltiplo inteiro de h (constante de Planck dividida por 2π). Este postulado implica na quantização da energia do elétron;

3) O elétron que se move em uma órbita em torno do núcleo não emite radiação eletromagnética;

4) Um átomo emite radiação eletromagnética somente quando um elétron faz uma transição de um estado estacionário para outro. A energia da radiação emitida é dada pela equação 3.1:

$$E = E_i - E_f \quad (3.1)$$

Onde:

E_i e E_f são as energias dos elétrons nos orbitais inicial e final, respectivamente.

O modelo de Bohr mostrou que os elétrons de um átomo podem ser convenientemente representados por níveis de energia num diagrama chamado de nível de energia.

3.1.5 O Modelo Quântico de Schrödinger (modelo atual)

Proposto por Schrödinger em 1932 o modelo abandona a idéia de orbitais bem definidos para o elétron. Na teoria quântica, o elétron é representado por uma função de onda ψ . O quadrado do módulo da função de onda do elétron $|\psi|^2$ fornece a probabilidade de se encontrar o elétron numa certa região do espaço próximo ao núcleo. O orbital é a região do espaço, onde temos grande probabilidade de encontrar determinado elétron. O elétron em cada instante estaria num ponto, dentro do orbital. Porém, não se sabe, exatamente, em qual região se encontraria o elétron, num dado instante. Então segundo o modelo não se pode dizer que o elétron gira ao redor do núcleo. O elétron se encontraria em movimento dentro do orbital.

Enquanto permanecer no orbital, o elétron não pode ganhar e nem perder energia. Na mecânica quântica, os elétrons deixariam de ter orbitais e, formariam nuvens de probabilidade de diferentes tamanhos e formas. Essa configuração é conhecida como estado quântico e a ela estão associados quatro números quânticos:

- 1) Número quântico principal (n), um número positivo inteiro;
- 2) Número quântico orbital (l), valores dentro de $n - 1$;
- 3) Número quântico magnético (m), representado por $2l + 1$;
- 4) Número quântico spin (s).

O número quântico principal está associado à dependência entre a função de onda do elétron e a distância r do núcleo, e, portanto há probabilidade de se encontrar o elétron a uma certa distância do núcleo. Os números quânticos l e m estão associados ao movimento angular do elétron e à dependência angular da função de onda do elétron.

No atual modelo o elétron não pode mais ser compreendido como uma “esfera” de carga elétrica negativa, girando ao redor do núcleo. No modelo quântico o elétron é um ente físico com carga negativa, caracterizado pelo seu estado quântico. Quando ocorre a mudança de um estado quântico ocorre a emissão de radiação eletromagnética. Isso leva ao conceito de níveis de energia. A Figura 3.1 mostra, esquematicamente, a evolução do conceito atômico nos quatro modelos propostos.

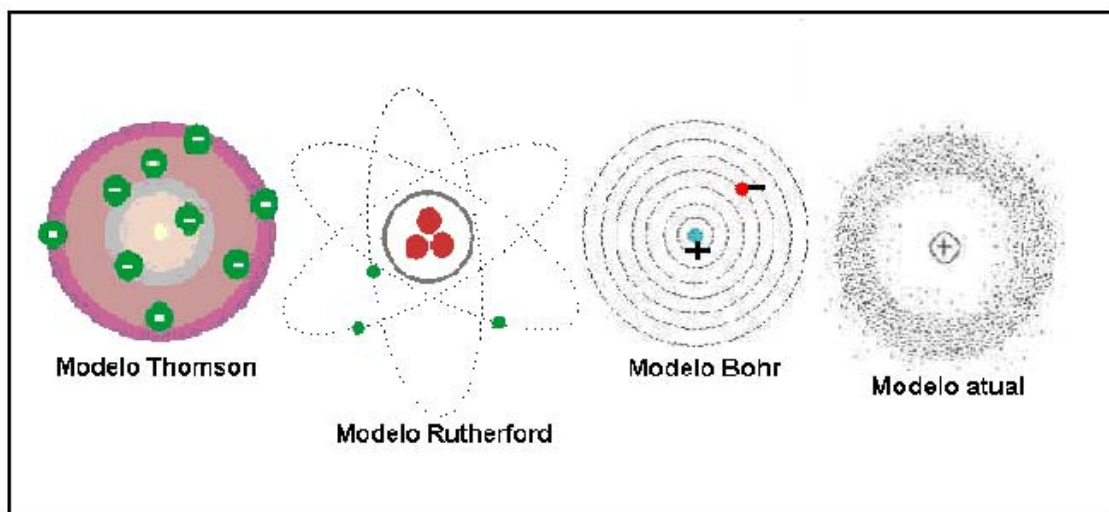


Figura 3.1 – Evolução da teoria atômica, modelos de Thomson; Rutherford; Bohr e Schrödinger – modelo atual (Fonte: www.educar.sc.usp.br).

3.2 Descoberta dos raios X

Em 1895, quando o cientista Wilhelm Konrad Roentgen, professor de física na Universidade de Würzburg, começou a ocupar-se do estudo dos raios catódicos (assim chamados por serem produzidos no cátodo dos tubos de vácuo) e realizou algumas experiências com tubos de vácuo elevado. Consistiam em tubos de vidro cuidadosamente esvaziados de ar, em cujo interior, em extremidades opostas, colocavam-se duas pequenas lâminas.

Essas lâminas eram ligadas aos pólos de um gerador de alta tensão. Onde estabelecida à passagem de corrente, obtinha-se no tubo a emissão de radiação luminosa que permanecia dentro do tubo.

As experiências eram feitas em laboratórios escuros, o que permitia uma melhor análise das fracas radiações produzidas no tubo. Certo dia, Roentgen envolveu um tubo com papelão preto. Casualmente, sobre uma mesa próxima havia uma tela de papel impregnada de platinocianeto de bário em uma das faces. A cada descarga do tubo, a tela se iluminava com uma luz esverdeada. E a produção do fenômeno se verificava, quer quando a face impregnada estava voltada para o tubo, quer quando isso ocorria com a superfície oposta.

Roentgen chegou à conclusão de que a tela era atingida por uma radiação invisível, capaz de transpor o obstáculo representado pelo anteparo negro e esta radiação foi chamada de raios X.

Posteriormente em 1913 Moseley estabeleceu as bases da análise espectral de raios X, relacionando os comprimentos de onda de linhas características com os números atômicos dos elementos. Desde então, a Fluorescência de Raios X (XRF, X-Ray Fluorescence) desenvolveu-se como um poderoso método analítico (KLOCKENKÄMPER, 1992).

3.3 Fluorescência de raios X

A análise por fluorescência de raios X, XRF (“X-ray fluorescence”) é um método qualitativo e quantitativo multielementar baseado na medida das intensidades (números de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais utilizado que é através de tubos de raios X.

A fluorescência de raios X requer que as espécies sejam irradiadas com fótons muito energéticos. A energia da fonte para irradiar as espécies na maioria dos equipamentos comerciais é um feixe policromático primário emitido por tubos de raios X acoplados a geradores de alta voltagem altamente estabilizados.

Se uma espécie é irradiada com um feixe de fótons de energia E_0 , onde E_0 excede à energia crítica de excitação em um dado átomo, alguns elétrons são ejetados do átomo, diz-se que o átomo está num estado excitado ou ionizado. Átomos em um estado ionizado são instáveis e quase instantaneamente um processo de transição eletrônica começa a fim de preencher as vacâncias deixadas pelos elétrons ejetados.

A energia dos raios X característicos emitidos pelos elementos pode ser calculada de modo aproximado, pela equação 3.2 (SIMABUCO, 1993):

$$E = 13,65(Z - b)^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (3.2)$$

Onde:

E = energia dos raios X (medida em **eV**);

n_i, n_f = número quântico principal do nível inicial e final do salto quântico;

Z = número atômico do elemento emissor dos raios X; e

b = constante de Moseley, com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente.

Pela equação 3.2 tem-se que a energia dos raios X emitida é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento excitado.

Segundo SIMABUCO (1993) a equação 3.2 é importante para se compreender o conceito da proporcionalidade entre a energia (ou amplitude do pulso produzido no detector) e o elemento a ser analisado em equipamentos de fluorescência de raios X que fazem uso da dispersão de energia medida com detectores semicondutores.

De modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases:

- Excitação dos elementos que constituem a amostra;
- Dispersão dos raios X emitidos pela amostra;
- Detecção dos raios X emitidos.

3.3.1 Excitação dos elementos

Quando um átomo de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons dos níveis interiores dos átomos e, como consequência disto, elétrons dos níveis mais externos realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma redução de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X, de energia característica bem definida para cada elemento.

3.3.2 Dispersão dos raios X

No método de dispersão por comprimento de onda, os raios X característicos são selecionados por um cristal difrator, de acordo com seus comprimentos de onda, obedecendo à lei de Bragg da difração.

Embora seja um método preciso, a fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda tem como desvantagens o alto custo de aquisição do equipamento e o inconveniente movimento síncrono entre o cristal difrator e o detector.

Com o surgimento, na década de 70, de detectores de alta sensibilidade e resolução em energia a fluorescência de raios X por dispersão de energia foi aperfeiçoada. Nesta técnica, os raios X interagem com os detectores e produzem pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Os detectores proporcionais à gás, os cintiladores sólidos de NaI(Tl) e os semicondutores de Si(Li) e Ge(Li) são os mais usados (SIMABUCO, 1993).

3.3.3 Detecção e medida dos raios X

No sistema de fluorescência de raios X de dispersão por comprimento de onda, normalmente são empregados os detectores proporcionais e o cristal cintilador sólido NaI(Tl) na detecção dos raios X característicos, pois a separação ou seleção dos raios X é feita através do cristal de difração, não havendo necessidade de um detector que discrimine as energias ou os comprimentos de onda dos vários raios X emitidos pela amostra.

O detector proporcional tem resolução intermediária, os detectores de Si(Li), e Ge hiperpuro, por distinguirem linhas espectrais de energias próximas, como K_{α} e K_{β} são os mais indicados para a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia.

A escolha entre os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge hiperpuro deve ser feita em função da faixa de energia de interesse, sendo, normalmente, o primeiro utilizado na faixa de 1 a 50keV, e o segundo acima de 30 keV, por apresentar uma maior eficiência de detecção (SIMABUCO, 1993).

3.4 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)

Quando um feixe de radiação monoenergético proveniente de um meio (ar ou vácuo) atinge a superfície plana de um dado material, pode ocorrer à refração, adentrando pelo material, ou a reflexão, sendo refletido pela sua superfície, em ângulo de emergência igual ao de incidência. A ocorrência de um ou outro processo dependerá da energia da radiação incidente, da densidade eletrônica do material e do ângulo de incidência da radiação.

Desse modo, existe um ângulo crítico (ϕ_{crit}) dado pela equação 3.3, no qual a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano de interface AIGINGER (1991); PRANGE e SCHWENKE (1992).

$$\Phi_{crit} = \frac{n_e}{E} \sqrt{\frac{e.h}{2\pi.m}} \quad (3.3)$$

Onde:

ϕ_{crit} = ângulo crítico, em radianos;

e = carga elétrica do elétron = $4,8.10^{-10}$ ues;

h = constante de Planck = $6,625.10^{-27}$ erg.s;

E = energia da radiação (erg);

n_e = densidade eletrônica do material (elétrons.cm⁻³), e

m = massa do elétron = $9,11.10^{-28}$ g.

A densidade eletrônica do material n_e é dada pela equação 3.4.

$$n_e = \frac{N_o \cdot \rho \cdot Z}{A} \quad (3.4)$$

Onde:

N_o = número de Avogrado = $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos.(átomos-g) $^{-1}$;

ρ = densidade do material (g.cm $^{-3}$);

Z = número de elétrons em um átomo ou molécula do material, e

A = átomo-grama ou molécula-grama do material (g.mol $^{-1}$).

Substituindo-se os valores constantes, e utilizando-se a energia da radiação em unidades de keV ($1 \text{ keV} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$), pode-se calcular o ângulo crítico ϕ_{crit} em minutos, mostrado na equação 3.5.

$$\Phi_{\text{crit}} = \frac{99,1}{E} \sqrt{\frac{\rho \cdot Z}{A}} \quad (3.5)$$

Como exemplo, se os raios X de 8,04 keV (Cu- k_α) incidirem sobre o quartzo ($Z = 30$ elétrons, $A = 60,0843 \text{ g}$ e $\rho = 2,5 \text{ g.cm}^{-3}$), o ângulo crítico ϕ_{crit} será de 13,8 minutos. Para este mesmo material, o ângulo crítico para os raios X de 17,44 keV (Mo- k_α) será de 6,4 minutos (Figura 3.2).

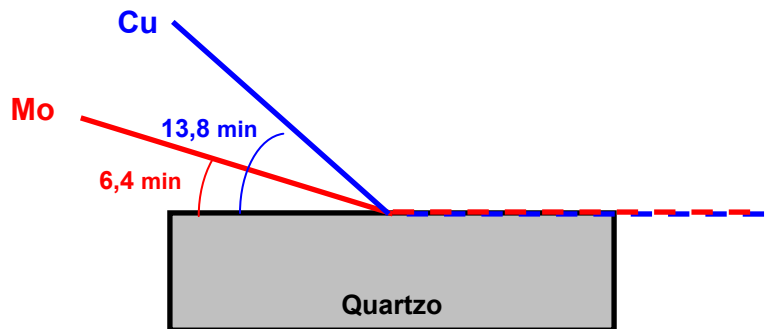


Figura 3.2 – Representação esquemática do ângulo crítico (em minutos) para os raios X Mo- K_α de 17,44 keV e Cu- K_α de 8,04 keV, incidindo sobre quartzo.

Se um feixe contendo as radiações Cu-K_α e Mo-K_α incidisse sobre o quartzo em um ângulo de incidência de 13,8 minutos; ocorreria a refração da radiação do Mo, mais energética (Figura 3.3 - caso A), e a um ângulo de 6,4 minutos ocorreria à reflexão da radiação do Cu (Figura 3.3 - caso B). Em outras palavras, se um feixe de radiação monoenergético incidir em uma superfície com ângulo maior que o crítico, ocorrerá à refração, e se for menor, a reflexão (Figura 3.4).

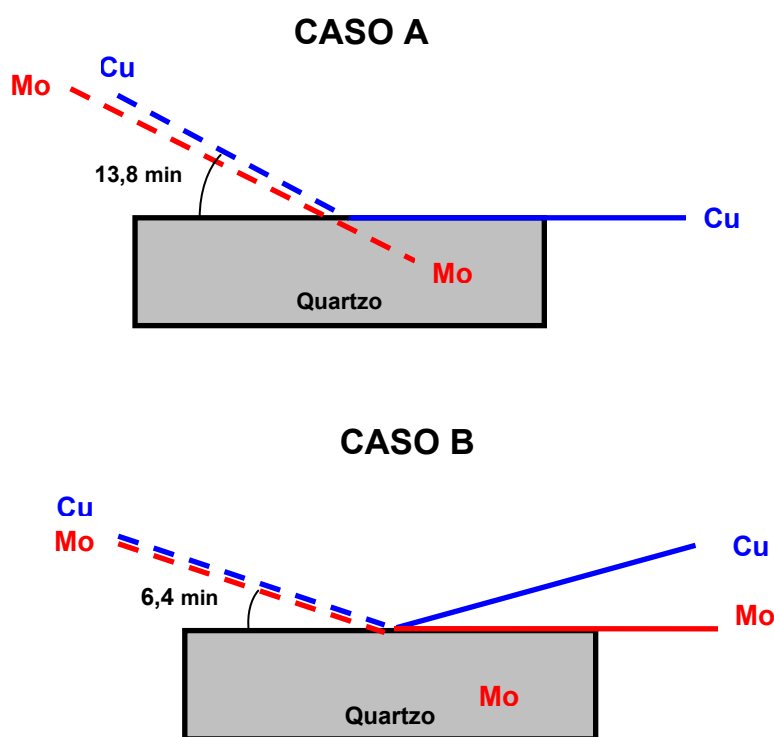


Figura 3.3 – Representação esquemática dos ângulos críticos (em minutos) para os raios X Cu-K_α de 8,04 keV (e conseqüente refração dos raios X Mo-K_α , caso A) e para os raios X Mo-K_α de 17,44 keV (e conseqüente reflexão dos raios X Cu-K_α , caso B), incidindo sobre quartzo.

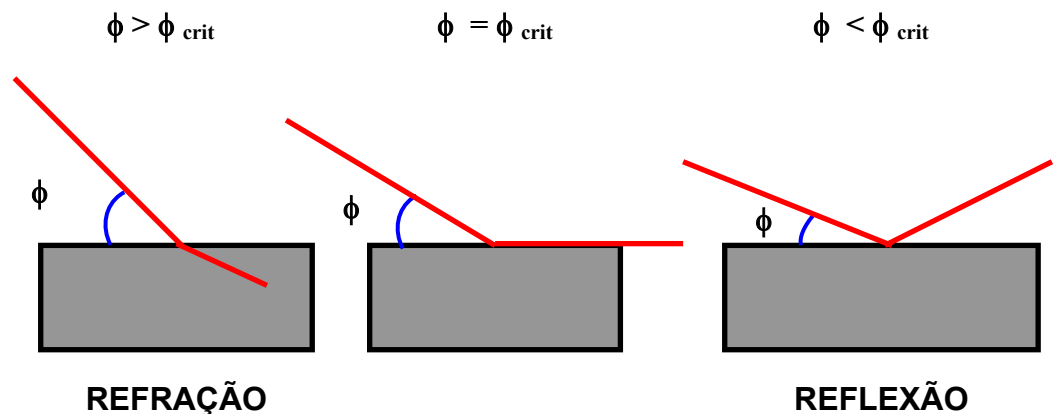


Figura 3.4 – Representação de refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo de incidência (ϕ).

Na ausência de espalhamento pelo suporte, os picos de espalhamento incoerente e coerente serão bastante reduzidos no espectro de pulsos produzidos pelo detector, mesmo quando colocado o mais próximo possível da amostra (à distância entre o suporte e a janela de Berílio do detector é da ordem de 5 mm). Nestas condições geométricas de excitação/detecção tem-se então a denominada fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), conforme pode ser visualizado na Figura 3.5.

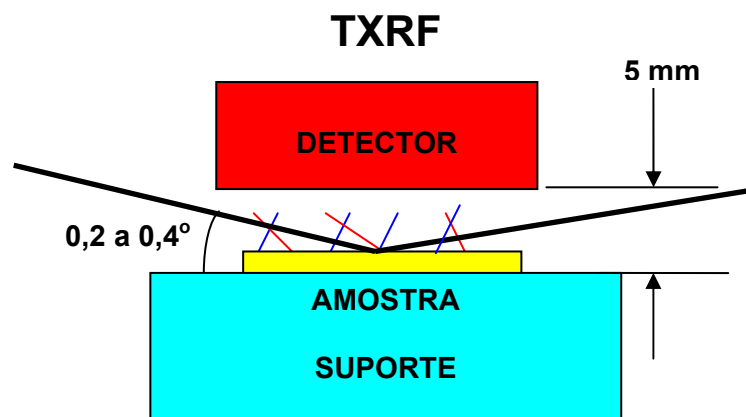


Figura 3.5 – Geometria de excitação/detecção da TXRF, com a linha preta representando os raios X incidente e espalhado, e as coloridas os raios X característicos (NASCIMENTO FILHO, 1999b).

De modo resumido, pode-se afirmar que na TXRF o feixe incidente não interage com o suporte, mas atravessa todo o filme fino formado pela deposição da amostra, tanto no sentido da incidência quanto na emergência, e com isto há grande probabilidade de excitar os átomos que compõem a amostra.

3.4.1 Análise quantitativa por TXRF

Na técnica de fluorescência de raios X por reflexão total devido à diminuta espessura das amostras e a alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação, não há ocorrência do efeito de absorção e reforço e, conseqüentemente, não é necessária a correção para o efeito matriz.

Neste caso, a equação 3.6 representa a relação entre a intensidade fluorescente da linha característica e a concentração do elemento de interesse:

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (3.6)$$

Onde:

I_i – representa a intensidade líquida dos raios X (cps = contagens por segundo) da linha característica K ou L do elemento i de interesse;

C_i – a sua concentração (ppm ou $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) na solução pipetada no suporte, e

S_i – a sensibilidade relativa do sistema (cps/ μg ou cps/ppm), para o elemento de interesse i .

Os elementos a serem utilizados como padrões internos não devem estar presentes nas amostras, e assim os elementos Ge e Ga têm sido os mais utilizados para amostras de águas, e o Co e Y para outros tipos de amostras.

Utilizando a equação 3.6 podemos fazer a razão entre a intensidade do elemento i e o padrão interno Y.

$$\frac{I_i}{I_Y} = \frac{s_i \cdot C_i}{s_Y \cdot C_Y} \quad (3.7)$$

$$\frac{I_i}{I_Y} \cdot C_Y = \frac{s_i}{s_Y} \cdot C_i \quad (3.8)$$

Fazendo

$$R_i = \frac{I_i}{I_Y} \cdot C_Y \quad (3.9)$$

e

$$S_{R_i} = \frac{s_i}{s_Y} \quad (3.10)$$

Temos:

$$R_i = S_{R_i} \cdot C_i \quad (3.11)$$

Onde:

R_i = contagem relativa;

I_i = intensidade do elemento i na amostra;

C_i = concentração do elemento i na amostra;

I_Y = intensidade do padrão interno (Y) na amostra;

C_Y = concentração do padrão interno (Y) na amostra;

s_i = sensibilidade do sistema para o elemento i;

s_Y = sensibilidade do sistema para o padrão interno Y, e

S_{R_i} = sensibilidade relativa para o elemento i.

Construindo-se um gráfico de R_i versus C_i , o coeficiente angular (S_{Ri}) da reta representará a sensibilidade relativa do elemento i.

Após a determinação da sensibilidade relativa empregando padrões de composição conhecida, a concentração do elemento de interesse na amostra pode ser através da equação 3.12.

$$C_i = \frac{I_i}{I_Y} \cdot \frac{C_Y}{S_{Ri}} \quad (3.12)$$

3.5 Microfluorescência de Raios X (μ -XRF)

Esta variante da XRF é baseada na excitação localizada de uma área microscopicamente pequena na superfície de uma amostra, fornecendo informações da distribuição espacial de elementos majoritários e minoritários no material sob estudo. Essencialmente, um feixe primário de raios X (com uma pequena seção de choque) irradia uma pequena área de uma amostra e induz a emissão de raios X fluorescentes desta área. Um sistema detector satisfatório coleta a radiação fluorescente que leva as informações da composição local da amostra.

Um esquema básico da análise por microfluorescência de raios X é ilustrado na Figura 3.6.

3.5.1 Análise Quantitativa por μ -XRF

Para a análise quantitativa por FRX, é necessário relacionar as intensidades fluorescentes dos elementos medidos na amostra com suas respectivas concentrações. A intensidade fluorescente de um elemento em geral não é linear com as concentrações devido aos chamados efeitos de matriz (BAJT et. al. 1993).

Os métodos mais simples fazem uso das chamadas curvas de calibração, que relacionam as intensidades fluorescentes dos elementos com suas respectivas concentrações. Deste modo os efeitos de matriz são eliminados ou medidos. Para a construção da curva de calibração é necessário um conjunto de amostras certificadas (padrões) de composição e, na mesma faixa de concentração da amostra desconhecida. Estes métodos são conhecidos como métodos “empíricos”. A preparação de curvas de calibração é, em certos casos, difícil e com alto consumo de tempo. Além disto é necessário selecionar previamente os padrões com a finalidade de escolher os que mais e adaptam ao tipo de amostra desconhecida que se deseja analisar.

Por outro lado, existem métodos matemáticos que permitem calcular estes efeitos de matriz, tendo como consequência a redução no número de padrões que devem ser utilizados. Os métodos matemáticos são independentes da preparação das amostras e apenas requerem que estas sejam homogêneas, com uma superfície plana e bem definida, representativa do volume da mesma. Dentre estes métodos, o mais antigo que se conhece é o dos coeficientes de influência. Estes coeficientes podem ser constantes ou variáveis segundo o tipo de aplicação e podem ser determinados completamente na forma empírica assim como podem ser calculados a partir da teoria. Estes métodos são conhecidos como “semi-empíricos”.

Outro dos métodos matemáticos usados e de importância na atualidade para a quantificação por FRX é o chamado método dos parâmetros fundamentais. Estes modelos, baseados no conhecimento da interação dos raios X com a matéria,

pretendem corrigir matematicamente os fenômenos de primeira ordem assim como de ordem mais altas que afetam a intensidade da radiação característica detectada que é emitida pela amostra, tais como diferenças nas probabilidades de ionização entre os elementos, auto-absorção da radiação característica dentro da amostra e no ambiente em que está contida e efeitos de reforço (SALVADOR et al. 2003).

Para realizar este tipo de correção uma série de constantes atômicas dos elementos envolvidos deve ser utilizada (por exemplo, coeficientes de absorção de massa, seções eficazes fotoelétricas, rendimento de fluorescência, probabilidades de transição). As incertezas destes parâmetros são conseqüentemente propagadas nas incertezas das concentrações calculadas por estes métodos.

3.5.2. O Método dos Parâmetros Fundamentais (FP)

O método dos parâmetros fundamentais foi apresentado por SHERMAN, passando por modificações em 1966 por SHIRAIWA e FUJINO. Nestes últimos algoritmos foi introduzida uma correção para a radiação fluorescente secundária, graças ao advento dos computadores modernos que possibilitaram cálculos mais refinados. Em 1968, CRISS e BIRKS conseguiram quantificar matematicamente a intensidade fluorescente em termos de parâmetros físicos fundamentais e instrumentais, que são a base para as correções do efeito matriz. As maiores dificuldades referiam-se as expressões que constavam de integrais múltiplas, laboriosas de serem resolvidas na prática. Outra dificuldade consistia também na obtenção do espectro primário da fonte de excitação com precisão. A partir de 1977 o método começou a ser utilizado para filmes finos e atualmente é utilizado para qualquer tipo de amostra.

O método dos parâmetros fundamentais calcula as concentrações dos elementos presentes em uma amostra a partir das intensidades dos raios X características e necessita de vários valores teóricos tais como: a distribuição espectral

da fonte de excitação, os parâmetros fundamentais, correções de absorção, o efeito inter-elementar (intensificação ou reforço) e a eficiência do detector.

Para uma amostra homogênea a relação entre a concentração c_x de um elemento x e a taxa de contagem líquida de uma linha característica I no caso geral de uma excitação policromática pode ser escrita por:

$$c_x = \frac{N_{xl}}{G\varepsilon(E_{xl}) \sum_n I(E_n) [Q_{xl}(E_n) A'_{xl}(E_n) + H_{xl}(E_n)]} \quad (3.13)$$

Os símbolos estão apresentados na tabela 3.1.

A soma considera para a natureza policromática da fonte de excitação onde $I(E_n)$ representa a distribuição de intensidade do espectro de excitação. G é a constante instrumental (fator de geometria). ε é a eficiência de detecção relativa para a radiação característica e $Q_{xl}(E_n)$ representa a produção da seção de choque da linha característica I de um elemento x para excitação com fótons de energia E_n . A'_{xl} é a correção da absorção e H_{xl} o fator de correção para o reforço ou intensificação, ambos dependentes da composição da amostra e das energias dos raios X incidentes E_n e emergentes E_{xl} .

3.5.2.1. Correção da absorção

O feixe incidente de raios X e as linhas fluorescentes sofrem um decréscimo na intensidade devido a absorção na amostra. A correção da absorção é dada por:

$$A'_{xl} = \frac{1 - \exp[-\chi(E_{xl}, E_n)\rho d]}{\chi(E_{xl}, E_n)} \quad (3.14)$$

Onde:

$$\chi(E_{xl}, E_n) = \frac{\mu(E_n)}{\cos \theta_1} + \frac{\mu(E_{xl})}{\cos \theta_2} \quad (3.15)$$

O fator de correção da absorção A_{xl} é definido pela equação 3.16 e tem o valor de 1 para amostras finas.

$$A_{xl} = \frac{1}{\rho d} A'_{xl} = \frac{1 - \exp[-\chi(E_{xl}, E_n) \rho d]}{\chi(E_{xl}, E_n) \rho d} \quad (3.16)$$

Os ângulos de incidência e emergência θ_1 e θ_2 são medidos em relação a normal da superfície da amostra. O coeficiente de atenuação de massa total $\mu(E)$ é definido como:

$$\mu(E) = \sum_i c_i \mu_i(E) \quad (3.17)$$

Com a normalização das concentrações:

$$\sum_i c_i = 1 \quad (3.18)$$

Os coeficientes de atenuação usados foram os determinados por MACMASTER et al., 1968.

3.5.2.2. Seção de produção de choque

Para o caso da linha característica K_α ser escolhida como a linha analítica, a seção de produção de choque é dada por:

$$Q_{xl}(E_n) = \begin{cases} \omega_{x,K} p_{x,K_\alpha} \frac{S_{x,K} - 1}{S_{x,K}} \tau_x(E_n) & \text{para } E_n \geq E_{x,K} \\ 0 & \text{para } E_n < E_{x,K} \end{cases} \quad (3.19)$$

Os parâmetros fundamentais descritos na equação acima foram obtidos da referência KRAUSE, 1979. Se a linha K_β for usada para o procedimento de quantificação somente a probabilidade de emissão para a linha K_α , p_{K_α} deve ser substituída por p_{K_β} ($p_{K_\alpha} + p_{K_\beta} = 1$).

3.5.2.3. Fator de correção de intensificação ou reforço

A medida da intensidade da linha característica de um elemento x pode ser intensificada pela excitação secundária de um outro elemento j , se os fótons característicos do elemento j (originados da excitação pelos fótons primários com E_n) tiverem energia suficiente para expelir um elétron interno do elemento x . Isto resulta em uma adição a intensidade da linha primária, que deve ser considerada na análise quantitativa. O fator de correção da intensificação pode ser calculado por:

$$H_{xl}(E_n) = \frac{1}{2\chi(E_{xl}, E_n)} \sum_j c_j \sum_m Q_{xl}(E_n) Q_{jm}(E_{jm}) Y_{xl} \quad (3.20)$$

Onde o elemento j é o elemento cuja linha característica m pode excitar a linha característica l do elemento x . O termo Y_{xl} para amostras espessas é dado por:

$$Y_{xl} = \frac{\cos \theta_1}{\mu(E_n)} \ln \left[1 + \frac{\mu(E_n)}{\cos \theta_1 \mu(E_{jm})} \right] + \frac{\cos \theta_2}{\mu(E_{xl})} \ln \left[1 + \frac{\mu(E_{xl})}{\cos \theta_2 \mu(E_{jm})} \right] \quad (3.21)$$

3.5.2.4. Constante instrumental

A constante instrumental G está relacionada com o arranjo geométrico e teoricamente é igual a:

$$G = \frac{d\Omega_1 d\Omega_2}{4\pi \cos \theta_1} \quad (3.22)$$

Na prática, entretanto, o valor de G é obtido pela medida de padrões. Desta forma ele inclui um fator de escala para a fonte de excitação e regula incertezas nos valores teórico e experimental, como por exemplo, dos ângulos sólidos.

3.5.2.5. Eficiência de detecção

A eficiência de detecção para o detector de Si(Li) é calculada por:

$$\varepsilon(E) = \exp - [\mu_{Be}(E)t_{Be} + \mu_{Au}(E)t_{Au} + \mu_{dl}(E)t_{dl}] \{1 - \exp - [\mu_{Si}(E)t_{Si}]\} \quad (3.23)$$

Onde t_{Be} , t_{Au} , t_{dl} e t_{Si} são as densidades superficiais em (g.cm^{-2}) da janela de Berílio, da camada de contato de ouro, da camada morta de silício e do cristal, respectivamente.

Tabela 3.1 – Notação utilizada nas equações 3.13 à 3.23.

Símbolo	Definição
c_x	Concentração do elemento x
N_{xl}	Taxa de contagem líquida do elemento x (s^{-1})
G	Constante instrumental (sr)
E_{xl}	Energia da linha característica l do elemento x (keV)
E_n	Energia central de um intervalo de energia n da radiação primária (keV)
$\varepsilon(E_{xl})$	Eficiência de detecção relativa para a radiação característica E_{xl}
$I(E_n)$	Intensidade primária na energia E_n (a.u)
$Q_{xl}(E_n)$	Seção de produção de choque da linha característica l do elemento x para a excitação com fótons de energia E_n ($cm^2.g^{-1}$)
$A'_{xl}(E_n)$	Correção da absorção para a linha l do elemento x excitado com E_n ($g.cm^{-2}$)
$A_{xl}(E_n)$	Fator de correção da absorção para a linha l do elemento x excitado com E_n
$H_{xl}(E_n)$	Fator de correção da intensificação para a linha l do elemento x excitado com E_n
ρ	Densidade da amostra ($g.cm^{-3}$)
d	Espessura da amostra (cm)
θ_1, θ_2	Ângulos de incidência e emergência, relativos à normal da superfície da amostra.
$\mu_x(E)$	Coeficiente de atenuação de massa do elemento x na energia E ($cm^2.g^{-1}$)
$\omega_{x,K}$	Rendimento de fluorescência da camada K do elemento x
$p_{x,K\alpha}$	Probabilidade de emissão para a linha K_α do elemento x
$S_{x,K}$	Razão do salto de absorção para a camada K
$\tau_x(E)$	Coeficiente de absorção de massa do elemento x para a energia E ($cm^2.g^{-1}$)
$E_{x,K}$	Energia do salto de absorção para o elemento x (keV)
Ω_1, Ω_2	Ângulos sólidos de incidência e emergência (sr)

Normalmente mede-se as intensidades fluorescentes, absolutas ou relativas (intensidades medidas em um padrão), e o que se deseja conhecer são os valores de concentração da amostra. Infelizmente não é possível obter uma fórmula explícita para os valores de concentrações e devido a isto as mesmas devem ser obtidas através de métodos iterativos.

A faixa de elementos que pode ser analisada por este método não é limitada ou correlacionada com qualquer faixa definida pelos elementos presentes nos padrões. Os padrões são usados para determinar o fator de geometria, denominado de constante instrumental média.

Para realizar a calibração do sistema e determinar a constante instrumental média precisamos conhecer alguns parâmetros de excitação e detecção os quais estão resumidos na tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Resumo dos parâmetros necessários para a calibração pelo método dos parâmetros fundamentais.

Tipo	Parâmetros
Fonte de Excitação	Tubo de raios X Fonte radioativa Radiação Síncrotron
Características do detector	Tipo do detector Janela de Be Camada de Ouro Camada morta (<i>dead layer</i>) Área ativa
Geometria de excitação-deteção	Distância fonte-amostra Distância amostra-detector Atmosfera Ângulo de Incidência Ângulo de Emergência
Filtros entre a fonte e a amostra	Material Espessura

A constante instrumental média para a fluorescência é diretamente proporcional a qualquer concentração final de interesse. Para a determinação da constante é necessário conhecer as concentrações dos padrões empregados para a calibração. Os elementos devem cobrir uma larga faixa, porque a constante geralmente mostra alguma dependência do número atômico. Após uma cuidadosa inspeção das constantes individuais a constante instrumental média é então calculada.

Neste trabalho foi utilizado o pacote QXAS, onde todos os parâmetros fundamentais como coeficientes de absorção, rendimento fluorescente, coeficientes de espalhamento, etc. estão armazenados em arquivos de formato binário: o coeficiente de atenuação de massa e o coeficiente de absorção de massa fotoelétrico (MACMASTER, 1968).

Os coeficientes de espalhamento diferencial e total para os espalhamentos elásticos e inelásticos foram medidos por HUBBELL (1975). Todos os outros parâmetros fundamentais estão armazenados em uma biblioteca baseada nos valores fornecidos por KRAUSE (1979), tais como: rendimentos de fluorescência e as probabilidades de transição Coster-Kronig. As probabilidades de emissão das linhas K e L foram determinadas por SCOFIELD (1964a,b).

3.6 Limite de Detecção

Os limites de detecção para a técnica de TXRF são melhores que os da fluorescência convencional, devido, principalmente, a três fatores:

- Baixa intensidade do *background* sob os picos característicos;
- O fluxo da radiação primária disponível para a excitação da amostra é mais efetivo, e;
- Proximidade entre a amostra e o detector de raios X.

O limite de detecção para os elementos de número atômico abaixo de 13 (Al) é afetado pelo baixo rendimento de fluorescência e outras limitações, como baixo valor para o efeito fotoelétrico, absorção dos raios X característicos pela janela de Berílio (Be) e pelo ar contido entre a amostra e o detector. Trabalhando sob vácuo e com detector sem janela de Be, alguns autores têm obtido limites de detecção de 10 ng (0,2 ppm) para oxigênio e 800 pg (16 ppb) para magnésio utilizando SR-TXRF (STRELI *et al.*, 1992).

Segundo FICARIS (2004) pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõe uma amostra em seu espectro de pulsos de raios X. A área que se encontra abaixo do pico no espectro de pulsos é devida à intensidade dos raios X característicos (intensidade líquida) de um elemento *i* e à radiação de fundo (*background*= BG) naquela região *i*.

O limite mínimo de detecção LMD_i (cps=contagens por segundo) para cada elemento *i* está diretamente relacionado com a intensidade do BG_i (cps) sob o pico desse elemento de acordo com a equação 3.24 (LADISICH *et al.*, 1993):

$$LMD_i(cps) = 3 \cdot \frac{C_i}{I_i} \cdot \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \quad (3.24)$$

Reagrupando os termos da equação 3.12, temos:

$$\frac{C_i}{I_i} = \frac{C_Y}{I_Y \cdot S_{Ri}} : \quad (3.25)$$

Substituindo a equação 3.25 na equação 3.24 temos:

$$LMD_i(mg.L^{-1}) = 3 \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \cdot \frac{C_Y}{I_Y S_{Ri}} \quad (3.26)$$

Onde: t = tempo de contagem, em segundos.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Fluorescência de Raios X

KNEIP e LAURER (1972) descrevem as vantagens da fluorescência de raios X por dispersão em energia em relação à dispersão por comprimento de onda. Inicialmente, a análise quantitativa com a XRF necessitava de muitos padrões, para construção de curvas de calibração do sistema ou para cálculos dos chamados coeficientes alfa. Os coeficientes alfa são fatores de correções constantes e são necessários pelo menos $n-1$ padrões; onde n é o número de elementos presentes na amostra.

Este método é baseado em correções que são realizadas, devido às interferências produzidas por um elemento i_1 na intensidade da radiação fluorescente de um elemento i_2 presente na amostra.

Um outro método, utilizando os princípios físicos de produção de fluorescência de raios X, foi desenvolvido por CRISS e BIRKS (1968). Ele é conhecido como Método dos Parâmetros Fundamentais, esse método baseia-se na solução analítica de equações teóricas que descrevem a dependência da intensidade da radiação fluorescente em termos dos parâmetros físicos fundamentais e de parâmetros

instrumentais. O método é simples e não requer uma grande quantidade de padrões, tornando-se atualmente, num dos métodos mais utilizados e difundidos em termos de XRF.

O rápido desenvolvimento dos detectores semicondutores contribuiu para aumentar e diversificar as aplicações com os sistemas de ED-XRF.

Num estudo desenvolvido por SCHENBERG et al. (1973), foram analisadas as mútuas influências dos elementos Cobre (Cu) e Ferro (Fe) a partir da razão entre as intensidades dos raios X característicos de cada elemento e a intensidade da radiação espalhada na matriz formada por diferentes concentrações de Fe-Cu. Para isto utilizou-se um detector de Si(Li) e uma fonte de Am-241. Os resultados foram satisfatórios para soluções de 0,6% a 25% de Cu na presença de 0,4 a 23% de Fe.

CESAREO e GIGANTE (1978) utilizaram um sistema de ED-XRF para estudar águas naturais, e pré-concentração por troca iônica. Neste sistema, usaram uma fonte Pu-238 para excitar os raios X característicos de elementos com número atômico (Z) entre 22 e 35, usando as linhas K, e elementos de número entre 73 e 92 usando as linhas L. Uma fonte de Am-241, também foi utilizada para excitar as linhas K dos elementos com número atômico entre 35 e 56. Conseguiram, simultaneamente, medir um grande número de elementos em níveis de traços.

GIAUQUE et al. (1979), descreveram um sistema de ED-XRF usando detectores semicondutores de Si(Li) com alta sensibilidade. Utilizaram como fonte de excitação, um tubo de raios com ânodo de Molibidênio (Mo) e padrões finos, com um único elemento, para calibrar o sistema. Com este sistema conseguiram medir, simultaneamente, 17 elementos em níveis de traços de amostras biológicas e geológicas.

PRINS et al. (1984), e também JAKLEVIC et al. (1972), apresentaram um sistema de fluorescência de raios X utilizando como fonte de excitação a radiação

síncrotron (SR-XRF). Discutiram a análise de elementos traços em vários tipos de amostras e, em particular, as vantagens e limitações, relacionadas com as propriedades específicas da radiação síncrotron. Foi realizada uma detalhada comparação entre os vários modos de excitação de fluorescência de raios X para análise de elementos a níveis de traços.

SIMABUCO e NASCIMENTO (1994) utilizaram um sistema de ED-XRF com excitação radioisotópica empregando fontes de Fe-55 e Cd-109 para análise quantitativa de amostras geológicas certificadas: Soil-5, SL-1 e SARM-4. Estudaram, também, a distribuição de S, Cl, K e Ca ao longo de perfis de dois solos de diferentes texturas: Podzólico vermelho amarelo e Latossolo vermelho escuro, tratados com uma dose de vinhaça (subproduto da indústria de álcool), equivalente a $4000 \text{ m}^3 \cdot \text{ha}^{-1}$.

SIMABUCO e NASCIMENTO (1994) observaram um aumento significativo, na concentração desses elementos nos solos tratados. Observou-se o mesmo efeito para o Cu, Zn, Rb e Sr. As concentrações de Al, Si, Ti, Mn, Fe e Zn também puderam ser avaliadas, mas não houve variação nas suas concentrações efetivas em relação ao solo de controle.

HOMMA et al. (1995), investigaram as distribuições dos elementos Cu, Se e Zn em níveis de traços, em rins humanos, com o uso de imagens obtidas por fluorescência de raios X com fonte de radiação síncrotron. As imagens revelaram que os elementos Cu, Se e Zn, em adultos, estavam mais concentrados no córtex renal do que na medula. Resultados similares foram obtidos com recém-nascidos. As análises das amostras com SR-XRF confirmaram que estes elementos se distribuem, preferencialmente no córtex. A técnica é apresentada como uma ferramenta importante na análise de amostras biológicas, principalmente, em histoquímica.

NEJEDLÝ et al. (1995), analisaram amostras de ar coletadas na região rural do sudeste de Ontário, no Canadá, usando várias técnicas de espectrometria de raios X: ED-XRF, emissão de raios X por indução com prótons (PIXE), análise por

espalhamento elástico de prótons (PESA) e cromatografia iônica (IC). O objetivo era comparar as concentrações elementares de K, Ca, Ti, Fe e Zn entre essas técnicas. As concentrações medidas com diferentes técnicas concordaram em 20%.

Uma metodologia para determinar, simultaneamente, traços de Cu, Ni e Pb por WD-XRF utilizando técnicas de pré-concentração em camada delgada foi proposta por MANTOVANO (1997). Os elementos foram medidos nas linhas analíticas $K\alpha$ para Cu e Ni, e $L\alpha$ para o Pb. O limite de detecção foi de 330 μg para o Cu, 120 μg para o Ni e para o Pb foi de 73 μg . Os resultados comprovaram a eficiência deste sistema para pré-concentração de cobre, níquel e chumbo em amostras ambientais.

CARNEIRO e NASCIMENTO (1997) analisaram amostras de sedimentos de várzea depositadas nas planícies de inundação dos rios Solimões e Amazonas por ED-XRF. A metodologia de análise baseou-se no método dos parâmetros fundamentais para quantificação de elementos com números atômicos maiores do que 13 e na radiação espalhada de forma coerente e incoerente para a quantificação da fração leve da matriz. Determinaram, simultaneamente, a concentração dos elementos: Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Sc, V, Mn, Cu, Zn, Rb, Sr e Zn; permitindo-se, assim, a sua caracterização química, a determinação da variabilidade espacial de alguns aspectos mineralógicos e do efeito do intemperismo.

ZAICHICK (1998) utilizou um sistema de ED-XRF com um detector Si(Li) e uma fonte de Cd-109 para analisar as concentrações de bromo em águas intracelulares. O sistema também foi utilizado para determinar as concentrações de bromo em amostras de urina, saliva e sangue humano.

4.2 Fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF)

YAP et al. (1989), usaram a fluorescência de raios X por reflexão total para a análise de amostras finas de areia mineral. O método foi testado com amostras

certificadas de rochas (JB-3J). Avaliaram que o método possui algumas vantagens, sendo: multi-elementar; com preparação de amostras simplificada; contribuição da radiação espalhada baixa e necessidade de pequenas quantidades de amostras digeridas, cerca de 2mL, para a análise.

CHEN et al. (1990), mostraram que as fontes de radiação síncrotron possuem importantes características para análise de materiais, principalmente, pela capacidade de determinação da composição elementar e da estrutura molecular. Relataram que para a análise microscópica (micro caracterização de materiais), as fontes de radiação síncrotron oferecem uma resolução espacial de 10 μm com um limite de detecção entre 10 e 100 ppb.

REUS (1991) utilizou um sistema de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) para analisar amostras de óleos mineral e vegetal, usando diferentes técnicas de preparo das amostras. A preparação direta de soluções diluída de óleo mostrou bons resultados para as concentrações de elementos em níveis de traços superiores a 1 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

LIENDO et al. (1999), descreveram um estudo comparativo entre PIXE e a TXRF para as análises de Cl, K, Ca, Fe, Cu, Zn e Br em fluído amniótico humano. Constataram uma concordância nas medidas realizadas com as duas técnicas para os seguintes elementos: K (100%), Cl (60%), Fe (80%), Cu (50%) e Zn (50%). Relataram a necessidade de efetuarem-se mais estudos para poderem estabelecer as condições experimentais ideais que levem a uma completa concordância entre a TXRF e o PIXE.

HOLÝNSKA et al. (1999), utilizaram a reflexão total de raios X para estudar a especiação de Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb nas regiões abaixo da superfície de turfas. Concluíram que a espectrometria com TXRF é um excelente método de análise e destacaram como parâmetros importantes da técnica a sua simplicidade, o caráter multi-elementar e o baixo limite de detecção.

MATSUMOTO (2001) utilizando a técnica de ED-XRF e TXRF determinou a fração inalável (PM_{10}) usando um amostrador seqüencial (AFG) de material particulado fino e grosso em dois postos localizados na cidade de Campinas, um deles instalado na região central da cidade e outro instalado na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), e verificou que a re-suspensão do solo contribui de 22 a 29% do material particulado fino (MPF) e a emissão industrial contribui com 23 a 26%. A contribuição dos combustíveis fósseis (emissão veicular) contribui com 20 a 22% no MPF e os sulfatos, associados à produtividade agrícola (queima da cana-de-açúcar) de 20 a 23%. Já para o material particulado grosso (MPG) apenas duas fontes foram identificadas: a re-suspensão do solo contribuindo com cerca de 78% e a emissão industrial de 16 a 18%.

MOREIRA, et al. (2005) avaliaram a absorção de metais provenientes do esgoto doméstico aplicado através de um sistema de irrigação por sulcos. Para isto a cultura de milho (AG 401-AGROCERES) foi submetida a dois diferentes tratamentos: irrigação com esgoto doméstico e com água. Após o crescimento vegetativo as plantas coletadas foram divididas em duas partes: grãos e folhas. Estas diferentes partes foram submetidas a procedimento de digestão em sistema aberto e a seguir analisadas por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF). Foi observado que a concentração de metais nas plantas submetidas à aplicação com efluente foi mais elevada do que nas plantas irrigadas com água.

Os resultados indicam que a absorção de metais, nas folhas e na espiga, está diretamente relacionada com a taxa de aplicação no caso da irrigação com água. Mas no caso da irrigação com esgoto doméstico foi observada uma maior absorção de metais quando a planta foi irrigada com o esgoto, tanto para as folhas como para a espiga.

ZUCCHI et al. (2002), relatam o emprego da fluorescência de raios X, por reflexão total, com radiação síncrotron (SR-TXRF) como uma técnica para determinação de traços de elementos inorgânicos em espécies da família

Amaranthaceae, visando o controle ambiental e a avaliação taxonômica. Sabe-se que os metais desempenham papel importante no crescimento das plantas, como também podem ser monitorados em vegetais utilizados como bioindicadores de poluição ambiental e na bio-remediação. Assim espécies de quatro gêneros de Amaranthaceae, coletadas em seus respectivos habitats naturais (restinga, cerrado, zonas rurais e urbanas) foram analisadas: Alternanthera maritima, Alternanthera brasiliana, Blutaparon portulacoides, Gomphrena globosa, Gomphrena celosioides, Pfaffia paniculata e Pfaffia glabrata (plantas totais ou partes aéreas e raízes). As amostras foram submetidas à digestão ácida, sendo o Ga (Gálio) utilizado como padrão interno.

Os resultados sugerem que elementos como P, S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn e Ba estão dentre os principais constituintes das amostras analisadas. Os elementos Cl, Co, Ni, Br, Rb, Sr e Pb também foram detectados em algumas amostras. Portanto, pela natureza dos elementos inorgânicos detectados pode-se obter informações importantes para o emprego destas espécies vegetais como possíveis bioindicadores de poluição ambiental e contribuição para sua avaliação taxonômica.

4.3 Microfluorescência de raios X (μ -XRF)

A microfluorescência de raios X (conhecida por μ -XRF) representa uma variante microanalítica da fluorescência de raios X por dispersão em energia (ED-XRF). Utilizando-se um capilar na colimação do feixe de raios X pode-se excitar uma pequena área da superfície da amostra, obtendo-se informações sobre a distribuição de elementos majoritários, minoritários e traços, no material a ser estudado (MAXIMILIANO et al, 2002).

A microfluorescência de raios X com radiação síncrotron (μ -SRXRF) começou a ser empregada nos anos 90. Nos dias atuais, já é considerada uma das técnicas mais eficientes que utiliza micro-sonda para análise inorgânica de vários tipos de amostras.

Além de ser possível sua utilização à pressão ambiente, em contraste com outras técnicas como PIXE ou microscopia de varredura eletrônica (VERBI, 2003).

CARPENTER (1991) utilizando a técnica de microfluorescência de raios X colocou um capilar reto a cerca de 2 mm da superfície do anodo de um tubo de raios X. Desta forma o capilar coletou uma fração muito maior de fótons, tornando possível a obtenção de feixes de seção de choque na faixa de 4-100 μm^2 com um fluxo de fótons adequado. Com a otimização da geometria, limites de detecção de 20-100 ppm para Cu, W e Mo foram obtidos na análise de amostras de vidro de referência, enquanto que para padrões finos os limites de detecção absolutos estão na faixa de 0,01 a 10 pg.

BARBOSA (1998) estudou a atividade elétrica oscilatória ("*bursting*") em células pancreáticas quando estimuladas com concentrações fisiológicas de glicose com base no registro simultâneo de cálcio na forma iônica (Ca^{2+}) por microfluorescência. Demonstrou-se que os ilhéus de Langerhans quando estimulados com glicose liberam 5-HT/insulina de forma pulsátil em condições fisiológicas e esta secreção é suportada por oscilações de Ca^{2+} . Notou-se que o aumento da concentração de glicose ocasionava um aumento na duração das oscilações de Ca^{2+} .

Os resultados de BARBOSA permitiram concluir que o Ca^{2+} associado à atividade elétrica oscilatória constituiu num mecanismo determinante para liberação de insulina. Deste modo, a atividade de "*bursting*" foi vista como uma etapa reguladora crítica na resposta à hiperglicemia.

MAIA (2000) fez um mapeamento de titânio ao longo de uma seção de corte de amostras de peças de polipropileno isotático (Ppi) contendo pigmento TiO_2 como aditivo. Ele realizou o mapeamento em uma área de 1cm^2 , analisando amostras com e sem aditivo envelhecidas em *weatherometer* entre 514 e 3.008 h e amostras de controle não envelhecidas. As análises foram realizadas usando-se um feixe de luz síncrotron de 20 μm e fazendo-se a contagem de fluorescência $K\alpha$ do titânio por 120 s, tendo usado um detector de Si(Li) com resolução de 165 eV para linha $K\alpha$ do Mn.

MAXIMILIANO et al. (2002) avaliaram concentrações de elementos químicos inorgânicos presentes em amostras de cerâmicas arqueológicas e de argila, permitindo o estudo sobre a determinação das fontes de argila utilizadas na fabricação das cerâmicas. As amostras estudadas foram fragmentos de cerâmicas indígenas brasileiras, encontradas na região da cidade de Londrina, norte do Paraná. Para a determinação dos elementos químicos presentes nestes fragmentos, foi utilizada a técnica de microfluorescência de raios X. A técnica analítica permitiu a identificação dos elementos minoritários K, Ca, Ti, Mn, Fe, e os traços Cr, Ni, Cu, Zn e Rb presentes nas amostras.

VERBI (2003) mapeou bandas de proteínas provenientes de calos embriogênicos *in vitro* da espécie *Citrus sinensis*, estas bandas de proteínas foram, previamente, separadas utilizando eletroforese de gel de poliacrilamida com sulfato de sódio. Para efetuar este mapeamento foi empregada a microfluorescência de raios X com radiação síncrotron. Nos resultados obtidos foi verificada a presença de Fe nas bandas de proteínas com pesos moleculares de 81, 62, 55, 36, 32 e 14 kDa. Já, para a banda de 53 kDa foram obtidos resultados mais promissores, onde além de Fe, o mapeamento indicou a presença de outras espécies químicas, tais como: Ca, Cu, K e Zn.

ROSSETTI (2003) em seu estudo sobre microinfiltração em coroas dentárias usou a técnica de microfluorescência com radiação síncrotron, onde foram analisados três tipos de agentes cimentantes: fosfato, ionômero de vidro e cimento resinoso dual. ROSSETTI utilizou trinta dentes pré-molares humanos, dez dentes para cada tipo de agente cimentante, extraídos e preparados para coroas metalocerâmicas com fundições com liga de Ni-Cr. Através da técnica de μ -SRXRF, foi possível quantificar a abertura marginal e a qualidade da interface entre os três tipos de agentes cimentantes. Como conclusão, foi verificada que, as infiltrações foram maiores para: o cimento com fosfato, seguido do ionômero vidro e, do resinoso dual, respectivamente.

4.4 Poluição atmosférica

No passado aceitou-se que o perigo à saúde humana era a única razão para o controle da poluição. Mais recentemente, controles foram impostos para proteger também a vegetação e os ecossistemas. Isto se deve ao fato da maioria dos poluentes do ar (exceto CO e alguns hidrocarbonetos) ser em muitas vezes, mais prejudicial às plantas do que ao homem (TRESMONDI, 2003).

Os controles, em geral, são impostos de forma a atender aos padrões de emissão (estabelecidos para alguns casos apenas) ou padrões de qualidade do ar em um local, sendo que estes padrões são determinados pelo município, estado ou país. Padrões de emissão são os limites legais de emissão para cada poluente, através de chaminés ou dutos, apresentados em termos de concentração (TRESMONDI, 2003).

4.4.1 Fatores que afetam a qualidade do ar

As fontes de poluição podem ser móveis ou estacionárias, como veículos e chaminés de indústrias, respectivamente. Geralmente as fontes estacionárias produzem cargas pontuais de poluente, enquanto a fonte móvel produz carga difusa.

Diferentes fatores afetam a dispersão das fontes poluentes emitidas para a atmosfera como constatado por DAVIS e CORNWELL (1991), sendo elas:

- Característica do ponto de onde foi emitido o poluente, para a atmosfera (chaminés e dutos);
- Condições meteorológicas, como por exemplo, a direção do vento;
- O relevo do terreno, e
- As características do material emitido (tamanho das partículas, estado dos poluentes etc.).

4.4.2 Padrão de qualidade do ar

Os poluentes quando, lançados para o meio ambiente podem sofrer reações químicas que levam a transformar um contaminante em poluente. Eles podem ser classificados em primários e secundários.

Poluentes primários são aqueles lançados diretamente no ar, como o dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio e algumas partículas como a poeira.

O poluente secundário é formado na atmosfera por meio de reações que ocorrem devido à presença de certas substâncias químicas e determinadas condições físicas, como o SO_3 (formado pelo SO_2 e O_2 no ar) que ao reagir com o vapor de água produz o ácido sulfúrico (H_2SO_4), que ao precipitar origina a chuva ácida.

Logo, o conhecimento das condições do ar atmosférico, de um determinado local é de grande importância para se determinar o padrão de qualidade do ar (TRESMONDI, 2003).

Um padrão de qualidade do ar define legalmente um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico, de forma a garantir a proteção da saúde e do bem estar da população. Os padrões de qualidade do ar estão divididos em dois níveis: primário e secundário. O primário inclui uma margem de segurança adequada para proteger pessoas mais sensíveis como crianças, idosos e pessoas com problemas respiratórios. O padrão secundário é fixado sem considerar explicitamente problemas com a saúde humana, mas levando em conta outros elementos, como danos à agricultura, à materiais e edifícios e à vida animal, mudanças de clima, problemas de visibilidade e conforto pessoal.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução Nº 3 de 28/06/90, estabeleceu um padrão nacional de qualidade do ar para

diferentes poluentes e prevê uma margem de segurança que nada mais é do que o limite legal de concentração de poluente permitido no ar (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 – Padrão nacional de qualidade do ar (resolução CONAMA nº 3, 28/06/90).

Poluentes	Tempo de Amostragem (h)	Padrão Primário (µg/m³)	Padrão Secundário (µg/m³)	Método de Medição
Partículas totais em suspensão (PTS)	24h (1)	240	150	Amostrador de grandes volumes
	MGA (2)	80	60	
Dióxido de enxofre	24h (1)	365	100	Pararosanilina
	MAA (3)	80	40	
Ozônio	1h (1)	160	160	Quimiluminescência
Fumaça	24h (1)	150	100	Reflectância
	MAA (3)	60	40	
Partículas inaláveis	24h (1)	150	150	Separação inercial/filtração
	MAA (3)	50	50	
Dióxido de nitrogênio	1h (1)	320	190	Quimiluminescência
	MAA (3)	100	100	
(1) Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.			(2) Média Geométrica Anual.	
(3) Média Aritmética Anual.				

Na Resolução nº 3 de 28/06/90 o CONAMA estabeleceu, também, os critérios para episódios agudos de poluição atmosférica, que são situações caracterizadas por altas concentrações de particulados durante um período determinado, conforme a Tabela 4.2, provocando o aumento da mortalidade para valores acima da média (DERISIO, 1992).

Tabela 4.2 – Critérios para episódios agudos de poluição do ar (CONAMA nº 3, 28/06/90).

Poluentes	Tempo de Amostragem (h)	Níveis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
		Atenção	Alerta	Emergência
Dióxido de enxofre	24	800	1600	2100
Partículas totais em suspensão	24	375	625	850
Partículas inaláveis	24	250	420	500
Fumaça	24	250	420	500
Monóxido de carbono	8	15	30	40
Ozônio	24	400	800	1000
Dióxido de nitrogênio	1	1130	2260	3000

4.4.3 Índice de qualidade do ar

Índices de qualidade do ar são utilizados, muitas vezes, para representar a qualidade do ar em uma determinada região, de forma a simplificar o processo de divulgação da informação. Índices podem ou não levar em consideração o sinergismo (quando a presença de um composto facilita ou aumenta a absorção de outro) entre poluentes. Porém, devido às dificuldades em estabelecer efeitos conjuntos da presença de diversos poluentes, em concentrações variadas, na maioria das vezes o sinergismo não é considerado (TRESMONDI, 2003).

Os índices, de maneira geral, relacionam a concentração de um poluente, medida por um determinado período (1, 3, 8 ou 24 horas), à um padrão de qualidade do ar estabelecido.

Devido ao fato dos poluentes serem considerados individualmente, a sistemática de classificação de qualidade do ar, em relação aos padrões, não fornece

informações sobre o impacto ao receptor e também não responde a uma simples questão: “Quais áreas são mais limpas e quais são mais impactadas com relação ao ar ambiente?” (HUNOVA, 2001).

O ideal, portanto, seria a utilização de índices de qualidade do ar que representassem o impacto dos poluentes ao receptor. Caso esta abordagem fosse possível, ela seria estabelecida apenas para um tipo de receptor, uma vez que os efeitos de um poluente são diferentes para a flora, fauna e a população.

Alguns critérios desejáveis em um índice de poluição do ar segundo OTT (1978) são que sejam de fácil compreensão pelo público em geral, que incluam os principais poluentes, que estejam relacionados a padrões de qualidade do ar e a critérios de episódios indesejáveis, que sejam calculados de uma maneira simples, que estejam baseados em premissas científicas que sejam significativos em relação ao espaço e que exibam variações diárias.

Há uma grande variedade de índices de qualidade do ar, tais como índices com estrutura linear (CETESB, 2002) e estrutura linear modificada (BEZUGLAYA et al. 1993); há ainda os índices de exposição acumulada (AOT), os quais são utilizados para ozônio e consideram diferentes limites de exposição em função do receptor avaliado (HUNOVA, 2001).

4.4.3.1 Índice de qualidade do ar com estrutura linear

Alguns países utilizam a estrutura linear para obtenção de um índice, no qual a concentração do poluente é convertida a um número, obedecendo-se uma escala. No Estado de São Paulo (CETESB, 2002) e em países como Estados Unidos (U.S.EPA, 1998b) e Malásia (SWINBANKS, 1997) a estrutura linear é utilizada, porém as faixas da escala, assim como os padrões de qualidade são diferentes nestas diferentes localidades. Portanto, uma mesma concentração de um poluente pode levar à condição

“regular” em um determinado país e à condição “inadequada” em outro. Em todos os locais a qualidade do ar é reportada em função do pior caso.

4.4.3.2 Índice CETESB

A CETESB utiliza a estrutura de qualidade do ar desde 1981. Para cada poluente é calculado um índice e a qualidade do ar, em uma estação, e reportada em função do pior caso. Os poluentes que a CETESB utiliza para cálculo de índice são: dióxido de enxofre; partículas totais em suspensão; partículas inaláveis; fumaça; monóxido de carbono; ozônio e dióxido de nitrogênio.

O índice é calculado de acordo com a equação 4.1, a qual consiste de uma interpolação linear.

$$I_p = \frac{I_{SUP} - I_{INF}}{PI_{SUP} - PI_{INF}} \cdot (C_p - PI_{INF}) + I_{INF} \quad (4.1)$$

Onde:

I – Índice (adimensional);

C – Concentração medida ($\mu\text{g.m}^{-3}$ ou ppm);

PI – Limites de concentração para determinada faixa de classificação ($\mu\text{g.m}^{-3}$ ou ppm), e Subscritos: ***p*** – poluente; ***sup*** – superior, e ***inf*** – inferior.

Portanto um poluente, ***p***, é classificado em função do cálculo de seu índice, obtido em função de sua concentração, C_p , a qual se encontra em um dos intervalos de concentração, determinados pelos pontos de inflexão inferior (limite mínimo) e superior (limite máximo). Na tabela 4.3, elaborada pela CETESB (2002), são apresentados os intervalos de concentração e respectivas classificações de alguns poluentes.

Tabela 4.3 – Estrutura de Índice de Qualidade do ar da CETESB (CETESB, 2002).

Classificação/ Índice	Nível de Qualidade do Ar	SO ₂ Dióxido de enxofre	PM ₁₀	CO Monóxido de carbono	O ₃ Ozônio	NO ₂ Dióxido de nitrogênio
		Média 24h (µg.m ⁻³)	Média 24h (µg.m ⁻³)	Média 8h (ppm)	Média 1h (µg.m ⁻³)	Média 1h (µg.m ⁻³)
BOA (0-50)	50% PQAR	80 (a)	50 (a)	4,5	80	100 (a)
REGULAR (51-100)	PQAR	365	150	9	160	320
INADEQUADA (101-199)	ATENÇÃO	800	250	15	200	1130
MÁ (200-299)	ATENÇÃO	1600	420	30	800	2260
PÉSSIMA (300-399)	EMERGÊNCIA	2100	500	40	1000	3000
CRÍTICA (>400)	CRÍTICO	2620	600	50	1200	3750

Obs: (a) – PQAR (padrão de qualidade do ar) anual.

O índice da CETESB pelo fato de ser mais rigoroso na qualificação do ar atmosférico, pois baseia-se na USEPA (*United State Environment Protect Agency*) órgão americano de controle da qualidade do ar, é o índice mais utilizado para comparação de dados científicos relacionados ao controle da qualidade do ar.

4.4.3.3 Índice HUNOVA

HUNOVA (2001) apresenta um método de interpretação espacial para dados de qualidade do ar, o qual visa a comparação de diferentes áreas, com base em um certo número de fatores, os quais foram: poluição do ar ambiente; ozônio em nível do solo e deposição atmosférica úmida. O fator poluição do ar ambiente considerou os poluentes SO₂; NO_x; CO; partículas (totais ou inaláveis) e metais pesados em partículas. A estrutura utilizada por HUNOVA (2001) é interessante, pois analisa os diferentes fatores que contribuem para a poluição do ar ambiente: poluentes primários, deposição úmida e fotoquímicos.

4.4.3.4 Índice BEZUGLAYA

Na Rússia, os poluentes são classificados em grupos, de acordo com o grau de perigo que oferecem à saúde humana. A estes grupos são atribuídos “pesos” na etapa de cálculo do índice, em função da classe de poluente. Um índice global de poluição, que leva em consideração os índices de um determinado número de poluentes é calculado e é utilizado como representativo do local. BEZUGLAYA et al. (1993) utilizaram índices de poluição do ar que levaram em consideração o máximo valor permitido para o poluente, de acordo com a legislação russa. Segundo os autores, os critérios para a determinação dos valores máximos foram estabelecidos por especialistas da área de saúde para mais de 400 poluentes.

As concentrações são normalizadas em relação à concentração máxima permitida, CMP, obtendo-se o índice de poluição do ar, I_i , pela equação 4.2.

$$I_i = \frac{X_i}{CMP_i} \quad (4.2)$$

Onde:

I_i – Índice de poluição do ar para o poluente i ;

X_i – Concentração do poluente do poluente i ;

CMP_i – Concentração máxima permitida para o poluente i

4.5 Material particulado

Segundo VAN ESPEN e ADAMS (1974), um termo usual para o aerossol atmosférico é material particulado em suspensão na atmosfera, definido como qualquer substância, exceto água pura, existente, seja no estado líquido ou sólido, na atmosfera sob condições normais e tendo dimensões microscópicas ou submicroscópicas, desde que superiores às dimensões moleculares características, ou seja, maiores que 0,2 nm.

Existe uma vasta gama de poluentes, os quais são emitidos para a atmosfera, entre os quais se encontra o material particulado que é definido por TRESMONDI (2003), como sendo partículas, não constituindo uma espécie química definida, geralmente encontrada na atmosfera no estado sólido e/ou líquido capaz de permanecer em suspensão.

Basicamente o aerossol atmosférico pode ser considerado como sendo composto de duas frações: fina com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5 μm e grossa com diâmetro maior que 2,5 e menor que 10,0 μm .

A fração, fina e grossa, do aerossol atmosférico tem, em geral, características diferentes quanto às suas origens, aos processos de transformação e remoção que sofrem e quanto às suas composições químicas.

As partículas com diâmetro aerodinâmico equivalente ou menor que 2,5 μm ($MP_{2,5}$), são denominadas de partículas inaláveis, seu estudo é de grande importância, já que são as principais causadoras de problemas respiratórios e de alterações cardíacas (ARBEX, 2001).

Na composição física do material particulado estão presentes: poeiras; fumaças; fuligem; partículas de óleo, podendo ser originado de diferentes fontes emissoras locais ou não. As indústrias; veículos; construção civil; arraste natural de poeiras, são algumas das principais fontes. Esses contaminantes podem ter origem nos processos de combustão (fuligem e partículas de óleo) ou então ocorrem devido a fenômenos naturais, como é o caso da dispersão do pólen ou da suspensão de material particulado devido à ação do vento (TRESMONDI, 2003).

A presença no ar de algumas substâncias na forma de material particulado tende a agravar os efeitos de certos gases. O caso mais comum é o dióxido de enxofre (SO_2), cujo efeito nocivo é maior na presença de material particulado. As concentrações de substâncias presentes na atmosfera dependem do clima; topografia; densidade populacional, do nível e tipo de atividades industriais.

SEINFELD e PANDIS (1998) citam que as principais fontes de emissão de aerossol primário são devidas à re-suspensão de partículas do solo; emissões provenientes de sal marinho; queima de combustíveis fósseis para geração de energia em atividades industriais; processos industriais que emitem partículas; uso de veículos (queima de combustível e por emissões dos pneus); atividades de queima de biomassa para a agricultura, etc.

4.5.1 Material Particulado Grosso e Fino

O material particulado grosso no meio ambiente se encontra caracterizado por apresentar partículas com diâmetro aerodinâmico superior a $2,5 \mu\text{m}$. Seus efeitos no organismo humano variam muito em função de sua natureza química e de suas dimensões (SPEKTOR, 1991).

O material particulado fino tem como característica apresentar partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm . Devido às suas dimensões as partículas podem atingir os alvéolos pulmonares. Algumas partículas sólidas podem se acumular nos pulmões, ocasionando pneumoconiose (doenças pulmonares causadas pela inalação de poeiras) (SPEKTOR, 1991).

A exposição cumulativa mensal às concentrações do material particulado inalável ($\text{MP}_{2,5}$) reduz a vazão nas vias aéreas pulmonares. Altas exposições no passado podem predispor a um maior decremento das funções pulmonares quando a novas exposições em altas concentrações de particulado (SPEKTOR, 1991).

As partículas em suspensão na atmosfera são de extrema importância entre os contaminantes do ar, devido a sua complexidade em termos de composição química e propriedades físicas, as pesquisas sobre material particulado 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).

Segundo pesquisas realizadas por SCHROEDER et al., (1987), os metais tóxicos como: As, Cd, Ni, Pb, V, Zn, Co, Cr, Hg, Mn, Se, Sb, e seus compostos estão associados com a fração fina do material particulado que varia no ambiente aéreo. Isto é importante não somente do ponto de vista da saúde, mas também pelo fato de que partículas finas tenderem a persistir na atmosfera onde podem sofrer reações químicas ao serem transportadas para longas distâncias.

Atualmente há um interesse crescente no que diz respeito às partículas menores ou iguais a 2,5 μm ($\text{MP}_{2,5}$). Padrões de qualidade do ar para $\text{MP}_{2,5}$ foram estabelecidos a partir de 1997 nos Estados Unidos. Recentemente México, Canadá e Estados Unidos reconheceram que há grandes deficiências nas informações sobre o gerenciamento efetivo da qualidade do ar no que se relaciona às partículas finas (HIDY et al., 2000).

As relações do material particulado com o meio ambiente são bastante complexas, pois para descrever seu comportamento é necessário determinar a concentração; o tamanho; a composição química, a fase e a morfologia.

4.6 Emissão de partículas devido a fontes naturais

As principais fontes naturais de emissão de partículas são: o solo; *spray* proveniente do mar e vulcões; partículas de origem vegetal como, por exemplo, o *pólen* das plantas, em concentração muito menor que as emitidas pelas demais fontes (SEINFELD e PADIS, 1998).

A maior parte das partículas provenientes de emissões naturais encontra-se na faixa de tamanho superior a 1 μm (SPEKTOR et al., 1991).

Em determinadas localidades da região Amazônica o material particulado sofre grande influência de fontes naturais. Na Serra do Navio (Amazonas), por exemplo, o particulado fino foi determinado como de origem biogênica, re-suspensão do solo e particulado marinho, enquanto que a fração grossa foi determinada como particulado proveniente do solo e da floresta (GERAB, 1996).

4.7 Emissão de partículas devido a fontes urbanas

As regiões metropolitanas, geralmente apresentam forte atividade industrial e uma grande frota de veículos. Devido a isto, algumas fontes antrópicas de material particulado são comuns a municípios que fazem parte de regiões metropolitanas.

As partículas presentes na região metropolitana de São Paulo têm sido objeto de estudo nos últimos 30 anos. MIRANDA et al., (2002) identificaram sulfato e

aluminossilicatos como os compostos mais abundantes no material particulado de São Paulo, além de compostos metálicos; sulfatos; carbonatos; cloretos orgânicos e compostos biogênicos.

CASTANHO e ARTAXO (2001) analisaram a composição e concentração do material particulado no município de São Paulo, onde o solo foi a principal fonte de partículas maiores (entre 2,5 e 10 μm) e identificaram os veículos emissores: re-suspensão de partículas do solo, combustão de óleo, sulfatos e emissões industriais como principais fontes de $\text{MP}_{2,5}$.

ALONSO et. al. (1997), concluíram que apesar das 30.000 indústrias existentes na RMSP (Região Metropolitana de São Paulo), as maiores contribuições para as elevadas concentrações de partículas totais em suspensão (PTS) e MP_{10} são as provenientes de poeira de estrada e emissões de veículos.

SWIETLICKI et al. (1996) identificaram as fontes de poluição do ar na cidade de Lund (Suécia), com base em dados de monitoramento de material particulado e gases. Com relação às partículas grossas, mais de 60% das mesmas foram identificadas como provenientes de re-suspensão de estradas, enquanto o restante estava relacionado às emissões veiculares e partículas do mar. Uma importante fração das partículas finas foi identificada como proveniente de transporte de longas distâncias, enquanto as partículas grossas foram relacionadas às fontes locais.

Em Milão (Itália) sulfatos, com origem secundária e partículas com origem na crosta terrestre foram identificados como os maiores componentes do material particulado (MARCAZZAN et al. 2001).

4.8 Emissão de partículas devido à queima de biomassa

LEVINE et al. (1995) apresentaram uma importante discussão sobre a queima de biomassa e seus efeitos. Segundo os autores, a extensão da queima de biomassa aumentou significativamente nos últimos 100 anos devido às atividades humanas.

No Brasil, a prática de queima de biomassa é intensamente difundida e foge ao controle das autoridades responsáveis por sua fiscalização, principalmente em épocas de inverno, as quais estão associadas aos períodos de estiagem no país. Um dos principais propósitos desta prática, executada pelos habitantes dos municípios e de áreas rurais, é a “limpeza” de áreas com folhas e galhos secos. Algumas vezes o objetivo da queima é a redução de volume de lixo doméstico.

No interior do estado de São Paulo, onde há grande área rural dedicada à cultura de cana-de-açúcar, a prática de queimada é utilizada para facilitar a colheita manual.

Segundo LEVINE et al. (1995) o efeito imediato da queima de biomassa é a produção e a liberação na atmosfera de gases e partículas resultantes da combustão, como:

- Dióxido de carbono e metano – gases de efeito estufa;
- Monóxido de carbono, metano e hidrocarbonetos – gases quimicamente ativos que afetam a capacidade de oxidação da atmosfera e levam à produção fotoquímica do ozônio troposférico;
- Cloreto de metila – fonte de cloro na atmosfera e que pode levar à destruição do ozônio estratosférico, e brometo de metila – 40 vezes mais eficiente no processo de destruição da camada de ozônio do que o cloreto de metila;
- Partículas que afetam a radiação solar e o clima.

GERAB (1996) verificou na região de Alta Floresta, localizada na região Amazônica, que na estação de queimadas as concentrações do particulado fino e grosso aumentam 11 e 5 vezes respectivamente.

5. MATERIAL E MÉTODO

A fim de se estudar o processo de dispersão de material particulado emitido na atmosfera, montou-se um experimento na região metropolitana de Campinas, SP, onde foram efetuadas coletas de material particulado nas frações grossa e fina empregando filtros de polycarbonato (da marca *nuclepore*[®]) de diâmetro de poro 8,0 μm e 0,4 μm .

Para tanto, foram montados postos de coleta em três localidades distintas pertencente à região de Campinas.

5.1 Localização da região de interesse

O estudo foi desenvolvido na região de Campinas, estado de São Paulo, latitude S22°53'20" e longitude W47°04'40". A cidade encontra-se a 680 m de altitude, com área total de 798 Km², distante 100 Km da capital do estado, São Paulo. Campinas é a principal cidade de uma região metropolitana que possui mais de 20 municípios onde o número de habitantes supera a faixa dos dois milhões.

5.2 Locais de amostragem

Para o trabalho foram montados três postos de coleta de material particulado, sendo dois nas dependências das instalações das estações de monitoramento ambiental da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), sendo o primeiro na região central da cidade de Campinas e o segundo no município de Paulínia (área de influência da região de Campinas).

O primeiro coletor foi montado no centro de Campinas, localizado na avenida Anchieta, dentro das dependências da escola pública Carlos Gomes, este local representa uma área densamente urbanizada com grande fluxo de veículos (Figura 5.1).



Figura 5.1 – Vista geral do posto instalado nas dependências da estação da CETESB em Campinas, localizado no estacionamento do colégio Carlos Gomes situado na avenida Anchieta.

O segundo posto alocado na estação da CETESB em Paulínia encontra-se localizado na praça Monsenhor Emilio J. Salin (Figura 5.2). Este posto coletor é importante por representar uma região com grande concentração de indústrias

metalúrgicas e químicas, incluindo a Refinaria de petróleo de Paulínia (REPLAN) da PETROBRÁS (a maior refinaria de petróleo do Brasil) .



Figura 5.2 – Posto coletor localizado nas dependências da estação da CETESB em Paulínia na praça Monsenhor Emilio J. Salin.

O terceiro posto coletor de material particulado foi montado nas dependências da estação meteorológica do Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura (CEPAGRI), na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), localizado dentro da área do campo experimental da Faculdade de Engenharia Agrícola (FEAGRI), no distrito de Barão Geraldo.

Esse último representando uma área de baixa concentração de poluição ambiental. A Figura 5.3 mostra a área da estação meteorológica, sendo que em destaque localiza-se o abrigo para o sistema de coleta de material particulado disperso na atmosfera.



Figura 5.3 – Vista geral do local onde se encontra em destaque o abrigo da estação coletora de material particulado, localizada na estação meteorológica do CEPAGRI situado no campo experimental da FEAGRI-UNICAMP.

5.3 Sistema de amostragem

O sistema de amostragem de aerossóis adotado é o de filtração seqüencial. Com este sistema pode-se obter as frações grossa e fina, que correspondem às frações inaláveis superior e inferior, respectivamente. O sistema desenvolvido na Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – FEC da UNICAMP com apoio do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) recebeu o nome de AFG (Amostradores de particulado Fino e Grosso).

Em cada sistema coletor montado foi construído um suporte para os dois filtros em série AFG (PARKER et al. 1997), o qual foi colocado em uma tubulação de admissão (*inlet*), projetado para capturar partículas com diâmetro aerodinâmico de até 10 μm . O comprimento do *inlet* é desenhado para proporcionar uma deposição uniforme da partícula no primeiro filtro de coleta.

Na amostragem, a entrada do ar está localizada à uma altura de 2,15 m do solo (conforme Figura 5.4) e as partículas do aerossol foram coletadas em filtros de polycarbonato, de 47 mm de diâmetro, montados sob o AFG.



Figura 5.4 – Vista externa da estação montada na FEAGRI, com destaque para torre do amostrador (equipamento projetado na FEC).

Na metodologia científica de montagem desenvolvida anteriormente por MATSUMOTO (2001), o AFG e o *inlet* são ligados à uma bomba de vácuo (110 V), com capacidade de escoamento de $25 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$; a um totalizador de volume para medição do volume de ar captado e a um kitassato (que funciona como um vacuômetro) de volume 1000 mL (Figura 5.5).

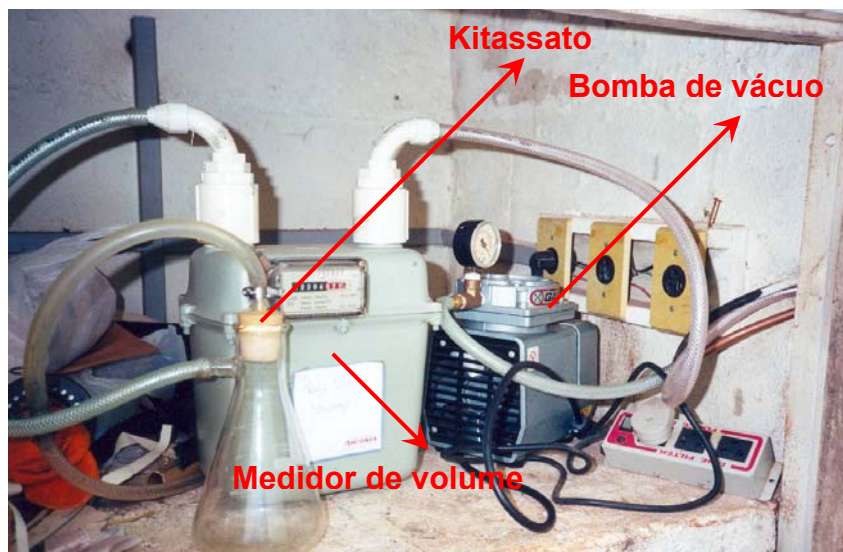


Figura 5.5 – Vista interna da estação (dentro do abrigo), mostrando os equipamentos para coleta.

A coleta da fração grossa do aerossol é feita nos filtros com diâmetro de poros de 8 μm (coleta de partículas com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 μm) e, a fração fina, em filtros com diâmetro de poros de 0,4 μm (coleta de partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μm). O AFG encontra-se instalado na parte interna da torre do amostrador, conforme pode-se observar na Figura 5.6.

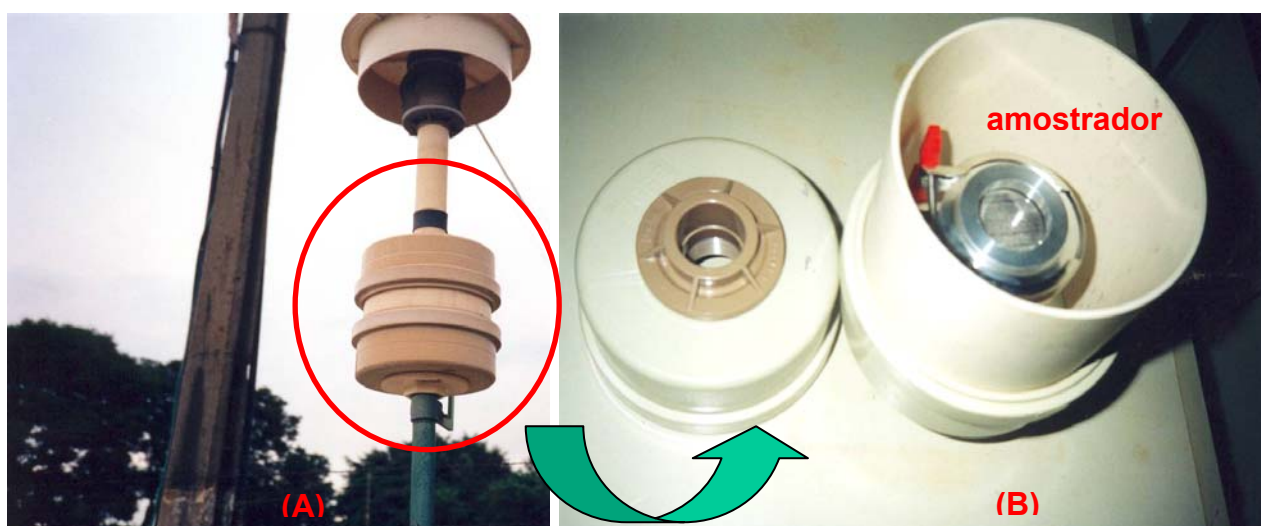


Figura 5.6 – Vista externa da torre do amostrador (A). Em B pode-se observar o amostrador instalado dentro do receptáculo da torre.

O amostrador apresentado nas figuras 5.6A e 5.6B foi desenvolvido nos laboratórios da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo (UNICAMP).

A Figura 5.7 mostra o AFG responsável pela captura e deposição do material particulado, onde a alocação dos filtros de $8,0\ \mu\text{m}$ e de $0,4\ \mu\text{m}$ respectivamente permitem a passagem das partículas em duas frações, a grossa e a fina definidas anteriormente.

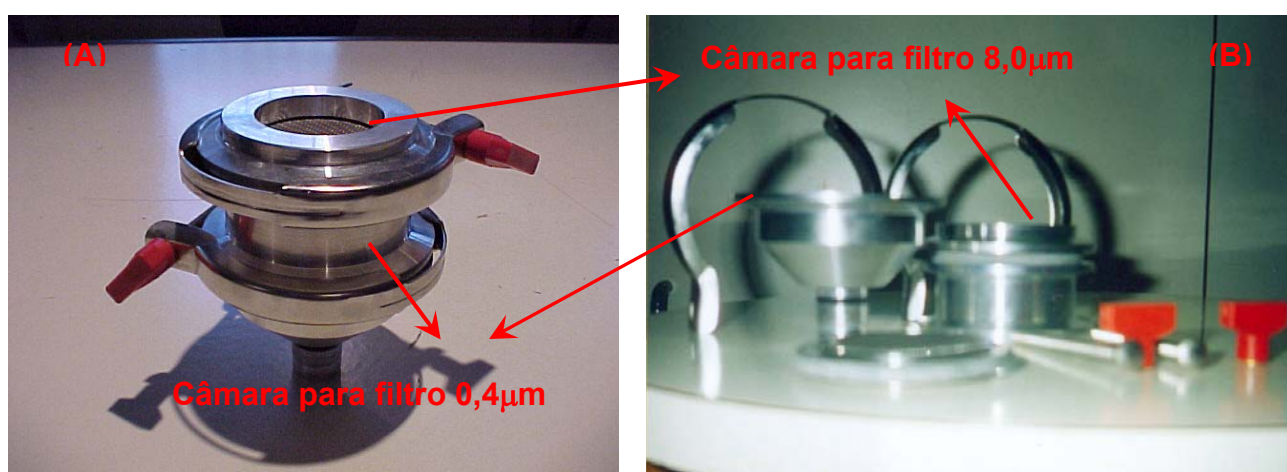


Figura 5.7 – Esquema Geral do amostrador e seus componentes (em A vista do AFG montado, em B vista das peças separadas).

O fluxograma da Figura 5.8 apresenta uma representação geral do sistema de coleta utilizado no experimento.

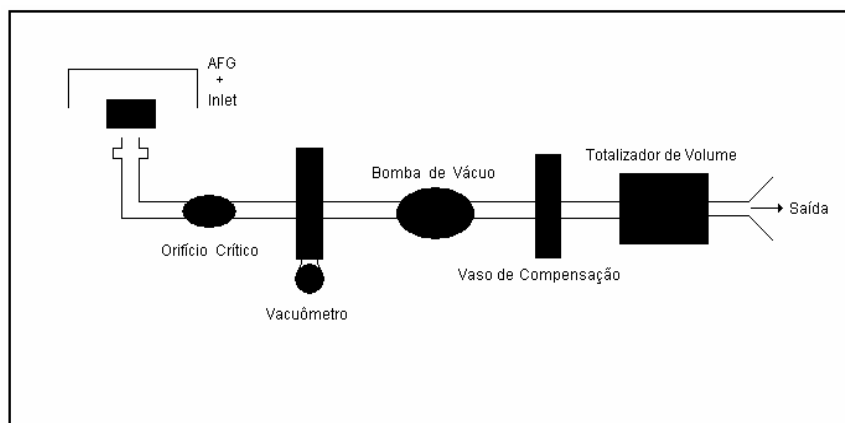


Figura 5.8 – Fluxograma da estação amostradora para material particulado (MATSUMOTO, 2001).

A determinação da massa do material particulado coletado e depositado nos filtros é realizada através da análise gravimétrica, através da pesagem do filtro antes e depois da amostragem. A concentração de PM_{10} é determinada pela soma das massas de material particulado contida nos filtros de $8,0\ \mu m$ e $0,4\ \mu m$, dividida pelo volume de ar medido pelo totalizador de volume.

5.4 Linha de Luz Síncrotron

Denomina-se Linha de Luz a instrumentação que é acoplada ao anel de armazenamento de elétrons. Em cada linha de luz chegam os feixes de fótons (luz síncrotron), gerados pelos elétrons que circulam no anel de armazenamento.

5.4.1 Principais características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

- Energia do elétron no anel de armazenamento: 1,37 GeV;
- Campo magnético do dipolo D09B: 1,65 T;

- Anel de armazenamento de elétrons: 93,2 m de perímetro e 30 m de diâmetro;
- Acelerador linear de elétrons: 18 m;
- Energia crítica do fóton: 2,08 keV;
- Frequência de revolução dos elétrons no anel de armazenamento: 3,2 MHz;
- Fluxo de fótons, à 8 keV, em uma área de 20 mm² : 4,2x10⁹ fótons/s;
- Feixe policromático (branco) ou seleção de energia entre 3 e 14 keV, utilizando cristal monocromador de silício (111);
- Alto grau de polarização do feixe;
- Detectores semicondutores, de Si (Li), com resolução de 165 eV à 5,9 keV e de Ge (HP), com resolução de 150 eV à 5,9 keV;
- Posicionamento da amostra utilizando um sistema semi-automático, com movimento tridimensional (PÉREZ et al. 1999).

Na Figura 5.9 tem-se uma foto geral do laboratório, onde se observa o anel de armazenamento coberto por um conjunto de placas de concreto (para blindagem) de 30 cm de espessura.

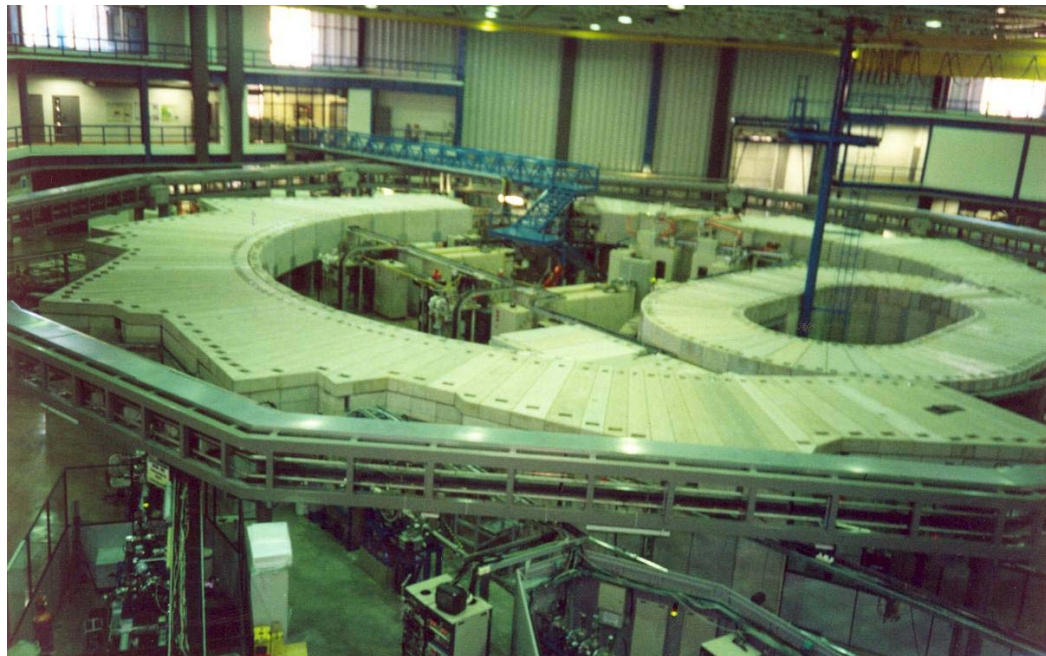


Figura 5.9 – Vista geral do anel de armazenamento do feixe de Luz síncrotron.

5.4.2 Estação Experimental

A estação experimental inclui o sistema porta-amostra, sistema goniométrico e detectores de feixes de fótons espalhados ou transmitidos.

5.4.3 Linhas instaladas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

O anel de armazenamento de elétrons existente no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) tem capacidade para 24 linhas de luz. Atualmente, os pesquisadores têm à disposição doze linhas de luz e três em projeto. A Figura 5.10 mostra o posicionamento de cada uma delas. A pesquisa de material particulado utilizou a linha designação D09B-XRF.

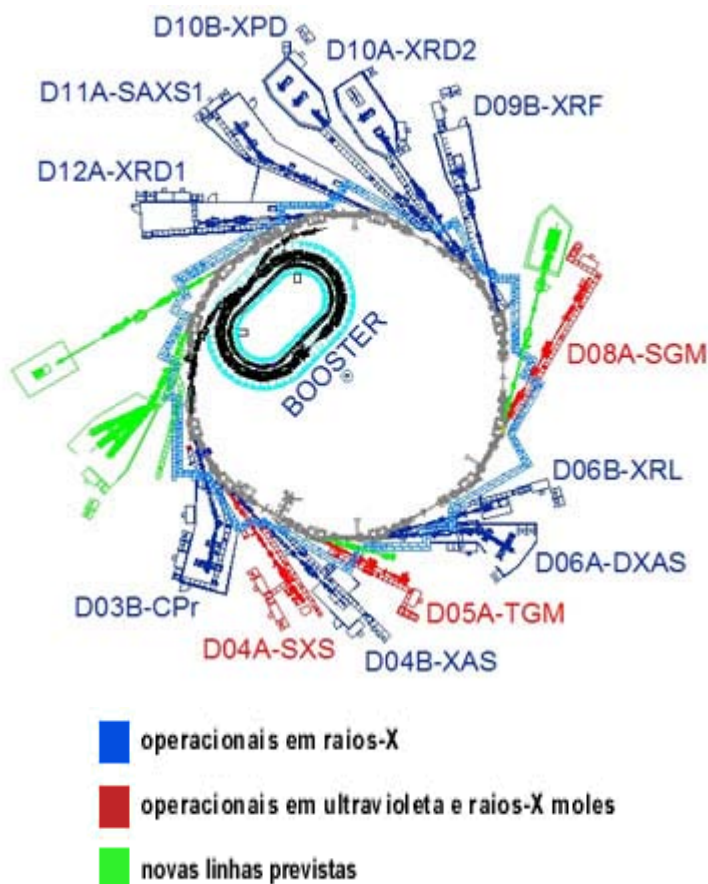


Figura 5.10 – Planta baixa das linhas de Luz síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Fonte: www.lnls.br).

5.4.4 Linha DO9B – XRF Fluorescência de Raios X

A linha de XRF – Fluorescência de Raios X destina-se à análise da composição química multielementar ($Z \geq 13$) em aplicações científicas de determinação de elementos traços em ciências ambientais, biológicas e materiais, perfil de profundidade química de filmes finos e mapeamento químico. Ela opera com feixe de 4 a 23 KeV, na tabela 5.1 verifica-se outras características da linha.

Tabela 5.1 – Características Gerais da linha DO9B (Fonte: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron).

Fonte	Ímã defletor DO9B(15°), $\sigma_y = 0.222$ mm, fluxo na amostra: 4×10^9 fótons/s a 8 keV.
Monocromador	Monocromador <i>channel-cut</i> .
Cristais	Si(111) (2d=6.217 Å): 4-14 keV ($E/\Delta E=2800$); Si(220) (2d=3.84 Å): 5-23 keV ($E/\Delta E=15000$).
Detetores	Detetores de estado sólido de Ge hiperpuro (resolução de 150 eV) e Si(Li) (resolução de 165 eV); fotodiodos e câmeras de ionização.
Óptica	Óptica capilar com 20 μm de resolução espacial.
Manipulação de amostras	Câmara de vácuo (2-10 mbar) com geometria de excitação convencional (45° - 45°). Estações para experiências a incidência rasante e mapeamento 2D, ambas com controle total de posicionamento de amostras.

A Figura 5.11 mostra uma foto da tubulação da linha DO9B – XRF, por onde passa o feixe de luz síncrotron do anel para a estação experimental de fluorescência.



Figura 5.11 – Foto da tubulação do anel para a linha D09B – XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por onde passa o feixe de luz síncrotron.

5.5 Instrumentação da linha de D09B-XRF do LNLS

Na estação experimental de fluorescência de raios X, para a detecção dos raios X, é utilizado um detector semicondutor de Ge hiperpuro, com janela de berílio de $8\text{ }\mu\text{m}$ de espessura, uma área ativa de 30 mm^2 , acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em microcomputador (Figura 5.12).



Figura 5.12 – Vista geral da estação experimental DO9B-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron com a instrumentação.

Para a análise de amostras pela técnica de microfluorescência de raios X (μ -XRF) a linha conta com uma mesa para o alinhamento do capilar desenhada para ter reprodutibilidade e alta resolução angular, assim como para a translação completa. Quatro estágios de translação linear foram mecanicamente acoplados com lâminas flexíveis para fornecer translações e rotações perpendiculares ao eixo longitudinal do capilar. Movimentos dos estágios de translação linear de mesmo sinal resultam em movimentos horizontal ou vertical, enquanto que os movimentos de sinais opostos resultam em um deslocamento angular do capilar.

O microfeixe é gerado com um fino capilar cônico de 23,5 cm de comprimento com 75 μm de diâmetro na entrada e 13 μm de diâmetro na saída. A estação de μ -XRF inclui além do detector dispersivo, um microscópio ótico com zoom motorizado e um conjunto de estágios X,Y,Z, θ_z para o posicionamento da amostra. Todos estes estágios são completamente controlados por controle remoto (Figura 5.13).

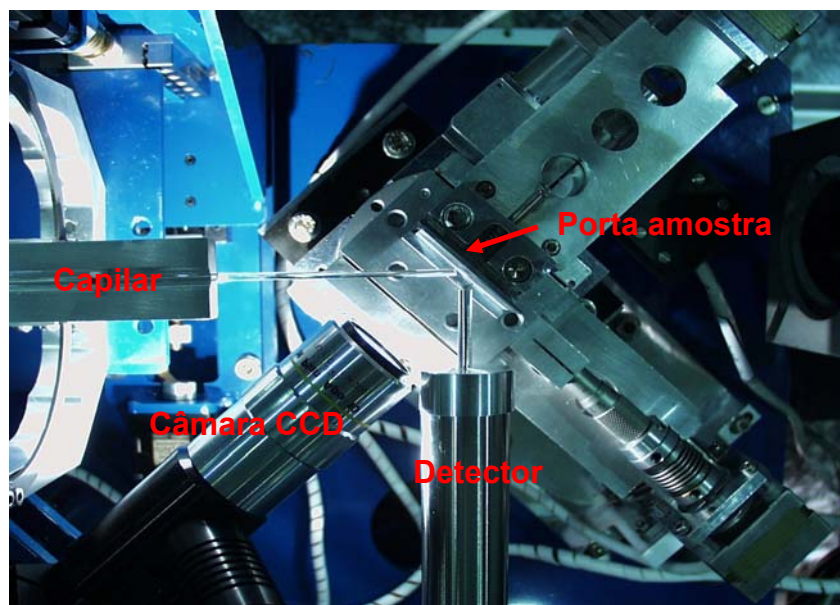


Figura 5.13 – Arranjo experimental da técnica de μ -SRXRF na linha D09B-XRF do LNLS.

5.6 Arranjo experimental para microfluorescência de raios X com radiação síncrotron (μ -SRXRF)

No arranjo experimental para a análise por microfluorescência, o feixe de radiação síncrotron pode ser focalizado (através do uso do capilar) em uma pequena área do filtro onde o material particulado está depositado, permitindo a análise de partículas individuais contidas no filtro de polycarbonato onde está depositada a fração grossa do material particulado (Figura 5.14).

A técnica de μ -SRXRF fornece uma informação mais detalhada dos elementos contidos na partícula do substrato da amostra através da análise quantitativa.

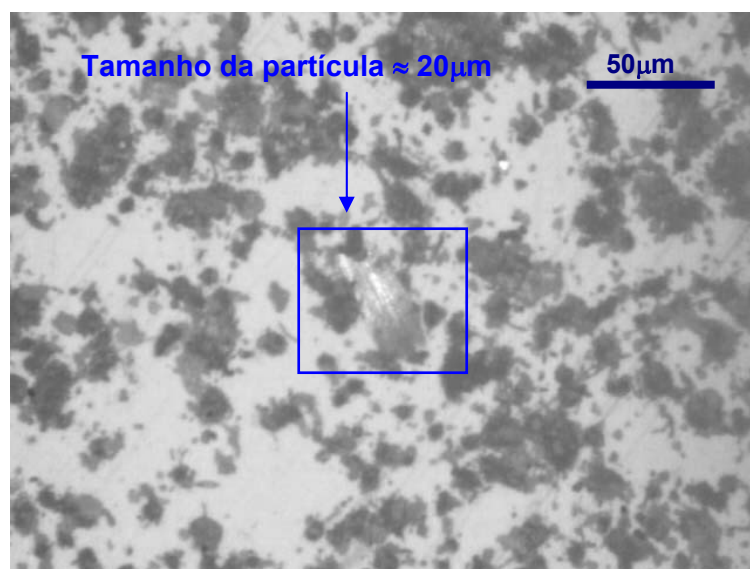


Figura 5.14 – Vista ampliada das inúmeras partículas existentes em uma amostra de material particulado grosso, onde se observa em destaque a partícula selecionada para a análise.

A análise é feita por varredura, delimitando-se a região que contém a partícula de interesse.

5.7 Arranjo experimental da fluorescência de raios X por reflexão total com excitação por radiação síncrotron (SR-TXRF)

O arranjo experimental permite a rotação e a translação da amostra de forma a obter a condição para a reflexão total do feixe incidente sobre a amostra que está alocada numa placa retangular de lucite (Perspex) fixada no porta-amostra, permitindo a medida dos elementos contidos na amostra.

A Figura 5.15 mostra em detalhe a amostra depositada sobre o refletor e o detector com o colimador.

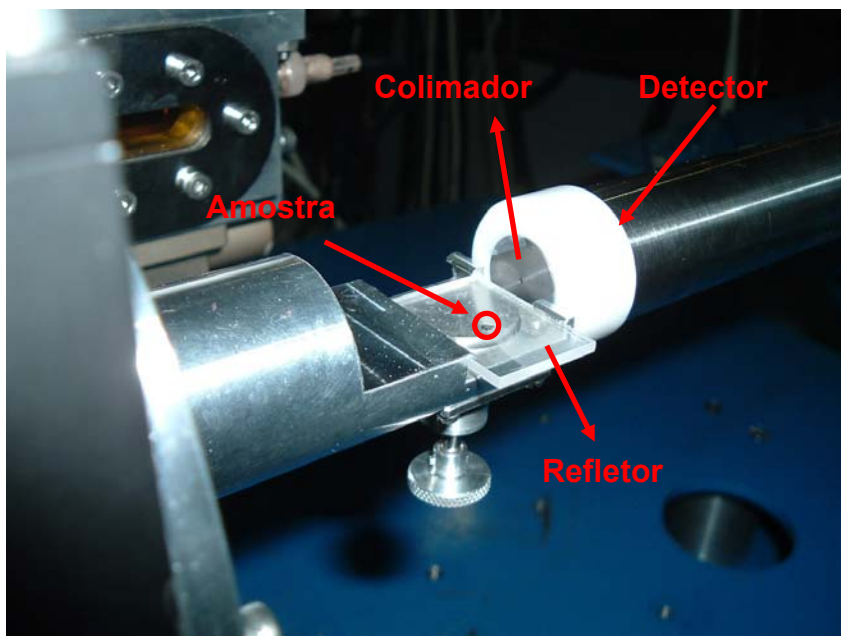


Figura 5.15 – Arranjo experimental da SR-TXRF.

5.8 Preparo das amostras de material particulado

Após a coleta do material particulado, as amostras contendo a fração grossa, foram analisadas por μ -SRXRF enquanto que pela técnica de SR-TXRF foram avaliadas as duas frações, a fina e a grossa.

5.8.1 Preparo das amostras para análise por μ -SRXRF

As amostras contendo o material particulado grosso foram analisadas diretamente sem nenhum pré-tratamento. Com o auxílio de uma lupa eletrônica foram localizadas as partículas com tamanho superior a 20 μm .

Como o tamanho do feixe na saída do capilar é de 13 μm , as partículas menores que este valor, não puderam ser avaliadas individualmente. Devido a este

fato, a fração fina do material particulado não pode ser analisada pela técnica de μ -SRXRF.

Utilizando-se a técnica de μ -SRXRF foi realizado um mapeamento bi e tridimensional de algumas partículas contidas na fração grossa do material particulado e também uma análise puntual de várias partículas, previamente selecionadas.

O mapeamento não foi realizado em todas as partículas selecionadas para análise puntual devido à restrição do tamanho do feixe.

5.8.2 Preparo das amostras para análise por SR-TXRF

Na análise por SR-TXRF, a amostra deve ser previamente digerida e depositada sobre um suporte. Para que ocorra a reflexão total, o suporte da amostra deve ser polido e plano. Normalmente, suportes de quartzo são utilizados como refletor. Entretanto estes apresentam algumas desvantagens: a radiação fluorescente do silício presente no quartzo torna inviável uma determinação quantitativa de silício na amostra. Além disso, os suportes de quartzo são caros (US\$ 50,00 cada) e a limpeza, tanto dos suportes novos, quanto dos usados, deve ser feita cuidadosamente, caso contrário, pode permanecer uma contaminação, principalmente, pelos elementos Fe, Cu e Zn.

O lucite (Perspex) é um material que pode ser utilizado sem uma limpeza prévia e como é relativamente barato (R\$ 1,00 cada), pode ser utilizado somente uma vez e em seguida descartado. Ele contém somente os elementos hidrogênio, carbono e oxigênio e dificilmente são contaminados por outros elementos. O refletor de lucite pode ser encontrado na forma de placas retangulares, com superfícies muito lisas que não necessitam de polimento, isto reduz o custo e o risco de contaminação. A superfície do lucite é protegida com um filme plástico fino para evitar arranhões e contaminação durante o manuseio. O lucite pode ser cortado facilmente no formato desejado e utilizado imediatamente após a retirada do filme plástico (SCHMITT et al., 1987). A

Figura 5.16 mostra um suporte de lucite, depositado em uma placa de Petri utilizada para armazenamento e transporte das amostras.



Figura 5.16 – Suporte de lucite utilizado para a deposição da amostra, acondicionado em Placas de Petri para armazenamento e transporte.

Para a análise por SR-TXRF, o filtro amostrado é colocado em um béquer, onde se adicionam 1 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 3 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrados. Em seguida o béquer contendo o filtro é colocado em um banho de ultrassom para a remoção do material particulado (KLOCKENKÄMPER et al., 1992).

A suspensão é mantida a 100°C durante cerca de 20 minutos ou até uma redução considerável do volume. O material resultante é recuperado em 10 mL utilizando água deionizada e desmineralizada (Milli-Q).

A cada 1mL de amostra foram adicionados $100\ \mu\text{L}$ de uma solução de Gálio ($102,5\ \text{mg.L}^{-1}$) usado como padrão interno, resultando em uma concentração de $9,32\ \text{mg.L}^{-1}$ do padrão em cada amostra.

O padrão interno é utilizado para eliminar a não uniformidade da alíquota no suporte, porque o filme fino formado sobre o substrato não possui geometria regular. Desta forma, a intensidade dos raios X obtida na irradiação da amostra depende da posição em que esta for colocada no suporte. Com a adição do padrão interno, o resultado obtido será sempre em relação a este padrão, não importando, dessa forma, a posição da amostra.

Ao final do preparo 5,0 μL da solução resultante é então pipetada sob o suporte de lucite (SCHMITT et al, 1987) e seca com auxílio de uma lâmpada infravermelha (SAVAGE e HASWELL, 1998).

5.9 Cronograma de coleta

As amostras foram coletadas semanalmente em cada um dos postos. A amostragem foi feita durante 24 horas, tendo início sempre às 10 horas (escolha ao acaso, apenas para facilitar o tempo de deslocamento de uma área de coleta para outra). O período de 24 horas de amostragem foi empregado com a finalidade de se comparar os valores de PM_{10} deste trabalho com os da CETESB.

As coletas iniciaram-se em 18 de outubro de 2005 no posto de Barão Geraldo e terminou em 18 de março de 2006 no posto do centro de Campinas. No total foram obtidas 21 amostras para a fração grossa e 21 para a fração fina em cada posto coletor, ou seja, num total de 126 amostras. Todas as leituras foram feitas em triplicata.

Dados climáticos como: temperatura máxima, umidade relativa e precipitação pluviométrica, foram obtidas junto ao Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas a Agricultura (CEPAGRI) da Universidade Estadual de Campinas.

Nos meses de maio e agosto de 2004 e janeiro, fevereiro, agosto e setembro de 2005 foram coletadas algumas amostras, mas não em todos os postos, devido a

problemas logísticos, tais como autorização da CETESB para a montagem e operação do sistema.

5.10 Obtenção da Intensidade Fluorescente

Os ajustes dos espectros para a obtenção das intensidades fluorescentes e do *background* usado para a obtenção do limite de detecção foram realizados com o emprego do programa AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting*), integrante do pacote computacional QXAS (*Quantitative X-ray Analysis System*), desenvolvido pela Universidade de Antuérpia, Bélgica e fornecido pela Agência Internacional de Energia Atômica (*International Atomic Energy Agency* - IAEA).

5.11 Análise multivariada pelo método estatístico das Componentes Principais (ACP)

A análise multivariada é uma ferramenta que permite a interpretação de uma base de dados com um número grande de variáveis por meio de tratamentos estatísticos. Os métodos de análises multivariada, como Análise de Componentes Principais, Análise de Componentes Principais Absoluta e Análise de Clusters levam a resultados como: a redução da base de dados sem comprometer o valor da informação inicial; identificação de grupos de objetos ou variáveis similares; identificação das relações entre as variáveis e como se correlacionam; permite conhecer as relações entre as variáveis podendo-se fazer previsões de algumas variáveis em função das outras. Aplicada ao estudo de partículas da atmosfera a análise multivariada permite, a partir de medidas no receptor, identificar as fontes sem necessariamente conhecer as suas assinaturas, permitindo estimar a composição das mesmas (CASTANHO, 1999).

O objetivo principal da análise de componentes principais é a obtenção de um pequeno número de combinações lineares (componentes principais) de um conjunto de variáveis, que retenham o máximo possível da informação contida nas variáveis

originais. Frequentemente, um pequeno número de componentes pode ser usado, em lugar das variáveis originais, nas análises de regressões, análises de agrupamentos etc.

Segundo CRISCI e ARMENGOL (1983) a técnica de análise de componentes principais tem sua origem em trabalhos realizados em meados do século XX por Karl Pearson. Porém, os autores afirmam que foi Hotelling quem consolidou seu uso para representar um conjunto numérico de caracteres mediante um modelo reduzido de variáveis hipotéticas, chamadas componentes principais. Estas componentes principais não estão correlacionadas entre si e se interpretam independentemente uns dos outros. O número de componentes depende do número de caracteres originais e, o número máximo possível é igual ou menor ao número destes últimos.

A análise de componentes principais consiste essencialmente em reescrever as coordenadas das amostras em outro sistema de eixo mais conveniente para a análise dos dados. Em outras palavras, as n -variáveis originais geram, através de suas combinações lineares, n -componentes principais, cuja principal característica, além da ortogonalidade, é que são obtidos em ordem decrescente de máxima variância, ou seja, a componente principal 1 detém mais informação estatística que a componente principal 2, que por sua vez contém mais informação estatística que a componente principal 3 e assim por diante.

Este método permite a redução da dimensionalidade dos pontos representativos das amostras pois embora a informação estatística presente nas n -variáveis originais seja a mesma dos n -componentes principais, é comum obter em apenas 2 ou 3 das primeiras componentes principais mais que 90% desta informação.

Seja uma base de dados constituída pela concentração elementar (p) dos elementos, chamadas as variáveis, por (n) amostras. O modelo ACP reduz a base de dados de (p) variáveis para um número menor (k) de componentes principais que

contém o máximo possível de informações contidas na base original, obtendo-se uma matriz reduzida ($k \times n$) mais fácil de ser interpretada (CASTANHO, 1999).

Matriz de dados inicial (X)						Matriz dos <i>Factor Scores</i> (F)				
	Variável 1	Variável 2	...	Variável p		Componente P1	CP2	...	CPk	
Amostra 1	X_{11}	X_{12}	...	X_{1m}		Amostra 1	f_{11}	f_{12}	...	f_{1k}
Amostra 2	X_{21}	X_{22}	...			Amostra 2	f_{21}	f_{22}	...	f_{2k}
....	...	...	...	X_{2m}					...	
Amostra n	X_{n1}	X_{n2}	...	X_{nm}		Amostra n	f_{n1}	f_{n2}	...	f_{nk}
(n Amostras versus m Variáveis)						(n Amostras versus k Componentes Principais)				

Os componentes principais são as novas variáveis que foram contruídas a partir da correlação entre as variáveis originais. Cada componente principal agrupa, portanto, variáveis que possuem maior correlação.

As variáveis que possuem a mesma variabilidade no tempo indica fisicamente que elas são oriundas de uma mesma fonte, processo de formação ou transporte. Na análise de componentes principais a identificação dos componentes indica qualitativamente a composição das principais fontes que contribuem na poluição da região (CASTANHO, 1999).

5.11.1 Padronização dos dados originais

Um dos problemas mais comuns, encontrado na aplicação de modelos estatísticos multivariados, é que estes são dependentes das unidades e escalas em que as variáveis foram medidas (NATHAN &MCMAHON, 1990).

A finalidade da padronização e escalonamento dos dados originais é expressar cada observação em termos de variações inerentes ao sistema (autoescalonamento).

Além disso, os valores numéricos entre as variáveis, diferem acentuadamente de modo que a comparação direta entre variáveis levaria a uma ponderação maior das variáveis com maior valor numérico.

Uma maneira de resolver estes problemas, mantendo a informação estatística dos dados, é realizar uma transformação sobre o conjunto original dos dados de modo que as concentrações elementares são normalizadas para média zero e variância unitária. Com isto, é possível comparar os valores absolutos das diversas variáveis (autoescalamento). Esta transformação (*z transformation*) expressa cada observação como o número de desvios padrões da média:

A matriz das concentrações normalizadas é dada pela equação 5.6 (SWIETLICKI et al., 1996).

$$Z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{s_j} \quad (5.6)$$

Onde:

Z_{ij} = elementos da matriz normalizada;

x_{ij} = concentração elementaar da amosta (*i*) e variável (*j*);

$\bar{x}_j$ = média das concentrações da variável (*j*);

s_j = desvio padrão das variáveis (*j*)

O exemplo mostrado acima (autoescalamento) é apenas uma das várias opções de transformações sobre o conjunto de dados que podem ser feitas.

5.11.2 Matriz de correlação (U)

Matematicamente podemos expressar a ACP a partir da equação 5.1 (HOPKE, 1991):

$$B_{ij} = \sum_{k=1}^p G_{ik} F_{kj} \quad (5.1)$$

Onde:

B é a matriz (m x n) original das concentrações para **m** variáveis quantificadas em **n** amostras analisadas.

F é a matriz (p x m) das componentes principais.

G é a matriz (m x p) que relaciona cada variável original com as componentes selecionadas.

i (i=1,..., m), associa-se às variáveis medidas.

j (j=1,..., n), associa-se às amostras.

p é o número total das novas variáveis independentes.

k (k=1,..., p), associa-se às componentes principais.

A expressão 5.1 pode ser escrita em notação matricial como:

$$B = GF \quad (5.2)$$

$$Q_{ij} = \sum_{k=1}^p W_{ik} P_{kj} \quad (5.3)$$

Ou em notação matricial;

$$Q = PW \quad (5.4)$$

Onde:

Q é a matriz das concentrações normalizadas.

P é a matriz das novas variáveis normalizadas (ou componentes principais).

W é a matriz das novas variáveis após a normalização.

A matriz de dados Z é decomposta no produto das matrizes W e P através da diagonalização da matriz de correlação U, pela solução de um problema de autovalores e autovetores. Resultando numa relação de matrizes descrita na equação 5.5.

$$U = QQ^t \quad (5.5)$$

Cada autovalor representa a variância dos componentes principais. A variância obtida para cada componente indica o número de variáveis que o componente explica. Deste raciocínio tira-se que a soma das variâncias de todos os componentes resulta o número de variáveis total.

5.11.3 Critérios para a determinação do número de componentes principais

Uma das principais questões que se coloca na ACP é o critério de escolha do número de componentes que se deve manter.

Uma ferramenta visual importante para auxiliar na determinação do número de componentes a ser retido é o “*scree plot*”. O “*scree plot*” é um gráfico onde são plotados a magnitude de um autovalor *versus* seu número. O *scree plot* é também considerado como o “gráfico do cotovelo”. De acordo com REIS (1997), um outro critério é o de incluir os componentes suficientes para explicar mais de 70% da variância total, porém existem divergências quanto ao limite mínimo de variância explicada.

Existem alguns métodos clássicos para orientar essa escolha. Os mais conhecidos são os seguintes:

5.11.3.1 Critério de Kaiser

É provavelmente o critério mais usado. Kaiser propõe considerar apenas os *autovalores* superiores a um, demonstrando que esses seriam os valores estatisticamente significativos. No entanto, esta condição não é suficiente. Nem todos os *autovalores* superiores a um correspondem as componentes com significado evidente.

5.11.3.2 Diagrama de Autovalores

A observação do diagrama de *autovalores* permite conservar aqueles situados acima do ponto de ruptura da queda da curva da função que relaciona a ordem e os *autovalores*. Assim, se dois fatores são associados a *autovalores* quase iguais, eles representam a mesma proporção de variabilidade e não há motivo, a priori, de conservar um e não outro. Inversamente, uma forte diminuição entre dois *autovalores* sucessivos, leva a conservar na interpretação os fatores que a precederam.

Neste trabalho foi utilizado o critério de Kaiser, ou seja, foram desprezados os *autovalores* menores que um, visto que o autovalor mostra quantas variáveis o componente principal explica, então não há porque manter um autovalor menor que um, ou seja, que explique menos de uma variável.

5.12 Rotação Varimax

Os componentes principais retidos geralmente possuem pouco significado físico. Para melhor interpretação destes, realiza-se uma rotação dos autovetores, mantendo-se a ortogonalidade entre eles, maximizando a variância dos quadrados dos *loadings* para cada componente, ou seja, rotacionando-se as componentes de tal foram

a maximizar os *loadings*, dos autovetores para valores mais próximos de um. Esta rotação é chamada rotação Varimax.

Após a rotação Varimax obtém-se finalmente a Matriz dos Autovetores (*factor loadings*) que será interpretada fisicamente.

5.13 Matriz dos Autovetores Rotacionada (*Factor loadings*)

A matriz dos autovetores rotacionada com as demais informações, será mostrada no capítulo de resultados. Para cada componente principal (CP_j) retida são apresentados os *loadings* correspondentes a cada variável (i). Os *loadings* variam de menos um a mais um. Quanto mais próximo de um, maior a associação da variável com o componente principal.

Existem diferentes critérios para se definir o limite mínimo de significância dos *loadings*. CHILD (1970) adota o limite de 0,3 e outro critério considera como significativos valores acima de três vezes o desvio padrão associado aos *loadings*. Neste trabalho serão utilizados valores de *loadings* maiores que 0,4.

Os valores das comunalidades correspondem à porcentagem explicada da variabilidade da correspondente variável. Algébricamente é dada pela soma dos quadrados dos *loadings* da variável.

Cada componente principal sintetiza um grupo de elementos que caracterizam uma mesma fonte ou processo de formação de poluentes, permitindo uma análise qualitativa da composição das fontes de poluentes. As fontes são identificadas a partir de elementos traçadores, ou seja, elementos característicos da fonte.

5.14 Análises de Agrupamentos

As técnicas de agrupamento são utilizadas com o objetivo de investigar as relações existentes dentro de um conjunto multivariado onde, *a priori*, nenhuma caracterização é conhecida. Ela pode ser de dois tipos: aglomerativa ou divisiva. No primeiro, cada amostra é considerada inicialmente um grupo e, de acordo com suas semelhanças, elas vão sendo agrupadas em subgrupos, até que todas elas formem um único grupo.

Na técnica divisiva ocorre o contrário. Todas as amostras constituem um único grupo que será dividido em subgrupos, também de acordo com as similaridades entre as mesmas, até que cada amostra forme um único grupo (SMEYERS-VERBEKE et al., 1984).

A análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) é uma técnica aglomerativa não supervisionada que examina as distâncias interpontuais entre todas as amostras do conjunto de dados e representa essa informação na forma de um gráfico bidimensional chamado dendrograma. Por meio do dendrograma podem-se visualizar os agrupamentos e similaridade entre as amostras e/ou variáveis.

A construção dos dendrogramas é feita com base na proximidade existente entre as amostras no espaço. Isso é feito calculando-se a distância entre todas as amostras (agrupamentos) do conjunto, em pares, e então definindo uma matriz de similaridade cujos elementos são os chamados índices de similaridade que variam entre zero e um.

Um índice alto indica uma distância pequena entre dois agrupamentos e, portanto, uma alta similaridade (Equação 5.9) (BEEBE, et al., 1998). A cada passo, os dois grupos mais similares vão se juntando e o processo vai se repetindo até que forme um único agrupamento (NØRSKOV-LAURITSENA e BÜRGI, 1985).

A escolha da proximidade entre dois agrupamentos pode ser feita basicamente por três métodos: do vizinho mais próximo, do vizinho mais distante ou pela média (que pode ser calculada de várias maneiras) e a mais simples medida de similaridade entre pontos num conjunto de dados é sua distância Euclideana (NØRSKOV-LAURITSENA e BÜRGI, 1985).

$$s_{ij} = 1 - \frac{d_{ij}}{d_{máx}} \quad (5.9)$$

onde:

s_{ij} - similaridade entre duas amostras (ou agrupamentos);

d_{ij} - distância euclidiana entre as mesmas;

$d_{máx}$ - maior distância encontrada entre todas as amostras do conjunto.

A conexão pelo vizinho mais próximo é feita buscando inicialmente a maior similaridade (ou menor distância) entre dois grupos. A partir daí, a matriz de similaridade vai sendo continuamente atualizada, sempre procurando as menores distâncias e aproximando os agrupamentos mais similares, até que um único agrupamento seja formado (MARTENS e NAES, 1989).

Na conexão pela média, as amostras ligar-se-ão aos agrupamentos cujos centros estiverem mais próximos. Existem vários métodos de conexão pela média, sendo que a diferença entre eles está na maneira como este é calculado.

Pelo método do vizinho mais distante, busca-se sempre a maior distância entre as amostras e, dentre estas, o par de maior similaridade é agrupado. Este método pode ser aplicado na identificação de grupos dentro de um conjunto de dados, para testar hipóteses de agrupamentos, na identificação de membros de um dado grupo ou na formação mais conveniente de agrupamentos com características um tanto quanto diversas (BRATCHELL, 1989).

Os dendrogramas, portanto, consistem em diagramas que representam a similaridade entre pares de amostras (ou grupos de amostras) numa escala que vai de um (identidade) a zero (nenhuma similaridade).

Neste trabalho foi utilizado o método de Ward, considerado um dos melhores métodos para agrupamento hierárquico (GERAB, 1996), baseado na soma de erros quadráticos ou variância.

Algumas características desse método segundo DONI, 2004 são:

- Apresenta bons resultados tanto para distâncias euclidianas quanto para outras distâncias;
- Pode apresentar resultados insatisfatórios quando o número de elementos em cada grupo é praticamente igual;
- Tem tendência a combinar grupos com poucos de elementos;
- Sensível à presença de *outliers*.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Análise quantitativa do material particulado por SR-TXRF

6.1.1 Cálculo da Sensibilidade Relativa

Para calcular a sensibilidade relativa, foram utilizadas 5 soluções padrão, para cada uma das séries, K e L, contendo elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidas do elemento Gálio (Ga), utilizado como padrão interno.

As soluções padrão foram preparadas em triplicata, assim como o branco, e foram medidas por 100 segundos na linha D09B-XRF do LNLS. No total foram realizadas 15 medidas para cada uma das séries.

As tabelas 6.1 e 6.2 apresentam os valores das concentrações dos elementos e do padrão interno em cada amostra padrão, para determinação das sensibilidades para as séries K e L, respectivamente.

Tabela 6.1 – Concentração dos elementos químicos (mg.L^{-1}) contidos nas soluções padrão, para determinação da sensibilidade da série K por SR-TXRF.

Número Atômico (Z)	Elemento	Padrões				
		1K	2K	3K	4K	5K
13	Al	120,36	180,55	216,65	232,96	240,73
14	Si	121,82	182,73	219,27	235,78	243,64
19	K	6,10	9,15	10,99	14,77	18,31
20	Ca	6,12	9,18	11,02	14,81	18,36
22	Ti	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
24	Cr	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
26	Fe	6,05	9,07	10,89	14,63	18,15
28	Ni	6,06	9,09	10,91	14,66	18,18
30	Zn	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
34	Se	5,94	8,91	10,69	14,37	17,82
38	Sr	6,09	9,14	10,96	14,74	18,27
42	Mo	6,06	9,09	10,91	14,66	18,18

Tabela 6.2 – Concentração dos elementos químicos (mg.L^{-1}) contidos nas soluções padrão, para determinação da sensibilidade da série L por SR-TXRF.

Número Atômico (Z)	Elemento	Padrões				
		1L	2L	3L	4L	5L
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
42	Mo	17,15	32,47	46,22	58,65	69,93
56	Ba	5,77	10,93	15,56	19,75	23,54
62	Sm	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
71	Lu	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
78	Pt	5,55	10,50	14,95	18,96	22,61
81	Tl	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
82	Pb	5,77	10,93	15,56	19,75	23,54

A partir das soluções padrão foram determinadas as sensibilidades para cada elemento e em seguida feito o ajuste dos valores experimentais com a finalidade de obter uma curva da sensibilidade em função do número atômico para os elementos na faixa de energia de interesse, incluindo aqueles para os quais não se têm padrões

disponíveis. As tabelas 6.3 e 6.4 apresentam os valores das sensibilidades experimentais para os elementos das séries K e L, respectivamente.

Tabela 6.3 – Sensibilidade relativa experimental, para a série K, por SR-TXRF.

Número Atômico (Z)	Elemento	Sensibilidade relativa experimental (S_{Ri})
13	Al	0,00177
14	Si	0,00356
19	K	0,06356
20	Ca	0,10004
22	Ti	0,21924
24	Cr	0,40799
26	Fe	0,64471
28	Ni	0,86510
30	Zn	0,98571
31	Ga	0,98960
34	Se	0,78356
38	Sr	0,32384
42	Mo	0,06959

Tabela 6.4 – Sensibilidade relativa experimental, para a série L, por SR-TXRF.

Número Atômico (Z)	Elemento	Sensibilidade relativa experimental (S_{Ri})
42	Mo	0,003975
56	Ba	0,093708
62	Sm	0,192206
71	Lu	0,276065
78	Pt	0,202076
81	Tl	0,150797
82	Pb	0,133910

Com os dados experimentais das tabelas 6.3 e 6.4 foram realizados os ajustes das curvas das sensibilidades para as séries K e L para a técnica SR-TXRF (Figuras 6.1 e 6.2).

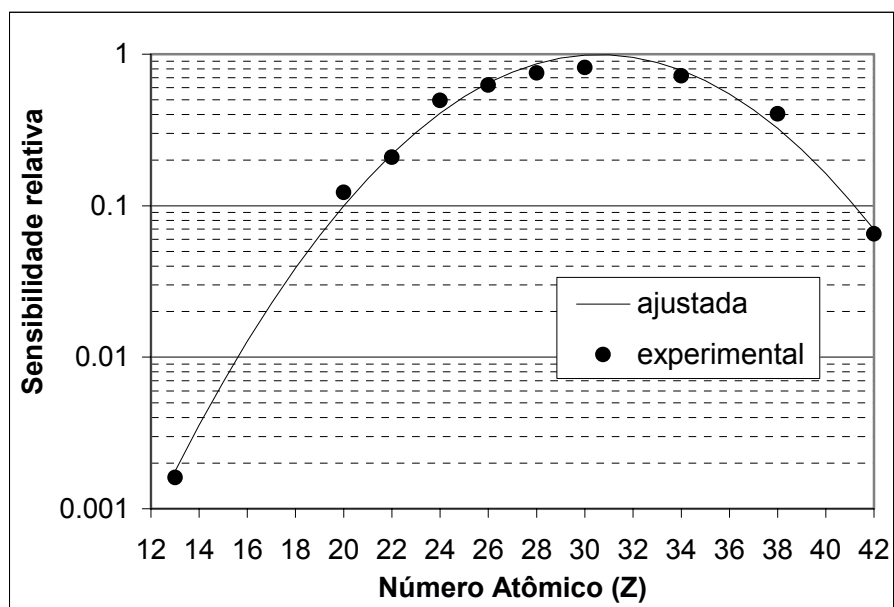


Figura 6.1 – Curva da sensibilidade relativa (S_{Ri}) para os elementos da série K por SR-TXRF.

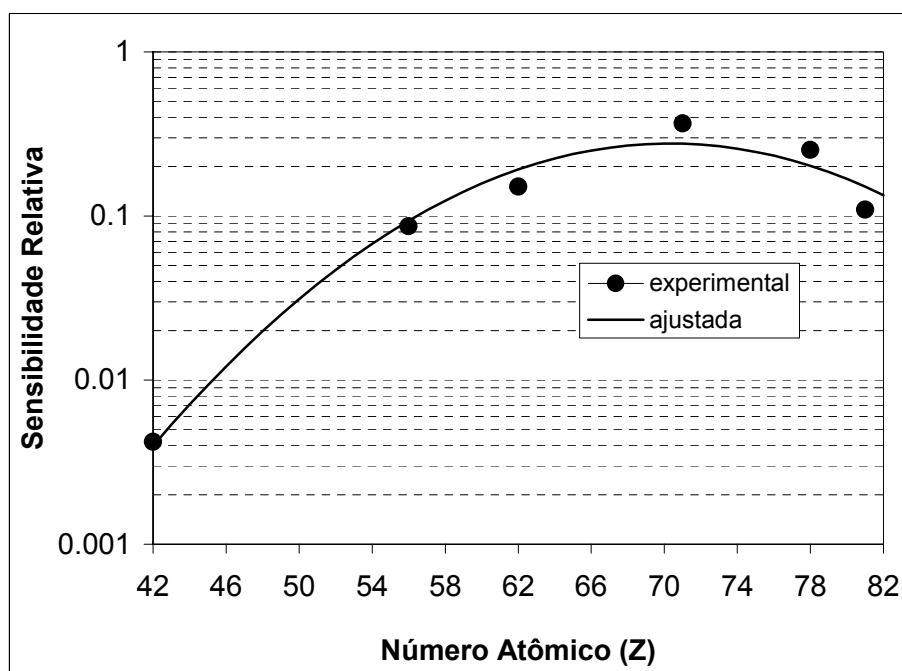


Figura 6.2 – Curva da sensibilidade relativa (S_{Ri}) para os elementos da série L por SR-TXRF.

Através do ajuste dos dados apresentados nos gráficos das Figuras 6.1 e 6.2 são obtidas as equações que relacionam a sensibilidade relativa com o número atômico do elemento, sendo as equações e os coeficientes de determinação (R^2), apresentados a seguir.

$$\begin{aligned} S_{Ri} &= \exp(-19,1479 + 1,25078 Z - 0,02044 Z^2) & \textbf{Série K} & \quad (6.1) \\ R^2 &= 0,9942 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_{Ri} &= \exp(-27,47405 + 0,74513 Z - 0,0053 Z^2) & \textbf{Série L} & \quad (6.2) \\ R^2 &= 0,9825 \end{aligned}$$

6.1.2 Cálculo do Limite Mínimo de Detecção (LMD)

O limite mínimo de detecção (LMD) para as amostras de material particulado foi calculado utilizando-se a equação 3.26 descrita anteriormente no item 3.6.

Dessa forma, com os dados da sensibilidade relativa obtidos pelas equações 6.1 e 6.2, e utilizando-se os dados da intensidade do *background* (BG) gerados a partir dos ajustes dos espectros das amostras foram calculados os limites mínimos de detecção. Os valores apresentados nas tabelas 6.5 e 6.6 foram obtidos pela média de 20 amostras escolhidas ao acaso, para um tempo de medida de 100 s.

Com os dados da tabela 6.5 foi realizado o ajuste dos pontos experimentais a fim de se obter a curva do limite de detecção em função do número atômico para os elementos da série K, apresentados na figura 6.3.

Tabela 6.5 – Limites mínimos de detecção (LMD) para os elementos da série K nas amostras de material particulado para a técnica de SR-TXRF.

Elemento	Número Atômico (Z)	LMD (ng.m ⁻³)
Al	13	3,213
Si	14	1,696
S	16	0,512
Cl	17	0,295
Ca	20	0,067
Ti	22	0,030
V	23	0,022
Cr	24	0,018
Mn	25	0,014
Fe	26	0,012
Co	27	0,011
Ni	28	0,013
Cu	29	0,014
Zn	30	0,015
Se	34	0,027

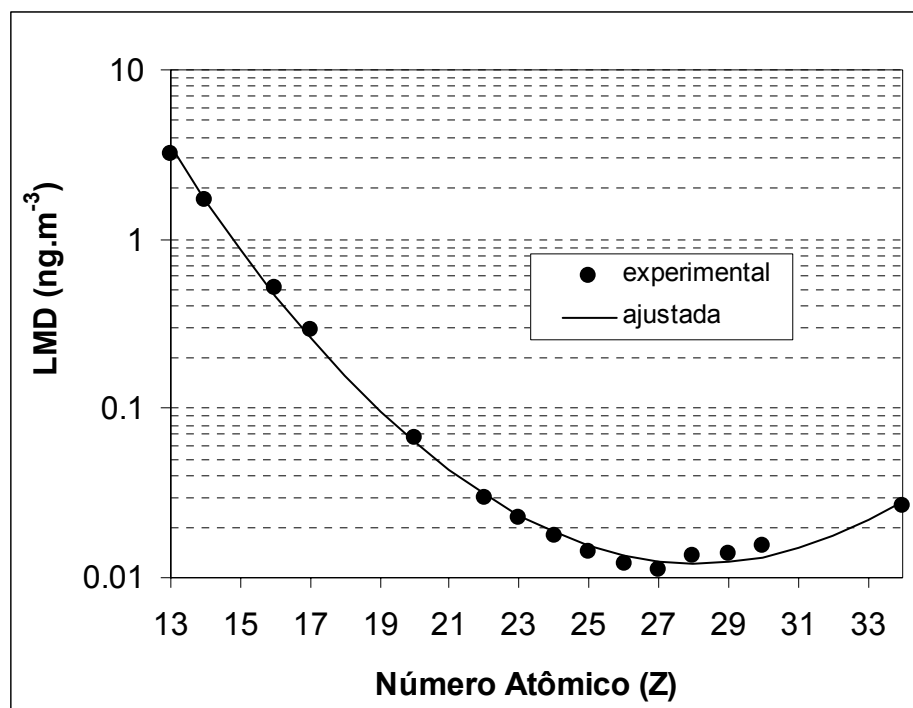


Figura 6.3 – Limite Mínimo de Detecção (ng.m⁻³) para os elementos da série K, nas amostras de material particulado pela técnica de SR-TXRF.

A equação 6.4 representa a relação entre o limite de detecção e o número atômico calculado para as amostras de material particulado contendo os elementos da série K.

$$LMD_i = \exp(15,19645 - 1,39324 Z + 0,02475 Z^2) \quad \text{Série K} \quad (6.4)$$

$$R^2 = 0,99766$$

Para os elementos da série L não foi possível obter um ajuste, pois apenas o elemento chumbo foi detectado nas amostras de material particulado. O valor obtido para este elemento é apresentado na tabela 6.6.

Tabela 6.6 – Valor do limite mínimo de detecção (LMD) para o elemento Pb nas amostras de material particulado para a técnica SR-TXRF.

Elemento	Número Atômico (Z)	LMD (ng.m ⁻³)
Pb	82	0,115

6.2. Validação da Metodologia

Com a finalidade de validar a calibração do sistema de SR-TXRF foram analisados dois materiais de referência. O primeiro material de referência analisado foi o SRM 1640 fornecido pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST) contendo elementos traços em água natural (*Trace elements in natural water*).

A tabela 6.7 apresenta a comparação entre os valores medidos (15 leituras) com o respectivo intervalo de confiança (95%) e os valores certificados dos elementos contidos no padrão NIST/SRM 1640. O tempo de contagem empregado foi de 100 s.

Tabela 6.7 – Comparação dos valores medidos e certificados, com os respectivos intervalos de confiança, da amostra de referência *Trace Elements in Natural Water* (NIST/SRM 1640) medidos por SR-TXRF.

Elemento	Valor Medido e Intervalo de Confiança ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Valor Certificado e Intervalo de Confiança ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
K	825,24 $\pm$ 7,18	903,64 $\pm$ 24,00
Ca*	6,34 $\pm$ 0,03*	6,40 $\pm$ 0,08*
V	11,78 $\pm$ 2,07	11,81 $\pm$ 0,33
Cr	36,17 $\pm$ 0,85	35,09 $\pm$ 0,91
Mn	99,66 $\pm$ 5,63	110,45 $\pm$ 1,00
Co	15,67 $\pm$ 0,74	18,44 $\pm$ 0,28
Ni	18,89 $\pm$ 1,5	24,9 $\pm$ 0,73
Cu	68,93 $\pm$ 1,68	77,45 $\pm$ 1,09
Zn	49,85 $\pm$ 0,96	48,36 $\pm$ 0,91
Rb	21,11 $\pm$ 0,88	19,96 $\pm$ 0,20
Sr	102,72 $\pm$ 5,51	112,91 $\pm$ 0,64

* em mg.kg^{-1}

O segundo material de referência analisado foi o fornecido pela Aldrich, contendo poluentes em água potável (*Drinking Water Pollutants*). O tempo de medida foi de 100 s e foram realizadas 15 leituras. O intervalo de confiança (95%) foi calculado e os valores medidos comparados aos valores certificados como mostra a tabela 6.8.

Tabela 6.8 – Comparação dos valores medidos e certificados, com os respectivos intervalos de confiança, da amostra de referência *Drinking Water Pollutants* medidos por SR-TXRF.

Elemento	Valor Medido e Intervalo de Confiança (mg.L^{-1})	Valor Certificado e Intervalo de Confiança (mg.L^{-1})
Cr	9,21 $\pm$ 0,18	9,09 $\pm$ 0,45
As	8,46 $\pm$ 0,17	9,09 $\pm$ 0,45
Se	4,26 $\pm$ 0,07	4,54 $\pm$ 0,23
Cd	4,74 $\pm$ 0,64	4,54 $\pm$ 0,23
Ba	87,23 $\pm$ 0,76	90,91 $\pm$ 4,55
Pb	9,77 $\pm$ 1,01	9,09 $\pm$ 0,45

Os valores medidos apresentaram desvios padrões relativos inferiores a 9% para a maioria dos elementos, confirmando um bom ajuste para a curva de calibração para a técnica de SR-TXRF.

6.3 Análise do material particulado grosso e fino coletado durante o período de monitoramento para os três postos de coleta.

Na tabela 6.9 são apresentadas as concentrações do material particulado, nas duas frações, grossa e fina para o posto instalado na estação meteorológica do CEPAGRI situado no campo experimental da FEAGRI, localizado no distrito de Barão Geraldo.

As concentrações nas frações grossa e fina foram determinadas pela análise gravimétrica enquanto que a concentração das partículas totais em suspensão (PM_{10}) foi obtida pela soma das duas frações.

A tabela 6.10 apresenta alguns parâmetros climáticos, como temperatura máxima, precipitação pluviométrica e umidade relativa para o posto de Barão Geraldo obtidos junto ao CEPAGRI.

Tabela 6.9 – Concentração do material particulado no posto de Barão Geraldo, nas frações fina, grossa e PM₁₀ (µg.m⁻³).

Data da Coleta	Fração Fina	Fração Grossa	PM₁₀
18/10/2005	13,17	60,56	73,73
25/10/2005	20,03	72,62	92,65
01/11/2005	4,99	24,99	29,98
08/11/2005	2,71	19,65	22,36
15/11/2005	21,30	74,57	95,87
22/11/2005	2,35	34,07	36,42
29/11/2005	4,21	31,15	35,36
06/12/2005	12,63	58,10	70,73
13/12/2005	10,99	40,29	51,28
20/12/2005	7,62	55,89	63,51
28/12/2005	5,80	101,49	107,29
06/01/2006	21,21	65,98	87,19
14/01/2006	11,69	78,89	90,58
21/01/2006	26,40	44,68	71,08
28/01/2006	28,71	66,99	95,70
04/02/2006	6,17	71,96	78,13
11/02/2006	13,59	78,85	92,44
18/02/2006	11,27	84,50	95,77
25/02/2006	8,76	70,12	78,88
07/03/2006	1,73	37,97	39,70
14/03/2006	24,29	43,18	67,47

Tabela 6.10 – Dados climáticos de temperatura máxima, precipitação pluviométrica e umidade relativa para o posto de Barão Geraldo, fornecidos pelo CEPAGRI.

Data	Temperatura Máxima (°C)	Precipitação Pluviométrica (mm)	Umidade Relativa (%)
18/10/05	25,0	0,30	62,1
25/10/05	31,0	0,00	68,1
01/11/05	25,8	0,00	71,6
08/11/05	25,2	0,00	55,3
15/11/05	33,4	0,00	38,9
22/11/05	33,0	0,00	31,6
29/11/05	30,2	0,00	37,0
06/12/05	28,8	4,60	67,9
13/12/05	29,4	0,00	54,5
20/12/05	32,0	0,30	71,1
28/12/05	30,6	6,40	69,4
06/01/06	28,4	0,00	71,2
14/01/06	33,2	0,00	56,1
21/01/06	35,1	0,00	39,3
28/01/06	29,6	3,80	60,9
04/02/06	33,9	22,10	75,0
11/02/06	23,8	28,40	75,0
18/02/06	26,5	5,30	73,1
25/02/06	29,6	1,50	69,1
07/03/06	27,8	54,10	75,0
14/03/06	32,4	0,00	64,3

A figura 6.4 apresenta a relação entre as frações fina e grossa do material particulado do Posto de Barão Geraldo e a precipitação pluviométrica.

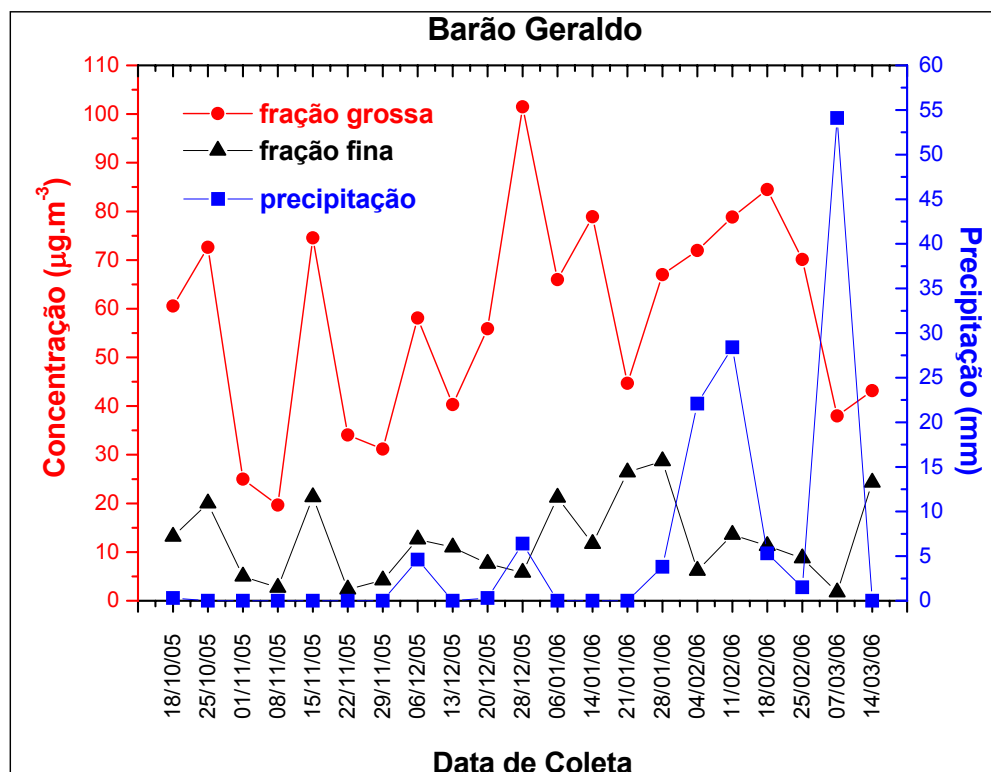


Figura 6.4 – Relação entre a precipitação e as concentrações das frações fina e grossa do material particulado para o Posto de Barão Geraldo.

Podemos observar que, de forma geral, as concentrações das frações, fina e grossa, do material particulado diminuem quando ocorre uma precipitação significativa.

A tabela 6.11 apresenta os valores de material particulado coletado nas frações grossa, fina e PM₁₀ no posto instalado na estação de monitoramento ambiental da CETESB em Paulínia.

Tabela 6.11 – Concentração do material particulado no posto de Paulínia, nas frações fina, grossa e PM₁₀ (µg.m⁻³).

Data de Coleta	Fração Fina	Fração Grossa	PM ₁₀
20/10/2005	5,27	21,08	26,35
27/10/2005	16,79	63,79	80,58
03/11/2005	81,94	136,56	218,50*
10/11/2005	4,09	23,77	27,86
17/11/2005	18,45	57,41	75,86
24/11/2005	4,03	39,01	43,04
01/12/2005	5,99	21,39	27,38
08/12/2005	12,57	50,28	62,85
15/12/2005	9,89	27,19	37,08
22/12/2005	5,09	55,96	61,05
30/12/2005	7,29	46,16	53,45
10/01/2006	7,30	51,09	58,39
17/01/2006	25,07	39,17	64,24
24/01/2006	30,75	46,12	76,87
31/01/2006	2,59	54,50	57,09
07/02/2006	8,02	61,51	69,53
14/02/2006	7,17	31,06	38,23
21/02/2006	18,48	46,21	64,69
02/03/2006	10,51	63,05	73,56
09/03/2006	4,19	46,07	50,26
16/03/2006	21,23	89,15	110,38

* Valor acima do considerado como regular para a qualidade do ar segundo a CETESB.

A tabela 6.12 apresenta os valores dos parâmetros climáticos para o posto de Paulínia, fornecidos pelo CEPAGRI.

Tabela 6.12 – Dados climáticos de temperatura máxima, precipitação pluviométrica e umidade relativa para o posto de Paulínia, fornecidos pelo CEPAGRI.

Data	Temperatura Máxima (°C)	Precipitação Pluviométrica (mm)	Umidade Relativa (%)
20/10/05	30,6	2,00	64,1
27/10/05	32,5	0,00	75,0
03/11/05	30,2	0,00	64,1
10/11/05	25,5	28,60	49,5
17/11/05	31,0	1,40	36,4
24/11/05	30,2	1,00	28,9
01/12/05	27,8	12,60	69,7
08/12/05	28,2	0,00	71,3
15/12/05	31,4	0,00	49,1
22/12/05	31,4	2,60	73,3
30/12/05	31,4	0,00	48,5
10/01/06	33,7	1,60	72,1
17/01/06	35,7	0,00	47,6
24/01/06	34,9	0,00	36,2
31/01/06	31,4	20,80	75,0
07/02/06	31,8	0,00	55,8
14/02/06	31,0	11,80	75,0
21/02/06	29,8	0,00	67,5
02/03/06	33,7	16,60	67,4
09/03/06	32,5	0,00	71,4
16/03/06	30,6	0,00	59,0

A figura 6.5 apresenta a relação entre as frações fina e grossa do material particulado do Posto de Paulínia e a precipitação pluviométrica.

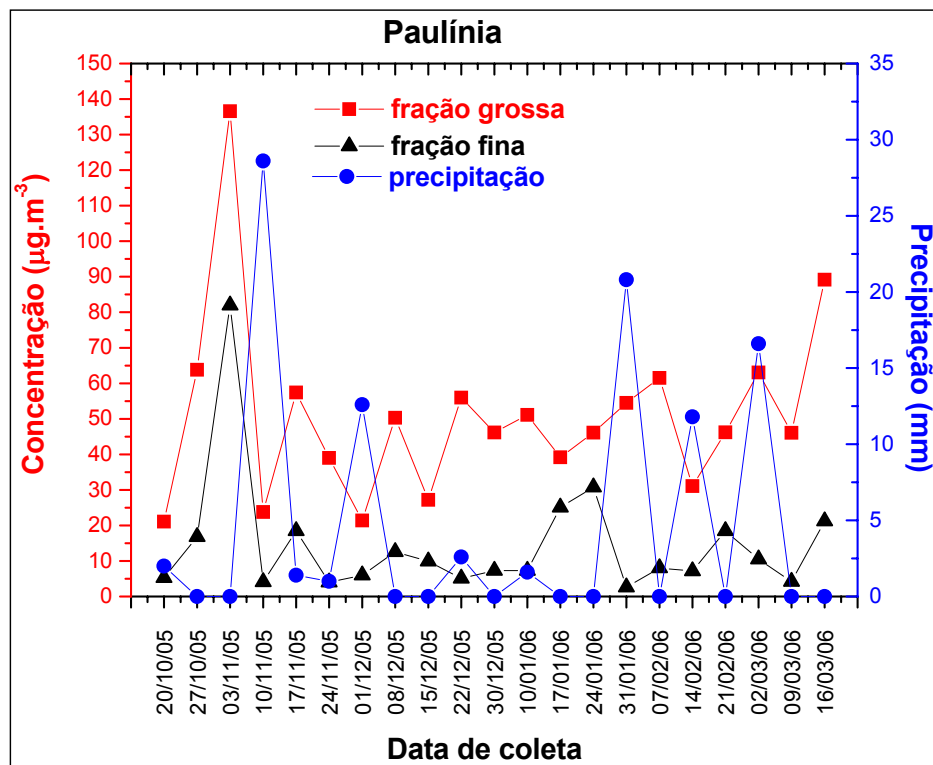


Figura 6.5 – Relação entre a precipitação e as concentrações das frações fina e grossa do material particulado para o Posto de Paulínia.

Pela figura 6.5 podemos verificar que as frações, fina e grossa, do material particulado apresentam a mesma tendência, ou seja, as concentrações são mais elevadas na estiagem e menores logo após a ocorrência de uma precipitação significativa.

Na tabela 6.13 estão apresentados os valores de material particulado coletado nas frações grossa, fina e PM₁₀ no posto instalado na estação de monitoramento ambiental da CETESB no centro da cidade de Campinas.

Tabela 6.13 – Concentração do material particulado no posto do Centro da cidade de Campinas, nas frações fina, grossa e PM₁₀ (µg.m⁻³).

Data da Coleta	Fração Fina	Fração Grossa	PM ₁₀
22/10/2005	16,95	46,62	63,57
29/10/2005	18,20	103,20	121,40
05/11/2005	15,39	142,35	157,74*
12/11/2005	15,25	121,98	137,23
19/11/2005	36,42	159,32	195,74*
26/11/2005	12,37	107,18	119,55
03/12/2005	21,50	171,98	193,48*
10/12/2005	8,96	138,94	147,90
17/12/2005	18,99	106,37	125,36
24/12/2005	27,93	143,64	171,57
04/01/2006	34,54	66,62	101,16
12/01/2006	27,73	104,76	132,49
19/01/2006	15,82	90,95	106,77
26/01/2006	18,83	69,95	88,78
02/02/2006	16,05	51,36	67,41
09/02/2006	11,13	75,72	86,85
16/02/2006	9,98	97,31	107,29
23/02/2006	18,50	60,79	79,29
04/03/2006	23,00	103,51	126,51
11/03/2006	15,77	89,37	105,14
18/03/2006	17,39	89,42	106,81

* Valor acima do considerado como regular para a qualidade do ar segundo a CETESB.

A tabela 6.14 apresenta alguns parâmetros climáticos para o posto do centro da cidade de Campinas, fornecidos pelo CEPAGRI.

Tabela 6.14 – Dados climáticos de temperatura máxima, precipitação pluviométrica e umidade relativa para o posto do centro da cidade de Campinas, fornecidos pelo CEPAGRI.

Data	Temperatura Máxima (°C)	Precipitação Pluviométrica (mm)	Umidade Relativa (%)
22/10/05	26,5	19,3	73,9
29/10/05	24,0	43,70	75,0
05/11/05	31,1	7,10	64,7
12/11/05	29,7	0,00	45,7
19/11/05	27,7	0,30	33,2
26/11/05	22,7	19,00	43,2
03/12/05	25,4	0,00	75,0
10/12/05	32,5	14,70	63,6
17/12/05	30,3	17,30	59,3
24/12/05	30,5	0,00	66,9
04/01/06	29,2	45,20	75,0
12/01/06	32,4	0,00	63,4
19/01/06	34,9	0,00	49,6
26/01/06	32,4	11,20	64,4
02/02/06	32,5	9,10	75,0
09/02/06	29,3	34,30	75,0
16/02/06	28,5	23,90	75,0
23/02/06	31,1	8,10	75,0
04/03/06	34,4	9,40	75,0
11/03/06	29,4	11,90	73,6
18/03/06	31,8	0,30	54,0

A figura 6.6 apresenta a relação entre as frações fina e grossa do material particulado do Posto do centro da cidade de Campinas e a precipitação pluviométrica.

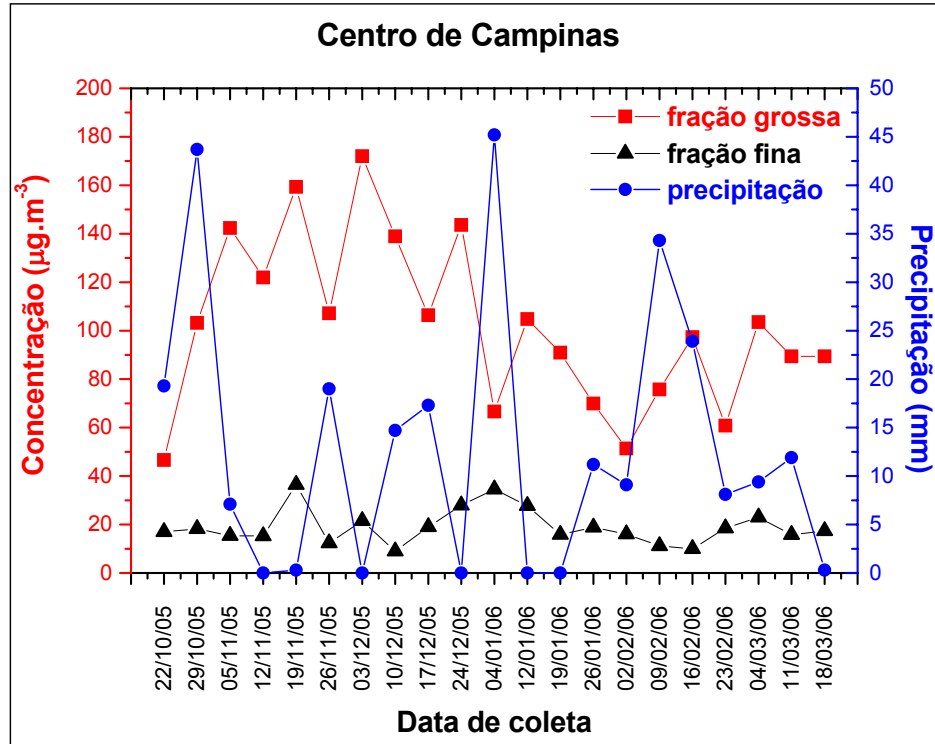


Figura 6.6 – Relação entre a precipitação e as concentrações das frações fina e grossa do material particulado para o Posto do centro da cidade de Campinas.

Observa-se pela figura 6.6 que a fração grossa do material particulado é mais afetada pela precipitação em comparação com a fração fina. As concentrações da fração grossa diminuem logo após uma quantidade de precipitação significativa, mas o mesmo não se observa na fração fina.

A Figura 6.7 mostra a variação das partículas totais em suspensão (PM₁₀) nos postos de coleta durante as 21 semanas de monitoramento.

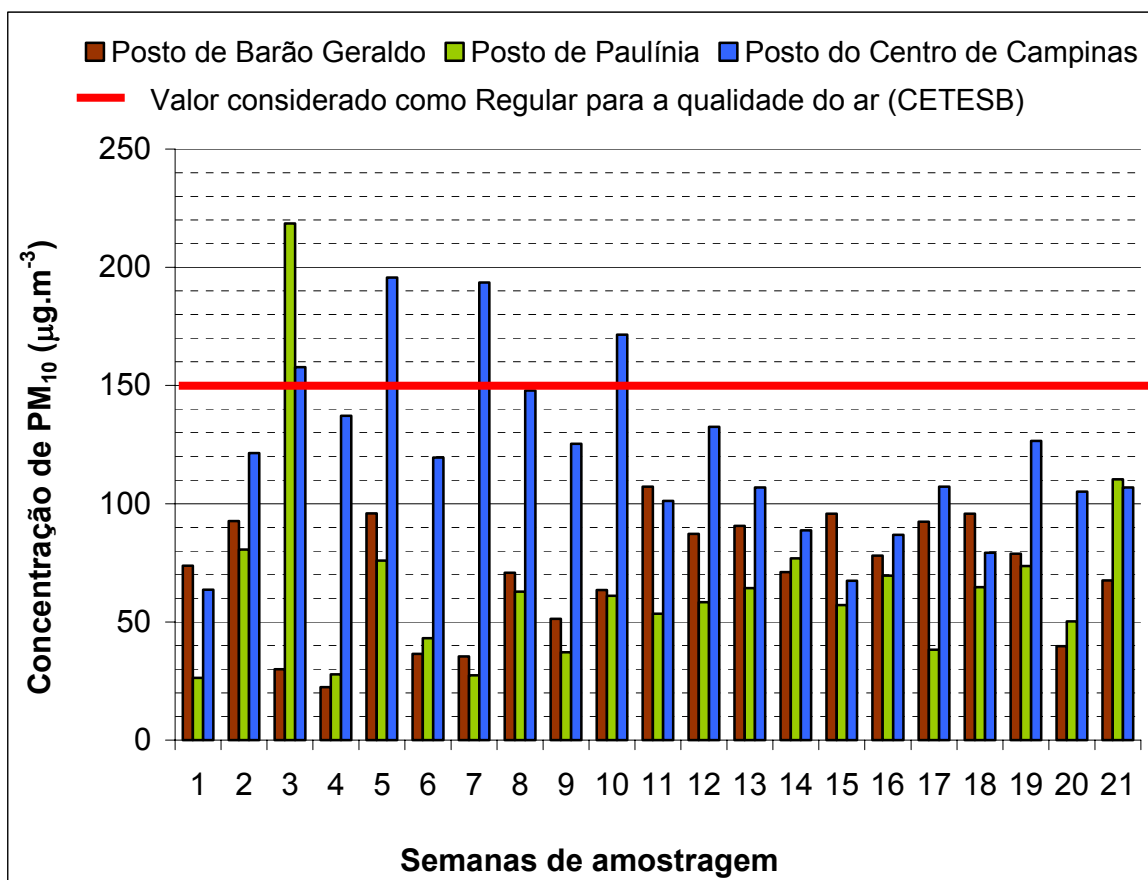


Figura 6.7 – Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do PM_{10} nos três postos de coleta durante o período de monitoramento.

O Padrão de Qualidade do Ar estabelecido pela CETESB relata que o valor máximo de PM_{10} para que a qualidade do ar seja considerada regular é de $150 \mu\text{g.m}^{-3}$ para uma amostragem de 24 horas. Pode-se verificar pela figura 6.7 que na maioria dos postos os valores foram inferiores ao valor de $150 \mu\text{g.m}^{-3}$, porém para as 3ª, 5ª, 7ª e 10ª semanas de coleta no Posto do Centro da cidade de Campinas os valores de PM_{10} foram iguais a $157,74 \mu\text{g.m}^{-3}$ no dia 05/11/2005; $195,74 \mu\text{g.m}^{-3}$ no dia 19/11/05; $193,48 \mu\text{g.m}^{-3}$ no dia 03/12/05 e $171,57 \mu\text{g.m}^{-3}$ no dia 24/12/2005. Para o Posto de Paulínia o valor de referência foi ultrapassado apenas na 3ª semana de coleta, cujo valor foi igual a $218,50 \mu\text{g.m}^{-3}$ no dia 03/11/2005.

Comparando-se os valores obtidos que estão acima de $150 \mu\text{g.m}^{-3}$ considerado como regular para qualidade do ar pela CETESB, com os dados da precipitação pluviométrica nas figuras 6.4, 6.5 e 6.6 vistos anteriormente, podemos observar que a falta de chuva nestes dias colaborou para o aumento do PM_{10} , ocasionando uma piora na qualidade do ar.

No posto de coleta montado na FEAGRI no distrito de Barão Geraldo os valores obtidos não ultrapassaram o valor de referência estabelecido pela CETESB para uma qualidade do ar considerada como regular.

Comparando os dados dos postos do Centro de Campinas e de Barão Geraldo com os valores obtidos por MATSUMOTO (2001) para essas duas localidades, podemos verificar que para o posto de Barão Geraldo a concentração de PM_{10} ficou por volta de $90 \mu\text{g.m}^{-3}$, valor próximo aos obtidos por Matsumoto ($70 \mu\text{g.m}^{-3}$) durante o período de verão de 1999-2000.

Porém, para o posto do Centro de Campinas, neste trabalho os valores obtidos para o período de verão ($100 \mu\text{g.m}^{-3}$) foram bem superiores aos encontrados por MATSUMOTO (2001) no período de 1999-2000 ($60 \mu\text{g.m}^{-3}$). Isto mostra que a quantidade de partículas totais em suspensão (PM_{10}) vem aumentando para a região central da cidade de Campinas nos últimos anos.

Como não foi possível coletar dados durante o período do inverno, caracterizado por uma maior estiagem, não se pôde verificar a qualidade do ar para esse período. Porém, pelos valores obtidos para o período do verão; é plausível esperar uma piora na qualidade do ar atmosférico para a região de Campinas para o período inverno, pois neste período o material particulado tende a ficar disperso na atmosfera por mais tempo, prejudicando a qualidade do ar atmosférico na região.

6.3.1 Análise das concentrações dos elementos contidos nas frações grossa e fina do material particulado para o posto de Barão Geraldo

Através da análise quantitativa por SR-TXRF das frações fina e grossa do material particulado, realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, foram detectados 19 elementos químicos (Al; Si; P; S; Cl; K; Ca; Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Se; Br e Pb). Em todos os postos de coleta, as amostras foram feitas em triplicata e as medidas realizadas por 100 segundos.

A figura 6.8 mostra o espectro dos raios X característicos dos elementos medidos por SR-TXRF contidos na fração grossa do material particulado coletado no dia 22/11/2005, no posto de Barão Geraldo.

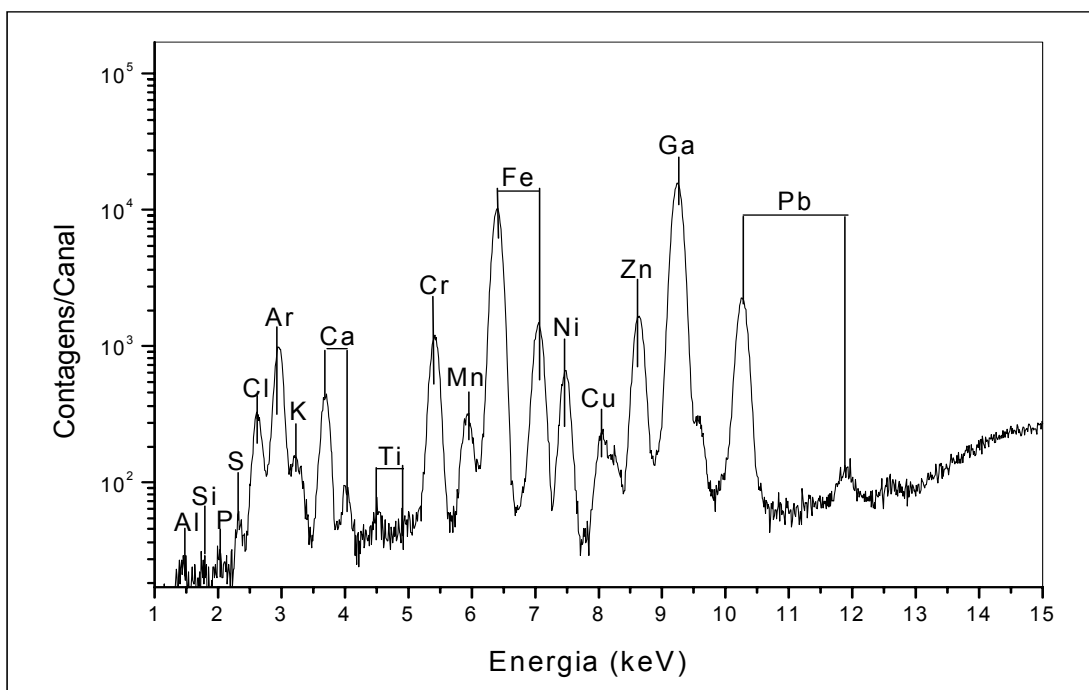


Figura 6.8 - Espectro dos raios X característicos da fração grossa de uma amostra de material particulado coletado no dia 22/11/2005, no posto de Barão Geraldo (UNICAMP) por SR-TXRF.

As concentrações mínima, média e máxima obtidas por SR-TXRF para o particulado grosso e fino, coletado durante o período de 17/10/2005 à 14/03/2006, no Posto de Barão Geraldo são apresentadas na tabela 6.15.

Tabela 6.15 – Concentrações mínima, média e máxima ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do particulado grosso e fino, no posto de Barão Geraldo, determinadas por SR-TXRF.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)					
	Fração Grossa			Fração Fina		
	Mínima	Máxima	Média	Mínima	Máxima	Média
Al	0,9237	11,1768	3,8594	0,0550	1,0363	0,3578
Si	0,4238	7,1198	2,9607	0,0126	0,2690	0,1004
P	0,4341	2,4394	1,3042	0,0252	0,2623	0,1068
S	0,4877	4,9013	1,6599	0,0316	0,7859	0,2417
Cl	0,4744	4,4730	2,3816	0,0434	0,4386	0,2283
K	0,0555	0,8912	0,2764	0,0404	0,2669	0,1146
Ca	0,1824	2,2821	0,7573	0,0954	0,7667	0,2720
Ti	0,0033	0,1398	0,0273	0,0007	0,0190	0,0056
V	0,0034	0,0466	0,0168	0,0008	0,0203	0,0073
Cr	0,0580	1,7759	0,7014	0,0207	0,5819	0,1935
Mn	0,0030	0,1094	0,0409	0,0023	0,0713	0,0131
Fe	0,9620	11,8408	3,8041	0,3423	2,6441	1,2237
Co	0,0037	0,0372	0,0166	0,0015	0,0231	0,0082
Ni	0,0034	0,3608	0,0864	0,0019	0,0616	0,0210
Cu	0,0088	0,1979	0,0537	0,0044	0,0335	0,0117
Zn	0,0627	0,5090	0,2902	0,0622	0,3887	0,2146
Se	0,0031	0,0232	0,0124	0,0023	0,0139	0,0055
Br	0,0033	0,1665	0,0454	0,0028	0,0245	0,0100
Pb	0,0065	0,1852	0,0505	0,0059	0,0578	0,0224

As concentrações de cada um dos elementos nas diferentes datas de coleta, para os diferentes postos de coleta encontram-se nos Anexos A1, A2 e A3..

As concentrações elementares do posto de Barão Geraldo (UNICAMP) foram normalizadas em relação à massa total de material particulado, nas frações grossa e

fina, e em seguida foi calculada uma média das 21 semanas de coleta. Ou seja, para cada elemento, somaram-se as concentrações de um determinado elemento em cada fração (grossa ou fina) e, em seguida a concentração de cada elemento foi dividida pela soma e o resultado multiplicado por 100. Feito isso para cada semana, foi então calculada a média, chamada aqui de relação percentual.

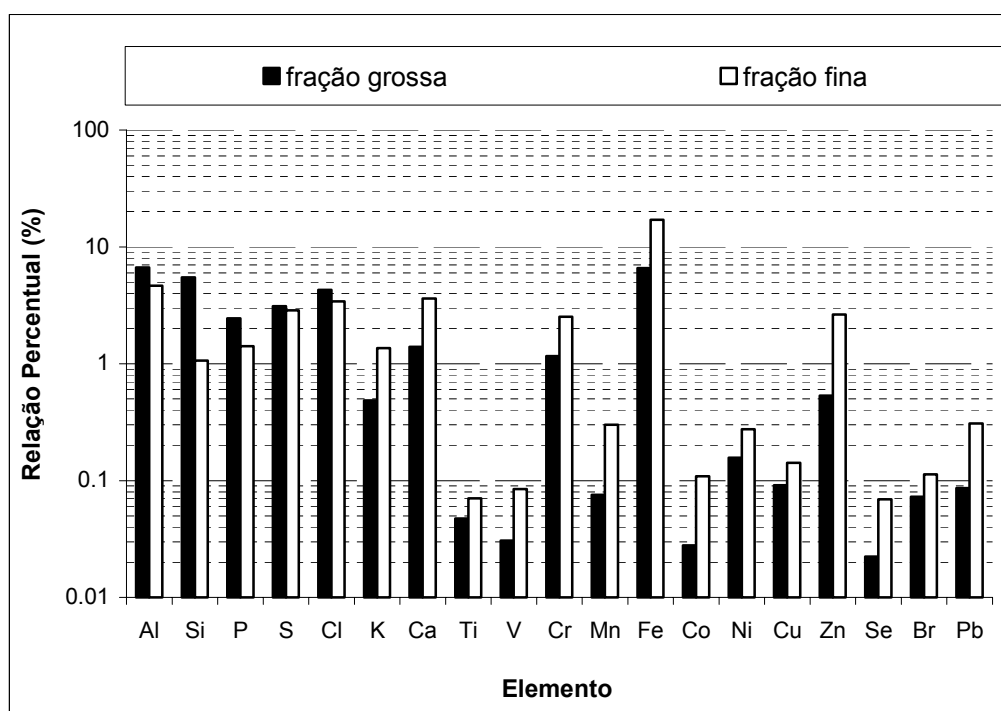


Figura 6.9 – Relação percentual (média das 21 semanas) de cada elemento em relação à concentração total de cada fração, para o posto de Barão Geraldo determinada por SR-TXRF.

A figura 6.9 indica que elementos como Al, Si, P, S e Cl estão presentes em maior percentagem na fração grossa, enquanto que os outros elementos predominam na fração fina do material particulado.

6.3.2 Análise das concentrações dos elementos contidos nas frações grossa e fina do material particulado para o posto de Paulínia

As concentrações mínima, média e máxima obtidas por SR-TXRF para as amostras de material particulado nas frações grossa e fina, durante o período de monitoramento para o posto de Paulínia são apresentadas na tabela 6.16.

Tabela 6.16 – Concentrações mínima, média e máxima ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do particulado grosso e fino, no posto de Paulínia, determinadas por SR-TXRF.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)					
	Fração Grossa			Fração Fina		
	Mínima	Máxima	Média	Mínima	Máxima	Média
Al	0,3965	22,6856	4,4851	0,1682	2,9905	0,7322
Si	0,3866	9,7879	2,6599	0,0564	1,8429	0,4335
P	0,1274	6,7102	1,0394	0,0597	1,4362	0,3259
S	0,1510	6,4228	0,9837	0,0417	1,6665	0,3214
Cl	0,6046	27,3956	3,6602	0,0741	2,8208	0,7536
K	0,0888	2,8626	0,4163	0,0163	0,5337	0,1449
Ca	0,2032	9,7509	1,4488	0,0945	2,0302	0,4846
Ti	0,0095	0,2151	0,0382	0,0008	0,0156	0,0060
V	0,0034	0,1517	0,0316	0,0005	0,0278	0,0072
Cr	0,0544	1,2218	0,3725	0,0225	0,6337	0,1519
Mn	0,0100	0,0977	0,0404	0,0025	0,0721	0,0181
Fe	0,2768	7,9613	2,8132	0,1946	3,3757	1,2650
Co	0,0014	0,0388	0,0156	0,0008	0,0214	0,0074
Ni	0,0069	0,2243	0,0516	0,0024	0,0194	0,0084
Cu	0,0078	0,3377	0,0531	0,0029	0,0449	0,0176
Zn	0,0986	2,4986	0,4294	0,0334	1,0347	0,2587
Se	0,0021	0,0323	0,0090	0,0010	0,0113	0,0039
Br	0,0114	0,2084	0,0418	0,0017	0,0948	0,0171
Pb	0,0137	1,3661	0,1680	0,0093	0,1671	0,0449

De maneira análoga ao descrito para o posto de Barão Geraldo a relação percentual (média das 21 semanas) para o posto de Paulínia foi calculada e os resultados são apresentados na figura 6.10.

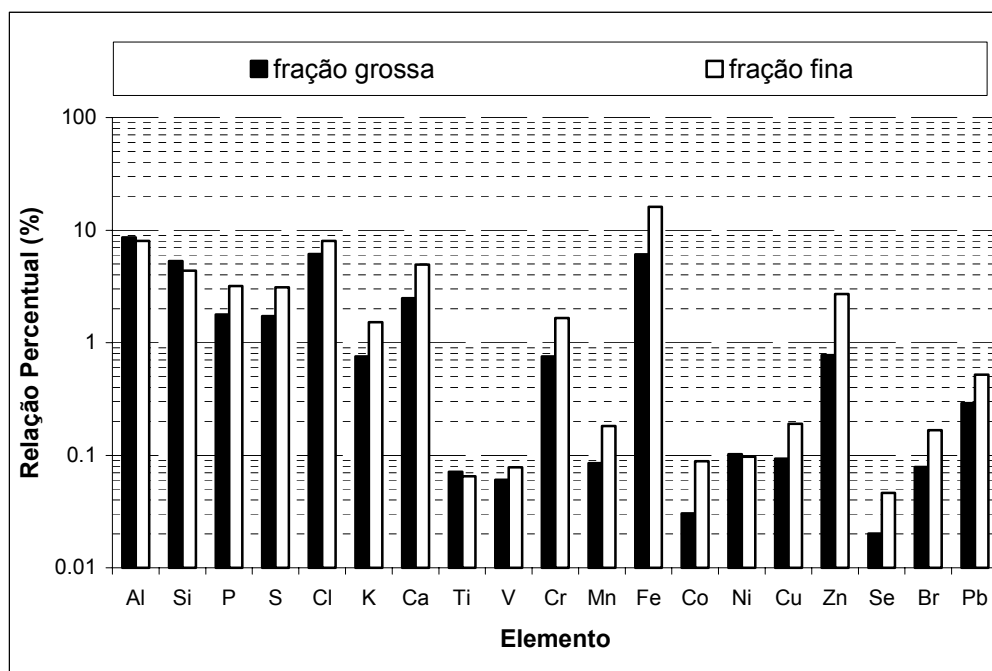


Figura 6.10 – Relação percentual (média das 21 semanas) de cada elemento em relação à concentração total de cada fração, para o posto de Paulínia determinada por SR-TXRF.

A figura 6.10 indica que principalmente Al, Si e Ti estão presentes em maior percentagem na fração grossa, como esperado, pois são elementos provenientes principalmente da poeira do solo. Já elementos como V, Cr, Co, Cu, Zb, Se, Br e Pb associados principalmente a emissão industrial e veicular são predominantes na fração fina.

6.3.3 Análise das concentrações dos elementos contidos nas frações grossa e fina do material particulado para o posto do Centro da Cidade de Campinas

As concentrações elementares mínima, máxima e média do material particulado coletado no Centro da cidade de Campinas durante as 21 semanas de monitoramento estão apresentadas na tabelas 6.17.

Tabela 6.17 – Concentrações mínima, média e máxima ($\mu\text{g.m}^{-3}$) do particulado grosso e fino, no posto do Centro de Campinas, determinadas por SR-TXRF.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)					
	Fração Grossa			Fração Fina		
	Mínima	Máxima	Média	Mínima	Máxima	Média
Al	0,7894	11,7558	3,6557	0,1809	1,7606	0,6634
Si	0,2054	5,9214	1,5773	0,0808	0,5602	0,2583
P	0,2821	3,5059	1,2430	0,0513	0,5408	0,2291
S	0,3375	3,3120	1,2553	0,1547	1,2161	0,5063
Cl	1,6924	11,8853	4,8465	0,2182	2,9321	0,9846
K	0,1317	1,2940	0,4074	0,0852	0,3172	0,1868
Ca	0,7012	5,6105	1,6439	0,1963	1,3126	0,6844
Ti	0,0079	0,1351	0,0354	0,0027	0,0401	0,0103
V	0,0119	0,0827	0,0342	0,0024	0,0155	0,0065
Cr	0,1973	4,3951	1,2064	0,1284	0,9966	0,3267
Mn	0,0111	0,1614	0,0424	0,0038	0,0462	0,0130
Fe	1,5149	10,5567	3,9418	0,4997	3,1450	1,3128
Co	0,0053	0,0455	0,0214	0,0015	0,0168	0,0074
Ni	0,0122	0,6304	0,1265	0,0034	0,0331	0,0157
Cu	0,0291	0,1678	0,0583	0,0035	0,0392	0,0150
Zn	0,2122	0,9720	0,4858	0,2026	0,6209	0,3765
Se	0,0062	0,0320	0,0180	0,0028	0,0282	0,0112
Br	0,0245	0,1587	0,0695	0,0040	0,0456	0,0209
Pb	0,0457	0,4743	0,1879	0,0221	0,2027	0,0605

De maneira análoga à análise dos postos anteriores, a Figura 6.11 apresenta relação percentual para o posto do centro de Campinas.

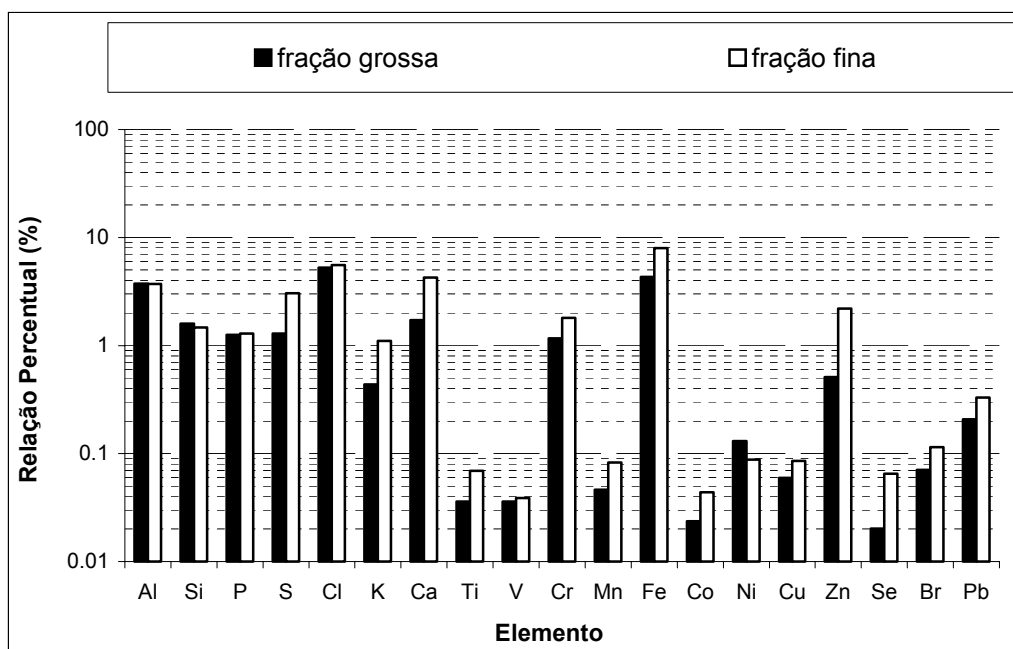


Figura 6.11 – Relação percentual (média das 21 semanas) de cada elemento em relação à concentração total de cada fração, para o posto do Centro de Campinas determinada por SR-TXRF.

Pela figura 6.11 podemos observar que Al, Si, P, Cl e Ni estão presentes em maior percentagem na fração grossa enquanto que os outros elementos predominam na fração fina.

6.3.4 Comparação das concentrações do material particulado para os três postos de monitoramento

A partir das relações percentuais obtidas para os três postos de monitoramento, mostradas anteriormente e, com a finalidade de comparar a predominância dos elementos nos diferentes postos de coleta foram construídos os gráficos mostrados nas figuras 6.12 (fração grossa) e 6.13 (fração fina).

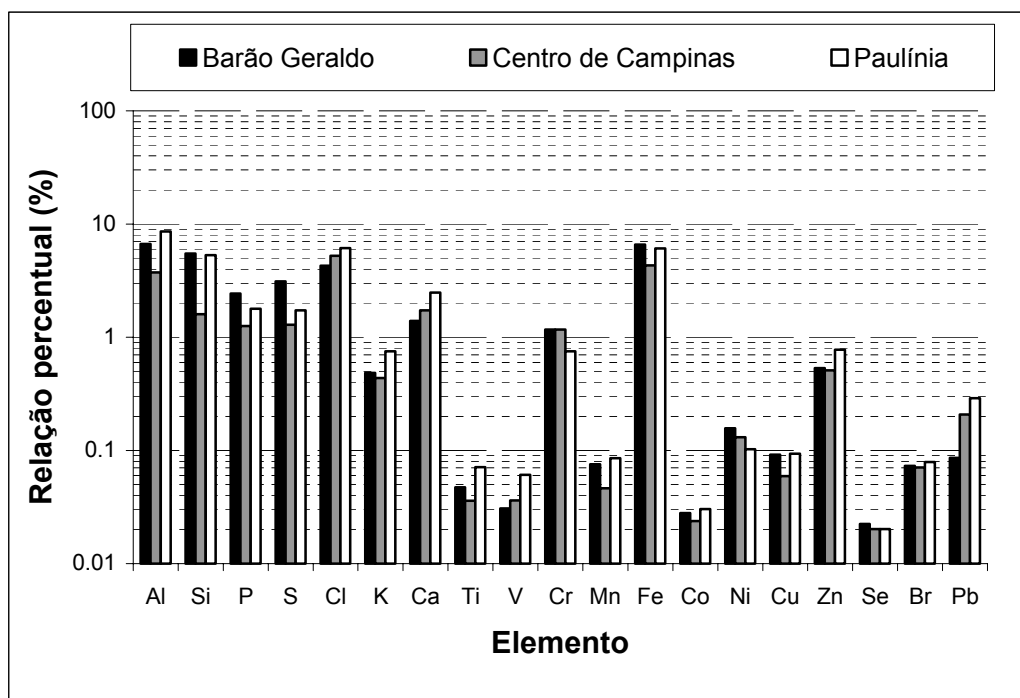


Figura 6.12 – Comparação da relação percentual (média 21 semanas) do particulado grosso, para os três postos de coleta.

A figura 6.12 mostra que na fração grossa do material particulado os elementos predominantes (relação percentual acima de 1%) para os três postos de coleta são: Al; Si; P; Cl; Ca e Fe.

O elemento Pb tem predominância nos postos de Paulínia e do Centro de Campinas, como esperado, visto que nestes locais, a emissão industrial e veicular, deve ser superior ao distrito de Barão Geraldo. Este mesmo comportamento foi observado para o V. O elemento Fe está presente igualmente nos três postos de coleta, indicando a associação deste elemento com a poeira do solo.

Na fração fina do material particulado (figura 6.13) os elementos Al; Si; P; S; Cl; K; Ca; Cr; Fe e Zn são os que apresentam relação percentual acima de 1%, para os três postos de coleta. E os elementos que contribuem com uma menor relação na fração fina são: Ti; V; Mn; Co; Ni; Cu; Se; Br e Pb.

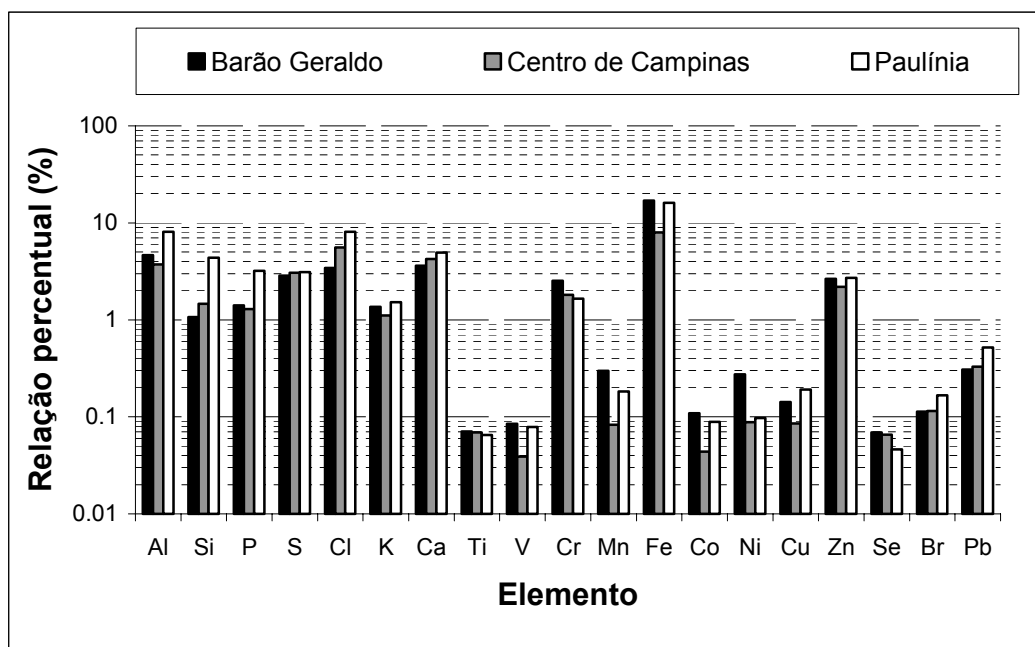


Figura 6.13 – Comparação da relação percentual (média 21 semanas) do particulado fino, para os três postos de coleta.

Assim como ocorreu para o particulado grosso, a relação percentual do Fe contida no particulado fino para o posto de Barão Geraldo foi maior que os demais postos. Devemos lembrar que este posto localiza-se na estação meteorológica do CEPAGRI, numa região de solo Latossolo roxo, o qual apresenta uma concentração elevada de Fe. Portanto, é muito provável que a alta concentração de Fe encontrada na fração fina esteja correlacionada com a re-suspensão da poeira do solo nesta localidade.

Quanto ao elemento Pb, podemos verificar que tanto na fração fina quanto na grossa os valores percentuais foram maiores nos postos de Paulínia e no Centro de Campinas, indicando uma associação deste elemento à emissão veicular.

A Tabela 6.18 apresenta uma comparação dos valores obtidos neste trabalho para a fração grossa do material particulado (média das 21 semanas) com dados da cidade de Philadelphia (E.U.A.) fornecidos pela USEPA e ainda com os dados

apresentados por MATSUMOTO (2001) em postos do centro de Campinas e no Distrito de Barão Geraldo, pela técnica de SR-TXRF.

Tabela 6.18 – Comparação dos valores obtidos para a fração grossa do material particulado nos três postos de monitoramento com dados da cidade de Philadelphia e os obtidos por MATSUMOTO (2001).

Concentração (ng.m ⁻³) – fração grossa						
Elemento	Este trabalho			MATSUMOTO (2001)		
	Barão Geraldo	Paulínia	Centro Campinas	Barão Geraldo	Centro Campinas	Philadelphia
Al	3859	4485	3656	207	371	325
Si	2961	2659	1577	542	1041	933
P	1304	1039	1243	---	28	28
S	1660	984	1255	53	316	38
Cl	2382	3660	4847	---	---	47
K	276	416	407	87	214	100
Ca	757	1449	1644	181	849	421
Ti	27	38	35	32	106	30
V	17	32	34	9	8	3
Cr	701	373	1206	5	10	1
Mn	41	40	42	5	14	6
Fe	3804	2813	3942	485	905	352
Co	17	16	21	1	3	---
Ni	86	52	127	1	5	2
Cu	54	53	58	5	13	14
Zn	290	429	486	27	78	52
Se	12	9	18	---	1	---
Br	45	42	70	---	2	3
Pb	51	168	188	2	4	13

Comparando os valores médios para os três postos de monitoramento com os da cidade de Philadelphia e os obtidos por MATSUMOTO (2001) podemos verificar que as concentrações de Al; Si; P; S; Cl; Cr, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb são superiores ao da cidade de Philadelphia e também superiores ao encontrados por MATSUMOTO. Para os elementos K, Ca, Ti e os valores obtidos neste trabalho estão próximos dos valores

da cidade de Philadelphia e dos encontrados por MATSUMOTO.

Os valores obtidos para a fração fina do material particulado para os três postos de coleta também foram comparados com os resultados da cidade de Philadelphia (USEPA) e com os obtidos por MATSUMOTO (2001) e podem ser visualizados na tabela 6.19.

Tabela 6.19 – Comparação dos valores obtidos para os três postos de monitoramento com os valores para a cidade de Philadelphia para a fração fina do material particulado (por SR-TXRF).

Elemento	Concentração (ng.m ⁻³) – fração fina					
	Este trabalho			MATSUMOTO (2001)		Philadelphia
	Barão Geraldo	Paulínia	Centro Campinas	Barão Geraldo	Centro Campinas	
Al	358	732	663	81	174	4
Si	100	433	258	68	165	116
P	107	326	229	---	27	9
S	242	321	506	307	374	2100
Cl	228	754	985	---	---	5
K	115	145	187	24	52	60
Ca	272	485	684	33	90	47
Ti	6	6	10	4	12	5
V	7	7	7	2	6	9
Cr	193	152	327	3	19	1
Mn	13	18	13	2	4	3
Fe	1224	1265	1313	31	108	109
Co	8	7	7	1	1	1
Ni	21	8	16	1	3	7
Cu	12	18	15	2	5	5
Zn	215	259	376	17	33	37
Se	6	4	11	1	2	2
Br	10	17	21	---	2,	5
Pb	22	45	61	4	5	18

Podemos observar pela tabela 6.22 que os valores médios encontrados nos três postos de coleta estão na mesma faixa dos obtidos para a cidade de Philadelphia

para os elementos Si; Ti; V; Ni; Se; Br e Pb. Para os elementos Al; P; Cl; K; Ca; Cr; Mn, Fe, Ni, Co, Cu e Zn os valores médios foram superiores aos valores da cidade de Philadelphia. Para o elemento S os valores médios em Philadelphia são bem superiores aos encontrados nos três postos de monitoramento.

Comparando-se os valores obtidos por MATSUMOTO (2001) e os determinados neste trabalho podemos observar que as concentrações de Si, S, Ti, V, e Mn são muito próximas, mas para os outros elementos as concentrações deste trabalho são superiores aos de MATSUMOTO, principalmente para os elementos Al, P, Cr, Fe, Ni, Zn e Pb.

6.4 Análise estatística das frações grossa e fina do material particulado para os postos de monitoramento medidos por SR-TXRF

6.4.1 Análise de Componentes Principais (ACP) para a fração grossa

Utilizando-se a análise multivariada pelo método estatístico das componentes principais (ACP) foi realizado o agrupamento dos dados de forma a determinar as possíveis fontes de emissão dos poluentes atmosféricos.

Para realizar a ACP foram utilizadas 18 variáveis, 17 delas se referem aos elementos detectados por SR-TXRF (Al; Si; P; S; Cl; K; Ca; Ti; V; Cr; Mn; Fe; Ni; Cu; Zn; Br e Pb) e a última variável se refere à concentração de material particulado grosso (MPG), para as 21 semanas de monitoramento. As variáveis climáticas e as concentrações de Co e Se não foram incluídas na análise das componentes principais na etapa inicial.

Com o uso do software XLSTAT foi realizada a análise de componentes principais, a partir da matriz de dados originais contendo as 18 variáveis e as 21 semanas de monitoramento.

Como a matriz de dados originais apresentava variáveis com ordens de grandeza e unidades físicas diferentes, as concentrações elementares foram normalizadas para média zero e variância unitária. Com isto, é possível comparar os valores absolutos das diversas variáveis.

Para o posto de Barão Geraldo, após a rotação VARIMAX, quatro fatores com autovalores maiores que 1,0 foram retidos, explicando 78,2% da variabilidade dos dados, como pode ser visto pela figura 6.14. A matriz do *factor loadings* obtida para o particulado grosso no Posto de Barão Geraldo é apresentada na tabela 6.20.

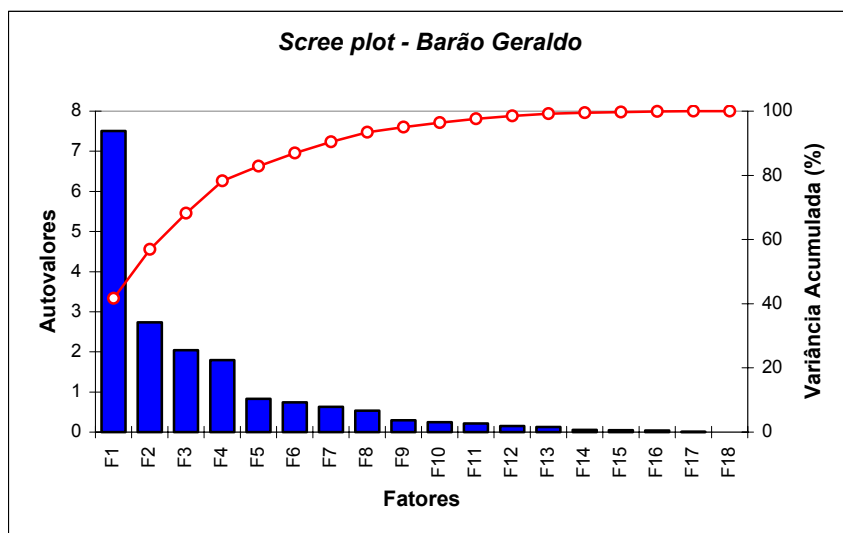


Figura 6.14 - Scree plot da ACP da fração grossa do posto de Barão Geraldo, mostrando os autovetores e a variância acumulada.

Tabela 6.20 - Matriz de “*factor loadings*” da fração grossa do material particulado coletado no Posto de Barão Geraldo.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Comunalidades
	Emissões Veiculares	Ressuspensão do solo	Emissões Industriais	Solo 2	
Al	0,86	-	0,32	-	0,84
Si	0,13	0,25	-	0,90	0,89
P	0,43	0,27	0,68	0,38	0,86
S	0,22	0,15	0,80	0,42	0,88
K	0,51	-	0,19	0,67	0,75
Ca	0,36	-	0,23	0,85	0,91
Ti	0,82	0,15	0,13	0,34	0,83
V	0,53	-	0,51	0,16	0,57
Cr	0,41	0,45	0,50	0,18	0,65
Mn	-	0,75	0,12	0,27	0,65
Fé	0,16	0,86	0,11	-	0,78
Ni	0,15	0,83	-	0,15	0,73
Cu	0,83	-	-	0,36	0,81
Zn	0,26	0,23	0,18	0,86	0,89
Br	0,84	0,16	-	0,21	0,78
Pb	0,82	-	0,16	-	0,69
Cl	0,38	0,19	0,72	0,37	0,84
MPG	0,69	0,43	0,14	0,14	0,70
Autovalor	7,5	2,7	2,0	1,8	Variância Total
Variância (%)	41,7	15,2	11,3	10,0	78,2

Esses quatro componentes principais resultaram na existência de quatro fontes emissoras de poluentes, sendo elas: ressuspensão do solo; emissão industrial; emissão veicular e solo 2.

De maneira análoga para o posto de Paulínia, após a rotação VARIMAX, dois fatores com autovalores maiores que 1,0 foram retidos, explicando 84,5% da variabilidade dos dados, como pode ser visto pela figura 6.15. A matriz do *factor loadings* obtida para o particulado grosso no Posto de Paulínia é apresentada na tabela 6.21.

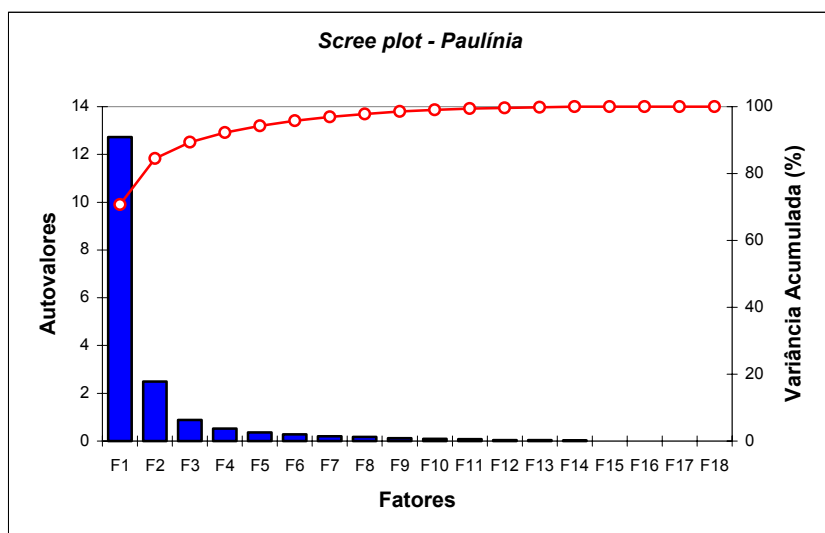


Figura 6.15 - *Scree plot* da ACP da fração grossa do posto de Paulínia, mostrando os autovetores e a variância acumulada.

Tabela 6.21 – Matriz de “*factor loadings*” da fração grossa do material particulado coletado no Posto de Paulínia.

	Fator 1	Fator 2	Comunalidades
	Ressuspensão do solo	Emissões Veiculares	
Al	0,89	0,18	0,82
Si	0,80	0,41	0,80
P	0,95	0,16	0,92
S	0,93	0,23	0,93
Cl	0,94	-	0,88
K	0,98	-	0,96
Ca	0,97	0,12	0,95
Ti	0,92	0,23	0,91
V	0,92	0,18	0,87
Cr	0,23	0,82	0,73
Mn	0,33	0,76	0,69
Fe	-	0,79	0,63
Ni	-	0,88	0,77
Cu	0,93	-	0,86
Zn	0,97	-	0,94
Br	0,87	0,35	0,88
Pb	0,95	-	0,90
MPG	0,82	0,21	0,72
Autovalor	12,7	2,5	Variância Total
Variância (%)	70,7	13,8	84,5

Esses dois componentes principais resultaram na existência de duas fontes emissoras de poluentes, sendo elas: ressuspensão do solo e emissão veicular.

Para o posto do Centro de Campinas, o número de fatores com autovalores maiores que 1,0 que foram retidos, após a rotação VARIMAX, explicando 85,2% da variabilidade dos dados foi cinco, como pode ser visto pela figura 6.16. A matriz do *factor loadings* obtida para o particulado grosso no Posto do centro de Campinas é apresentada na tabela 6.22.

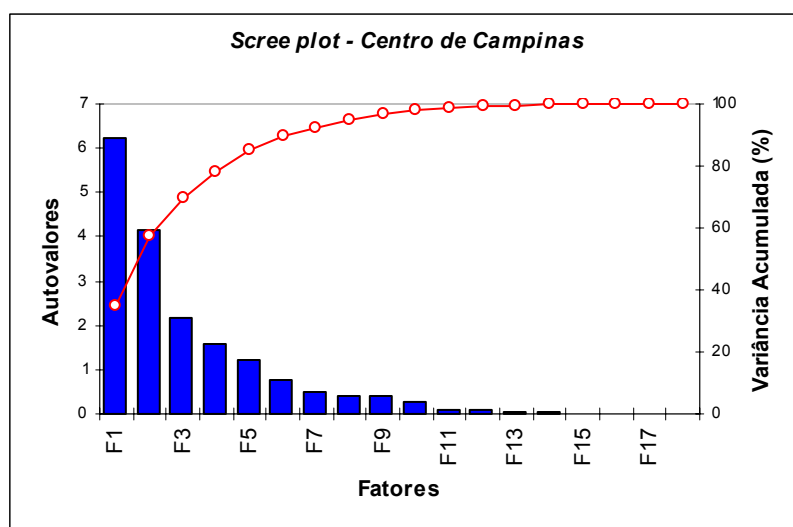


Figura 6.16 - Scree plot da ACP da fração grossa do posto do centro de Campinas, mostrando os autovetores e a variância acumulada.

Tabela 6.22 – Matriz de “*factor loadings*” obtida a partir da Análise de Componentes Principais da fração grossa do material particulado coletado no Posto do Centro de Campinas.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Comunalidades
	Ressuspensão do solo	Emissões Veiculares	Solo 2	Cloro	Queima óleo	
Al	0,88	0,40	---	---	---	0,94
Si	0,98	---	---	---	---	0,95
P	0,88	0,29	0,19	0,26	---	0,96
S	0,90	0,22	---	0,32	---	0,97
Cl	0,38	0,25	---	0,74	---	0,75
K	0,28	0,22	0,72	0,39	0,20	0,83
Ca	0,12	0,77	0,20	0,40	---	0,81
Ti	0,20	0,15	0,88	---	---	0,84
V	---	0,12	---	---	0,86	0,76
Cr	---	0,13	0,87	---	0,20	0,81
Mn	---	0,95	---	0,12	---	0,91
Fé	---	0,86	---	0,18	---	0,78
Ni	0,11	0,85	---	0,13	0,12	0,77
Cu	0,17	0,82	0,27	0,26	0,17	0,86
Zn	0,11	---	0,21	0,92	---	0,91
Br	0,81	---	0,47	0,24	---	0,93
Pb	0,47	0,22	0,14	0,34	0,51	0,67
MPG	0,33	0,21	0,42	0,29	0,59	0,76
Autovalor	6,2	4,2	2,2	1,6	1,2	Variância Total
Variância (%)	34,6	23,1	11,9	8,7	6,9	85,2

Os cinco componentes principais resultaram na existência de cinco fontes emissoras de poluentes, sendo elas: ressuspensão do solo, emissão veicular, queima de óleo, solo2 e cloro.

6.4.2 Dendrogramas para a fração grossa nos postos de monitoramento

A análise de *cluster* é um processo de partição de uma população heterogênea em vários subgrupos mais homogêneos. No agrupamento, não há classes pré-definidas, os elementos são agrupados de acordo com a semelhança, o que a diferencia da tarefa de classificação. Desta forma a análise de *cluster* busca agrupar elementos de dados baseando-se na similaridade entre eles. Os grupos são

determinados de forma a obter-se homogeneidade dentro dos grupos e heterogeneidade entre eles.

As Figuras 6.17; 6.18 e 6.19 apresentam os dendrogramas obtidos para a fração grossa do material particulado nos três postos de monitoramento.

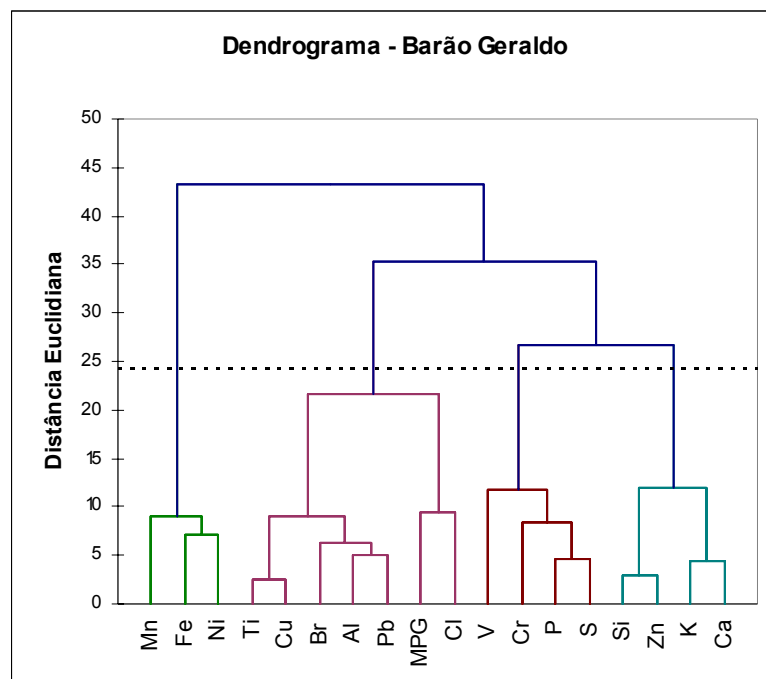


Figura 6.17 – Dendrograma obtido para a fração grossa do posto de Barão Geraldo.

Para a fração grossa do material particulado grosso coletado no posto de Barão Geraldo podemos observar a formação de um grupo formado pelos elementos Si, Zn, K e Ca elementos característicos do solo associados à outro grupo composto pelos elementos V, Cr, P e S associados a queima de óleo. Um outro agrupamento que pode ser visualizado pela figura 6.17 é o formado pelos elementos Ti, Cu, Br, Al, Pb, Cl juntamente com a massa total do pariculado grosso (MPG) associados principalmente a emissão industrial. E finalmente o último grupo composto por Mn, Fe e Ni associado também a ressuspensão da poeira do solo.

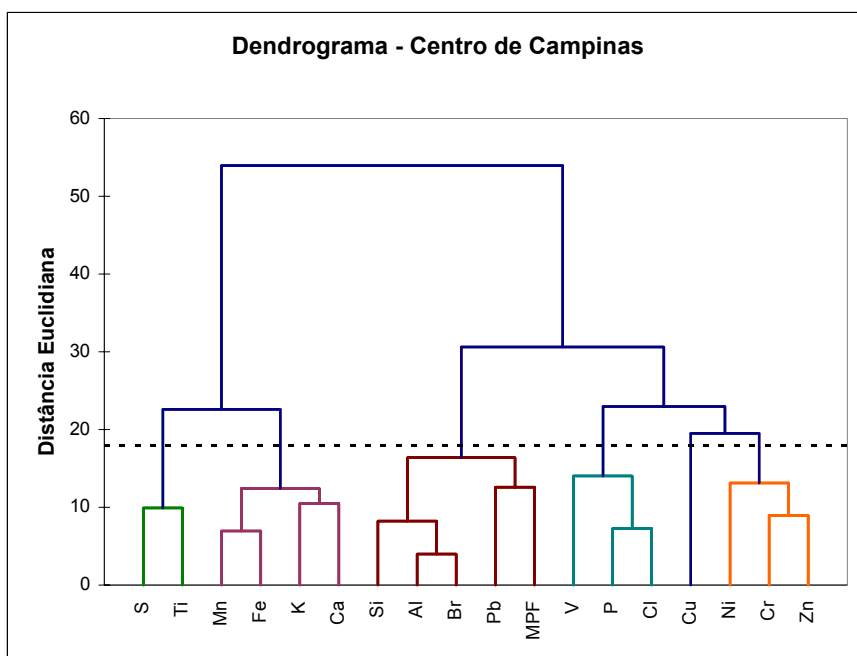


Figura 6.18 - Dendrograma obtido para a fração grossa do posto do Centro de Campinas.

No posto do Centro de Campinas a fração grossa do material particulado mostra uma associação entre os elementos V e Pb característicos da queima de óleo combustível e os elementos K, Ca, Ti, Mn e Fe associados à poeira do solo e Cr, Cu, Ni associados à emissão industrial. E finalmente um grupo composto por Al, Si, P, S e Br associados ao Cl e Zn indicativos da também da poeira do solo e emissão industrial.

No Posto de Paulínia podemos observar a formação de dois grupos, o primeiro formado por Cr, Mn, Fe e Ni característicos do solo associados à outro grupo composto pelos elementos Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cl, Cu, Zn, Br, Pb e MPG resultantes da poeira do solo e a emissão industrial.

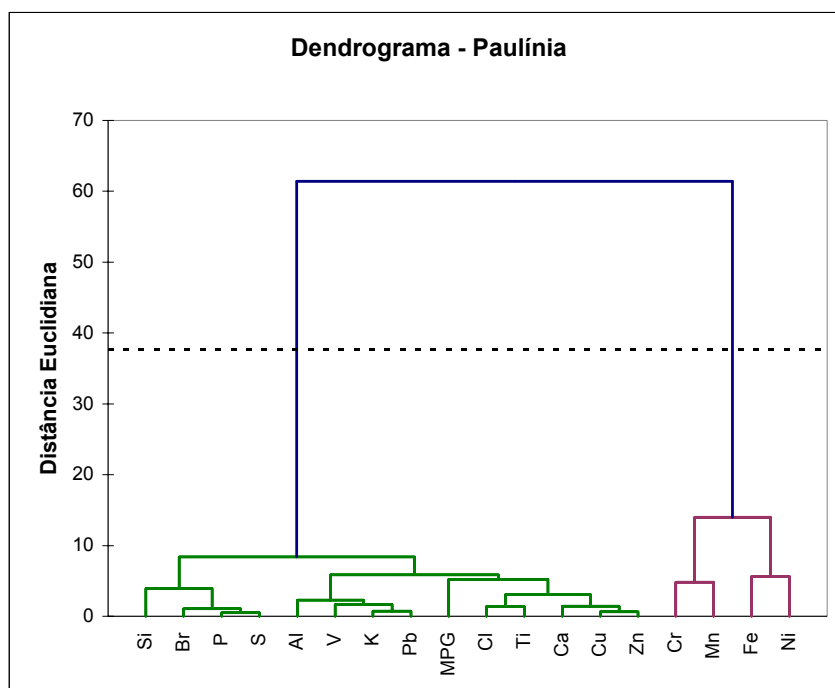


Figura 6.19 – Dendrograma obtido para a fração grossa do posto de Paulínia.

6.4.3 Análise de Componentes Principais (ACP) da fração fina

O mesmo procedimento da análise estatística utilizada para a fração grossa foi aplicado na fração fina pelo método da ACP.

Para o posto de Barão Geraldo, após a rotação VARIMAX, seis fatores com autovalores maiores que 1,0 foram retidos, explicando 84,0% da variabilidade dos dados, como pode ser visto pela figura 6.20. A matriz do *factor loadings* obtida para o particulado grosso no Posto de Barão Geraldo é apresentada na tabela 6.26.

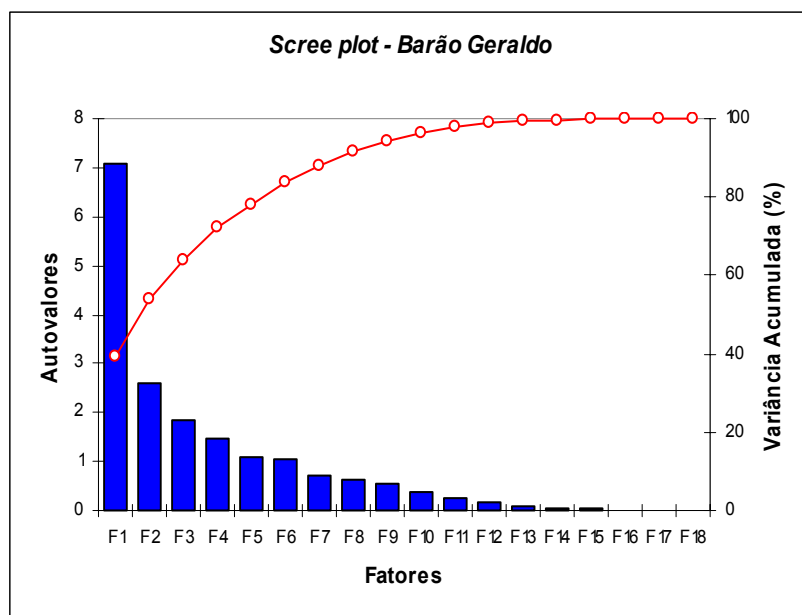


Figura 6.20 - *Scree plot* da ACP da fração fina do posto de Barão Geraldo, mostrando os autovetores e a variância acumulada.

Para o posto do Centro de Campinas, após a rotação VARIMAX, seis fatores com autovalores maiores que 1,0 foram retidos, explicando 77,5% da variabilidade dos dados, como pode ser visto pela figura 6.21. A matriz do *factor loadings* obtida para o particulado grosso no Posto de Barão Geraldo é apresentada na tabela 6.23.

Tabela 6.23 – Matriz de “*factor loadings*” da fração fina do material particulado coletado no Posto do Barão Geraldo.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6	Comuna- lidades
	Emissão veicular	Ressuspensão do Solo	Emissão industrial	Solo 2	Emissão Industrial 2	Cloro	
Al	0,65	0,12	0,47	0,32	---	0,23	0,81
Si	0,38	0,11	0,72	---	0,25	0,30	0,83
P	0,12	---	0,89	---	---	0,21	0,86
S	0,14	0,88	0,13	0,16	0,15	0,22	0,91
K	0,29	0,74	0,32	0,21	---	0,24	0,85
Ca	0,46	0,37	---	0,47	0,25	0,34	0,75
Ti	0,11	0,65	0,19	0,24	0,44	0,31	0,81
Fé	0,38	0,24	0,33	0,64	---	0,21	0,76
V	0,81	0,11	0,13	---	0,35	0,28	0,88
Ni	---	0,34	---	0,48	0,64	0,22	0,79
Cr	0,89	0,28	0,16	---	0,17	0,12	0,93
Mn	---	---	---	0,86	---	0,18	0,78
Cu	0,22	0,36	0,72	0,14	0,17	0,12	0,76
Zn	0,68	0,37	0,52	---	0,19	---	0,91
Br	0,33	---	0,89	---	---	0,13	0,93
Pb	0,82	0,14	0,34	0,19	---	0,15	0,87
Cl	0,16	---	0,44	0,14	---	0,73	0,78
MPF	---	0,13	0,21	---	0,88	---	0,84
Autovalor	7,1	2,6	1,8	1,5	1,1	1,0	Variância
Variância							Total
(%)	21,2	13,8	21,1	10,7	9,8	7,3	84,0

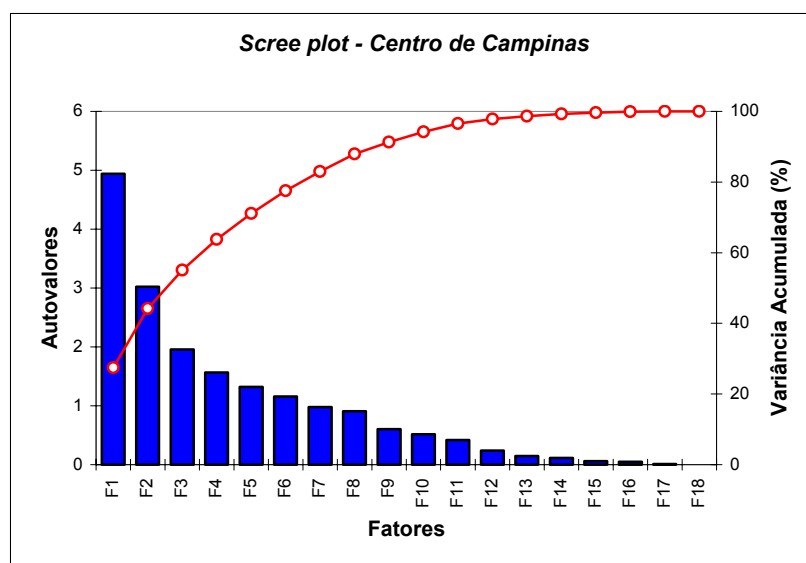


Figura 6.21 - *Scree plot* da ACP da fração fina do centro de Campinas, mostrando os autovetores e a variância acumulada.

Tabela 6.24 – Matriz de “*factor loadings*” da fração fina do material particulado coletado no Posto do centro de Campinas.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Fator 6	Comuna- Lidades
	Emissão veicular	Ressuspensão do Solo	Emissão industrial	Cloro	Solo 2	Veicular 2	
Al	0,86	0,17	0,21	0,13	0,12	0,17	0,87
Si	0,87	0,10	---	0,35	0,16	---	0,92
P	0,49	0,13	0,73	0,19	0,28	---	0,90
S	0,15	0,35	0,39	0,24	0,49	---	0,60
K	0,19	---	0,85	0,22	---	0,31	0,90
Ca	---	0,51	0,13	0,13	0,40	0,33	0,56
Ti	0,14	0,56	0,14	---	0,57	0,14	0,69
Fé	---	0,12	---	---	0,81	---	0,68
V	0,17	0,20	0,72	0,23	0,32	0,12	0,76
Ni	---	0,46	0,46	0,21	---	0,61	0,85
Cr	0,11	0,89	---	0,20	0,11	0,14	0,87
Mn	0,10	0,87	---	0,14	---	0,17	0,82
Cu	0,40	0,25	0,11	---	0,19	0,66	0,71
Zn	0,12	---	---	0,83	---	0,11	0,72
Br	0,33	0,21	0,19	0,28	0,31	0,57	0,69
Pb	0,79	---	0,19	0,12	0,22	0,40	0,89
Cl	0,56	---	0,19	0,56	0,26	0,23	0,78
MPF	0,27	---	---	---	0,32	0,71	0,68
Autovalor	4,9	3,0	2,0	1,6	1,3	1,2	Variância Total
Variância (%)	17,6	15,0	13,0	8,8	10,9	12,2	77,5

Para o posto de Paulínia, após a rotação VARIMAX, três fatores com autovalores maiores que 1,0 foram retidos, explicando 84,0% da variabilidade dos dados, como pode ser visto pela figura 6.22. A matriz do *factor loadings* obtida para o particulado grosso no Posto de Barão Geraldo é apresentada na tabela 6.24.

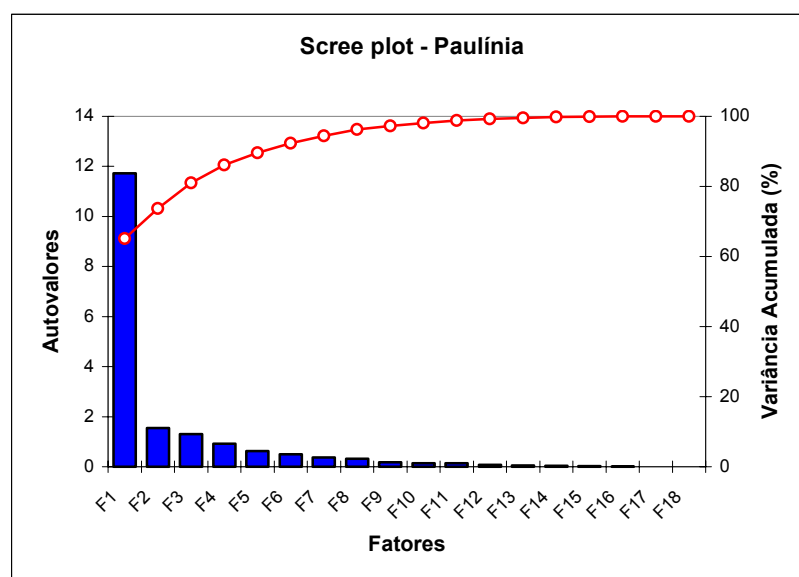


Figura 6.22 - Scree plot da ACP da fração fina do Posto de Paulínia, mostrando os autovetores e a variância acumulada.

Tabela 6.25 – Matriz de “factor loadings” da fração fina do material particulado coletado no Posto de Paulínia.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	
	Emissão veicular	Ressuspensão do Solo	Emissão industrial	Comunalidades
Al	0,70	0,59	---	0,84
Si	0,25	0,28	0,79	0,77
P	0,64	0,68	0,20	0,91
S	0,68	0,68	0,19	0,96
Cl	0,11	---	0,90	0,82
K	0,60	0,75	0,15	0,93
Ca	0,83	0,28	0,29	0,85
Ti	0,41	0,47	0,18	0,42
V	0,80	0,37	---	0,77
Cr	0,88	0,19	0,24	0,87
Mn	0,42	0,82	---	0,85
Fé	---	0,88	0,11	0,78
Ni	0,37	0,62	0,44	0,72
Cu	0,60	0,45	0,11	0,58
Zn	0,84	0,41	0,30	0,97
Br	0,94	0,21	---	0,93
Pb	0,82	0,31	0,13	0,79
MPF	0,86	0,19	0,13	0,80
Autovalor	11,7	1,6	1,3	Variância Total
Variância (%)	65,2	8,6	7,3	81,0

6.4.4 Dendrogramas para a fração fina nos postos de monitoramento

Analogamente ao que foi apresentado à distribuição das variáveis por importância na fração grossa, tem-se através das Figuras 6.23 à 6.25 a análise das variáveis para a fração fina para cada um dos 3 postos de monitoramento.

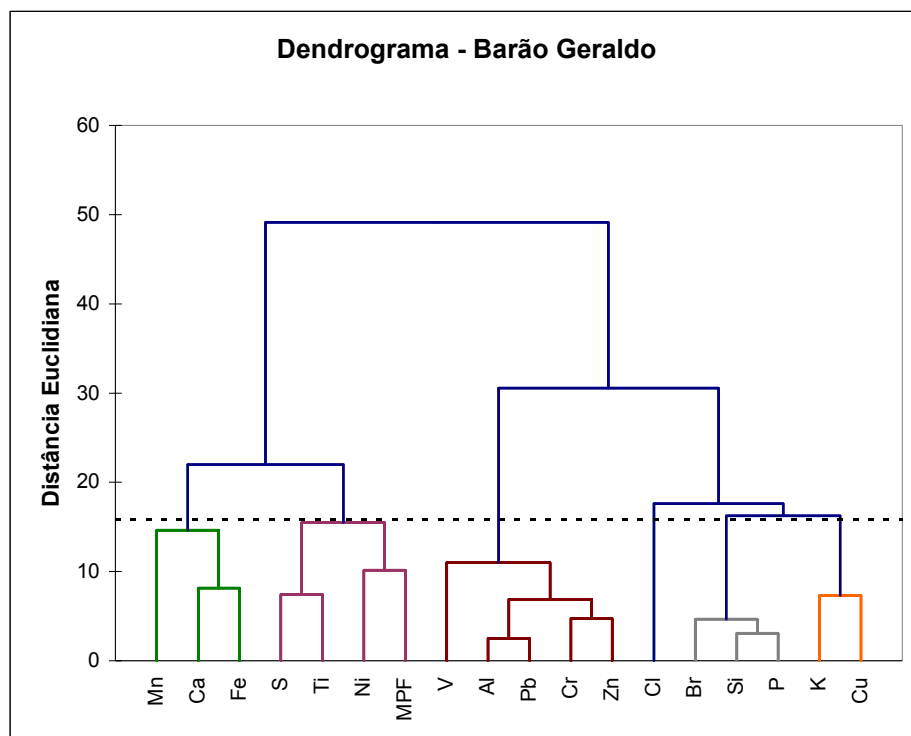


Figura 6.23 – Dendrograma obtido para a fração fina do posto de Barão Geraldo.

Para o Posto de Barão Geraldo as variáveis foram agrupadas em seis grupos, no primeiro deles os elementos que apresentaram similaridade foram Al, V, Cr, Zn e Pb, indicando associação com a emissão industrial. Este grupo se associa a um segundo grupo composto pelos elementos Si, P e Br, e em seguida com um terceiro grupo formado por K e Cu. O elemento Cl é agrupado a estes de forma independente.

O grupo formado por S, Ti, Ni e MPF, se associa ao grupo composto pelos elementos Ca, Fe e Mn característicos do solo.

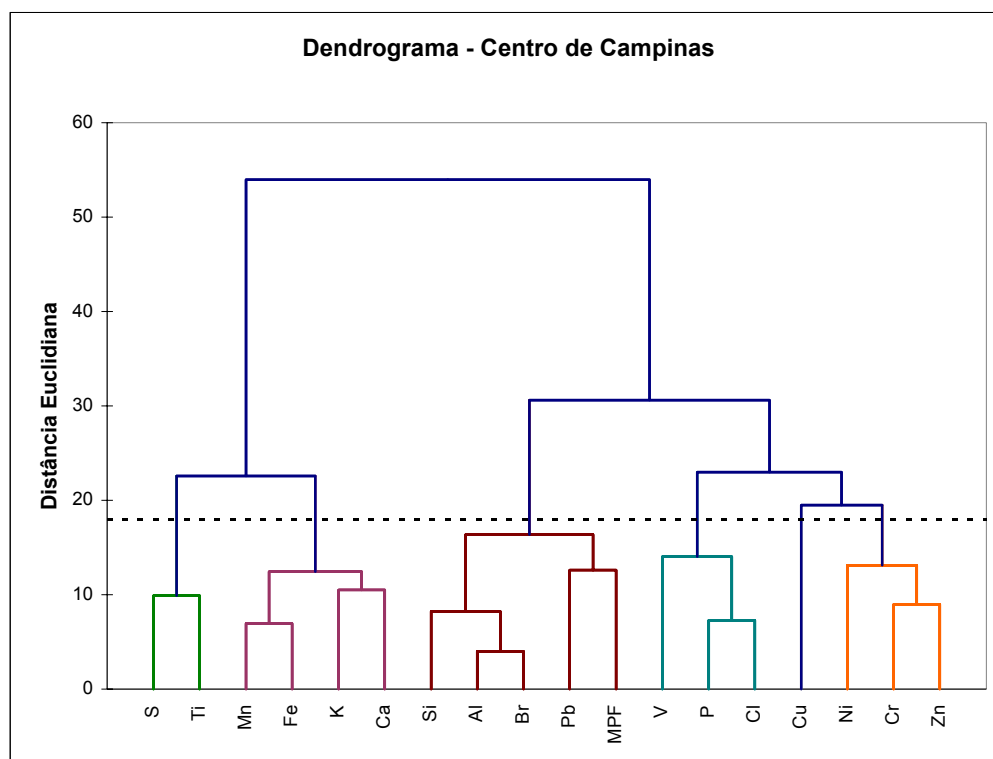


Figura 6.24 – Dendrograma obtido para a fração fina do posto do Centro de Campinas.

Para o Posto do Centro de Campinas podemos verificar uma associação de dois grupos um formado pelos elementos S e Ti e o segundo composto pelos elementos K, Ca, Mn e Fe elementos característicos da ressuspensão do solo.

O terceiro grupo composto é composto por Al Si, Br, Pb e MPF e este se associa a um grupo formado por P, Cl e V juntamente com Cr, Ni e Zn e o elemento Cu, indicando a presença de uma fonte de emissão industrial.

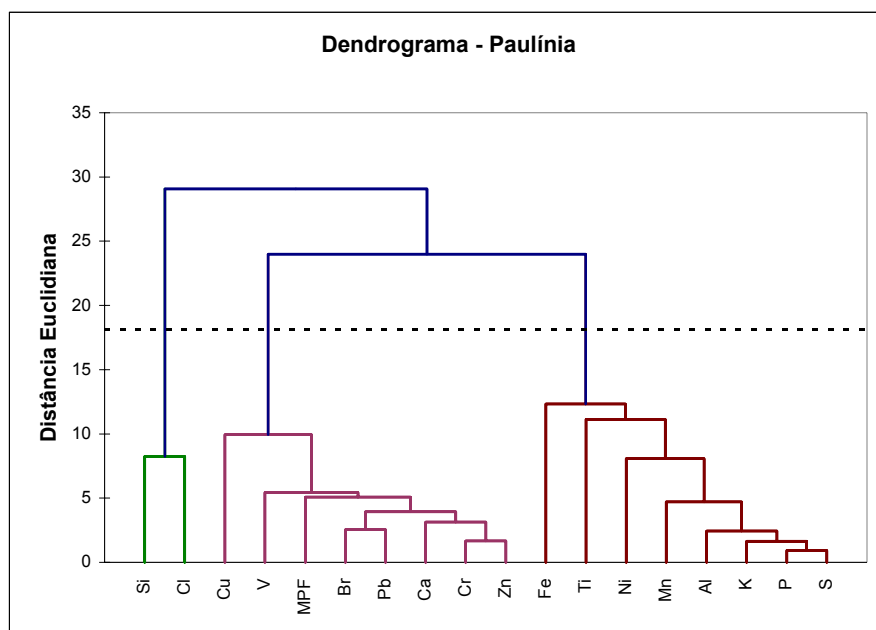


Figura 6.25 – Dendrograma obtido para a fração fina no posto de Paulínia.

Para o posto de Paulínia podemos verificar a formação de um grupo formado pelos elementos Al, P, S, K, Ti, Mn, Fe e Ni associados a um segundo grupo formado por Si e Cl característicos da ressuspensão do solo. O terceiro grupo é formado pelos elementos Ca, V, Cr, Cu, Zn, Br, Pb e MPF elementos característicos de emissão industrial.

6.4.5 Contribuição das fontes de emissão no material particulado grosso

A partir da quantificação da concentração do material particulado grosso pode-se determinar a fração da concentração de massa associada a cada fator. As figuras 6.26 a 6.28 mostram as porcentagens de concentração de particulado grosso, associada a cada fonte emissora, em cada um dos três postos de coleta.

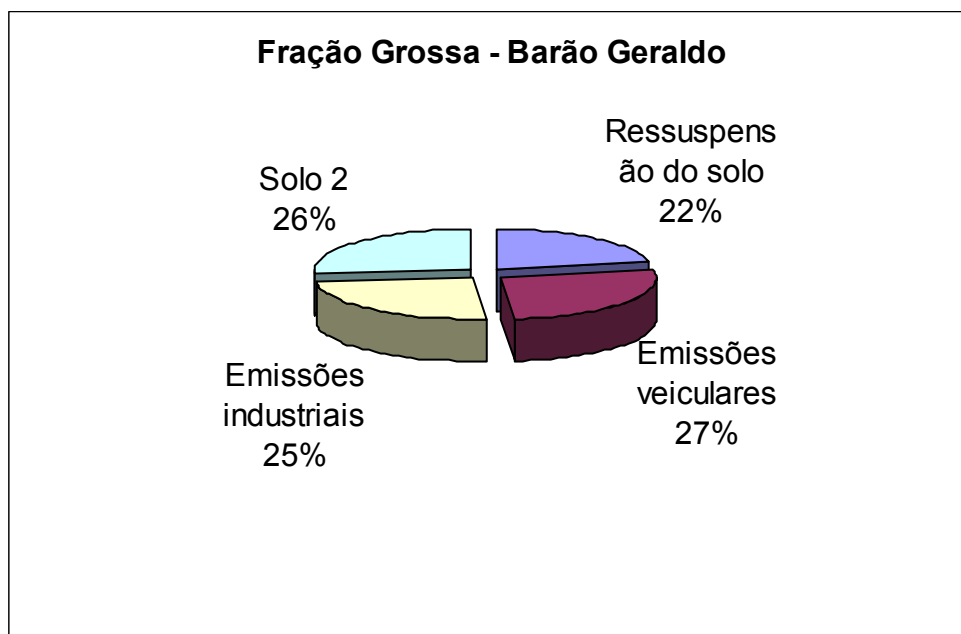


Figura 6.26 – Contribuição das fontes de emissão no particulado grosso para o posto de Barão Geraldo.

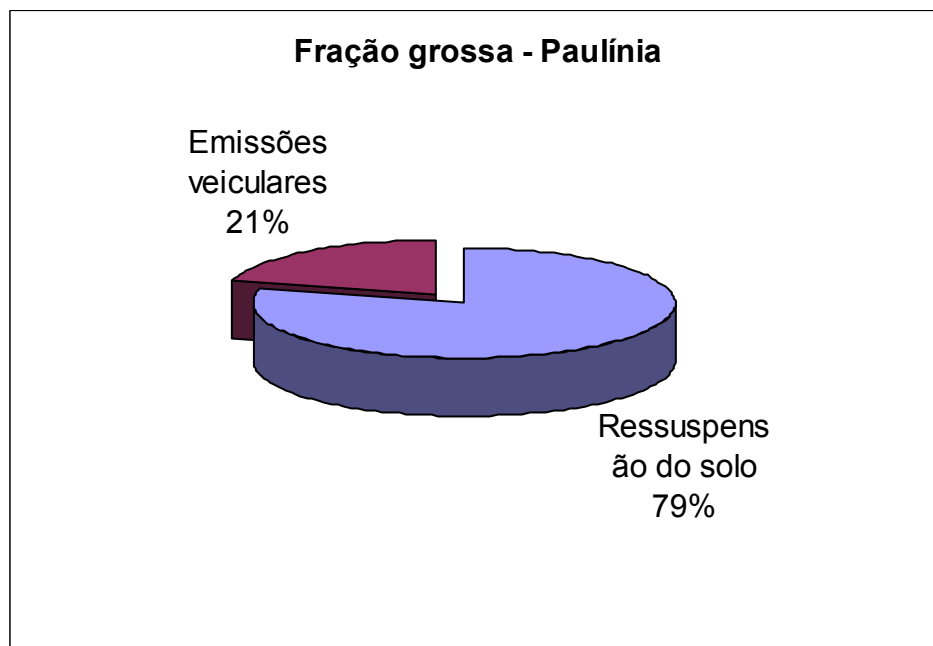


Figura 6.27 – Contribuição das fontes de emissão no particulado grosso para o posto de Paulínia.

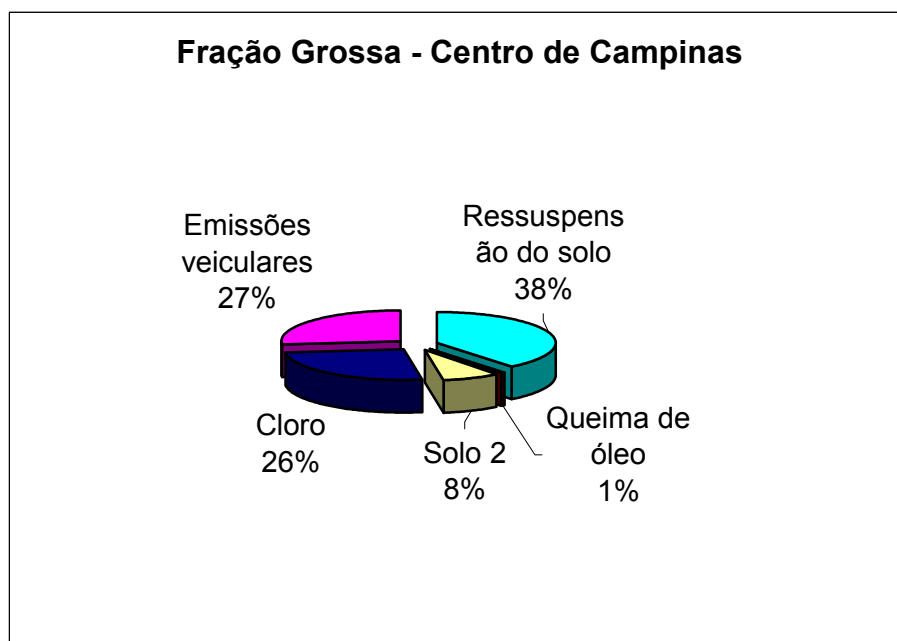


Figura 6.28 – Contribuição das fontes de emissão no particulado grosso para o posto do centro de Campinas.

Segundo CASTANHO (1999 *apud* MATSUMOTO, 2001) os elementos provenientes da re-suspensão de solo são: Al, Si, Ti, Fe, Ca, V e K. Para a emissão industrial os elementos que mais contribuem são: Zn, Ni, Cr, Mn e S. Na emissão veicular os elementos com maior contribuição são: Co, Pb e V.

A contribuição da poeira do solo foi responsável por 79%, 48% e 46% do total da fração grossa para o posto de Paulínia, Barão Geraldo, e Centro de Campinas, respectivamente. O posto de Paulínia foi o que apresentou uma maior porcentagem da contribuição da poeira do solo, o que pode ser explicado pelo fato do posto de coleta estar localizado próximo a uma área com solo cultivado.

A contribuição da emissão veicular foi de 21% para o posto de Paulínia enquanto que para o posto do Centro de Campinas foi observado um valor de 27% para as emissões veiculares e 1% relacionado a queima de óleo combustível. Como descrito anteriormente o posto do centro de Campinas está localizado na Avenida Anchieta, a

qual apresenta um grande fluxo veicular de automóveis e transporte coletivo. Por outro lado no posto de Barão Geraldo foi verificado que a emissão veicular contribui com 27% na fração grossa do material particulado.

As emissões industriais contribuíram com 25% no posto de Barão Geraldo e isto pode ser explicado pela proximidade deste posto do pólo petroquímico de Paulínia. Devido à predominância da direção dos ventos o material particulado é transportado para a região de Barão Geraldo.

6.4.6 Contribuição das fontes de emissão no material particulado fino

As contribuições das fontes de emissão no material particulado fino para os postos de monitoramento são apresentadas nas Figuras 6.29 à 6.31.

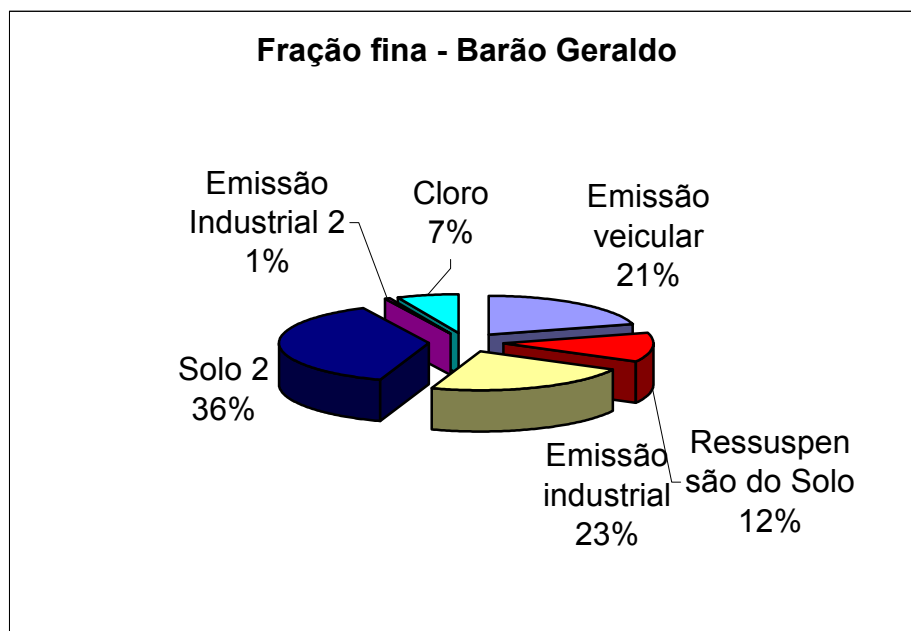


Figura 6.29 – Contribuição das fontes de emissão no particulado fino no posto de Barão Geraldo.

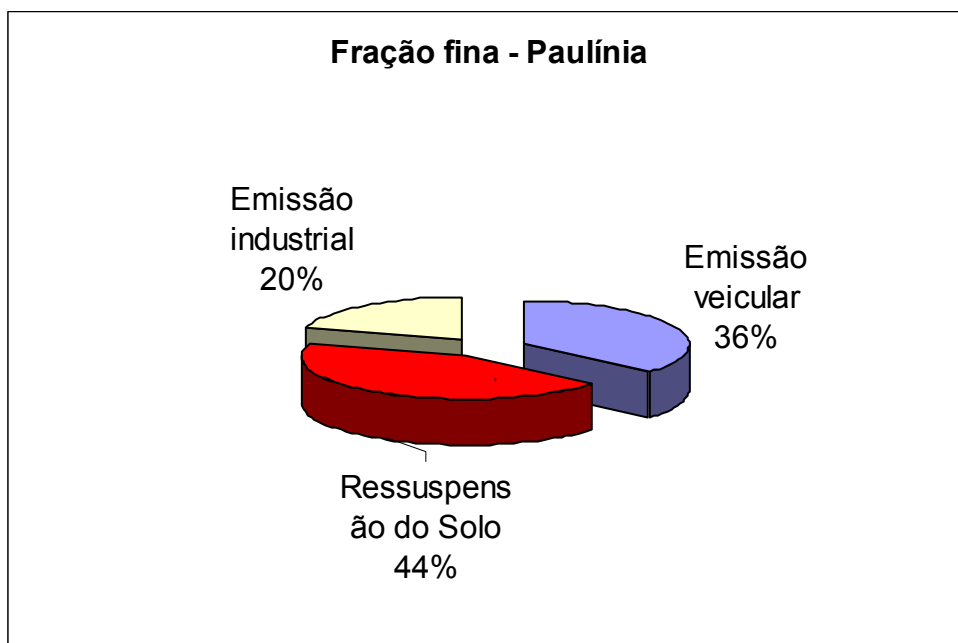


Figura 6.30 – Contribuição das fontes de emissão no particulado fino no posto de Paulínia.

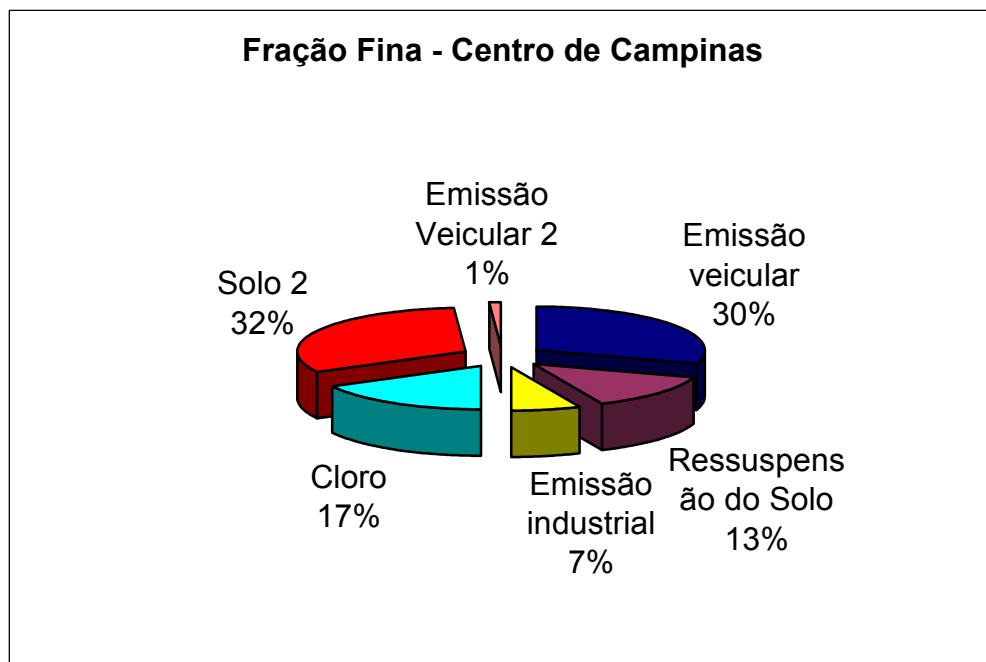


Figura 6.31 – Contribuição das fontes de emissão no particulado fino no posto do Centro de Campinas.

No material particulado fino coletado no Posto de Barão Geraldo a re-suspensão do solo contribui com 48%, seguida da emissão industrial com 24% e da veicular com 21%.

No posto de Paulínia a poeira do solo é responsável por 44% , a veicular por 36% e a industrial por 20%.

No Centro de Campinas a emissão veicular contribui com 31% valor próximo ao observado no posto de Paulínia e se devem ao fluxo veicular elevado nestas regiões. A poeira do solo contribui com 45% e é praticamente igual a dos outros postos de coleta.

No que se refere a emissão industrial o posto do centro de Campinas contribui com apenas 7% enquanto que no posto de Barão esta porcentagem é de 24% e no de Paulínia 20%.

6.4.7. Assinatura das fontes

Os perfis das fontes deste trabalho são comparados com resultados de outros trabalhos em diferentes cidades. As razões entre as concentrações elementares e a massa de particulado inalável (PM_{10}) definem o perfil da ressuspensão do solo enquanto que os perfis das demais fontes são apresentados pela razão entre as concentrações elementares e o particulado fino ($PM_{2,5}$).

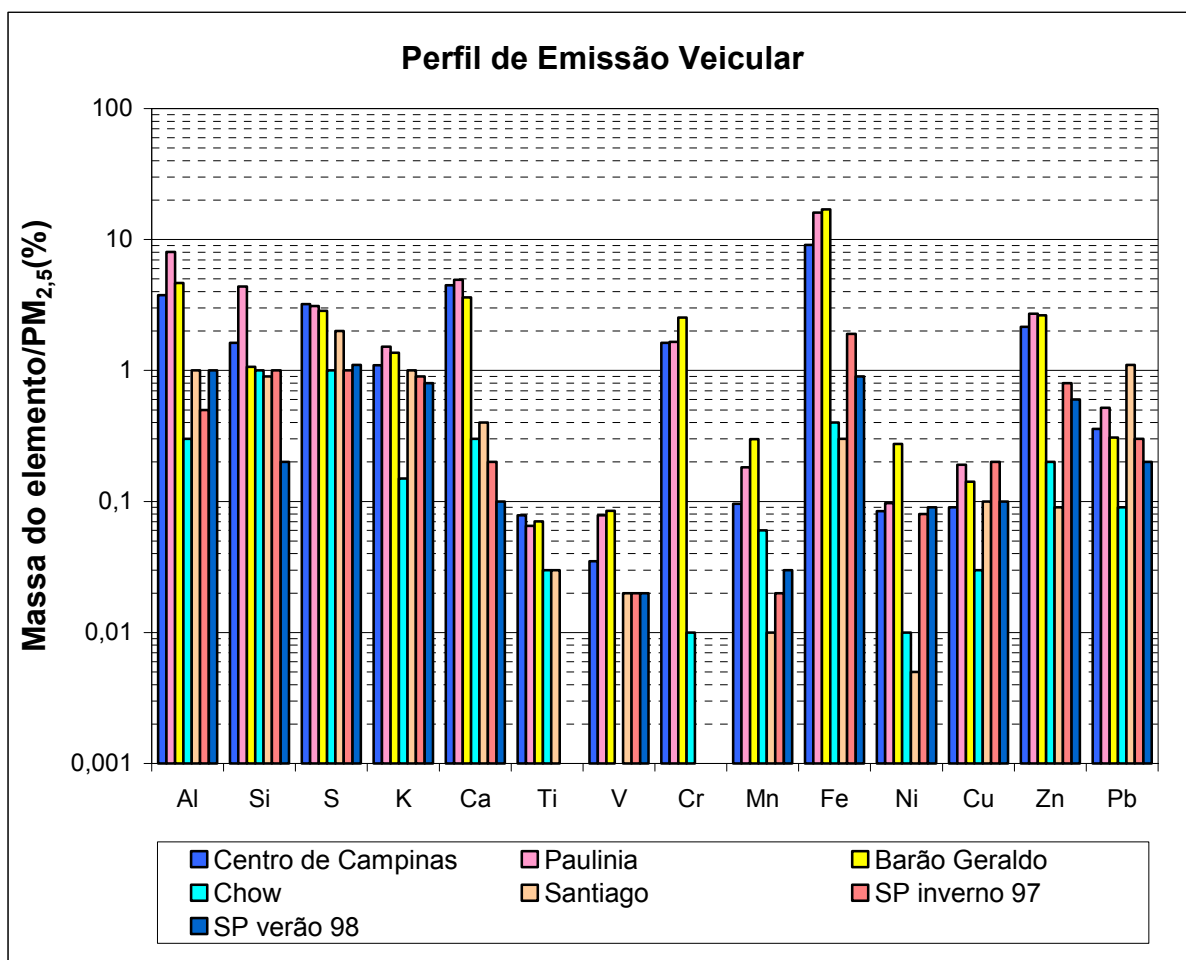


Figura 6.32 – Perfis de emissão veicular obtida para o Centro de Campinas, Barão Geraldo e Paulínia comparados com os obtidos para as cidades de Santiago do Chile (ARTAXO, 1999) e São Paulo (CASTANHO, 1999) e com a assinatura de veículos, diesel e gasolina, obtida por CHOW *et al.* (CHOW *et al.*, 1994).

De forma geral os perfis de emissão veicular (Figura 6.32) são comparáveis aos obtidos para as cidades de Santiago do Chile e São Paulo, porém um pouco diferentes do perfil descrito por CHOW *et al.*, 1994. Apenas para o elemento Ca e Fe podemos observar valores mais elevados que os obtidos pelos outros autores.

Os altos valores obtidos para Pb na cidade de Santiago eram esperados uma vez que o Pb ainda era usado como aditivo na gasolina.

O perfil de emissão veicular apresenta ainda uma significativa concentração de Zn e Pb que são traçadores de emissão industrial.

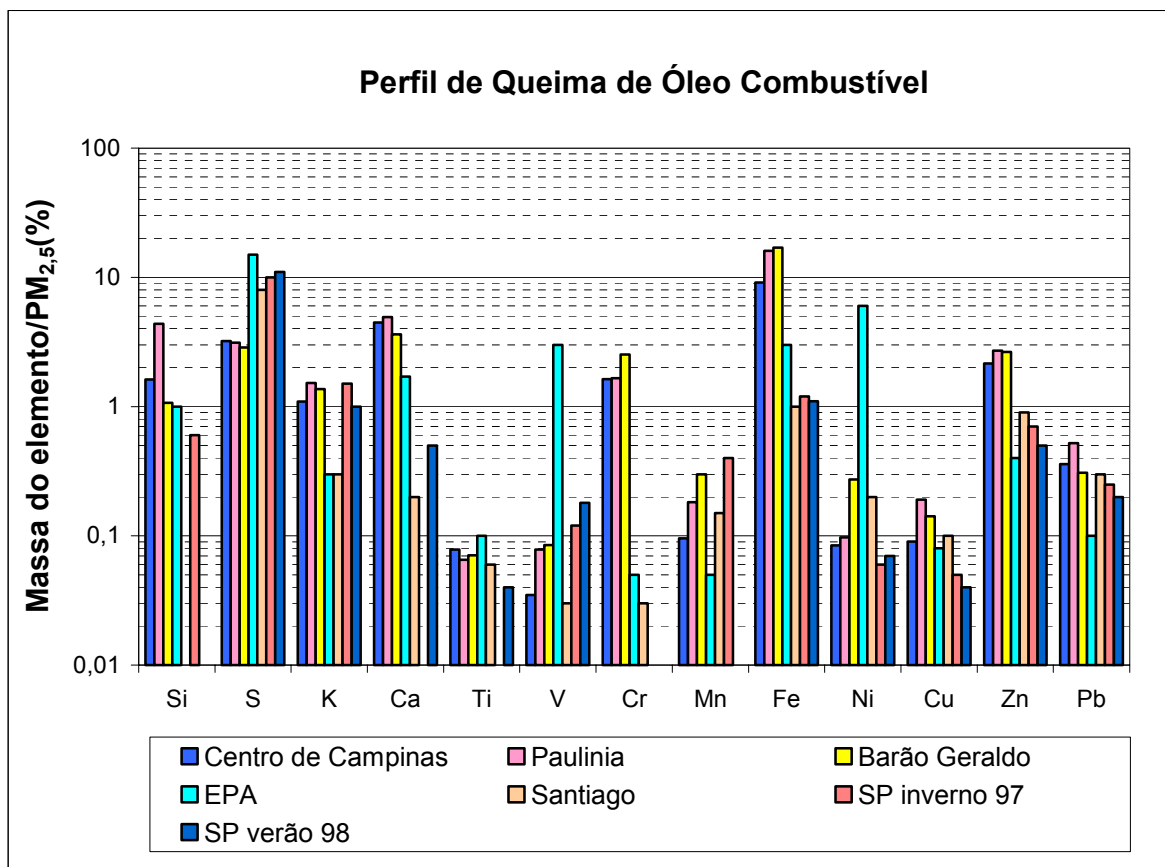


Figura 6.33 – Perfis de queima de óleo combustível obtida para o Centro de Campinas, Barão Geraldo e Paulínia comparados com os obtidos para as cidades de Santiago do Chile (ARTAXO, 1999) e São Paulo (CASTANHO, 1999) e com a assinatura de queima de óleo combustível da EPA (EPA Source Profile Library, CMB).

Pela figura 6.33 podemos observar uma boa concordância dos resultados obtidos neste trabalho quando comparados aos obtidos por outros autores e em diferentes localidades.

Comparando os valores de V e Ni obtidos neste trabalho com a assinatura da EPA podemos notar uma discrepância, mas quando comparados aos valores obtidos

para as cidades de Santiago e São Paulo podemos observar uma razoável concordância.

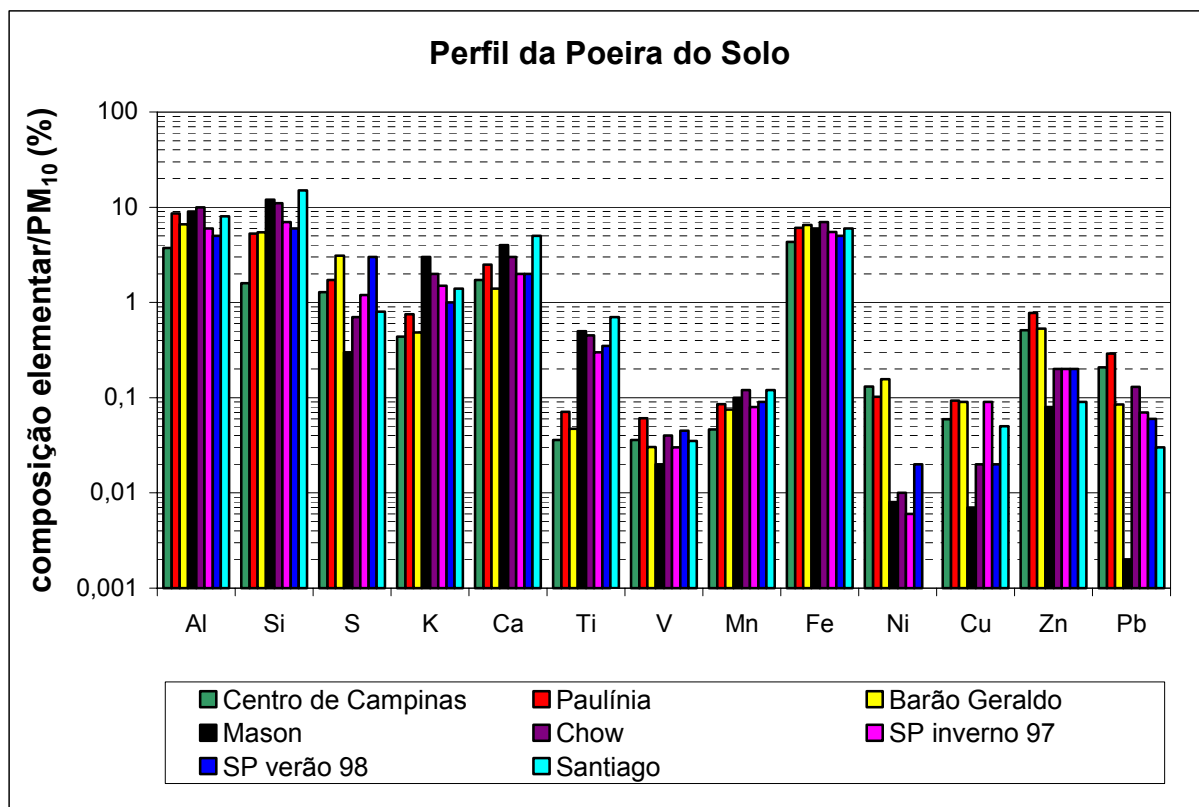


Figura 6.34 – Perfis de ressuspensão do solo obtidos para o Centro de Campinas, Barão Geraldo e Paulínia comparados com a assinatura de solo MASON (MASON, 1966), CHOW *et al.*, (SEINFELD e PANDIS, 1998) e Santiago do Chile (ARTAXO, 1999) e São Paulo (CASTANHO, 1999).

Os perfis de ressuspensão do solo obtidos neste trabalho podem ser comparados com as assinaturas de composição média de solos da crosta terrestre tabuladas por MASON (1966), com os resultados obtidos por CHOW *et al.*, na região central da Califórnia e assinaturas da ressuspensão do solo em Santiago do Chile obtidas por ARTAXO (1999).

Quando a composição do solo é comparada com medidas de ressuspensão de solo de centros urbanos é esperado um enriquecimento de metais pesados

principalmente para Cu, Zn e Pb, devido a pavimentação de ruas, queima de óleo combustível, pneus, poeira do asfalto e até mesmo pela contaminação da emissão veicular.

Comparando-se os valores de Ni para a cidade da Califórnia, obtido por CHOW *et al.*, e aos teores obtidos para a cidade de São Paulo (CASTANHO, 1999) podemos observar um aumento na concentração deste metal.

Os teores de Al, Si, K, Ca, Mn e Fe obtidos neste trabalho mostram boa concordância com os valores apresentados para as cidades de Santiago e São Paulo e até mesmo com a assinatura de solo tabulada por MASON (1966).

Quanto ao Cu e ao Pb suas concentrações são mais elevadas do que as da assinatura de solos, mas estão próximas as obtidas para as cidades de Santiago, Califórnia e São Paulo.

6.5 Análise quantitativa do material particulado por μ -SRXRF

6.5.1 Calibração do sistema de μ -SRXRF

Para o ajuste dos espectros dos raios X característicos e obtenção das intensidades fluorescentes dos elementos presentes nas amostras e nos padrões foi utilizado o programa *Quantitative X-Ray Analysis Software* (QXAS) fornecido pela *International Atomic Energy Agency* (IAEA).

Usando padrões monoelementares, depositados em um filme fino de Mylar fornecidos pela MicroMatter, foi levantada a curva da sensibilidade para os elementos das series K e L (Figuras 6.35 e 6.36).

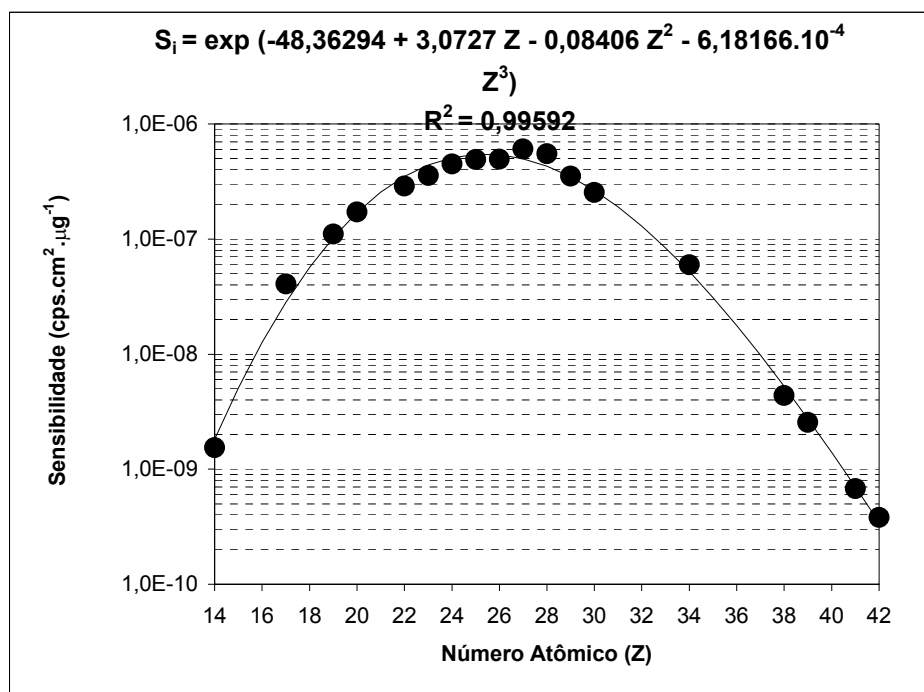


Figura 6.35 – Sensibilidade elementar para a série K empregando a μ-SRXRF.

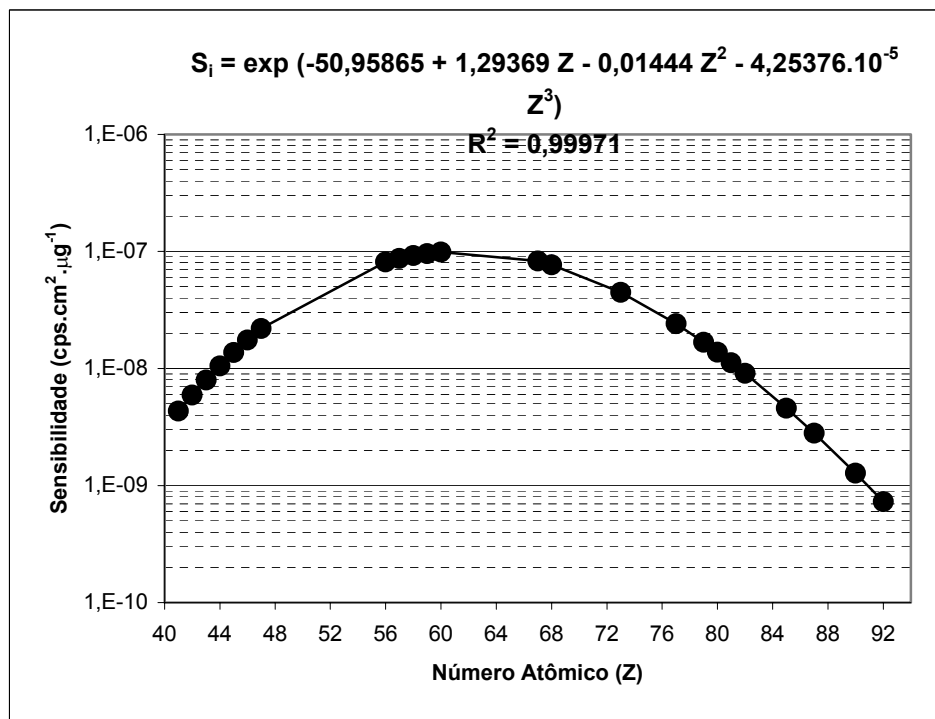


Figura 6.36 – Sensibilidade elementar para a série L empregando a μ-SRXRF.

Através do ajuste dos dados apresentados nos gráficos das Figuras 6.35 e 6.36 são obtidas as equações que relacionam a sensibilidade relativa com o número atômico do elemento, para as séries K e L, respectivamente.

$$S_i = \exp (-48,36294 + 6,0727.Z - 0,08406.Z^2 - 6,18166.10^{-4}.Z^3) \quad \text{Série K} \quad (6.5)$$

$$R^2 = 0,99592$$

$$S_i = \exp (-50,95865 + 1,29369.Z - 0,01444.Z^2 - 4,25376.10^{-5}.Z^3) \quad \text{Série L} \quad (6.6)$$

$$R^2 = 0,99971$$

6.5.2 Limite de detecção para a μ -SRXRF

Os limites de detecção absolutos foram calculados empregando-se os padrões de filme fino com composição elementar e densidade superficial conhecidas. Pela medida das linhas K e L de vários elementos foi possível determinar o limite de detecção. O tempo de medida foi de 1000 segundos e os resultados são mostrados na figura 6.37.

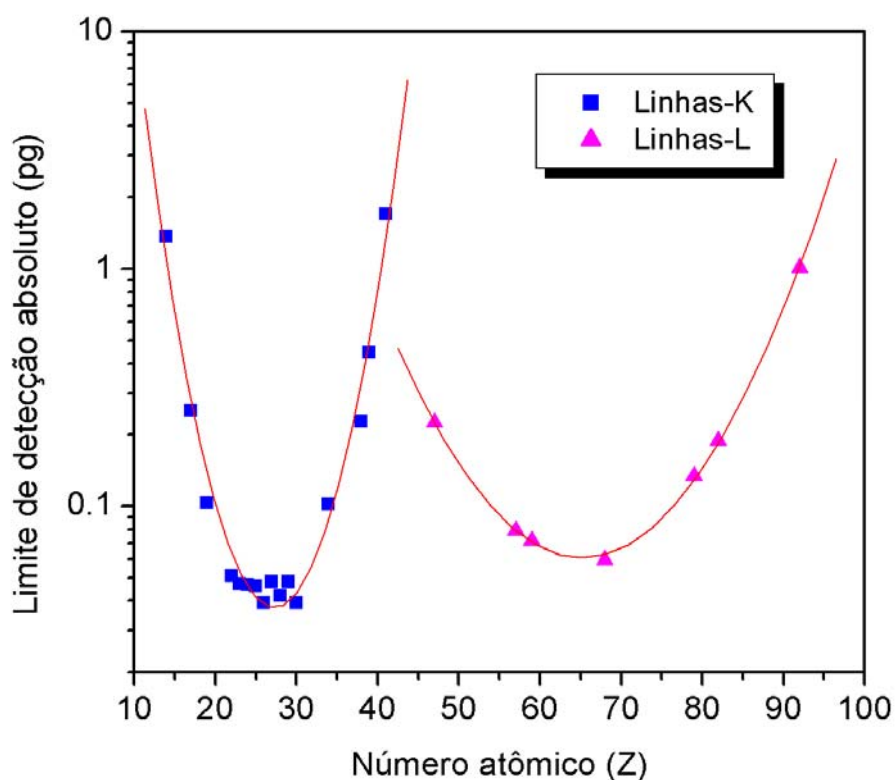


Figure 6.37 - Limites de detecção absolutos para as séries K e L de diversos elementos em padrões de filme fino, usando a μ -SRXRF com óptica capilar.

6.5.3 Mapeamento de padrões certificados por μ -SRXRF

Empregando um feixe branco de radiação síncrotron foi realizado o mapeamento de uma partícula previamente selecionada numa amostra (figura 6.38) contendo microesferas de um padrão fornecido pelo NIST SRM 2066. O tamanho da partícula selecionada é de 69 μm .

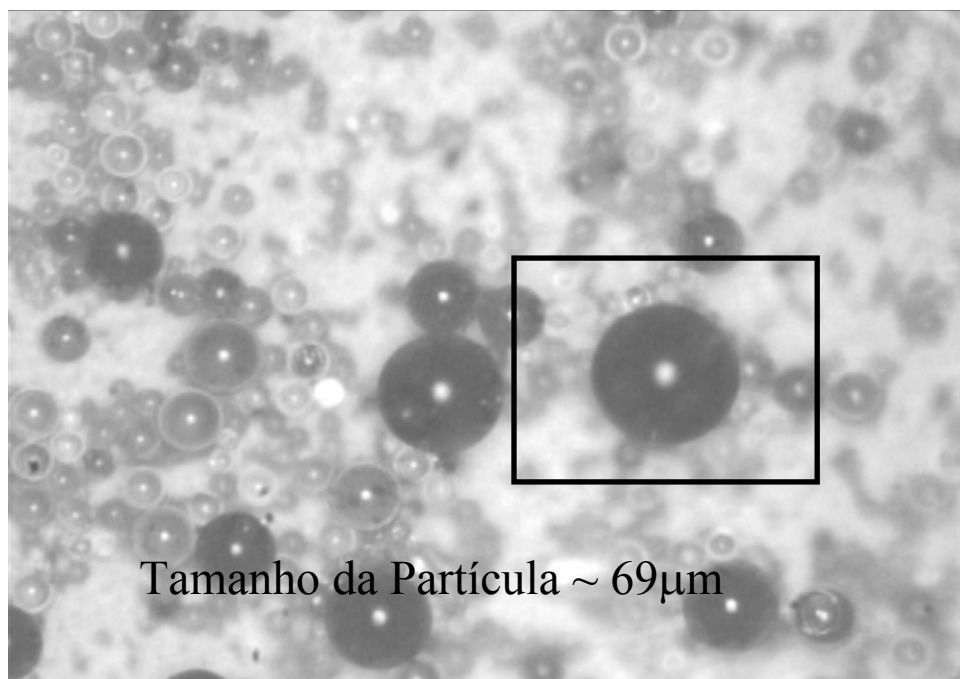


Figura 6.38 – Fotografia de uma microesfera do padrão NIST 2066 (K411 Microesferas de Vidro) analisada por μ -SRXRF.

Além do mapeamento para o levantamento da distribuição espacial dos elementos foi realizada uma medida puntual na microesfera. As figuras 6.39 e 6.40 mostram os espectros da microesfera medida puntualmente e o mapeamento, onde a área de amostragem da partícula mede $14,95 \text{ nm}^2$.

A distribuição espacial dos elementos Ca e Fe, presentes na microesfera medida são mostrados nas figuras 6.41 a 6.44 e foram geradas pelo software MATLAB.

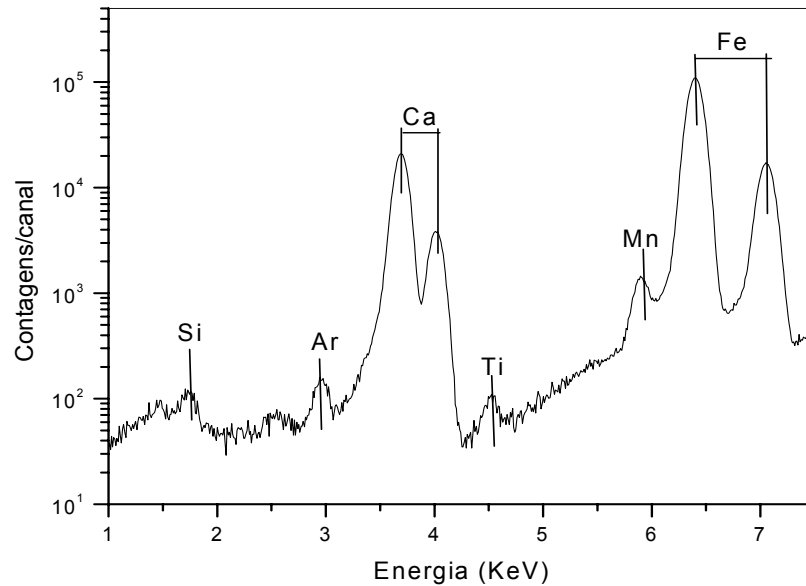


Figura 6.39 – Espectro de uma medida puntual de uma microesfera do padrão NIST 2066 empregando a μ -SRXRF (tempo de medida - 400 s).

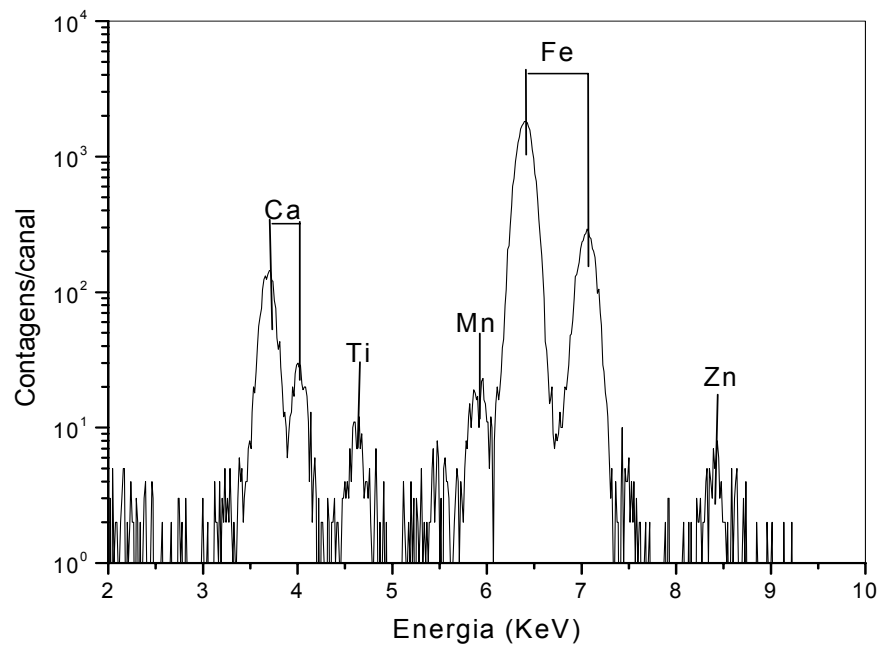


Figura 6.40 – Espectro de um ponto do mapeamento espacial de uma microesfera do padrão NIST 2066 empregando a μ -SRXRF. (tempo de medida – 5 s).

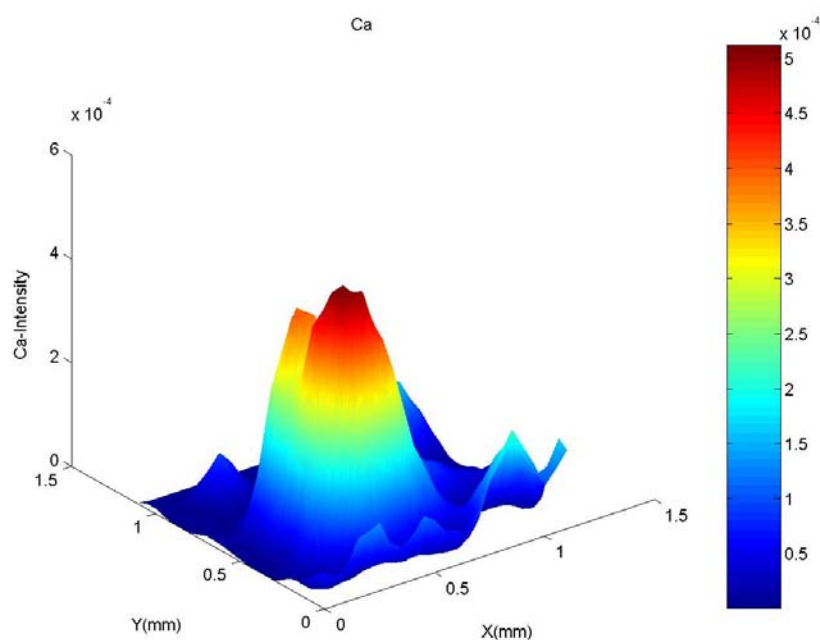


Figura 6.41 - Mapeamento tridimensional do elemento Ca no padrão NIST 2066 contendo microesferas por μ -SRXRF.

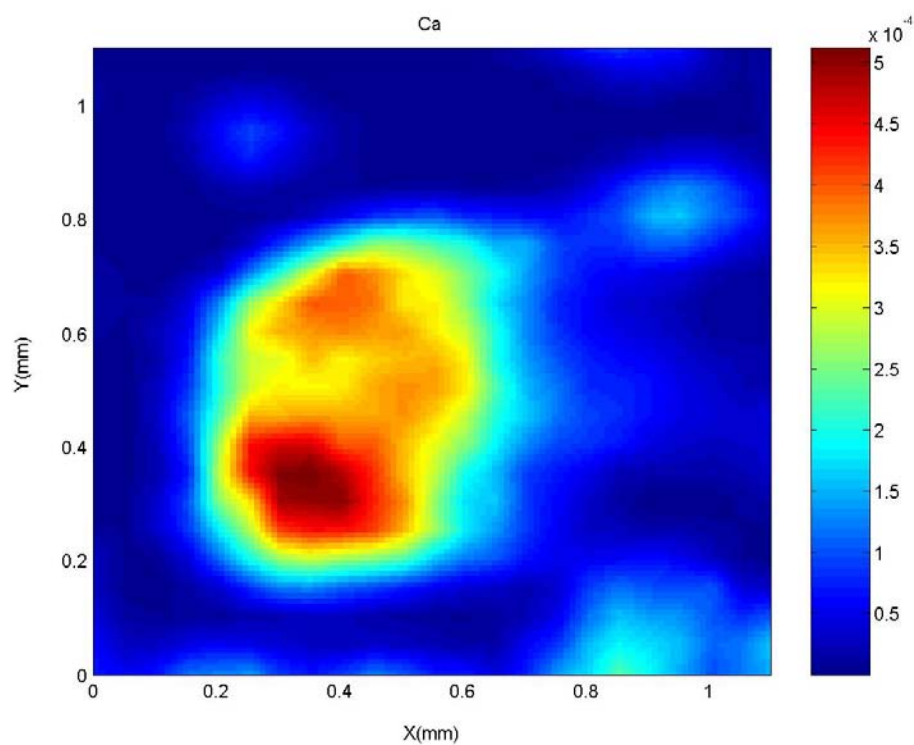


Figura 6.42 - Mapeamento bidimensional do elemento Ca no padrão NIST 2066 contendo microesferas por μ -SRXRF.

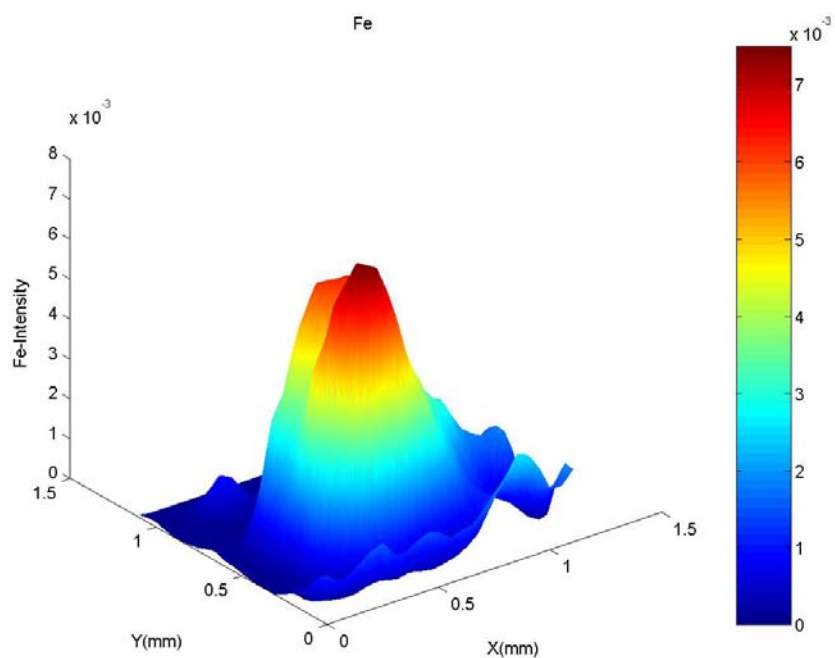


Figura 6.43 - Mapeamento tridimensional do elemento Fe no padrão NIST 2066 contendo microesferas por μ -SRXRF.

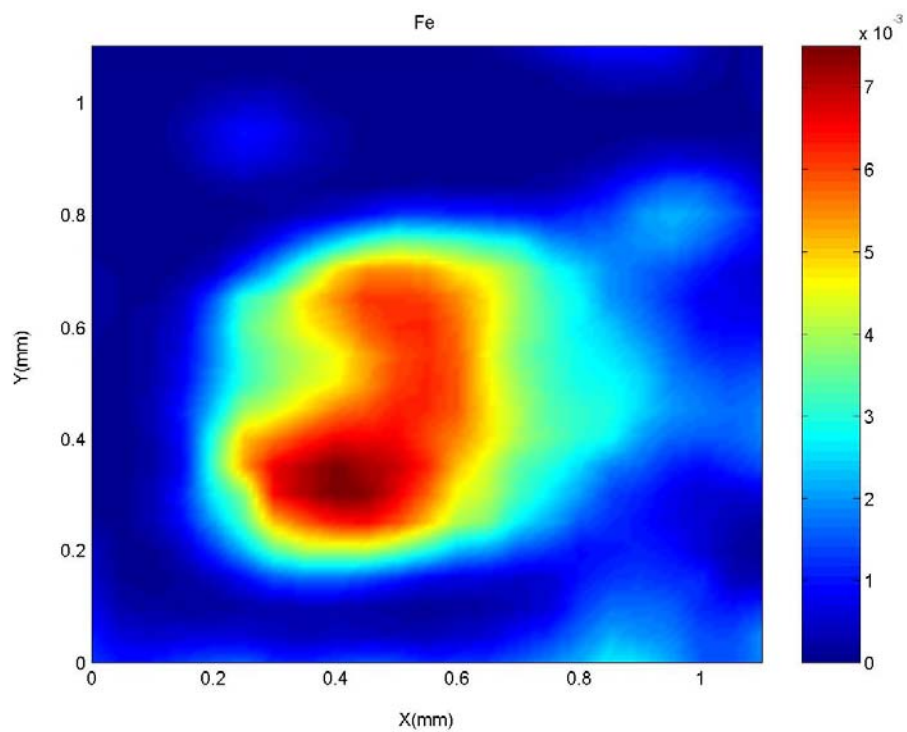


Figura 6.44 - Mapeamento bidimensional do elemento Fe no padrão NIST 2066 contendo microesferas por μ -SRXRF.

Pela análise qualitativa dos mapeamentos podemos verificar como esperado altas intensidades de Ca e Fe visto que as concentrações para estes elementos são de 0,112 kg.kg⁻¹.

6.5.4 Mapeamento de partículas do material particulado grosso

Durante o período de 10/05/2004 à 18/05/2004 foram coletadas 05 amostras de material particulado no posto de Barão Geraldo (UNICAMP) num período de 24 horas de amostragem.

Nas amostras da fração grossa do material particulado foram inicialmente pré-selecionadas algumas partículas contidas no substrato do filtro de polycarbonato com auxílio de uma lupa eletrônica.

A pré-seleção com a lupa deve ser realizada visto que o feixe de radiação síncrotron utilizado para as medidas tem dimensões de 25 µm (vertical) e 35 µm (horizontal), com isso partículas menores que as dimensões do feixe na saída do capilar não poderão ser analisadas.

Pelo mesmo fato exposto acima a fração fina do material particulado não pode ser analisada pela técnica de microfluorescência de raios X.

Desta forma após a pré-seleção das amostras, os filtros foram cortados em 3 e/ou 4 partes e estas foram fixadas sobre suportes de acrílico para análise.

Do total de amostras de particulado grosso preparadas para análise foram escolhidos ao acaso os filtros da 2^a, 3^a e 5^a coletas para o mapeamento.

Nas amostras estudadas, os elementos detectados foram: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb. A Figura 6.45 mostra um espectro típico de uma partícula contida no material particulado grosso.

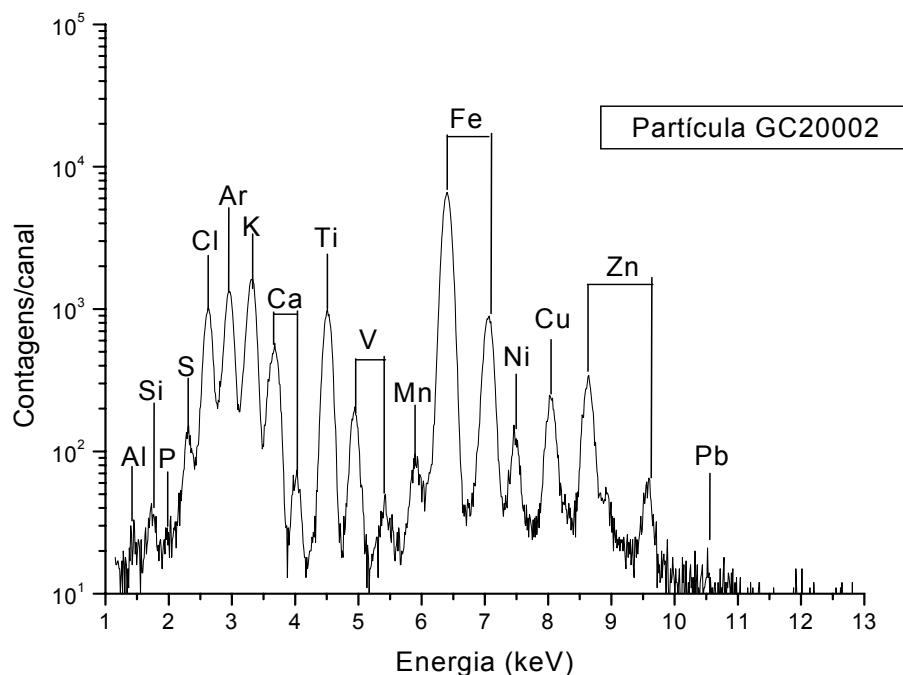


Figura 6.45 – Espectro característico de uma partícula da fração grossa do material particulado coletado em 12/08/05 no centro de Campinas.

O primeiro filtro analisado foi coletado no dia 12/05/2004 às 14 horas, a massa de material particulado grosso depositado foi igual a 800 µg e o volume de ar 44,3 m³. A figura 6.46 mostra a partícula analisada com um tamanho aproximado de 45 µm.

Para o mapeamento o tempo de medida de cada pixel foi de 50 s/ponto e o tamanho do passo foi de 10 µm/passos, sendo o tamanho do feixe de 13 µm.

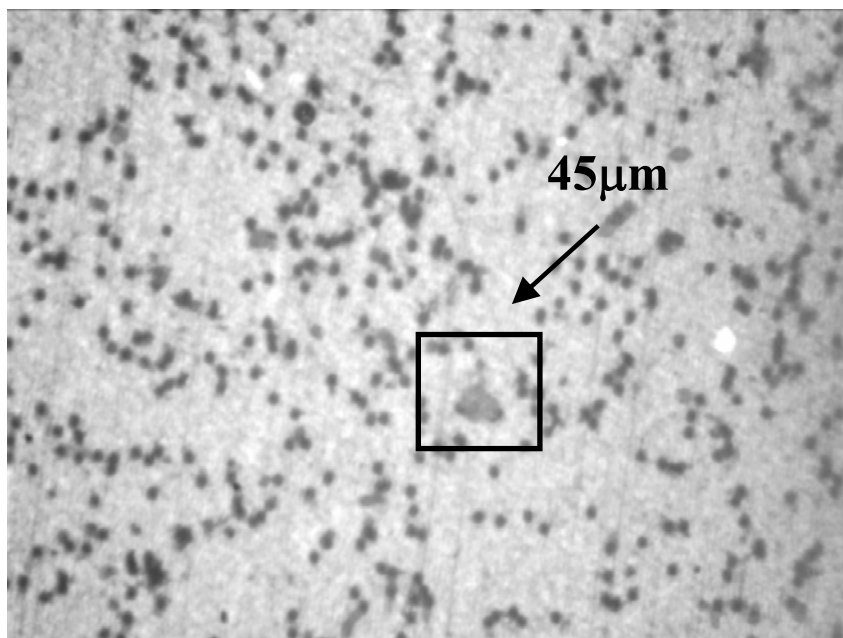


Figura 6.46 - Fotografia da partícula contida na fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto de Barão Geraldo e analisada por μ -SRXRF.

Nas figuras 6.47 à 6.52 são mostradas as distribuições bi-dimensionais de Si, Ti, Cr, Ni, Cu e Pb, contidas na partícula apresentada na fotografia anterior.

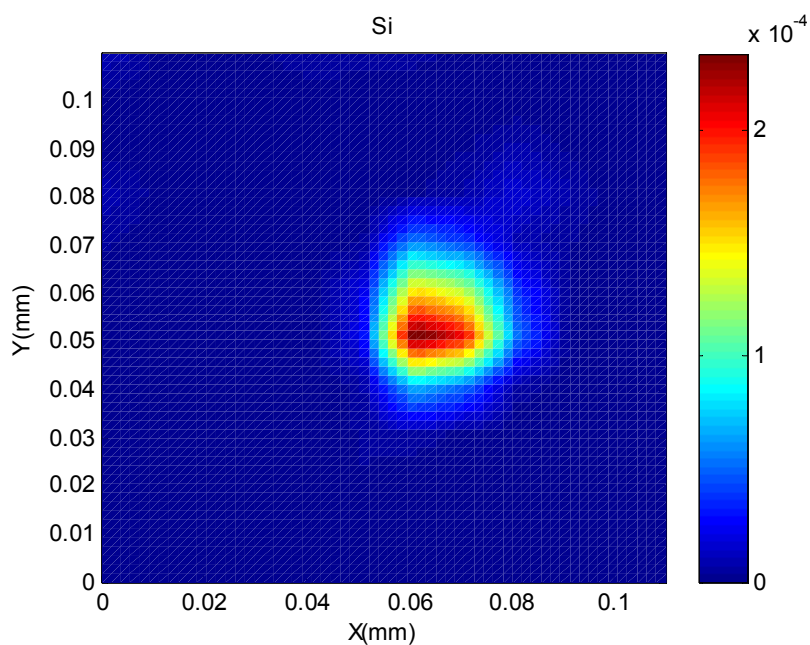


Figura 6.47 - Mapeamento bidimensional do Si na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

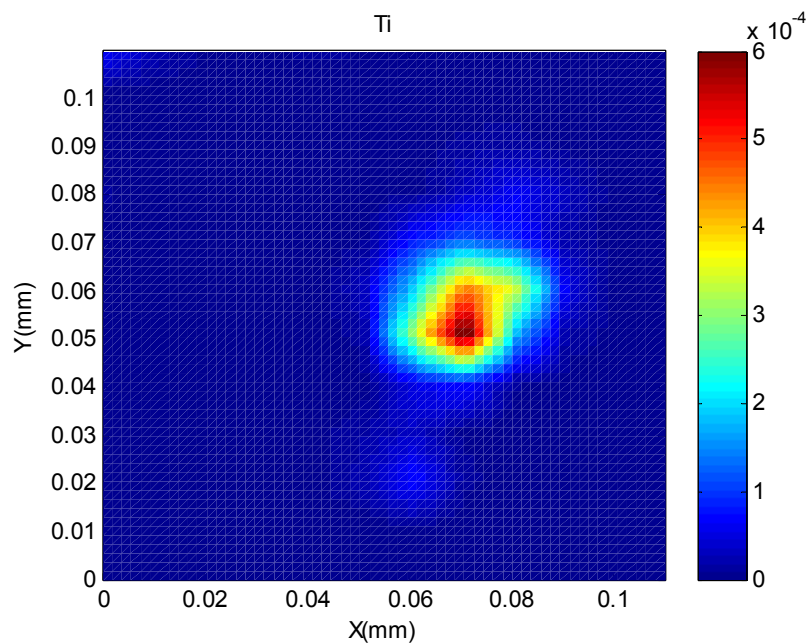


Figura 6.48 - Mapeamento bidimensional do Ti na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

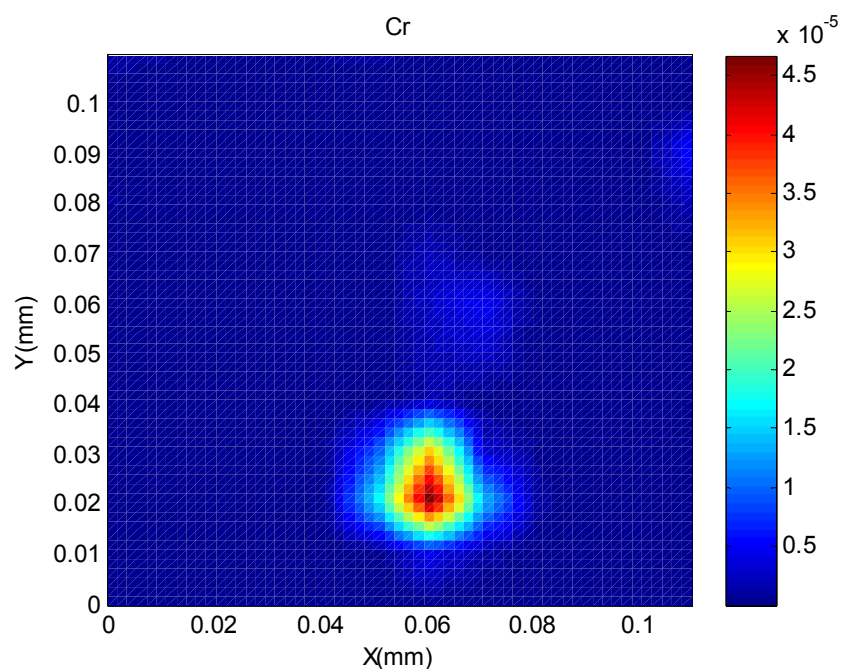


Figura 6.49 - Mapeamento bidimensional do Cr na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

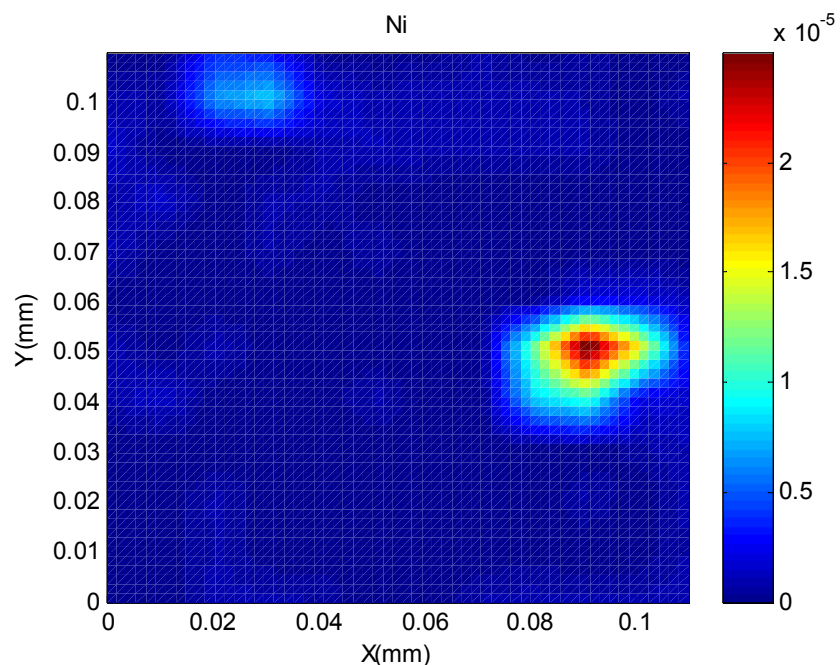


Figura 6.50 - Mapeamento bidimensional do Ni na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

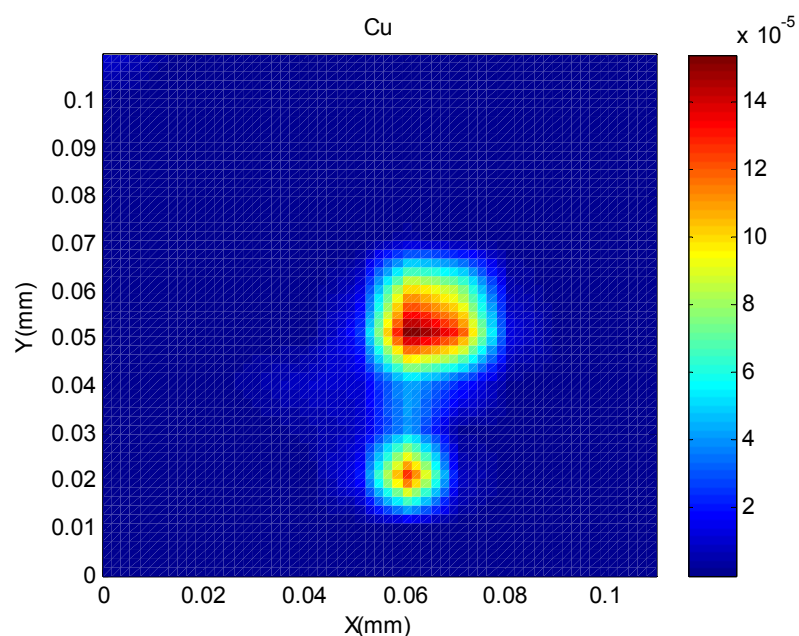


Figura 6.51 - Mapeamento bidimensional do Cu na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

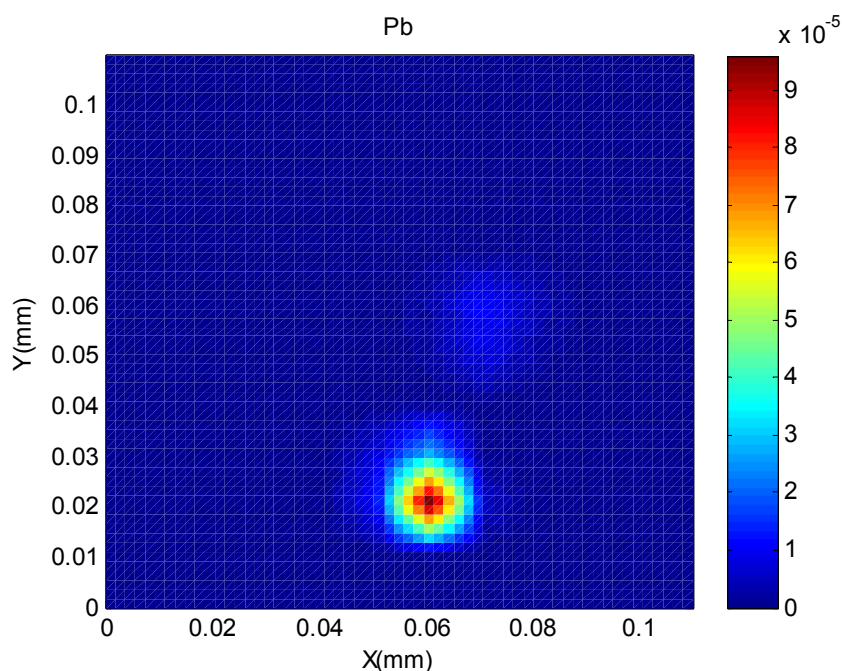


Figura 6.52 - Mapeamento bidimensional do Pb na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 12/05/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

De maneira geral podemos observar que os elementos Si, Ti e Cr apresentam intensidades fluorescentes superiores as dos elementos Ni, Cu e Pb.

O segundo período de amostragem ocorreu de 02/08/2004 à 23/08/2004 e foram coletadas 04 amostras de material particulado no posto de Barão Geraldo (UNICAMP).

A partícula analisada foi coletada na 1ª amostragem realizada em 02/08/2004 sendo a massa depositada no filtro igual a 1,7 mg e o volume de ar amostrado de 39,5 m³. Os elementos detectados foram: Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb.

A figura 6.53 mostra uma partícula analisada cujo tamanho aproximado é de 115 µm. O tempo de medida foi de 60 s/ponto e o tamanho do passo igual a 100 µm. A dimensão do feixe foi de aproximadamente 13 µm.

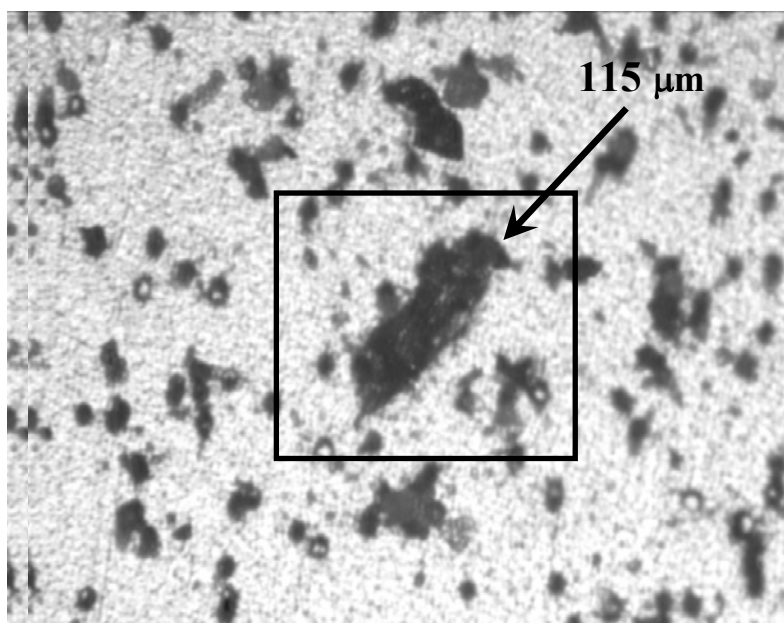


Figura 6.53 - Fotografia da partícula contida na fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo e analisada por μ -SRXRF.

Nas figuras 6.54 à 6.63 são apresentadas as distribuições espaciais bi e tridimensionais para os elementos Si, Ti, Cr, Ni e Cu nesta partícula.

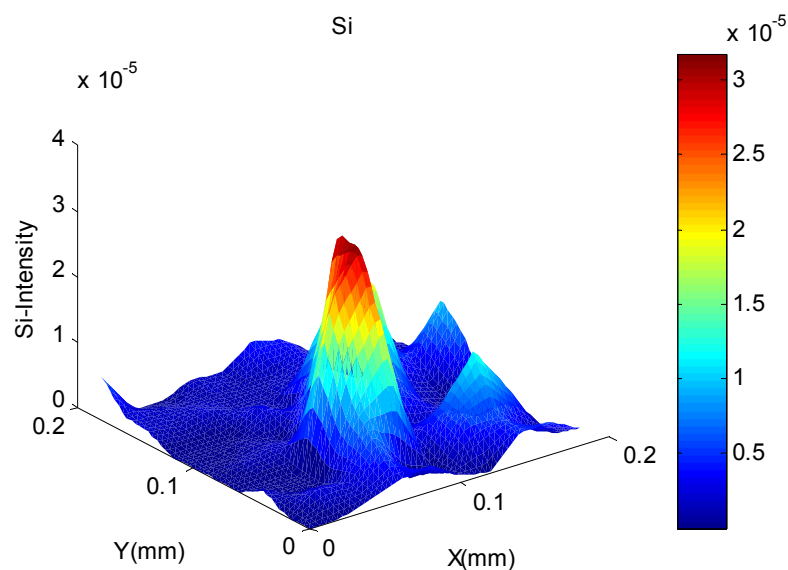


Figura 6.54 - Mapeamento tridimensional do Si na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

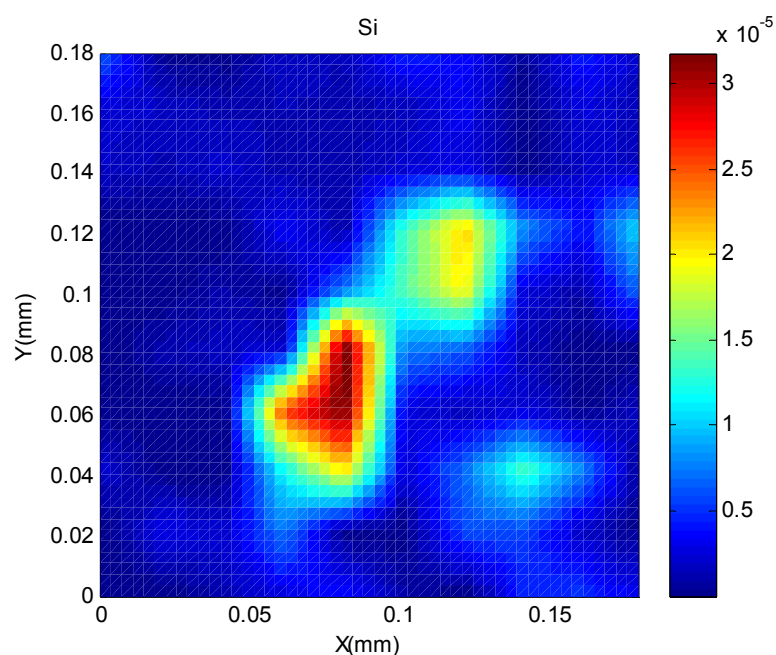


Figura 6.55 - Mapeamento bidimensional do Si na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

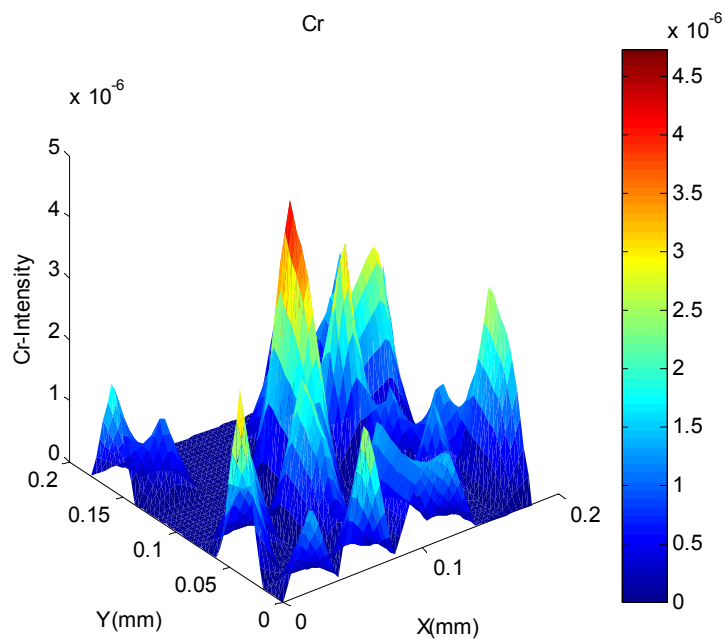


Figura 6.56 - Mapeamento tridimensional do Cr na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

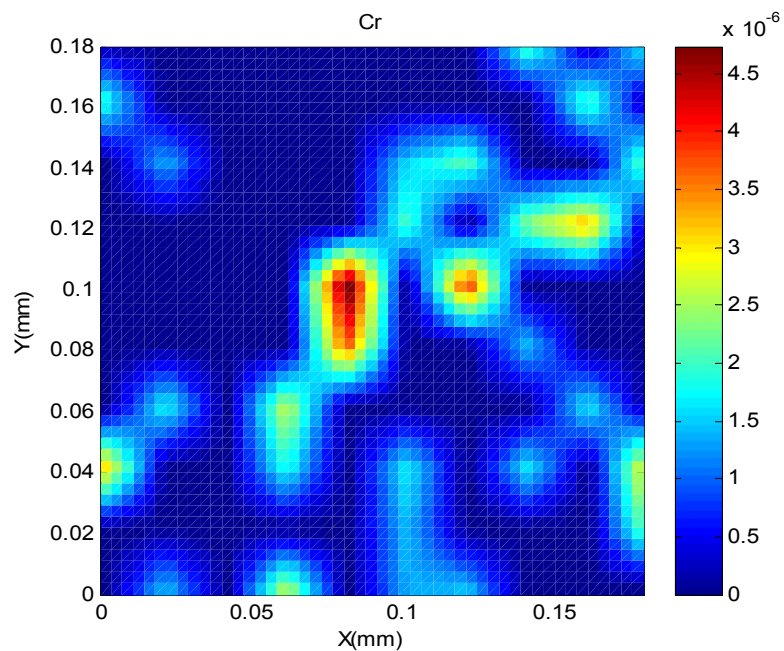


Figura 6.57 - Mapeamento bidimensional do Cr na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

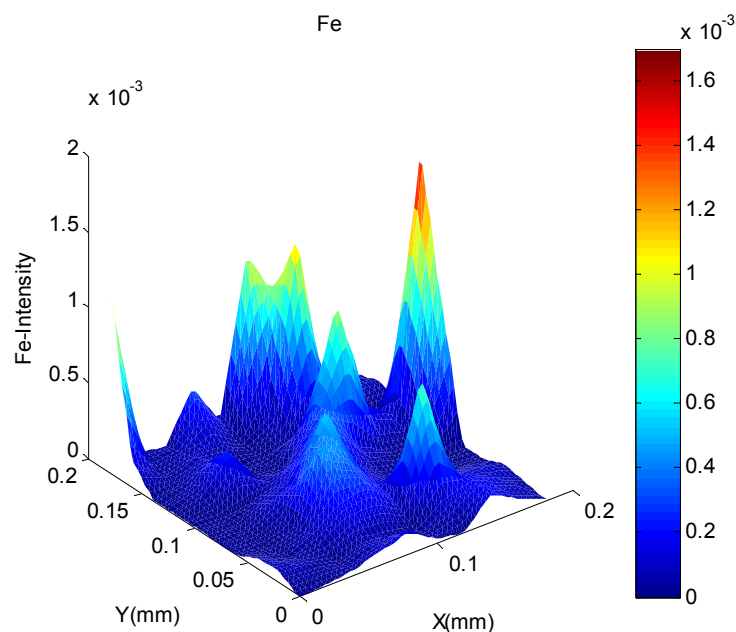


Figura 6.58 - Mapeamento tridimensional do Fe na partícula da fração rossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

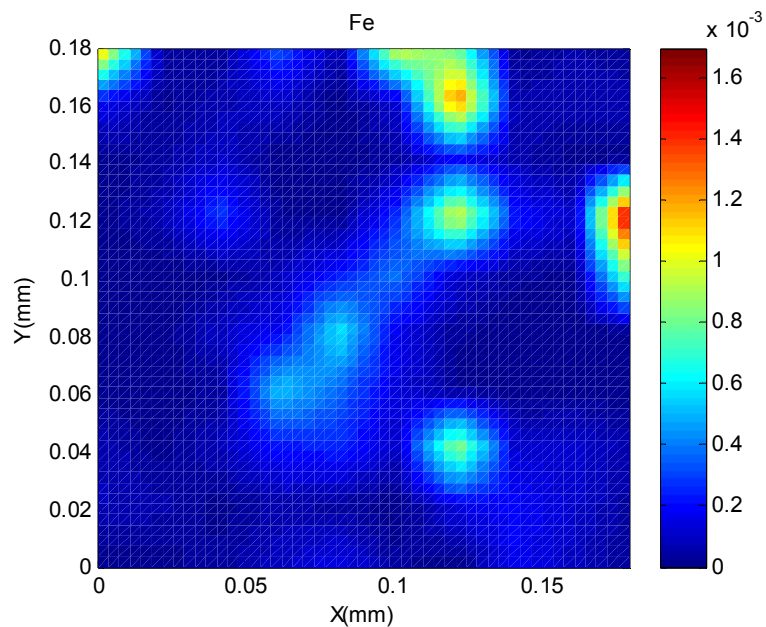


Figura 6.59 - Mapeamento bidimensional do Fe na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

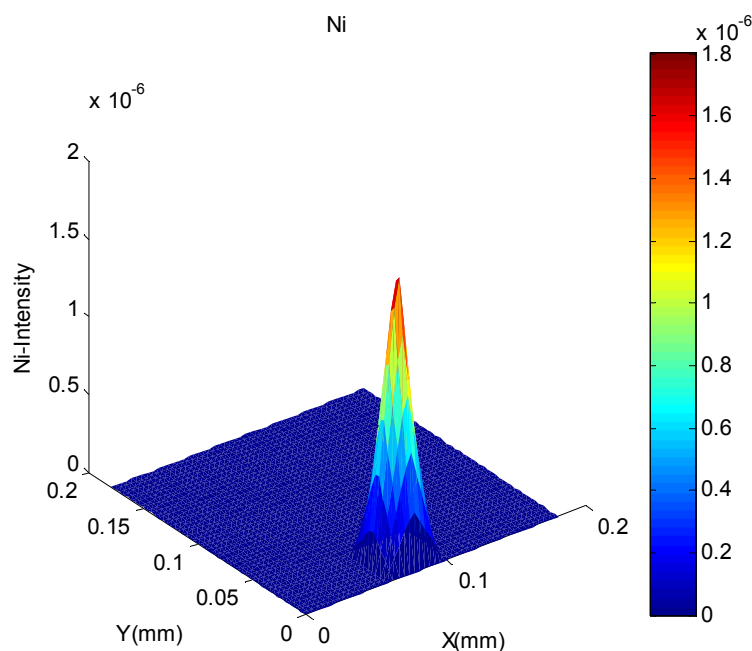


Figura 6.60 - Mapeamento tridimensional do Ni na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

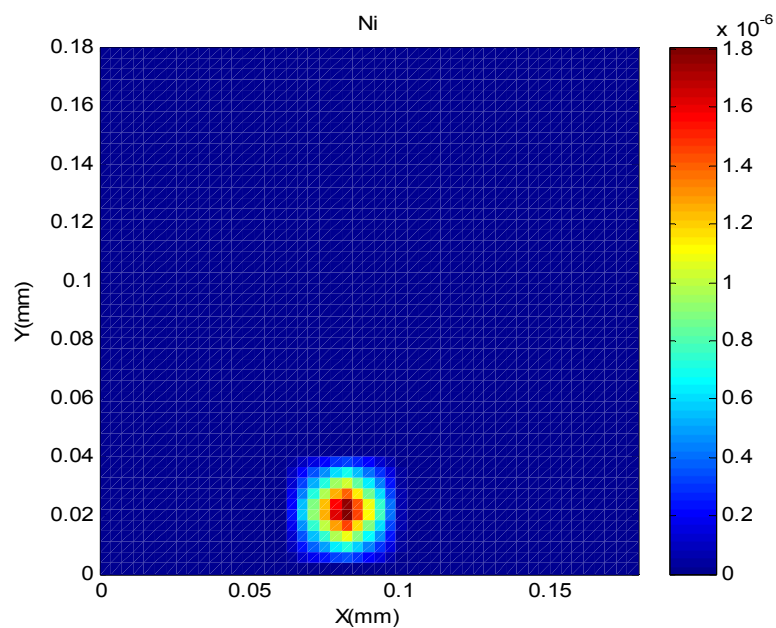


Figura 6.61 - Mapeamento bidimensional do Ni na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

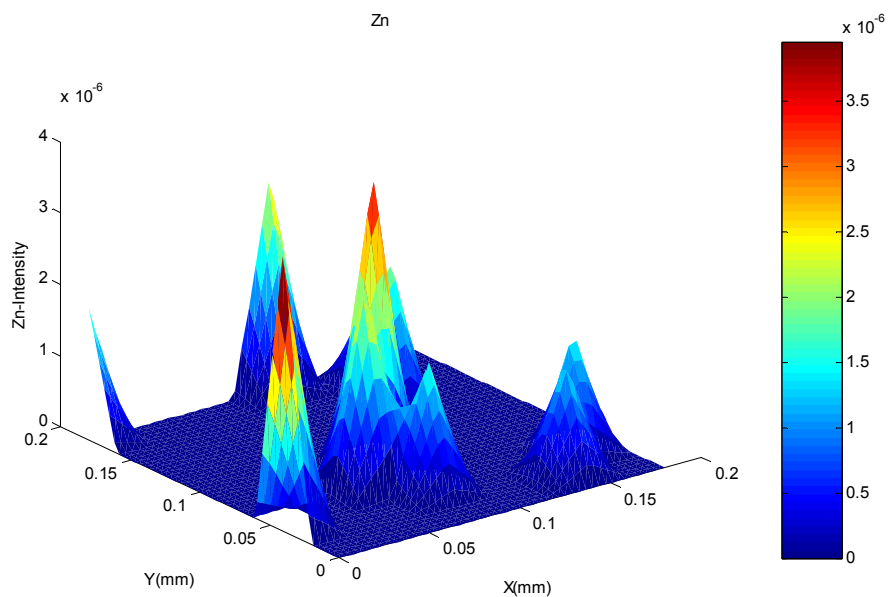


Figura 6.62 - Mapeamento tridimensional do Zn na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

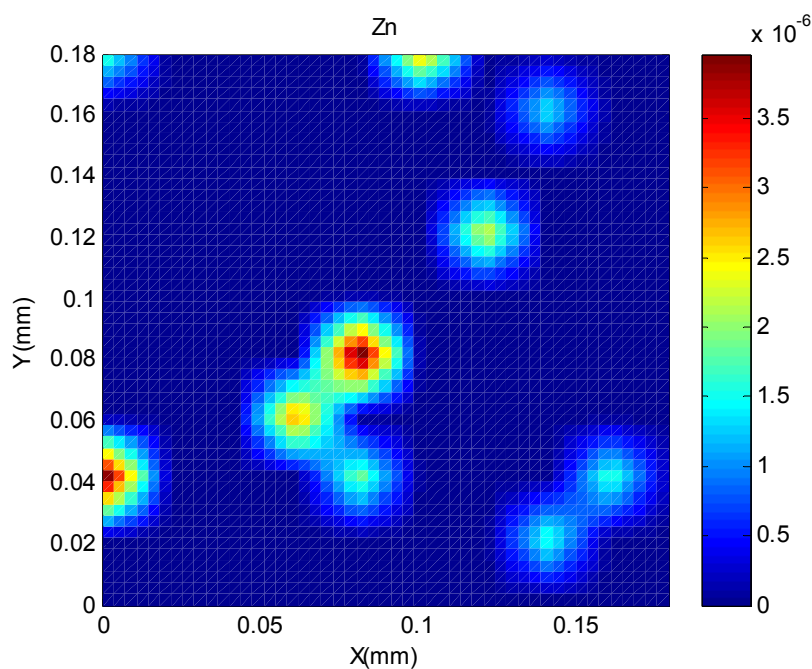


Figura 6.63 - Mapeamento bidimensional do Zn na partícula da fração grossa do material particulado coletado no dia 02/08/2004 no Posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

Os mapeamentos bidimensionais nos fornecem indicações de que as concentrações de Si, Ti e Zn nesta partícula devem ser superiores as de Cr, Fe e Ni.

6.6 Análise quantitativa por μ -SRXRF

6.6.1. Calibração do sistema

Neste trabalho foram empregados dois detectores semicondutores. Nas medidas realizadas em maio de 2004 foi utilizado o detector de Si(Li) e a partir de agosto de 2004 o detector empregado foi o de Ge hiperpuro. As características de cada um deles estão descritas na tabela 6.26.

Tabela 6.26 – Características dos detectores de Si(Li) e Ge hiperpuro empregados na análise das partículas individuais por μ -SRXRF.

Parâmetros	Detector	
	Si(Li)	Ge hiperpuro
Janela de Be (μm)	8	8
Camada de Ouro (μm)	0,01	0,02
Camada morta (<i>dead layer</i>) (μm)	0,1	0,1
Espessura ativa (mm)	3	5
Resolução (ev) para 5.9 keV	160	148

Para a análise quantitativa do material particulado pela técnica de μ -SRXRF foi empregado o método dos parâmetros fundamentais descrito anteriormente. Desta forma foram obtidas as constantes instrumentais para os dois arranjos experimentais usados neste trabalho, sendo o primeiro com o detector de Si(Li) e outro com o detector de Ge hiperpuro. Os valores obtidos para as constantes instrumentais individuais para as medidas realizadas com os detectores de Si(Li) e Ge hiperpuro são apresentados nas tabelas 6.27 e 6.28, respectivamente.

Tabela 6.27 - Valores obtidos para as constantes instrumentais individuais usando o método dos parâmetros fundamentais e detector de Si(Li).

Número Atômico (Z)	Elemento	Constante instrumental individual
14	Si	$1,8135 \cdot 10^5$
16	S	$3,4012 \cdot 10^5$
19	K	$1,9799 \cdot 10^5$
20	Ca	$4,0543 \cdot 10^5$
22	Ti	$2,2937 \cdot 10^5$
23	V	$3,3883 \cdot 10^5$
24	Cr	$1,6566 \cdot 10^5$
25	Mn	$2,0189 \cdot 10^5$
26	Fe	$1,8035 \cdot 10^5$
27	Co	$9,5019 \cdot 10^6$
28	Ni	$9,3786 \cdot 10^5$
29	Cu	$3,7000 \cdot 10^5$
30	Zn	$2,9766 \cdot 10^5$
33	As	$5,9812 \cdot 10^5$
82	Pb	$2,0152 \cdot 10^5$

Tabela 6.28 - Valores obtidos para as constantes instrumentais individuais usando o método dos parâmetros fundamentais e o detector de Ge hiperpuro.

Número Atômico (Z)	Elemento	Constante instrumental individual
13	Al	$7,42 \cdot 10^5$
14	Si	$4,57 \cdot 10^5$
16	S	$4,44 \cdot 10^5$
17	Cl	$3,39 \cdot 10^5$
19	K	$5,33 \cdot 10^5$
20	Ca	$3,40 \cdot 10^5$
22	Ti	$3,99 \cdot 10^5$
23	V	$4,61 \cdot 10^5$
24	Cr	$3,94 \cdot 10^5$
25	Mn	$4,55 \cdot 10^5$
26	Fe	$5,59 \cdot 10^5$
27	Co	$6,55 \cdot 10^5$
28	Ni	$4,44 \cdot 10^5$
29	Cu	$3,97 \cdot 10^5$
30	Zn	$3,78 \cdot 10^5$
34	Se	$3,81 \cdot 10^5$
38	Sr	$3,12 \cdot 10^5$
39	Y	$3,03 \cdot 10^5$
42	Mo	$2,04 \cdot 10^5$
82	Pb	$3,95 \cdot 10^5$

O valor médio da constante instrumental para as medidas realizadas com o detector de Si(Li) foi de $3,97 \cdot 10^5$ enquanto que para a detecção com Ge hiperpuro a constante instrumental média foi de $5,53 \cdot 10^5$.

6.6.2 Validação da Metodologia

Com a finalidade de se verificar a validade do método dos parâmetros fundamentais empregado para a correção do efeito matriz foi analisado o padrão certificado fornecido pelo NIST SRM 2783 (*Air Particulate on Filter Media*) o qual contém partículas com diâmetro aerodinâmico de $2,5 \mu\text{m}$ depositados em uma membrana de policarbonato. A área média do depósito no filtro é de $9,96 \text{ cm}^2$ e a massa média é de $485 \mu\text{g}$. Desta forma a densidade superficial do filtro é de $48,70 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Foram realizadas quatro medidas em pontos distintos deste padrão e empregando os valores das constantes instrumentais apresentados no item anterior foi calculada a concentração média dos elementos e os valores comparados com os certificados (Tabela 6.29).

Tabela 6.29 – Comparação entre os valores medidos e certificados para o padrão de material particulado (NIST – SRM 2783) pela técnica μ -SRXRF.

Elemento	Valor Certificado	Valor Medido
Al	4,76 %	4,89 $\pm$ 0,64 %
Si	12,03 %	11,50 $\pm$ 0,32 %
S	2156 ppm	1924 $\pm$ 245 ppm
K	1,08 %	1,06 $\pm$ 0,02 %
Ca	2,71 %	2,67 $\pm$ 0,03 %
Ti	3059 ppm	3026 $\pm$ 78ppm
V	100 ppm	111 $\pm$ 16 ppm
Cr	277 ppm	299 $\pm$ 15 ppm
Mn	657 ppm	718 $\pm$ 24 ppm
Fe	5,44 %	5,44 $\pm$ 0,03 %
Co	16 ppm	16 $\pm$ 1 ppm
Ni	140 ppm	139 $\pm$ 20 ppm
Cu	829 ppm	807 $\pm$ 38 ppm
Zn	3675 ppm	3813 $\pm$ 72 ppm
As	24 ppm	30 $\pm$ 8 ppm

Pode-se observar uma boa concordância dos valores medidos pela técnica de μ -SRXRF com os valores certificados fornecidos pelo NIST para a amostra certificada de referência SRM 2783, com erros menores do que 12%.

6.6.3 Análise quantitativa das partículas individuais do material particulado grosso

Empregando o método dos parâmetros fundamentais (descrito no capítulo Fundamento Teórico) foram analisadas algumas partículas coletadas no posto de Barão Geraldo nos dias 12/05/04 e 18/05/04.

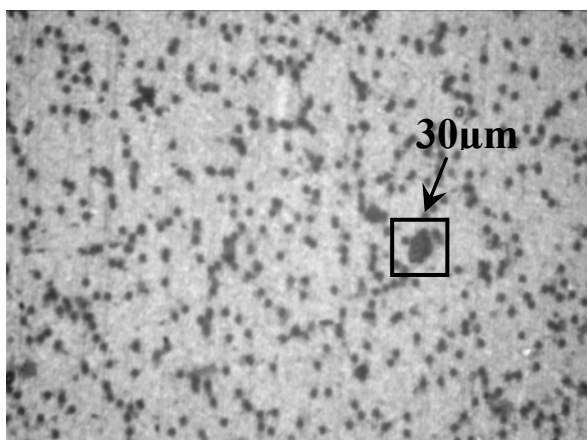
Para a primeira coleta (12/05/04) foram analisadas 3 partículas com tamanhos aproximados de 30 μm , 28 μm e 48 μm . A correção devido à variação da intensidade do feixe incidente de radiação síncrotron foi realizada com o auxílio de uma câmara de ionização.

Na análise quantitativa foram adicionados alguns elementos determinados anteriormente pela técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (EDX). Os elementos adicionados foram: Carbono (44,88%); Oxigênio (40,70%) e Alumínio (3,30%).

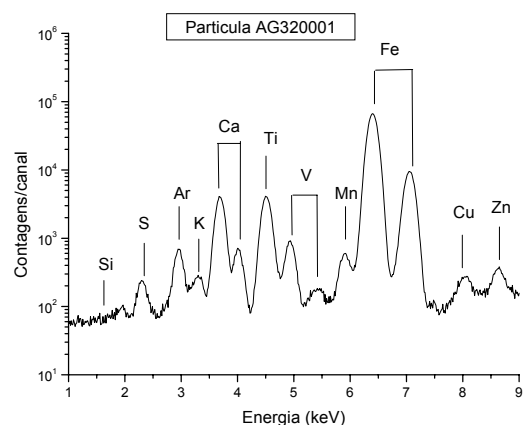
A densidade superficial do filtro de polycarbonato empregado é de 1,6676 mg.cm^{-2} enquanto que a densidade superficial da amostra foi determinada pela razão entre a massa depositada e sua respectiva área. A distância entre a amostra e o detector foi de 2,0 cm e a entre a fonte e a amostra 62,0 cm. Todas as medidas foram realizadas no ar e o tempo de contagem foi de 300 segundos.

As Figuras 6.64, 6.65 e 6.66 (a) mostram as fotografias das três partículas analisadas no material particulado grosso coletado no dia 12 de maio de 2004 e (b) os espectros de pulsos contendo os raios X característicos dos elementos presentes nestas partículas.

Na tabela 6.30 são mostradas as concentrações determinadas pela técnica de $\mu\text{-SRXRF}$ para as três partículas descritas acima.

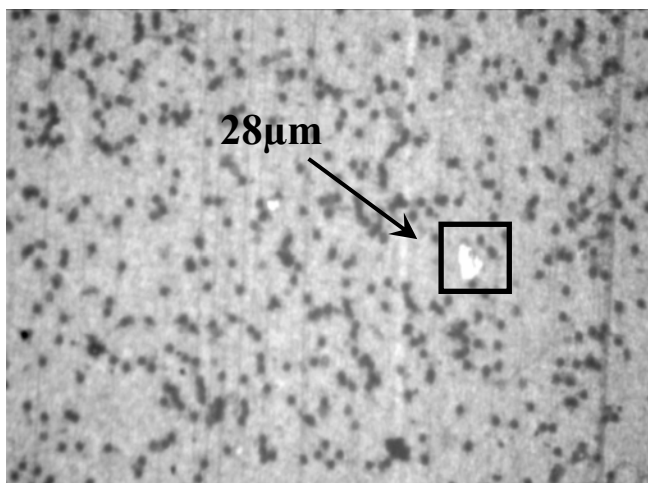


(a)

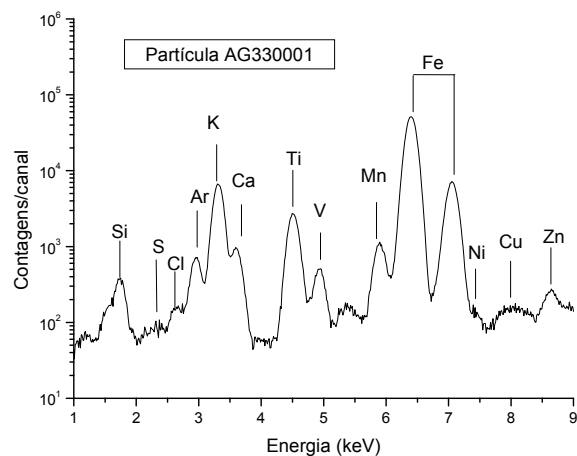


(b)

Figura 6.64 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 12/05/04 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF

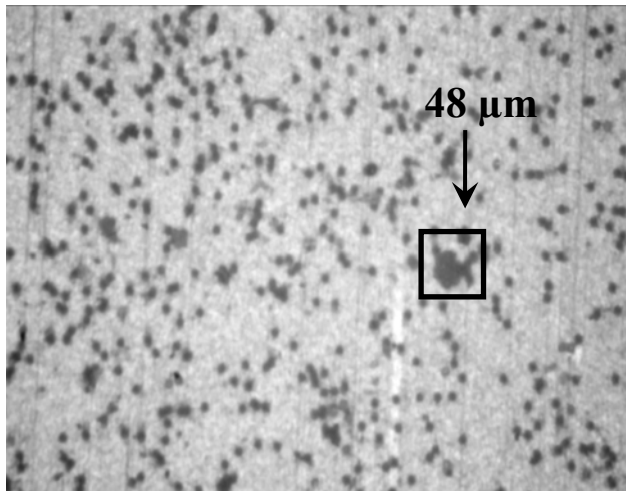


(a)

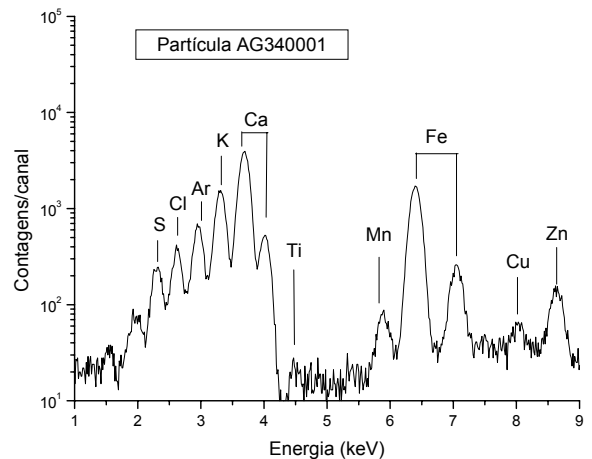


(b)

Figura 6.65 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 12/05/04 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF



(a)



(b)

Figura 6.66 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 3ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 12/05/04 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.

Tabela 6.30 – Concentrações das três partículas analisadas em uma amostra do material particulado grosso coletado no dia 12/05/04 no posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

Elemento	Concentração		
	1ª. partícula	2ª. partícula	3ª. partícula
Si	4143 $\pm$ 359 ppm	5960 ppm	nd
S	2606 $\pm$ 90 ppm	117 $\pm$ 32 ppm	1930 ppm
Cl	593 $\pm$ 25 ppm	326 $\pm$ 15 ppm	1110 ppm
K	4588 $\pm$ 22 ppm	1320 ppm	3430 ppm
Ca	4133 $\pm$ 19 ppm	75 $\pm$ 4 ppm	3050 ppm
Ti	108 $\pm$ 4 ppm	1725 $\pm$ 10 ppm	81 $\pm$ 15 ppm
V	430 $\pm$ 8 ppm	27 $\pm$ 2 ppm	< 18,37 ppm
Mn	9410 ppm	520 $\pm$ 5 ppm	393 $\pm$ 19 ppm
Fe	179 $\pm$ 7 ppm	3540 ppm	1410 ppm
Cu	356 $\pm$ 11 ppm	28 $\pm$ 6 ppm	182 $\pm$ 19 ppm
Zn	106 $\pm$ 5 ppm	106 $\pm$ 5 ppm	1229 $\pm$ 39 ppm

Como podemos observar existe uma diferença significativa entre as concentrações das três partículas para todos os elementos analisados. A

Na coleta realizada no dia 18 de maio de 2004 foram selecionadas duas partículas do material particulado grosso com tamanhos aproximados de 33 μm e 51 μm . A densidade superficial do material depositado nesta amostragem foi de 18,06 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ e as partículas foram medidas por 300 segundos.

As Figuras 6.67 e 6.68 (a) e (b) mostram as duas partículas analisadas e os espectros dos raios X característicos dos elementos nesta amostra coletada no dia 18/05/04, enquanto que na Tabela 6.31 podemos encontrar as concentrações determinadas por $\mu\text{-SRXRF}$.

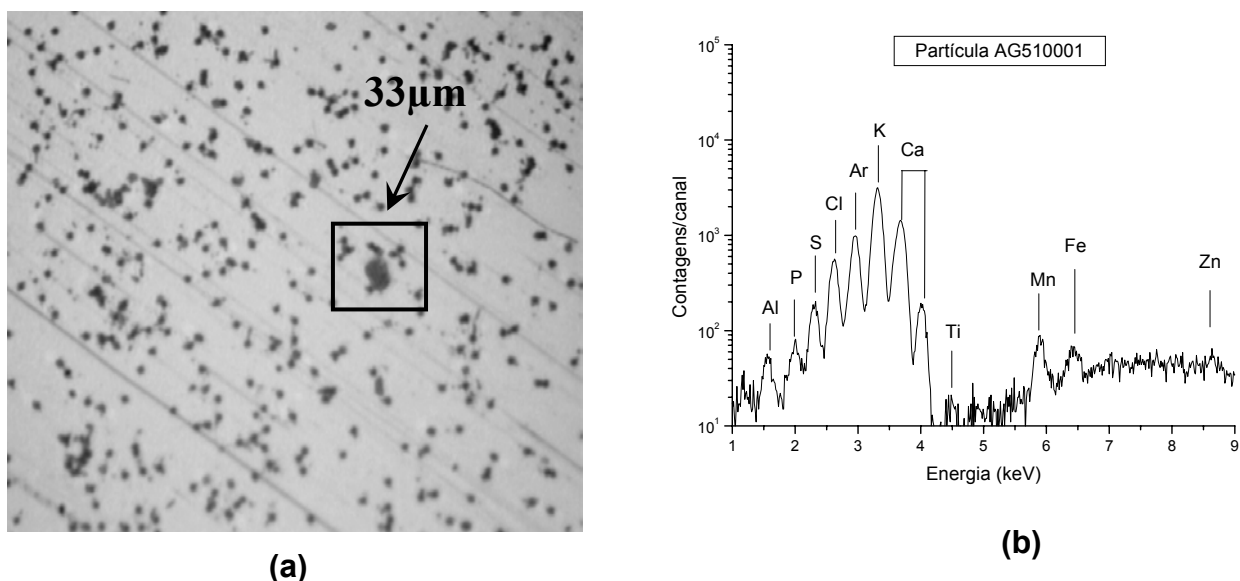


Figura 6.67 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 18/05/04 no posto de Barão Geraldo analisada por $\mu\text{-SRXRF}$

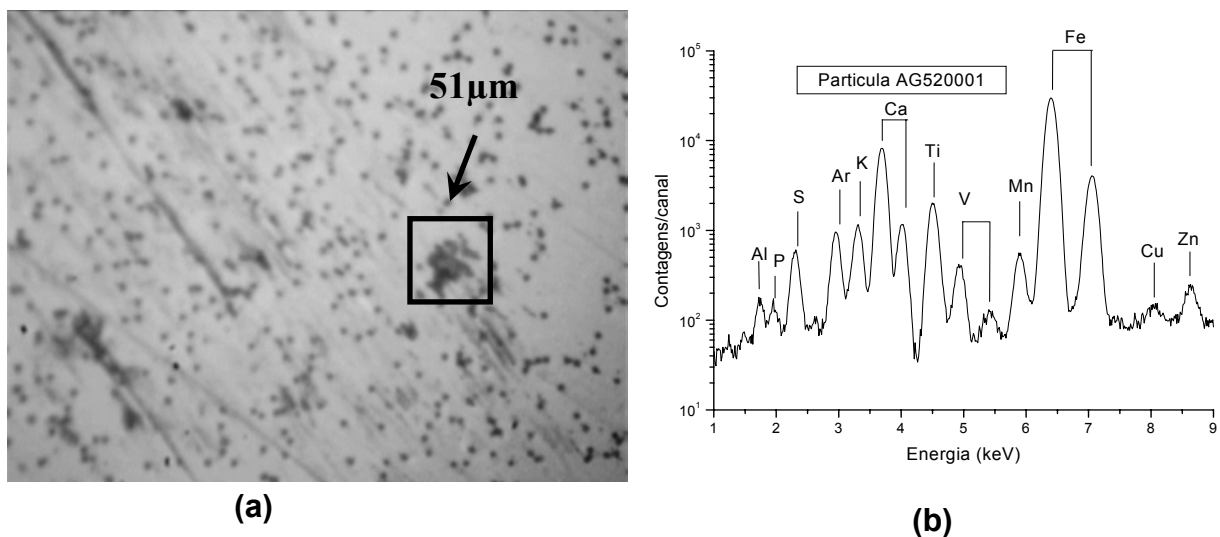


Figura 6.68 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2^a. partícula do material particulado grosso coletado no dia 18/05/04 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF

Tabela 6.31 – Concentrações das duas partículas no material particulado grosso de uma amostra coletada no dia 18/05/04 no posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

Elemento	Concentração	
	1 ^a . Partícula	2 ^a . Partícula
Al	5320 ppm	2250 ppm
Si	nd	3270 ppm
P	3273 $\pm$ 409 ppm	441 $\pm$ 146 ppm
S	7187 $\pm$ 234 ppm	6650 $\pm$ 111 ppm
Cl	8594 $\pm$ 125 ppm	120 $\pm$ 22 ppm
K	3400 ppm	3288 $\pm$ 37 ppm
Ca	4565 $\pm$ 43 ppm	8316 $\pm$ 28 ppm
Ti	35 $\pm$ 6 ppm	1885 $\pm$ 13 ppm
V	< 9,37 ppm	54 $\pm$ 3 ppm
Mn	186 $\pm$ 10 ppm	360 $\pm$ 6 ppm
Fe	85 $\pm$ 12 ppm	3460 ppm
Ni	< 7,09 ppm	< 3,88 ppm
Cu	< 22,29 ppm	50 $\pm$ 4 ppm
Zn	59 $\pm$ 12 ppm	193 $\pm$ 8 ppm

As duas partículas da amostragem realizada em 18 de maio de 2004 diferem em concentração principalmente para os elementos P, S, Cl, Ca, Ti, Fe e Zn.

Das coletas realizadas no mês de janeiro de 2005 para o Posto de Barão Geraldo foram selecionadas duas partículas com dimensões de aproximadamente 25 μm e 60 μm . A densidade superficial do material particulado grosso depositado foi de 120,40 $\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ e as amostras foram medidas puntualmente por 300 segundos. A distância entre amostra e o detector foi de 2,0 cm e da fonte à amostra de 62,0 cm.

A seguir são apresentadas as concentrações das partículas individuais, juntamente com o espectro dos raios X característicos e a fotografia das partículas coletadas em 26 de janeiro de 2005 e medidas por μ -SRXRF.

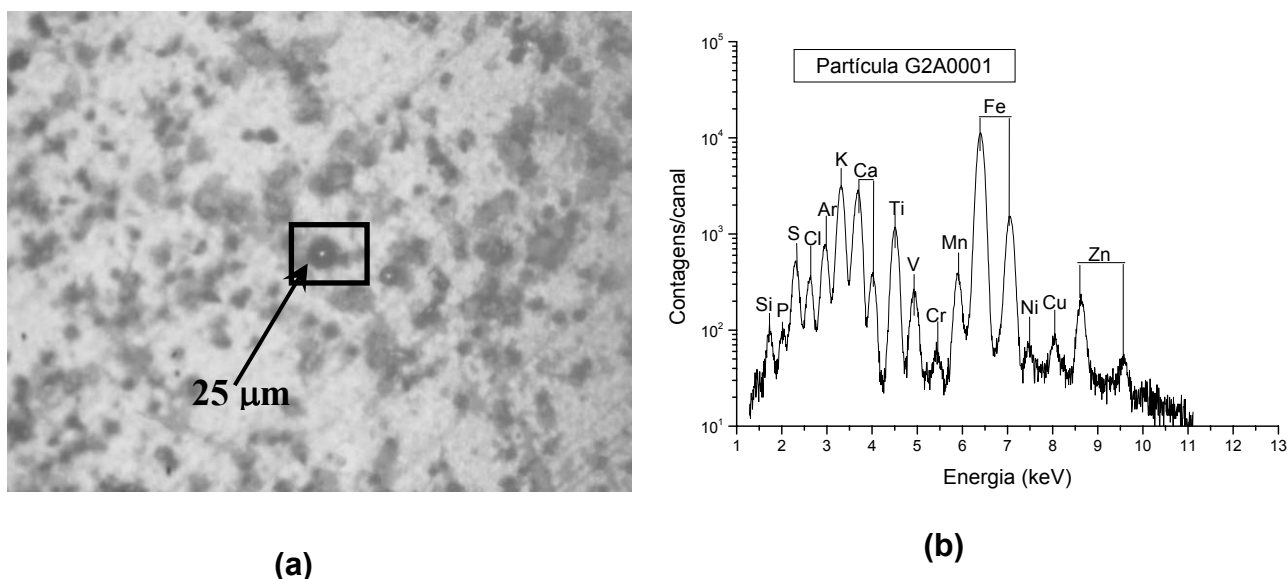


Figura 6.69 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 26/01/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.

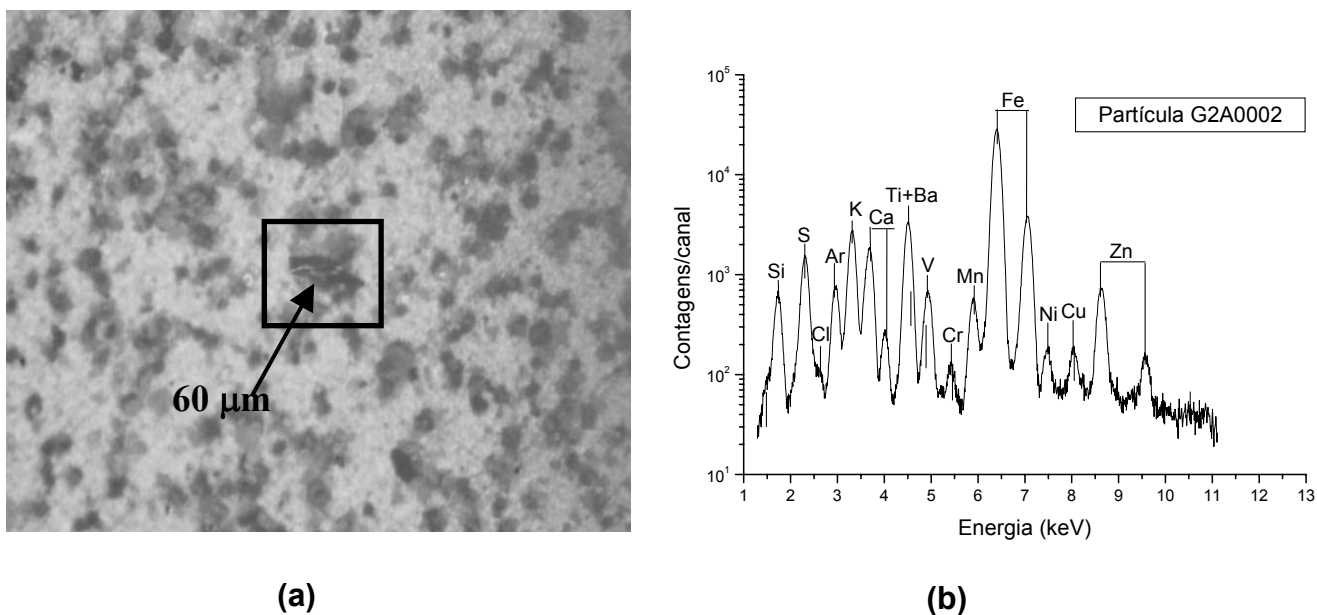


Figura 6.70 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 26/01/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.

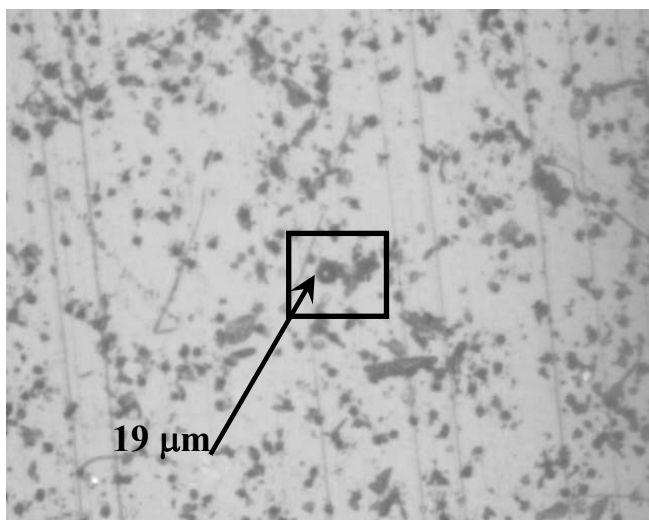
Pela tabela 6.31 podemos verificar que para P, Cl e Fe as concentrações nas duas partículas diferem significativamente, enquanto que para os outros elementos as concentrações estão na mesma faixa de valores.

Ainda para o Posto de Barão Geraldo foram ainda selecionadas duas partículas da 5ª coleta realizada no dia 17 de fevereiro de 2005 com dimensões de aproximadamente 19 µm e 40 µm. A densidade superficial do material particulado grosso depositado foi de $144,48 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$ e as amostras medidas por 300 segundos. A distância entre amostra e o detector foi de 2,0 cm e da fonte a amostra de 62,0 cm.

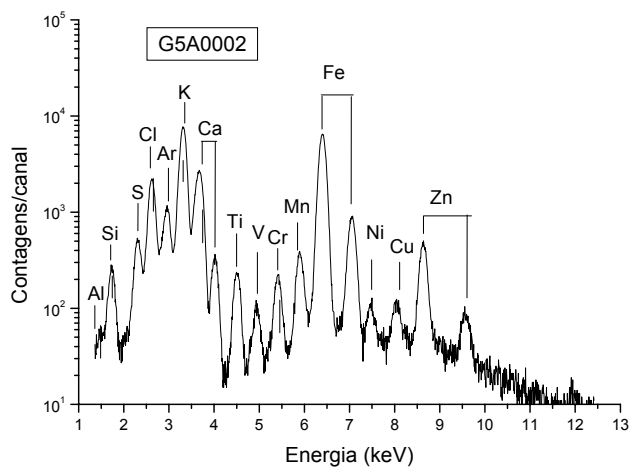
Tabela 6.32 – Concentrações das duas partículas no material particulado grosso coletado no dia 26/01/05 no posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

Elemento	Concentração	
	1ª. partícula	2ª. partícula
Al	< 3260 ppm	nd
Si	3300 ppm	5750 ppm
P	5779 $\pm$ 416 ppm	nd
S	2200 ppm	1080 ppm
Cl	7562 $\pm$ 132 ppm	113 $\pm$ 16 ppm
K	1440 ppm	1897 $\pm$ 8 ppm
Ca	1200 ppm	1138 $\pm$ 7 ppm
Ti	2459 $\pm$ 18 ppm	1073 $\pm$ 5 ppm
V	103 $\pm$ 6 ppm	40 $\pm$ 2 ppm
Cr	< 9,96 ppm	nd
Mn	439 $\pm$ 6 ppm	101 $\pm$ 1 ppm
Fe	1280 ppm	4950 $\pm$ 6 ppm
Ni	18 $\pm$ 4 ppm	22 $\pm$ 1 ppm
Cu	88 $\pm$ 6 ppm	38 $\pm$ 1 ppm
Zn	554 $\pm$ 10 ppm	335 $\pm$ 3 ppm
Ba	< 50,89 ppm	24 $\pm$ 4 ppm
Pb	nd	< 43,02 ppm

As Figuras 6.71 e 6.72 (a) e (b) mostram as duas partículas analisadas na amostra coletada no dia 17 de fevereiro de 2005 e os seus respectivos espectros de pulsos dos raios X característicos. As concentrações determinadas nestas duas partículas estão mostradas na tabela 6.33.

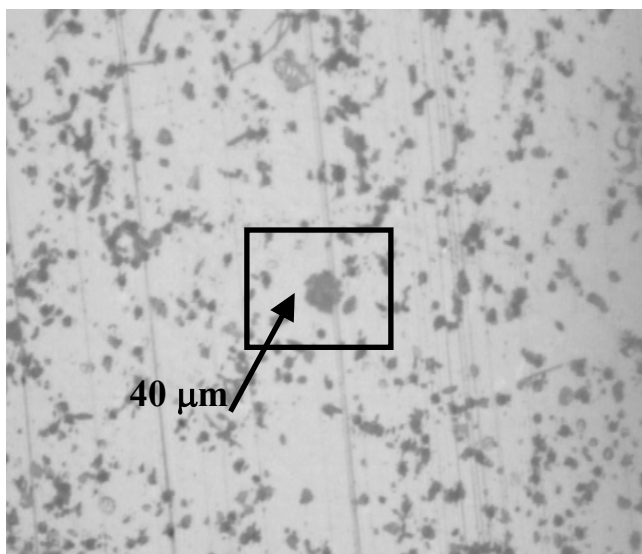


(a)

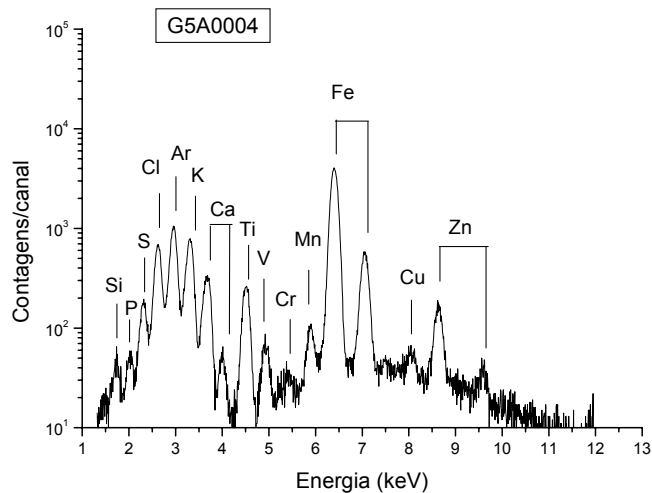


(b)

Figura 6.71 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1^a. partícula do material particulado grosso coletado no dia 17/02/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.



(a)



(b)

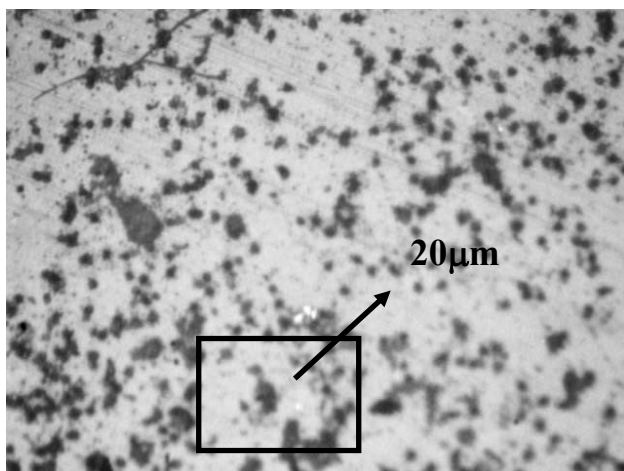
Figura 6.72 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2^a. partícula do material particulado grosso coletado no dia 17/02/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.

Tabela 6.33 – Concentrações das duas partículas no material particulado grosso coletado no dia 17/02/05 no posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

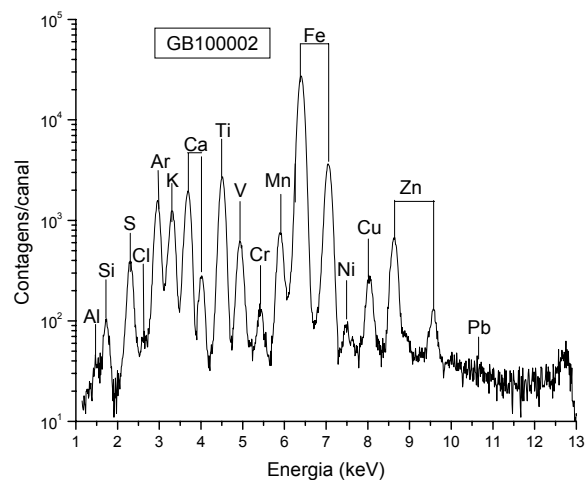
Elemento	Concentração	
	1ª. partícula	2ª. partícula
Al	2360 ppm	< 7410 ppm
Si	4220 ppm	3330 ppm
P	nd	7063 $\pm$ 849 ppm
S	7792 $\pm$ 108 ppm	2000 ppm
Cl	1830 ppm	4360 ppm
K	1210 ppm	9096 $\pm$ 80 ppm
Ca	3606 $\pm$ 18 ppm	3460 $\pm$ 54 ppm
Ti	161 $\pm$ 3 ppm	1454 $\pm$ 24 ppm
V	23 $\pm$ 1 ppm	52 $\pm$ 9 ppm
Cr	92 $\pm$ 2 ppm	< 17,96 ppm
Mn	143 $\pm$ 2 ppm	234 $\pm$ 9 ppm
Fe	2509 $\pm$ 7 ppm	1240 ppm
Ni	27 $\pm$ 2 ppm	< 24,53 ppm
Cu	58 $\pm$ 2 ppm	145 $\pm$ 14 ppm
Zn	474 $\pm$ 5 ppm	1194 $\pm$ 26 ppm
Ba	< 12,30 ppm	< 78,01 ppm
Pb	< 61,77 ppm	< 389,64 ppm

Durante o mês de agosto e setembro de 2005 foram realizadas coletas nos postos de Barão Geraldo, no Centro de Campinas e em Paulínia.

Para a coleta realizada no dia 04 de agosto de 2005 no posto de Barão Geraldo, foram selecionadas duas partículas com dimensões de aproximadamente 20 μ m e 80 μ m. A densidade superficial da amostra foi de 42,14 μ g.cm⁻² e o tempo de medida de 300 segundos. A distância entre amostra e o detector foi de 2,0 cm e da fonte a amostra de 62,0 cm. As fotografias das partículas assim como os espectros dos raios X, são mostradas nas figuras 6.73 e 6.74 e as concentrações obtidas apresentadas na tabela 6.34.

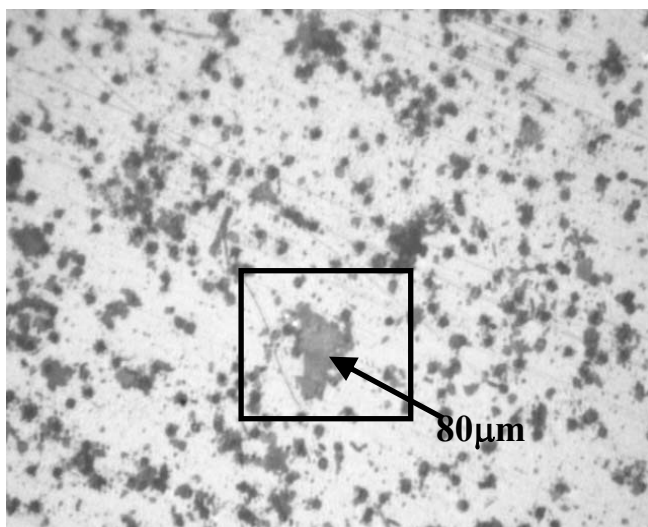


(a)

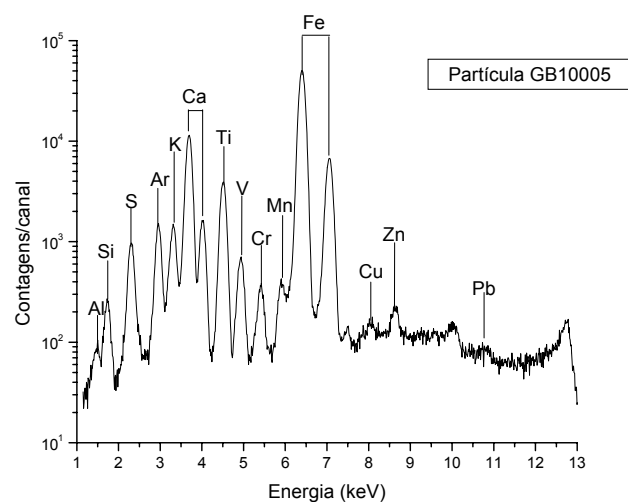


(b)

Figura 6.73 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 04/08/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.



(a)



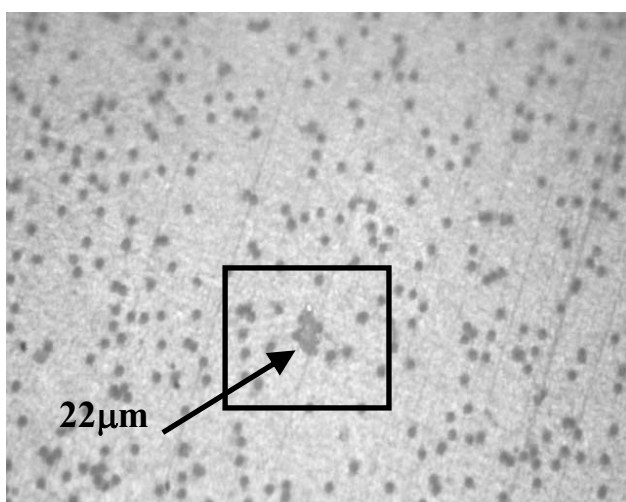
(b)

Figura 6.74 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 04/08/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.

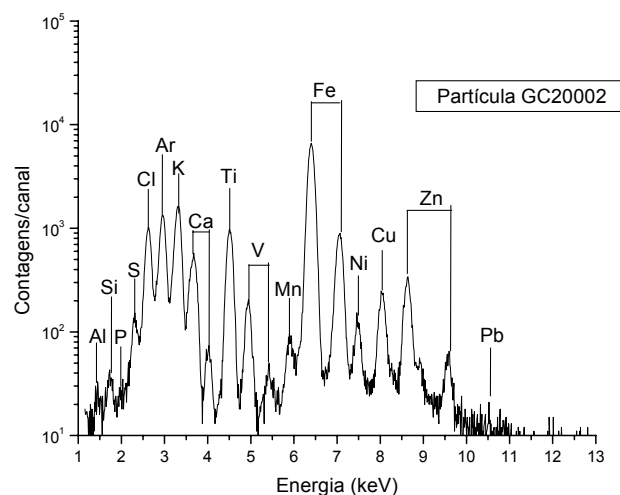
Tabela 6.34 – Concentrações das duas partículas no material particulado grosso coletado no dia 04/08/05 no posto de Barão Geraldo pela técnica μ -SRXRF.

Elemento	Concentração	
	1ª. Partícula	2ª. Partícula
Al	3370 ppm	3330 ppm
Si	2230 ppm	2420 ppm
S	1070 ppm	1130 ppm
Cl	723 $\pm$ 49 ppm	< 71,03 ppm
K	4020 $\pm$ 35 ppm	1986 $\pm$ 16 ppm
Ca	6357 $\pm$ 42 ppm	1630 ppm
Ti	4199 $\pm$ 23 ppm	2803 $\pm$ 13 ppm
V	198 $\pm$ 6 ppm	35 $\pm$ 4 ppm
Cr	26 $\pm$ 3 ppm	109 $\pm$ 3 ppm
Mn	694 $\pm$ 8 ppm	122 $\pm$ 3 ppm
Fe	2570 ppm	2030 ppm
Ni	29 $\pm$ 4 ppm	nd
Cu	454 $\pm$ 10 ppm	28 $\pm$ 4 ppm
Zn	1708 $\pm$ 19 ppm	121 $\pm$ 5 ppm
Pb	477 $\pm$ 57 ppm	424 $\pm$ 39 ppm

No posto do Centro de Campinas foram selecionadas duas partículas da 2ª coleta realizada no dia 12 de agosto de 2005 com dimensões de aproximadamente 22 μm e 30 μm . A densidade superficial da amostra foi de 48,16 $\mu\text{g.cm}^{-2}$ e as amostras medidas por 300 segundos. As distâncias entre amostra e o detector e, da fonte a amostra foram mantidas.

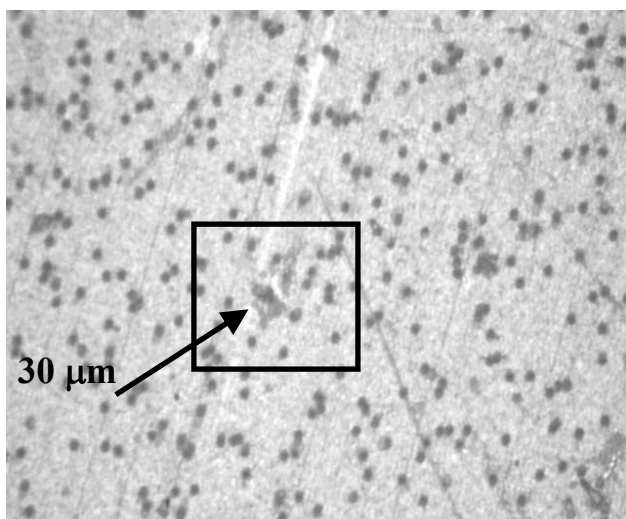


(a)

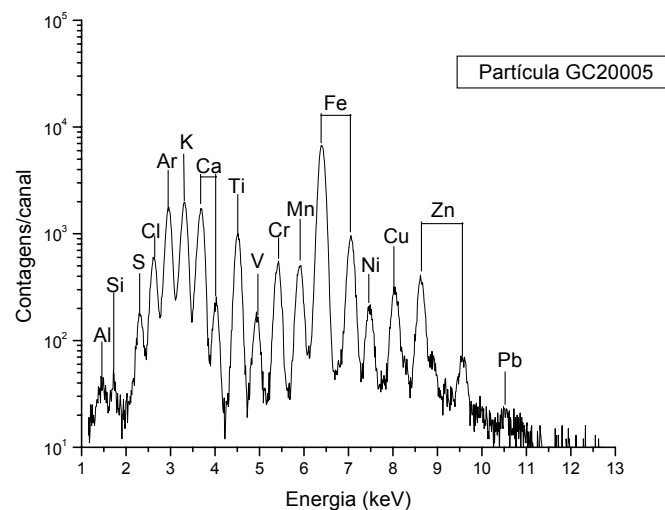


(b)

Figura 6.75 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1^a. partícula do material particulado grosso coletado no dia 12/08/05 no posto do Centro de Campinas analisada por μ -SRXRF.



(a)



(b)

Figura 6.76 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2^a. partícula do material particulado grosso coletado no dia 12/08/05 no posto do Centro de Campinas analisada por μ -SRXRF.

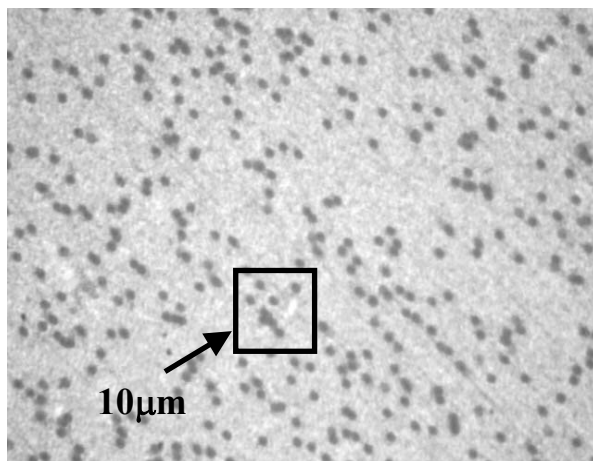
Tabela 6.35 – Concentrações das duas partículas no material particulado grosso coletado no dia 12/08/05 no posto do Centro de Campinas pela técnica μ -SRXRF.

Elemento	Concentração	
	1ª. Partícula	2ª. Partícula
Al	3880 ppm	6800 ppm
Si	1470 ppm	7122 $\pm$ 137 ppm
P	1857 $\pm$ 292 ppm	< 592 ppm
S	6899 $\pm$ 206 ppm	5363 $\pm$ 151 ppm
Cl	2670 ppm	1030 ppm
K	8092 $\pm$ 57 ppm	6083 $\pm$ 40 ppm
Ca	2119 $\pm$ 33 ppm	4918 $\pm$ 36 ppm
Ti	2304 $\pm$ 22 ppm	1450 $\pm$ 14 ppm
V	73 $\pm$ 7 ppm	17 $\pm$ 4 ppm
Cr	< 8,81 ppm	457 $\pm$ 6 ppm
Mn	83 $\pm$ 4 ppm	388 $\pm$ 6 ppm
Fe	7680 $\pm$ 24 ppm	5245 $\pm$ 16 ppm
Ni	162 $\pm$ 6 ppm	198 $\pm$ 5 ppm
Cu	561 $\pm$ 12 ppm	475 $\pm$ 9 ppm
Zn	1028 $\pm$ 17 ppm	772 $\pm$ 12 ppm
Pb	126 $\pm$ 38 ppm	124 $\pm$ 30 ppm

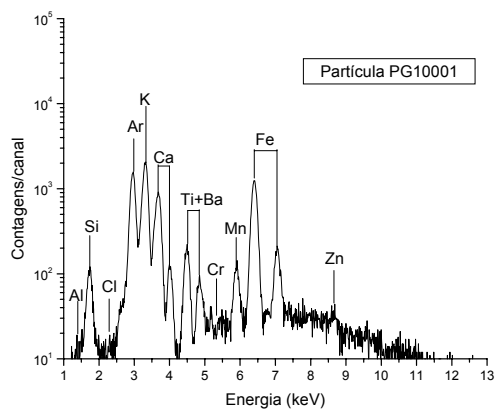
Como pode ser visto pela tabela acima as concentrações de Al, Si P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn e Fe diferem significativamente enquanto que para Ni, Cu, Zn e Pb as concentrações são praticamente as mesmas para as duas partículas.

Da mesma forma para o posto de Paulínia foram selecionadas duas partículas da 1ª coleta realizada no dia 09 de setembro de 2005 com dimensões de aproximadamente 10 μ m e 14 μ m. A densidade superficial da fração grossa retida no filtro foi de 30,10 μ g.cm⁻² e o tempo de medida de 300 segundos. A distância entre amostra e o detector (2,0 cm) e da fonte a amostra (62,0 cm) não variaram.

A seguir nas figuras 6.77 e 6.78 são apresentadas as fotografias das partículas individuais, juntamente com o espectro dos raios X característicos. Na tabela 6.36 são apresentadas as concentrações elementares obtidas pela análise por μ -SRXRF.

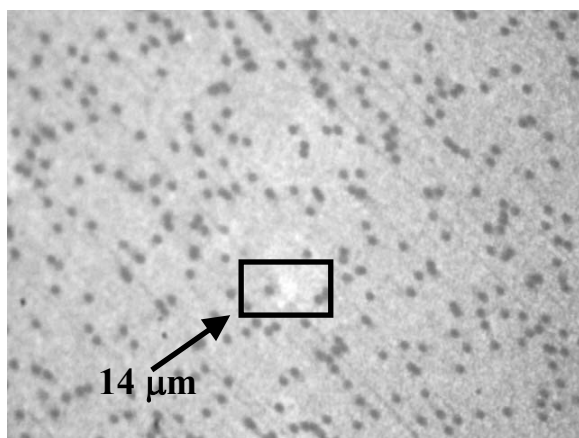


(a)

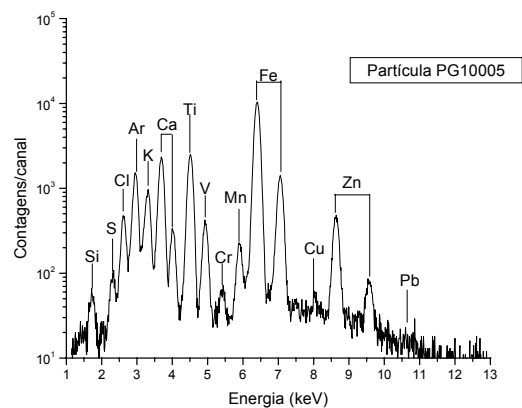


(b)

Figura 6.77 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1^a. partícula do material particulado grosso coletado no dia 09/09/05 no posto de Paulínia analisada por μ -SRXRF.



(a)



(b)

Figura 6.78 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2^a. partícula do material particulado grosso coletado no dia 09/09/05 no posto de Paulínia analisada por μ -SRXRF.

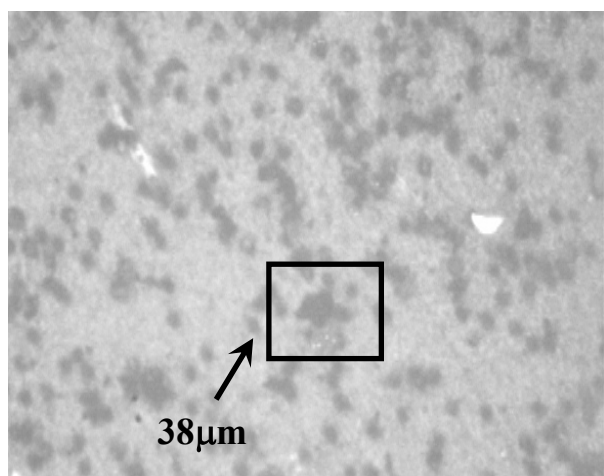
Tabela 6.36 – Concentrações nas duas partículas do material particulado grosso coletado no dia 09/09/05 no posto de Paulínia e determinadas por μ -SRXRF.

Elemento	Concentração	
	1ª. Partícula	2ª. Partícula
Al	1760 ppm	< 1990 ppm
Si	6630 ppm	2430 ppm
S	< 345,19 ppm	4926 $\pm$ 240 ppm
Cl	1576 $\pm$ 93 ppm	1730 ppm
K	1540 ppm	4092 $\pm$ 42 ppm
Ca	6154 $\pm$ 65 ppm	1670 ppm
Ti	446 $\pm$ 18 ppm	8334 $\pm$ 49 ppm
V	nd	43 $\pm$ 11 ppm
Cr	19 $\pm$ 4 ppm	19 $\pm$ 4 ppm
Mn	231 $\pm$ 8 ppm	405 $\pm$ 10 ppm
Fe	2625 $\pm$ 20 ppm	2220 ppm
Ni	< 18,81 ppm	< 22,02 ppm
Cu	< 24,99 ppm	58 $\pm$ 11 ppm
Zn	48 $\pm$ 11 ppm	2813 $\pm$ 36 ppm
Ba	575 $\pm$ 27 ppm	nd
Pb	< 158,64 ppm	292 $\pm$ 84 ppm

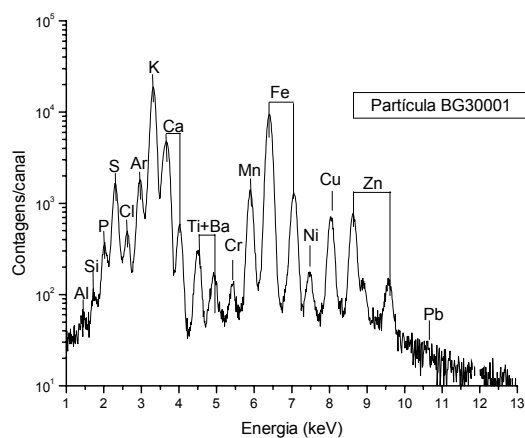
Para os meses de outubro, novembro e dezembro de 2005 e os meses de: janeiro, fevereiro e março de 2006 foram realizados coletas nos postos de Barão Geraldo, no centro de Campinas e em Paulínia.

Na 3ª coleta realizada no dia 31 de outubro de 2005 no posto de Barão Geraldo, foram selecionadas duas partículas com dimensões de aproximadamente 38 μ m e 42 μ m. A densidade superficial da fração grossa depositada foi de 120,40 μ g.cm⁻² e as amostras foram medidas por 300 segundos. A distância entre amostra e o detector foi de 2,0 cm e da fonte a amostra de 63,0 cm.

As figuras 6.79 e 6.80 apresentam as fotografias das partículas e o espectro de pulsos dos raios X característicos e na tabela 6.37 as concentrações determinadas pela técnica de μ -SRXRF são apresentadas.

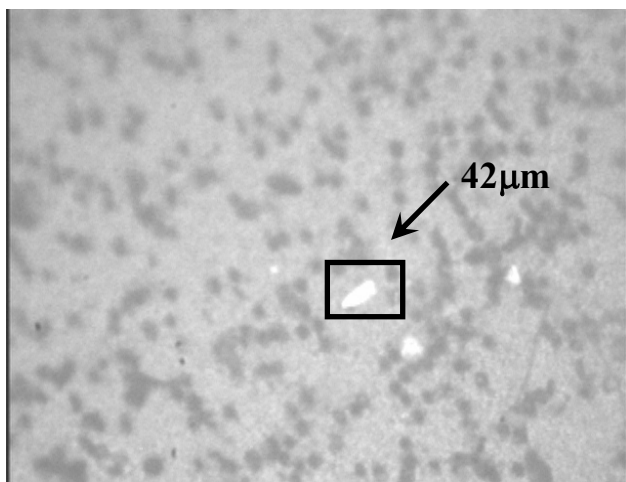


(a)

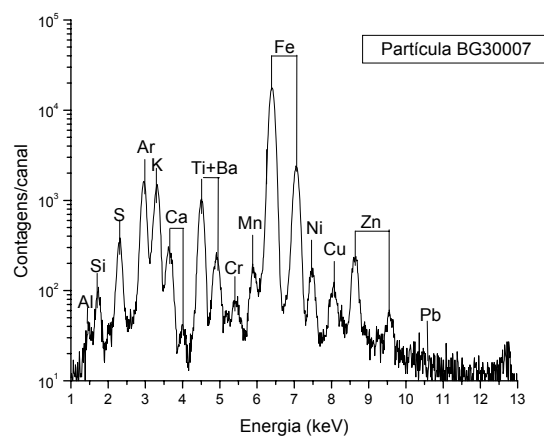


(b)

Figura 6.79 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1^a. partícula do material particulado grosso coletado no dia 31/10/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.



(a)



(b)

Figura 6.80 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2^a. partícula do material particulado grosso coletado no dia 31/10/05 no posto de Barão Geraldo analisada por μ -SRXRF.

Tabela 6.37 – Concentrações das duas partículas no material particulado grosso coletado no dia 31/10/05 no posto de Barão Geraldo e determinadas pela técnica μ -SRXRF.

Elemento	Concentração	
	1ª. Partícula	2ª. Partícula
Al	2950 ppm	4330 ppm
Si	6787 $\pm$ 1115 ppm	3310 ppm
P	7729 $\pm$ 319 ppm	< 830,30 ppm
S	2400 ppm	1090 ppm
Cl	2665 $\pm$ 82 ppm	nd
K	28600 ppm	4497 $\pm$ 44 ppm
Ca	5762 $\pm$ 35 ppm	547 $\pm$ 18 ppm
Ti	176 $\pm$ 5 ppm	1431 $\pm$ 16 ppm
Cr	36 $\pm$ 2 ppm	45 $\pm$ 3 ppm
Mn	589 $\pm$ 5 ppm	85 $\pm$ 5 ppm
Fe	3693 $\pm$ 10 ppm	1520 ppm
Ni	75 $\pm$ 3 ppm	185 $\pm$ 6 ppm
Cu	575 $\pm$ 7 ppm	159 $\pm$ 7 ppm
Zn	793 $\pm$ 9 ppm	521 $\pm$ 11 ppm
Ba	86 $\pm$ 7 ppm	329 $\pm$ 19 ppm
Pb	144 $\pm$ 22 ppm	223 $\pm$ 45 ppm

As concentrações de Si, P, Cl, K, Ca, Mn, Cu e Zn na 1ª. Partícula foram superiores as da 2ª. Partícula enquanto que para os elementos Al, Ti, Ni Ba e Pb as concentrações foram mais elevadas.

No posto do Centro de Campinas foram selecionadas três partículas da 5ª coleta realizada no dia 19 de novembro de 2005 com dimensões de aproximadamente 44 μ m, 24 μ m e 12 μ m. A densidade superficial nesta amostra foi de 210,70 μ g.cm⁻² e as amostras medidas por 300 segundos. A distância entre amostra e o detector (2,0 cm) e da fonte a amostra (63,0 cm) mantiveram-se constantes.

Nas figuras 6.81, 6.82 e 6.83 são mostradas as fotografias e os espectros dos raios X característicos das partículas coletadas em 19 de novembro de 2005 no Posto

do Centro de Campinas enquanto que as concentrações medidas por μ -SRXRF são apresentadas na tabela 6.38.

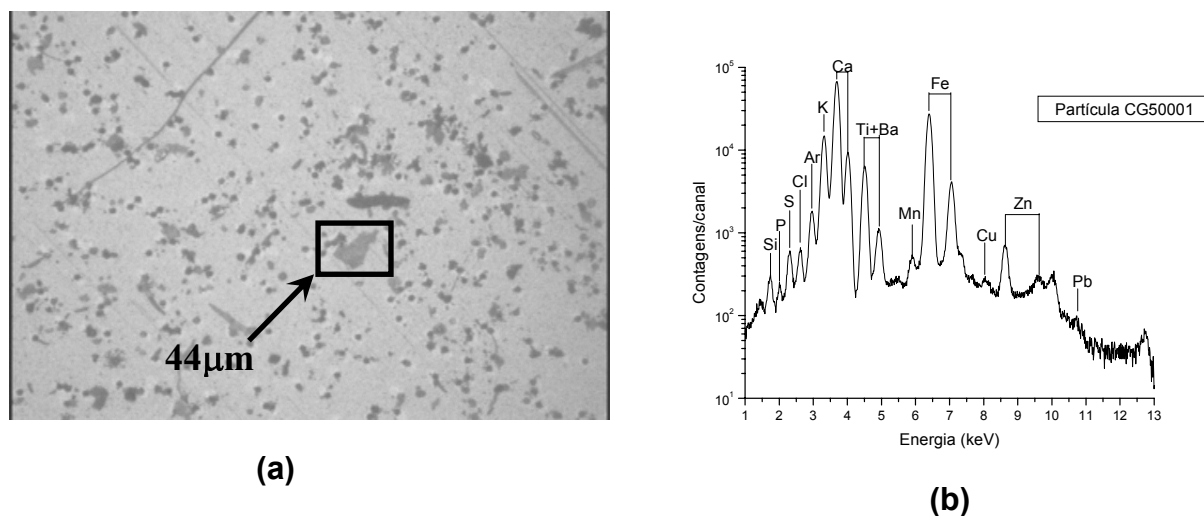


Figura 6.81 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 19/11/05 no posto do Centro de Campinas analisada por μ -SRXRF.

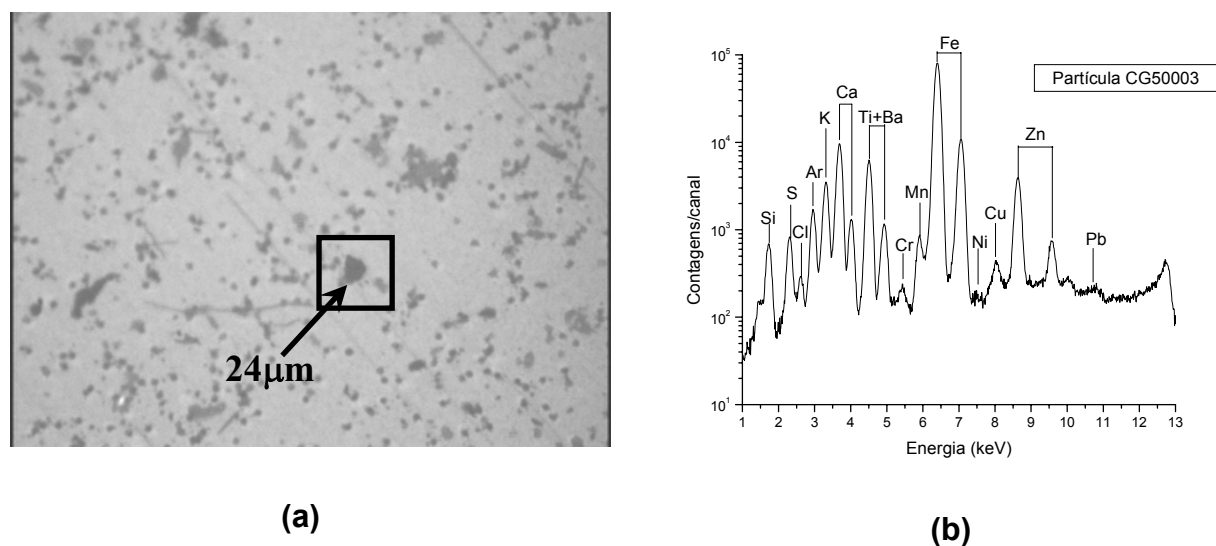


Figura 6.82 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 19/11/05 no posto do Centro de Campinas analisada por μ -SRXRF.

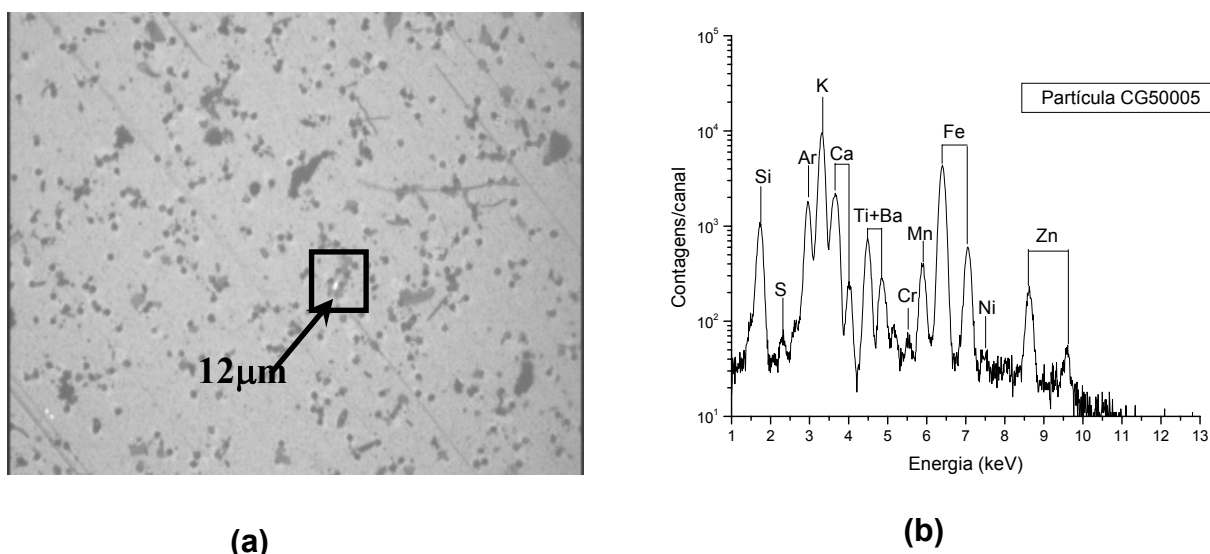


Figura 6.83 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 3ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 19/11/05 no posto do Centro de Campinas analisada por μ -SRXRF.

Tabela 6.38 – Concentrações das três partículas do material particulado grosso coletado no dia 19/11/05 no posto do Centro de Campinas pela técnica μ -SRXRF.

Elemento	Concentração		
	1ª. Partícula	2ª. Partícula	3ª. Partícula
Al	< 2090 ppm	< 2070 ppm	< 1750 ppm
Si	2380 ppm	6700 ppm	9990 ppm
P	1489 $\pm$ 155 ppm	nd	nd
S	3775 $\pm$ 89 ppm	6673 $\pm$ 102 ppm	444 $\pm$ 36 ppm
Cl	2053 $\pm$ 48 ppm	916 $\pm$ 39 ppm	< 66,26 ppm
K	1160 ppm	2808 $\pm$ 19 ppm	7686 $\pm$ 25 ppm
Ca	5750 ppm	7979 $\pm$ 27 ppm	1329 $\pm$ 13 ppm
Ti	2672 $\pm$ 11 ppm	2454 $\pm$ 10 ppm	165 $\pm$ 4 ppm
Cr	< 6,01 ppm	40 $\pm$ 2 ppm	3 $\pm$ 1 ppm
Mn	63 $\pm$ 2 ppm	138 $\pm$ 3 ppm	78 $\pm$ 1 ppm
Fé	6117 $\pm$ 10 ppm	1840 $\pm$ 20 ppm	857 $\pm$ 4 ppm
Ni	nd	13 $\pm$ 2 ppm	nd
Cu	35 $\pm$ 3 ppm	107 $\pm$ 4 ppm	< 3,04 ppm
Zn	346 $\pm$ 5 ppm	2394 $\pm$ 11 ppm	108 $\pm$ 2 ppm
Ba	177 $\pm$ 11 ppm	174 $\pm$ 10 ppm	220 $\pm$ 5 ppm
Pb	143 $\pm$ 24 ppm	868 $\pm$ 44 ppm	< 21,12 ppm

As concentrações de Si, K e Fe foram crescentes nas três partículas. Os teores de Pb e Zn foram maiores na 2ª. Partícula enquanto para S e Ca as concentrações mais altas foram observadas na 2ª. Partícula seguida da 1ª. Partícula e finalmente da 3ª. Partícula. O elemento P apenas foi detectado na 1ª. Partícula e para o Al as concentrações foram abaixo de 2000 ppm. As concentrações de Mn e Ba foram praticamente as mesmas para as três partículas.

Da amostragem realizada no dia 07 de fevereiro de 2006 no posto de Paulínia foram selecionadas duas partículas com dimensões de aproximadamente 52 μm e 42 μm . A densidade superficial da amostra foi de 138,46 $\mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$ e esta foram medidas puntualmente por 300 segundos. As distâncias entre amostra e o detector e, da fonte a amostra foram mantidas.

A seguir são apresentadas as concentrações das partículas individuais (Tabela 6.39), juntamente com as fotografias das partículas (Figura 6.84 (a) e 6.85 (a)) e os espectros dos raios X característicos (Figuras 6.84 (b) e 6.85 (b)) medidos por μ -SRXRF.

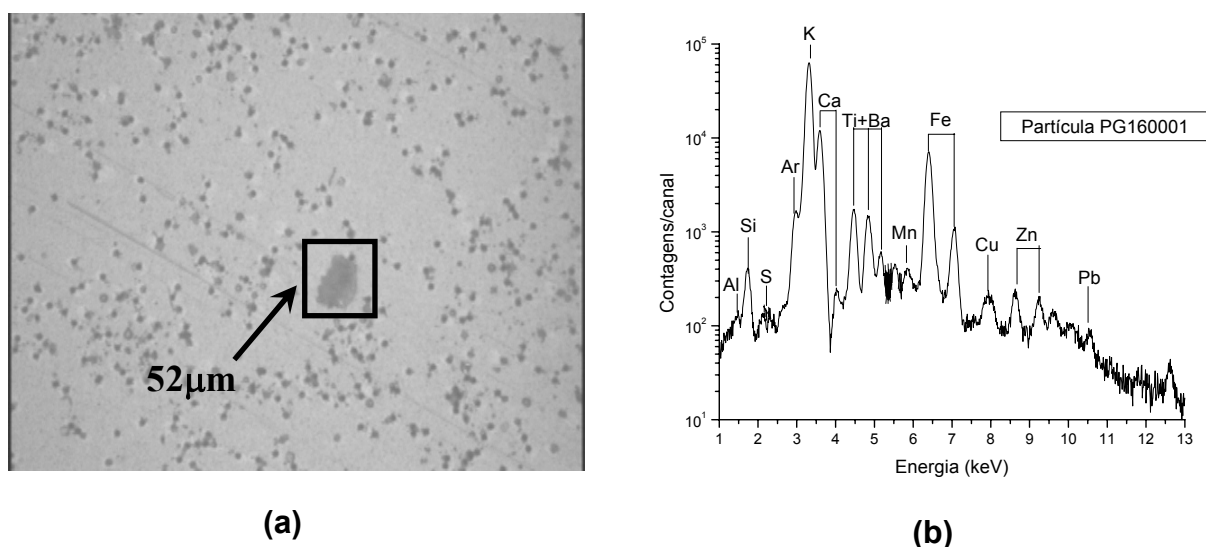


Figura 6.84 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 1ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 07/02/06 no posto de Paulínia analisada por μ -SRXRF.

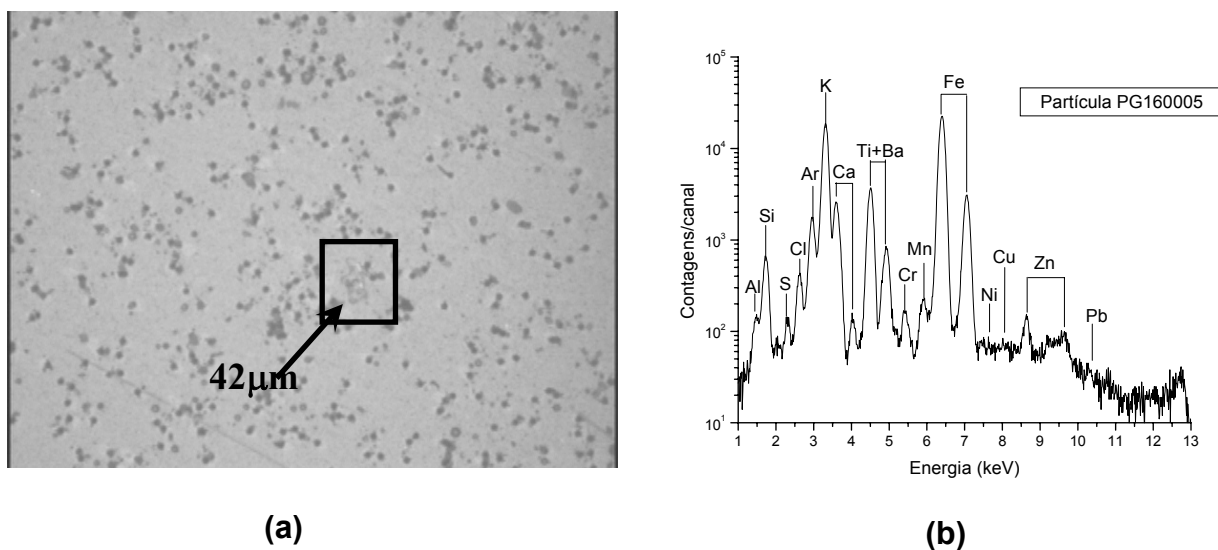


Figura 6.85 - Fotografia (a) e espectro dos raios X (b) dos elementos presentes na 2ª. partícula do material particulado grosso coletado no dia 07/02/06 no posto de Paulínia analisada por μ -SRXRF.

Tabela 6.39 – Concentrações das duas partículas do material particulado grosso coletado no dia 07/02/06 no posto de Paulínia e determinadas pela técnica μ -SRXRF.

Elemento	Concentração	
	1ª. Partícula	2ª. Partícula
Al	2410 ppm	4080 ppm
Si	3470 ppm	5160 ppm
P	nd	< 231 ppm
S	516 $\pm$ 45 ppm	678 $\pm$ 37 ppm
Cl	nd	963 $\pm$ 29 ppm
K	5000 ppm	1170 ppm
Ca	770 $\pm$ 13 ppm	280 $\pm$ 7 ppm
Ti	23 $\pm$ 5 ppm	1029 $\pm$ 6 ppm
Cr	< 5,06 ppm	27 $\pm$ 1 ppm
Mn	11 $\pm$ 2 ppm	18 $\pm$ 1 ppm
Fe	1301 $\pm$ 4 ppm	3629 $\pm$ 6 ppm
Cu	27 $\pm$ 2 ppm	nd
Zn	76 $\pm$ 3 ppm	38 $\pm$ 2 ppm
Ba	1069 $\pm$ 10 ppm	168 $\pm$ 6 ppm
Pb	349 $\pm$ 16 ppm	79 $\pm$ 10 ppm

Como pode ser visto pela tabela 6.42 as concentrações de K, Ca, Ba e Pb foram superiores na 1ª. Partícula enquanto que para Al, Si, S, Ti e Fe as concentrações na 2ª. Partícula foram mais altas do que na primeira.

Na tentativa de sumarizar os resultados obtidos para as partículas individuais da fração grossa do material particulada e analisada em diferentes períodos e nos diferentes postos de coleta foram calculados os valores mínimo, máximo, média e desvio padrão das concentrações elementares. Nas tabelas 6.40, 6.41 e 6.42 são apresentados estes valores para os postos de Barão Geraldo, Centro de Campinas e Paulínia, respectivamente.

Tabela 6.40 – Concentrações mínimas, máximas, média e desvio padrão das partículas individuais medidas por μ -SRXRF no posto de Barão Geraldo.

Elemento	Concentração (mg.kg ⁻¹)			
	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Al	2250	5320	3416	1093
Si	2230	6787	4065	1492
P	441	7729	4857	2999
S	117	7792	2866	2578
Cl	113	8594	2740	3114
K	593	28600	4983	7425
Ca	75	8316	3407	2478
Ti	35	4199	1663	1431
V	23	198	71	57
Cr	26	109	62	37
Mn	85	694	330	201
Fe	85	9410	2900	2352
Ni	18	185	59	65
Cu	28	575	165	175
Zn	59	1708	588	508
Ba	24	329	146	161
Pb	144	477	317	159

Para o posto de Barão Geraldo, pudemos verificar que os elementos majoritários são Al, Si, K, Ca e Fe com concentrações elementares na faixa de

porcentagem, indicando uma forte correlação com a re-suspensão do solo. Dentre os elementos P, S, Cl, Ti e Zn detectados nas partículas individuais do material particulado grosso do posto de Barão Geraldo Cl e S estão presentes em concentrações mais elevadas.

Os elementos Mn e Cu foram detectados na maioria das partículas individuais do material particulado grosso no posto de Barão Geraldo, e ainda parece haver uma tendência de crescimento da concentração de Cu ao longo do período de coleta. O elemento Pb foi detectado nas duas últimas partículas dos filtros de polycarbonato coletados no período entre agosto e outubro de 2005, porém com concentrações significantes como no caso da partícula selecionada da coleta realizada em agosto de 2005 onde o teor de Pb foi de 477 ppm.

Tabela 6.41 – Concentrações mínimas, máximas, média e desvio padrão das partículas individuais medidas por μ -SRXRF no posto do Centro de Campinas.

Elemento	Concentração (mg.kg ⁻¹)			
	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Al	3880	6800	5340	2065
Si	1470	9990	5532	3543
P	1489	1857	1673	260
S	444	6899	4631	2651
Cl	916	2670	1667	842
K	1160	8092	5166	3056
Ca	1329	7979	4419	2717
Ti	165	2672	1809	1029
V	17	73	45	40
Cr	40	457	249	295
Mn	63	388	150	136
Fe	857	7680	4348	2895
Ni	13	198	102	92
Cu	107	561	372	198
Zn	108	2394	896	924
Ba	174	220	197	33
Pb	124	868	315	369

Para o posto do Centro da Cidade de Campinas os elementos majoritários são Al, Si, K, Ca e Fe com concentrações em geral acima de 1%. Um segundo grupo é formado pelos elementos P, S, Cl, Ti e Zn com concentrações bastante similares. Para os elementos presentes em menor concentração observamos Cu, Mn e Pb indicando comportamento diferente do observado para o posto de Barão Geraldo.

Tabela 6.42 – Concentrações mínimas, máximas, média e desvio padrão das partículas individuais medidas por μ -SRXRF no posto de Paulínia.

Elemento	Concentração (mg.kg ⁻¹)			
	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão
Al	1760	4080	2750	1197
Si	2430	6630	4423	1852
S	516	4926	2040	2501
Cl	963	1730	1423	406
K	1170	5000	2951	1885
Ca	280	6154	2219	2686
Ti	23	8334	2458	3939
Cr	19	43	30	12
Mn	11	231	70	108
Fe	405	3629	1990	1423
Zn	38	76	55	16
Ba	168	2813	1156	1164
Pb	79	349	240	142

No posto de Paulínia podemos observar que os elementos majoritários são os mesmos que foram observados no posto de Barão Geraldo e Centro de Campinas, porém os elementos presentes em maior concentração são Al e Si, seguidos de S, Cl e Ti. Finalmente o elemento Ba, que não foi detectável pela técnica de SR-TXRF, aparece em concentrações significativas 575 e 168 ppm para as duas partículas analisadas pela técnica de microfluorescência de raios X (μ -SRXRF) em diferentes períodos.

Pela observação das tabelas acima podemos observar que os valores médios das concentrações para praticamente todos os elementos foram mais altos para o posto

do Centro de Campinas. Para o Posto de Paulínia os elementos Ni e Cu foram detectados em apenas uma partícula e desta forma estes foram excluídos da tabela 6.45. O elemento P foi determinado apenas nas partículas dos postos de Barão Geraldo e Campinas.

Nos anexos são ainda apresentados os gráficos *Box Plot* para as partículas individuais de todos os postos de coleta.

7. CONCLUSÕES

Na análise de PM_{10} pode-se observar que no posto do centro da cidade de Campinas a qualidade do ar no que se refere a esse parâmetro vêm aumentando significativamente nos últimos anos. Comparando-se os valores atuais com os determinados por MATSUMOTO (2001) há cerca de seis anos, o aumento do PM_{10} para a região central da cidade de Campinas foi de aproximadamente 60%, ultrapassando inclusive o valor estabelecido pela CETESB para que a qualidade de ar seja considerada regular que é de $150 \mu g.m^{-3}$.

Apesar do monitoramento da qualidade do ar pela CETESB e do aumento das campanhas de conscientização, o ar atmosférico continua a se deteriorar. Tal afirmação é confirmada através dos dados dos elementos analisados por essa pesquisa. O aumento da industrialização e o sistema de transporte público deficitário são alguns dos fatores que contribuem para a má qualidade do ar na região.

Para o posto de Barão Geraldo os valores ficaram próximos aos determinados no período de 1999-2000 por MATSUMOTO (2001), mostrando que neste local o PM_{10} não sofreu alteração significativa e os valores estão abaixo do índice de qualidade do ar regular definido pela CETESB. Para o posto de Paulínia os valores de PM_{10}

encontrados são superiores aos do centro de Campinas, com valores também acima do regular.

A determinação das concentrações elementares do material particulado total analisado nas frações grossa e fina por SR-TXRF possibilitaram agrupar os elementos químicos encontrados. O agrupamento efetuado pela análise por ACP e posteriormente pela análise de Cluster permitiu a determinação das componentes principais inferindo aos resultados as distintas fontes de emissão em: veicular, industrial, queima de óleo e re-suspensão de solo.

No posto de Barão Geraldo, a maior contribuição foi de elementos associados à ressuspensão de solo (48%). Mas neste posto também foram observados elementos de origem industrial e veicular. As emissões industriais contribuíram com 25% no posto de Barão Geraldo e isto pode ser explicado pela proximidade deste posto do pólo petroquímico de Paulínia. Por outro lado neste posto foi verificado que a emissão veicular contribui com 27% na fração grossa do material particulado.

A contribuição da poeira do solo foi responsável por 79% do total da fração grossa para o posto de Paulínia, o que pode ser explicado pelo fato do posto de coleta estar localizado próximo a uma área com solo cultivado. A emissão veicular contribui com 21%

Para o posto do Centro de Campinas foi observado um valor de 27% para as emissões veiculares e 1% relacionado à queima de óleo combustível. Este fato era esperado visto que o posto do centro de Campinas está localizado na Avenida Anchieta, a qual apresenta um grande fluxo veicular de automóveis e de transporte coletivo.

Na fração fina do Posto de Barão Geraldo a ressuspensão do solo contribui com 48%, seguida da emissão industrial com 24% e da veicular com 21%. No posto de Paulínia a poeira do solo é responsável por 44% , a veicular por 36% e a industrial por

20% das emissões.

No Centro de Campinas a emissão veicular contribui com 31% e a poeira do solo contribui com 45% e é praticamente igual a dos outros postos de coleta. No que se refere à emissão industrial o posto do centro de Campinas contribui com apenas 7% enquanto que no posto de Barão esta porcentagem é de 24% e no de Paulínia 20%.

No caso da análise das partículas individuais por μ -SRXRF, para o posto de Barão Geraldo, foram determinados elementos majoritários como Al, Si, K, Ca e Fe com concentrações na faixa de porcentagem, indicando uma forte correlação com a ressuspensão do solo.

Outros elementos como Mn e Cu foram detectados na maioria das partículas individuais do material particulado grosso no posto de Barão Geraldo (provenientes do carregamento de poluição industrial pelo vento e da re-suspensão do solo, respectivamente), com a observação de uma tendência de crescimento da concentração de Cu ao longo do período de coleta. O elemento Pb foi detectado apenas em algumas partículas, porém com concentrações significantes.

Para o posto do Centro da Cidade de Campinas os elementos majoritários são os mesmos que os observados no posto de Barão Geraldo, mas um segundo grupo formado por P, S, Cl, Ti e Zn apresentou concentrações similares. Os elementos Cu, Mn e Pb apresentaram concentrações diferentes do observado para o posto de Barão Geraldo.

No posto de Paulínia os elementos majoritários foram Al e Si, seguidos de S, Cl e Ti. O elemento Ba, que não foi detectado nos outros postos apresentou concentrações significativas em algumas partículas deste posto de coleta.

O uso da radiação síncrotron com as técnicas de reflexão total e microfluorescência de raios X possibilitou uma análise mais detalhada do material particulado.

Foi possível avaliar não somente a concentração de PM_{10} , mas outras informações extremamente importantes como as contribuições das fontes emissoras de poluentes e a assinatura das mesmas foram avaliadas e comparadas com resultados obtidos por outros autores.

Com isso, além da pesquisa mostrar seu pioneirismo científico ao empregar uma nova metodologia baseada no uso das duas técnicas científicas, a Reflexão Total e a Microfluorescência, o trabalho desenvolvido contribuir no campo científico, ao acrescentar uma nova tecnologia para a análise de material particulado.

Para trabalhos futuros fica a sugestão da continuidade do monitoramento da região deste estudo para estações climáticas distintas, ou seja, para o período inverno-verão, verificando dessa forma, as possíveis variações das concentrações elementares e do PM_{10} . Além disto realizar a mesma pesquisa desenvolvida nesse projeto em outras localidades para uma comparação das concentrações elementares e de PM_{10} .

Bem como para continuidade desta pesquisa pode-se fazer uma associação da análise por μ -SRXRF à análise por microscopia eletrônica de varredura numa tentativa de associar as diferentes partículas às suas fontes emissoras de origem.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AISINGER, H. Historical development and principles of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). **Spectrochimica Acta**, 46B, p. 1313-1321, 1991.
- ALONSO, C. D.; MARTINS, M. H. R. B.; CASTANHO, A. D. A. São Paulo Aerosol Characterization Study. **Journal of the air & waste management association**, v. 47, p. 1297-1300, 1997.
- ARBEX, M. A. **Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação de cana-de-açúcar sobre a morbidade respiratória na população de Araraquara – SP**. 2001. 152f. Tese de doutorado – Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- ARTAXO, P.; OYOLA, P.; MARTINEZ, R. – Aerosol composition and Source Apportionment in Santiago de Chile. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, v. 150B, p. 409-416, 1999.
- BAJT, S.; CLARK, S. B.; SUTTON, S. R.; RIVERS, M. L.; SMITH, J. V. - Synchrotron X ray microprobe determination of chromate content using X ray absorption near – edge structure. **Analytical Chemistry**, v. 65, p. 1800-1804, 1993.

- BARBOSA, R. M. S. G. **Mecanismos lônicos subjacentes à secreção pulsátil de insulina pelo ilhéu de Langerhans**. 1998. 219f. Tese de doutorado – Faculdade de Farmácia, Universidade de Coimbra, Portugal.
- BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. **Chemometrics: a Pratical Guide**, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1998.
- BEZUGLAYA, E. Y.; SHCHUTSKAYA, A. B. e SMIRNOVA, I. V. Air pollution index and interpretation of measurements of toxic pollutant concentrations. **Atmospheric Environmental**, v. 27A, nº 5, p. 773-779, 1993.
- BRATCHELL, N. Cluster Analysis. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v. 6, n. 2, p.105-125, 1989.
- CARNEIRO, A. E. V. e NASCIMENTO, V. F. F. Caracterização dos Sedimentos Depositados nas Planícies de Inundação do Rio Solimões/Amazonas, Utilizando a Técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia. In: **XI ENFIR/IV ENAN Joint Nuclear Conferences, 4th Meeting on Nuclear Applications**, p. 340-345, 1997.
- CARPENTER, D. A.; TAYLOR, M. A. Fast, high resolution X-Ray microfluorescence imaging. **Advances in X ray Analysis**. v. 34, p. 217-220, 1991.
- CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4889-4902, 2001.
- CASTANHO, A. D. A. Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado na cidade de São Paulo. 1999. 131f. Tese de Mestrado - Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Paulo.

- CESAREO, R.; GIGANTE, G. E. Multielement X-Ray Fluorescence Analysis of Natural Water by Using a Pre-concentration with ion Exchange Resins. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 9, p. 99-111, 1978.
- CETESB, **Relatório da qualidade do ar no Estado de São Paulo** – 2001. São Paulo: CETESB. 117p., 2002.
- CHEN, J. R.; CHAO, E. C. T.; MINKIN, J. A., et al. The Uses of Synchrotron Radiation Sources for Elemental and Chemical Microanalysis. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 49B, p. 533-543, 1990.
- CHILD, D. **The essentials of Factor Analysis**. Hold, Rinehart & Winston Ltd, London, 1970.
- CHOW, J. C.; WATSON, J. G.; HOUCK, J. E.; PRITCHETT, L. C.; ROGERS, C. F.; FRAZIER, C. R.; EGAMI, R. T. – A laboratory Resuspension Chamber to measure Fugitive Dusty Size Distribution and Chemical Composition . **Atmospheric Environment** . v. 28, n. 21, p. 3463-3481, 1994.
- CONAMA. Resolução nº 003/1990 - **Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR**. Data da legislação: 28/06/1990 - Publicação DOU (Diário Oficial da União) em 22/08/1990.
- CRISCI, J. V.; ARMENGOL, M. F. L. **Introducción a la teoría y práctica de la taxonomía numérica**. Facultad de Ciencias Naturales, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, Argentina. 132p., 1983.
- CRISS, J. W.; BIRKS, L. S. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry empirical coefficients vs. fundamental parameters, **Analytical Chemistry**, v. 40, nº 7, p. 1080-1086, 1968.

DAVIS, M. L.; CORNWELL, D. A. **Introduction to Environmental Engineering**, 2^a ed. Mc Graw-Hill, New York, 822p., 1991.

DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. CETESB/IMESP, São Paulo, 201p., 1992.

EPA – Environmental Protection Agency. **Air Quality Criteria for particulate Matter**. Volume I. October, 2004.

EPA – U.S. Environmental Protection Agency. **Guideline on Speciated Particulate Monitoring. August, 1998.**

FICARIS, M. **Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF)**. 2004. 139f. Tese de Mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

GERAB, F. **Técnicas analíticas nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região Amazônica**. 1996. 203f. Tese de Doutorado – Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Paulo.

GIAUQUE, R. D.; GARRET, R.B. e GODA, L. Y. Determination of Trace Elements in Light Element Matrices by X-ray Fluorescence Spectrometry with Incoherent Scattered Radiation as Internal Standard. **Analytical Chemistry**, v.51, nº 4, p. 511-516, 1979.

GIAUQUE, R. D.; GOULDING, F. S.; JAKLEVIC, J. M. et al. Trace element determination with semiconductor detector X-ray spectrometers. **Analytical Chemistry**, v. 45, p. 671-681, 1973.

- HIDY, G. M; HALES, J. M; LEWIS, C. W. Fine particles and oxidant pollution: developing an agenda for cooperative research. **Journal of air & waste management association**, v. 50, p. 613-632, 2000.
- HOLÝNSKA, B.; OSTACHOWICZ, B. E. SAMEK, L. Speciation of Heavy Metals in Peat with the Use of Total Reflection X-Ray Spectrometry. **X-Ray Spectrometry**, v. 28, p. 372-375, 1999.
- HOMMA, S.; NAKAI, I.; MISAWA, S. et al, Site-Specific distribution OF cooper, Selenium, and Zinc in Human Kidney by Synchrotron Radiation Induced X-ray Fluorescence. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 101B, p. 229-232, 1995.
- HOPKE, P. K. **Receptor modeling for air quality management**. Elsevier, Amsterdam, 329p., 1991.
- HUBBELL, J.H.; VEIGELE, W.J.; BRIGGS, E.A.; BROWN, R.T.; CROMER, D.T. e HOWERTON, R.J. Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections. **Journal of Physical and Chemical**, v. 4, p. 471-538, 1975.
- HUNOVA, I. Spatial interpretation of ambient air quality for the territory of the Czech Republic. **Environmental Pollution**, v. 112, p. 107-119, 2001.
- JAKLEVIC, J. M.; GOULDING, F. S. Semiconductor Detector X-ray Fluorescence Spectrometry Applied to Enviromental and Biological Analysis. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 19, p. 384-390, 1972.
- KLOCKENKÄMPER, R.; KNOTH, J.; PRANGE, A; SCHWENKE, H. Total reflection x-ray fluorescence spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 64, p. 1115A – 1123A, 1992.
- KNEIP, T. J. e LAURER, G. R. Isotope excited X-Ray Fluorescence. **Analytical Chemistry**, v. 44, nº 14, p. 57A-68A, 1972.

- KOOPMANN, C.; PRANGE, A. Multielement determination in sediments from the German Wadden Sea – investigations on sample preparation techniques. **Spectrochimica Acta**, v. 46B, p. 1395-1402, 1991.
- KRAUSE, M.O. Atomic radiative and radiationless yields for the K and L shells. **Journal of Physical and Chemical**, v. 8, p. 307-329, 1979.
- LEVINE, J. S.; COFER, W. R., CAHOON, D. R. et al. Biomass burning: a driver for global change. **Environmental Science and Technology**, v. 24, nº 3, p. 120A-125A, 1995.
- LIENDO, J. A.; GONZÁLEZ, A. C.; CASTELLI, C., et al. Comparison between Proton-Induced X-Ray Emission (PIXE) and Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF) Spectrometry for Elemental Analysis of Human Amniotic Fluid, **X-Ray Spectrometry**, v. 28, p. 3-8, 1999.
- LNLS, página do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na Internet. www.lnls.br. Acesso em: 15 de dezembro de 2006 atualizado).
- MANTOVANO, J. L., CARVALHO, V. M. G., VAISTZMAN, D. S. et al. Determinação Simultânea de Cobre, Níquel e Chumbo por Fluorescência de Raios X Técnica de Camada salgada. In: **Anais XI ENFIR/IV ENAN Joint Nuclear Conferences, 4th Meeting on Nuclear Applications**, p. 336-339, 1997.
- MAIA, D. R. **Embranquecimento de peças injetadas de polipropileno isotático contendo TiO₂**. 2000. 86f. Tese de Mestrado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- MARCAZZAN, G. M.; VACCARO, S. et al. Characterization of PM₁₀ and PM_{2,5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4639-4650, 2001.

MARTENS, H.; NAES, T. **Multivariate Calibration**, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1989.

MASON, J. **Principles of Geochemistry**, John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1966.

MATSUMOTO, E. **Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (ED-XRF) e reflexão total (TXRF)**. 2001. 148f. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

MAXIMILIANO, R. C. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; APPOLONI, C. R. ; PEREZ, C. A. Caracterização química de fragmentos cerâmicos arqueológicos por microfluorescência de raios X (μ -XRF), **Anais**, Londrina, 2002.

MCMASTER, W.H.; DELGRAND, N.K.; MALLET, J.H.; HUBBELL, J.H. Compilation of X-ray cross sections. **UCRL – 50174**, Lawrence Livermore National Laboratory Report, University of California, USA, 1969.

MIRANDA, J.; ANDRADE, E.; LÓPEZ-SUÁREZ, A.; LEDESMA, R.; CAHILL, T. A.; WAKABAYASHI, P. H. A receptor model for atmospheric aerosols from a southwestern site in México City. **Atmospheric Environment**, v.30, p. 3471-3479, 1996.

MIRANDA, R. M.; ANDRADE, M. F.; MELLO, W. Z. Characterization of aerosol particles in the São Paulo Metropolitan Area. **Atmospheric Environment**, v. 36, p. 345-352, 2002.

MOREIRA, S.; VIEIRA, C. B.; CORAUCCI FILHO, B.; STEFANUTTI, R.; JESUS, E. F. O. - Study of the metals absorption in culture corn irrigated with domestic sewage by SR-TXRF. **Instrumentation Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 73-85, 2005.

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

NEJEDLÝ, Z.; CAMPBELL, J. L.; TEESDALE, W. J., et al. Comparison of Multielemental Analysis of Aerosol samples by PIXE, PESA, ED-XRF, and IC. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 103B, p. 473-476, 1995.

NØRSKOV-LAURITSENA; L.; BÜRGI, H. B. Cluster Analysis of periodic distributions; application to conformational analysis. **Journal of Computational Chemistry**, v. 6, p. 216-228, 1985.

OTT, W. R. **Environmental Indices – Theory and Practice**. Ann Arbor Science, Michigan, 371p., 1978.

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

PARREIRA, P. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; PÉREZ, C. A.; MATSUMOTO, E. e SIMABUCO, S. M. Análise Multielementar por TXRF com luz síncrotron, utilizando suportes de quartzo e de lucite. In: **REUNIÃO ANUAL DE USUARIOS DO LINS**, p. 9., 1999, Campinas. Resumos. Campinas. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNSL)/MCT/CNPq, 1999.

PARREIRA, T. F. **Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada**. 2003. 91f. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

PÉREZ, C. A; RADTKE, M.; SÁNCHEZ, H. J.; TOLENTINO, H.; NEUENSWANDER, R.; BARG, W.; RUBIO, M.; BUENO, M. I. S.; RAIMUNDO, I. M.; ROHWEDDER, J. R.

- Synchrotron radiation X-ray fluorescence at the LNLS: beamline instrumentation and experiments. **X-ray Spectrometry**, v. 28, p. 320-326, 1999.
- PRANGE, A.; SCHWENKE, H. Trace element analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Advances in X-Ray Analysis**, v. 35, p. 899, 1992.
- PRINS, M.; DAVES, S. T.; BOWEN, D. R. Trace Element Analysis and Element Mapping by Scanning X-ray Florescence at Daresbury SRS, **Nuclear Instruments and Methods**, v. 222, p. 324-328, 1984.
- ROSSETTI, P. H. O. **Influência da aplicação de ciclagem com cargas dinâmicas na microinfiltração marginal em coroas totais metálicas cimentadas com três tipos de cimentos**. 2003. 145f. Tese de mestrado – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, Bauru.
- SALVADOR, M. J., MOREIRA, S.; DIAS, D. A.; ZUCCHI, O. L. A. D. Analysis of medicinal plants and crude extracts by synchrotron radiation total reflection. **Journal of Trace and Microprobe Techniques**, v. 21, n. 2, p. 375-386, 2003.
- 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**, v. 376, p. 145-151, 1998.
- SCHENBERG, C.; HAIM, A. B.; AMIEL, S. Accurate determination of cooper in mixture and ores by radioisotope-excited X-ray fluorescence spectrometric analysis using paek ratios, **Analytical Chemistry**, v. 45, n. 11, p. 1804-1808, 1973.
- SCHMITT, M.; HOFFMANN, P.; LIESER, K. H. Perspex as sample carrier in TXRF. **Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie**, v. 328, p. 593-594, 1987.

- SCHROEDER, W. H.; KNOTH, J.; VAN GRIEKEN, R. E. Toxic trace element associated with airborne particulate matter: a review. **Journal of Pollution Control Association**, v. 37, p. 1267-1285, 1987.
- SCOFIELD, J.H. Exchange corrections of K X-ray emission rates. **Physical Review**, v. 9A, p. 1041-1049, 1974.
- SCOFIELD, J.H. Hartree-Fock values of L X-ray emission rates. **Physical Review**, v. 10A, 1507-1510. 1974.
- SEINFELD, J. H; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate changes**. John Wiley & Sons, New York, 1326p., 1998.
- SPEKTOR, D. M.; HOFMEISTER, V. A.; ARTAXO, P.; BRAGUE, J. A. P.; ECHALAR, F.; NOGUEIRA, D. P.; HAYES, C. P.; THURSTON, G. D.; LIPPMANN, M. Effects of heavy industrial pollution on respiratory function in the children of Cubatão, Brazil. A preliminary report. **Environmental Health Perspectives**. v. 94, p. 51-54, 1991.
- SIMABUCO, S. M. **Emprego da fluorescência de raios X por Dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo**. 1993. 153f. Tese de Doutorado – IPEN/CNEN, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- SIMABUCO, S. M. e NASCIMENTO, V. F. F. Quantitative Analysis by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence by the Transmission Method Applied to Geological Samples. **Scientia Agricola**, v. 51, n. 2, p. 197-206, 1994b.
- SIMABUCO, S. M. e NASCIMENTO, V. F. F. Study on Vinasse Dynamics in Soil Using Energy Dispersive X-Ray Fluorescence with Radioisotope Excitation, **Scientia Agricola**, v. 51, n. 2, p. 207-215, 1994c.

- SMEYERS-VERBEKE, J.; DEN HARTOG, J. C.; DEKKER, W. H.; MASSART, D. L. Clustering applied to an organic air pollutants data set. **Analusis**, v. 12, p. 486-489, 1984.
- STRELI, C.; et al. Light element analysis with TXRF. **Advances in X-ray Analysis**, v. 35, p. 947, 1992.
- 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**, v. 30, p. 2795-2809, 1996.
- SWINBANKS, D. Air pollution index indicates danger levels. **Nature**, v. 389, p. 321, 1997.
- TRESMONDI, A. C. **Qualidade do ar na área de influência do pólo industrial de Paulínia (SP)**. 2002. 296f. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
- U.S.EPA – U. S. Environmental Protection Agency – Guideline for reporting of daily air quality – pollutant standards index (PSI). Office of Air Quality Planning and Standards. 1998 b. Disponível na internet: <http://www.epa.gov/ttn/oarpg/t1/memoranda/rq701.pdf>
- VAN ESPEN, P.; ADAMS, F. Tube-excited energy-dispersive X-ray fluorescence analysis. Part. II: Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of air particulate matter. **Analytica Chimica Acta**, nº 75, p. 61-85, 1974.
- VERBI, F. M. **Mapeamento e determinação de espécies químicas ligadas às proteínas de calos de Citrus**. 2003. 88f. Tese de Mestrado – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

WILLIAMSON, S. J. **Fundamentals of Air Pollution**. Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, 472p., 1973.

YAP, C. T. e GUNAWARDENA, V.R. TXRF Spectrometric Analysis of major Elements in Mineral Sands. **Applied Spectroscopy**, v. 43, nº 4, p. 702-704, 1989.

ZAICHICK, V. X-Ray Fluorescence Analysis of Bromine for the Estimation of Extracellular Water. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 49, nº 12, p. 1665-1669, 1998.

ZUCCHI, O. L. A. D.; MOREIRA, S.; JESUS, E. F. O.; SALVIO NETO, H.; SALVADOR, M. J. Caracterização de plantas hipoglicemiantes empregando-se a espectrometria de raios X por reflexão total. In: **VIII Seminário Latino-Americano de Análises por Técnicas de Raios X**, v. 12, p. 69-74, 2002.

ANEXOS

**A1 – Gráficos das concentrações elementares do posto de Barão
Geraldo pela técnica de SR-TXRF**

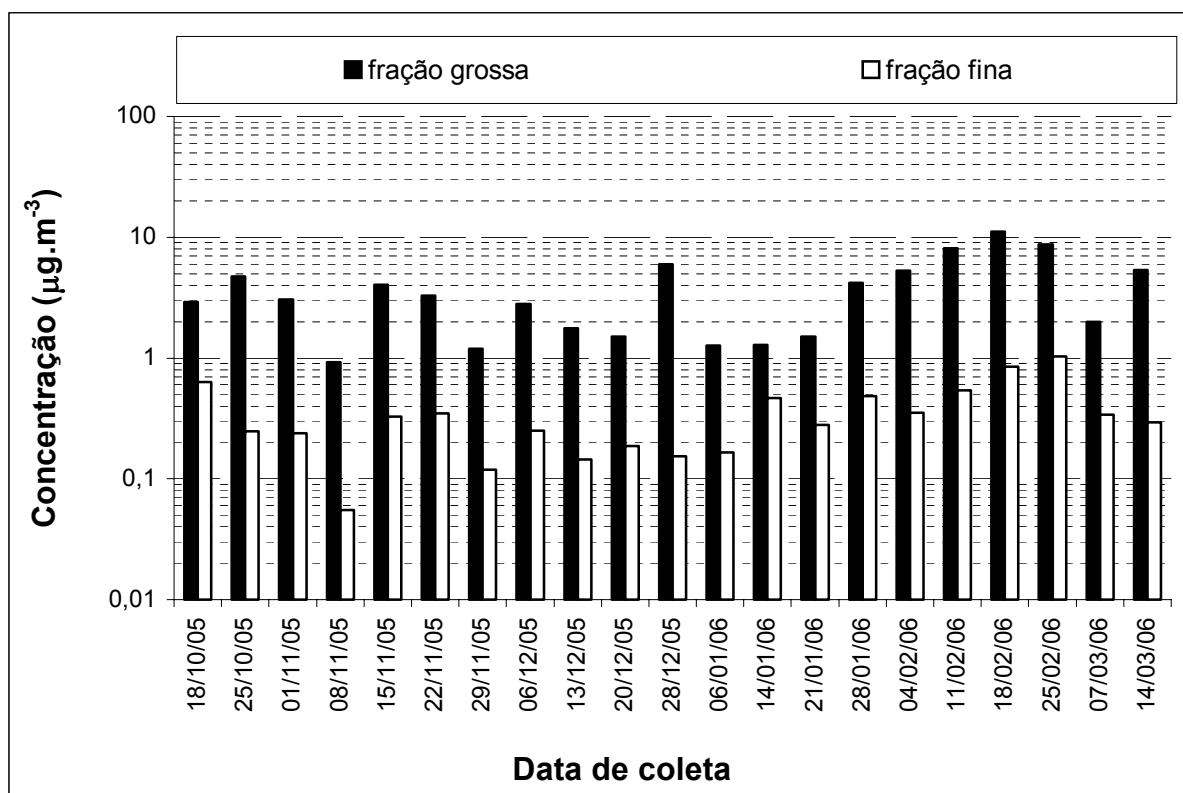


Figura A1.1 – Concentração de Alumínio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

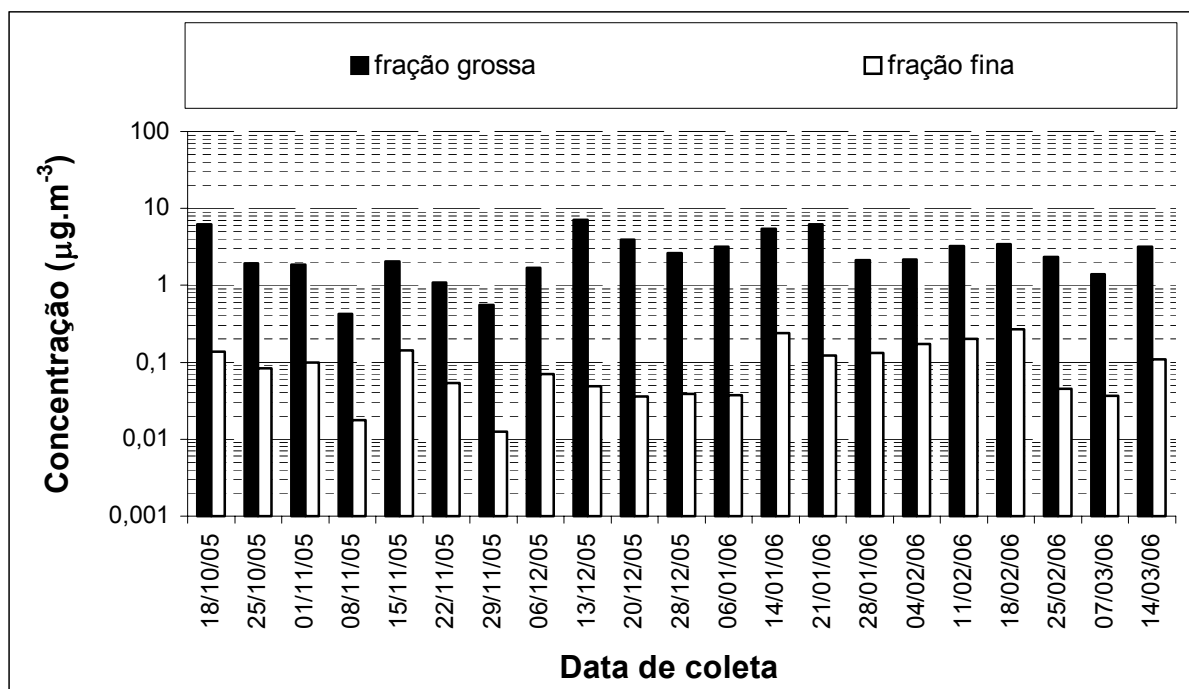


Figura A1.2 – Concentração de Silício ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

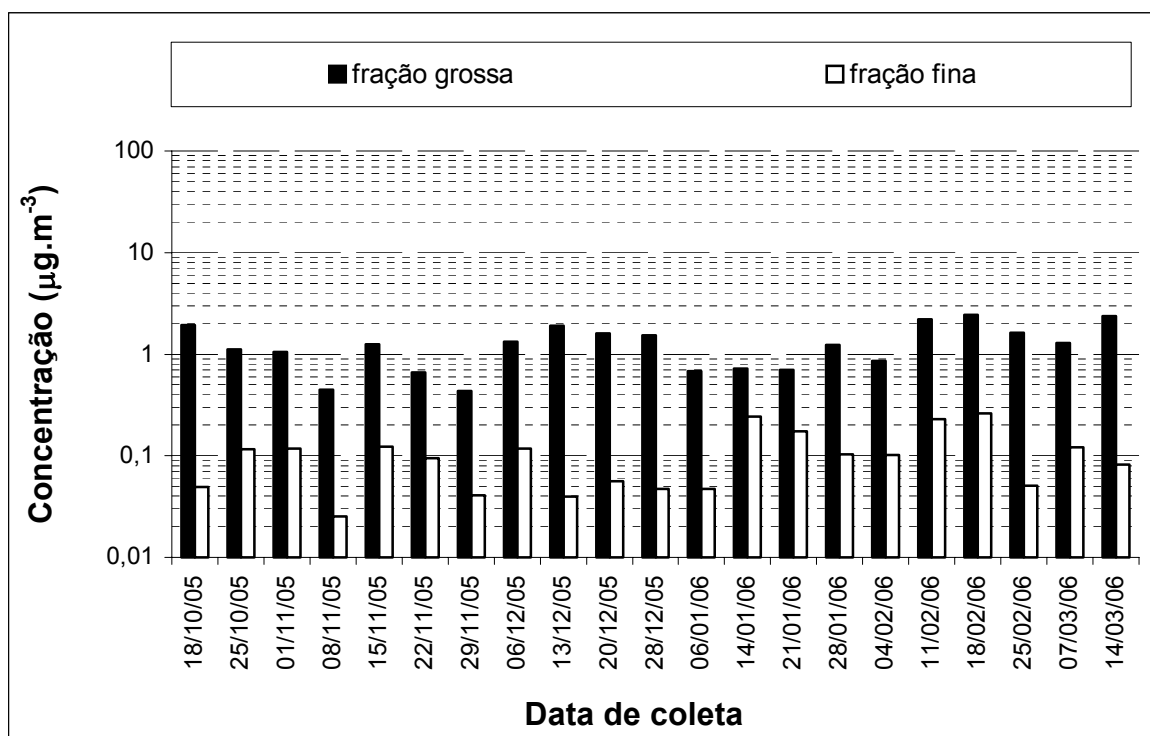


Figura A1.3 – Concentração de Fósforo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

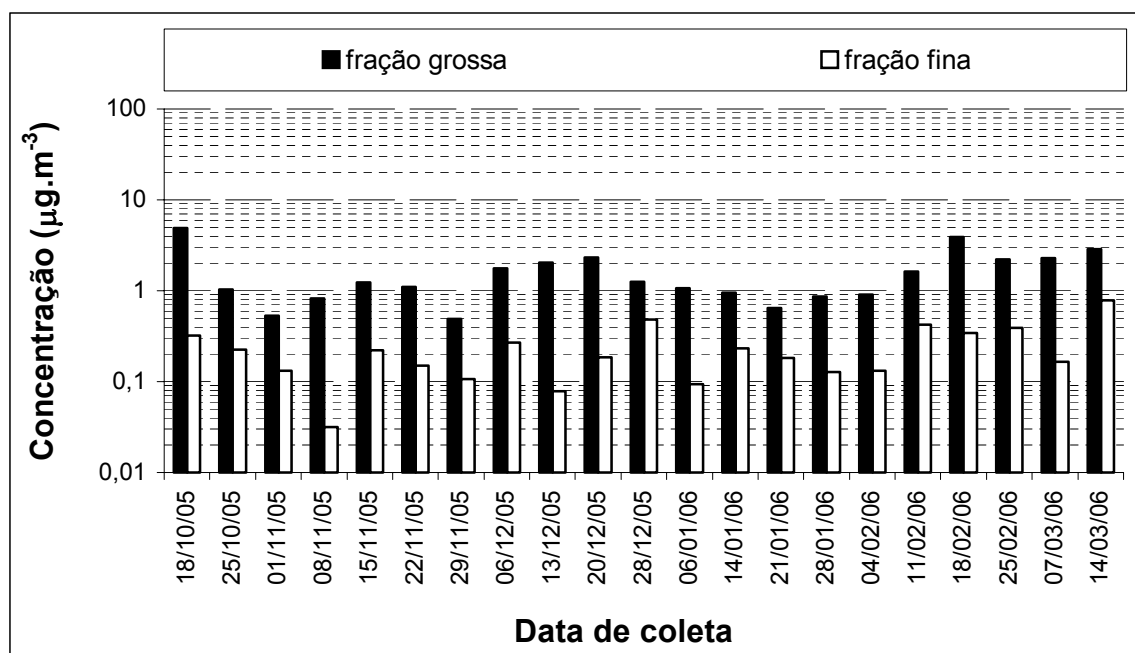


Figura A1.4 – Concentração de Enxofre ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

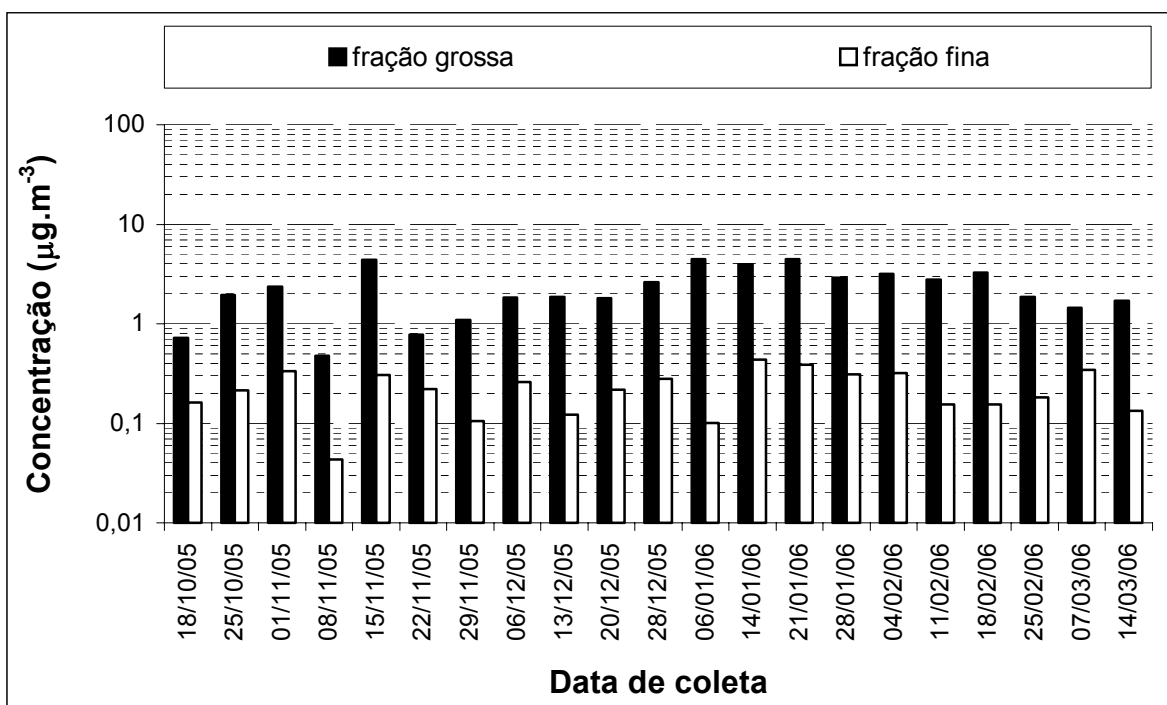


Figura A1.5 – Concentração de Cloro ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

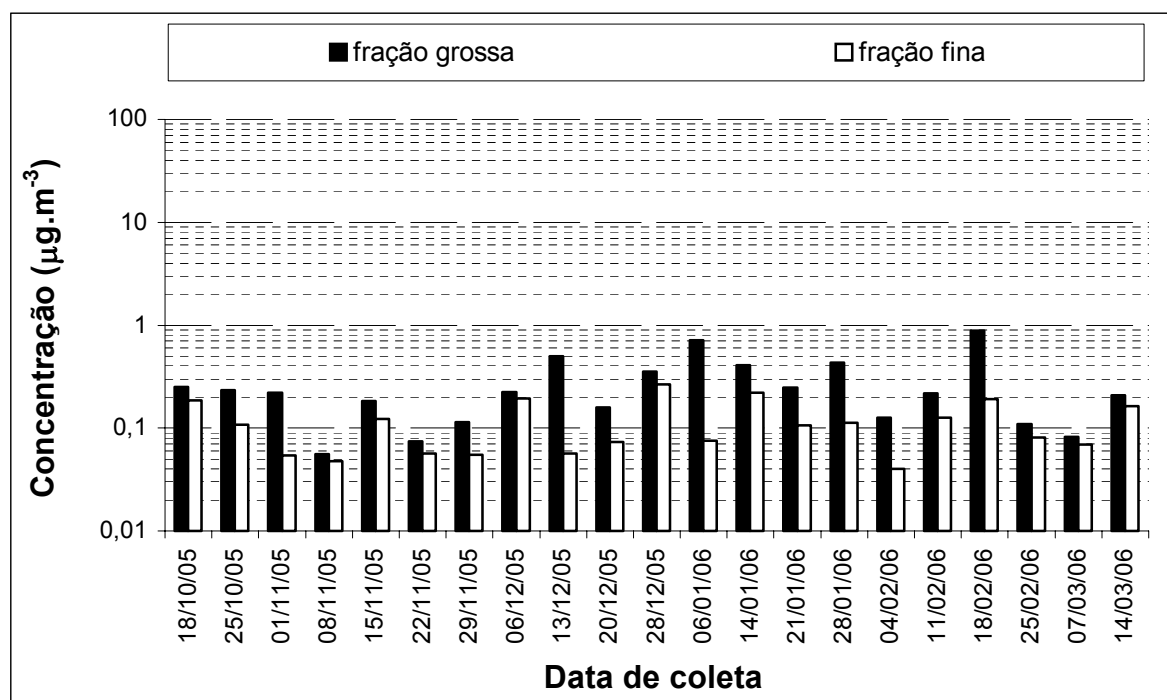


Figura A1.6 – Concentração de Potássio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

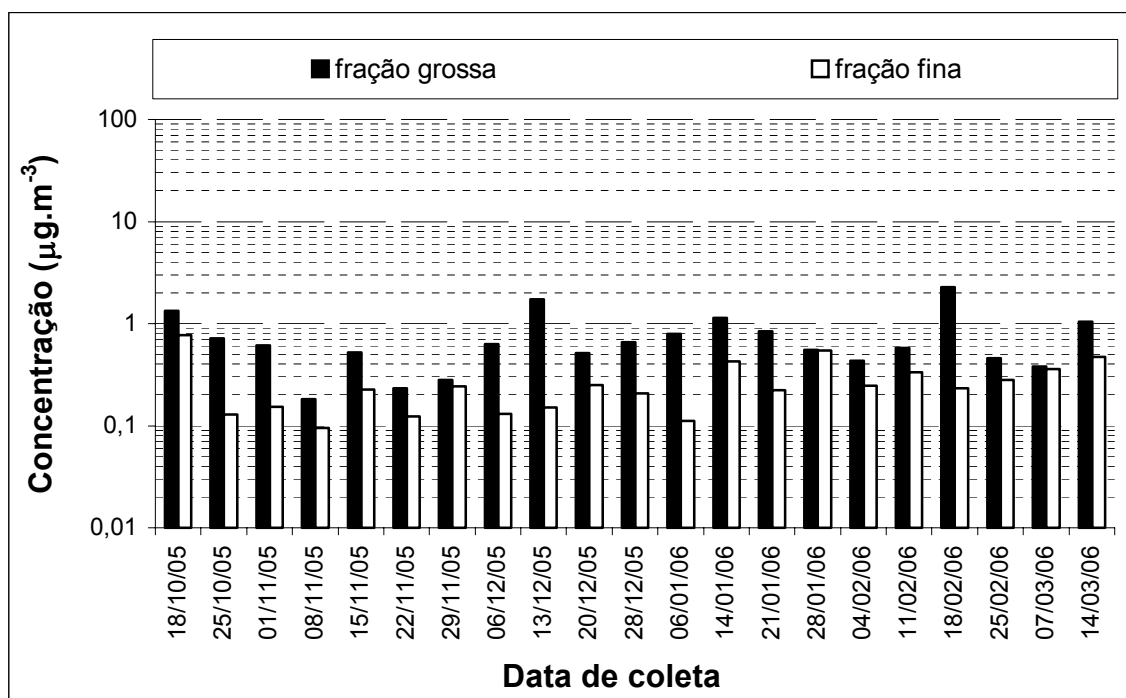


Figura A1.7 – Concentração de Cálcio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

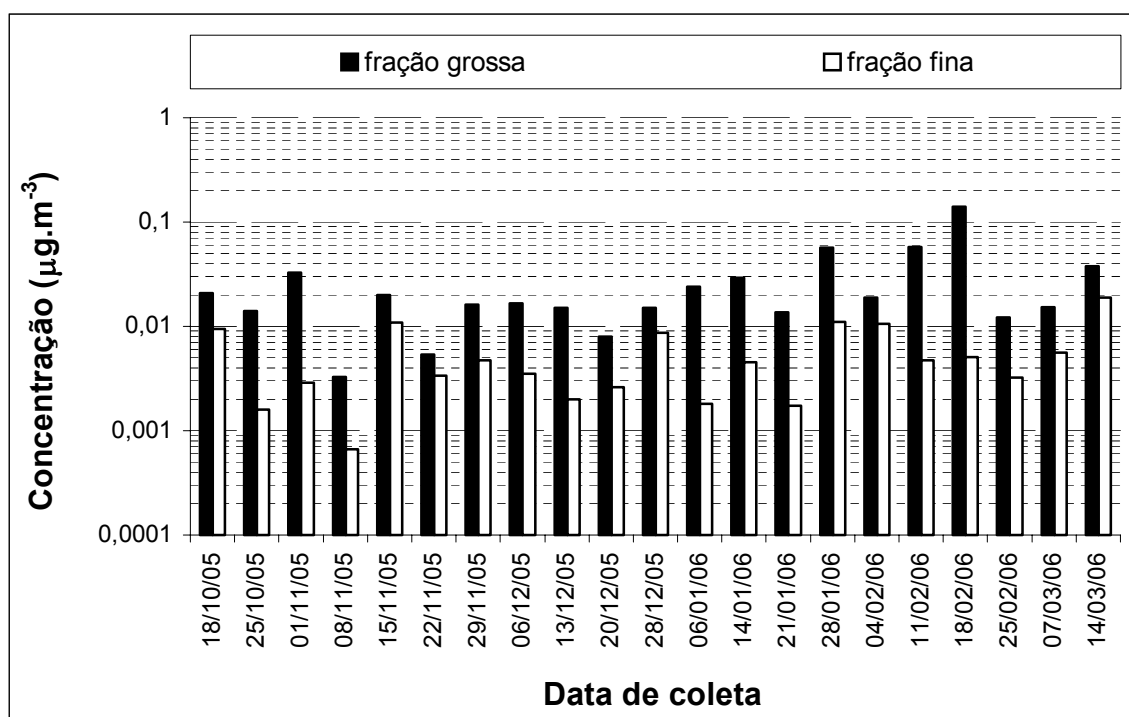


Figura A1.8 – Concentração de Titânio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

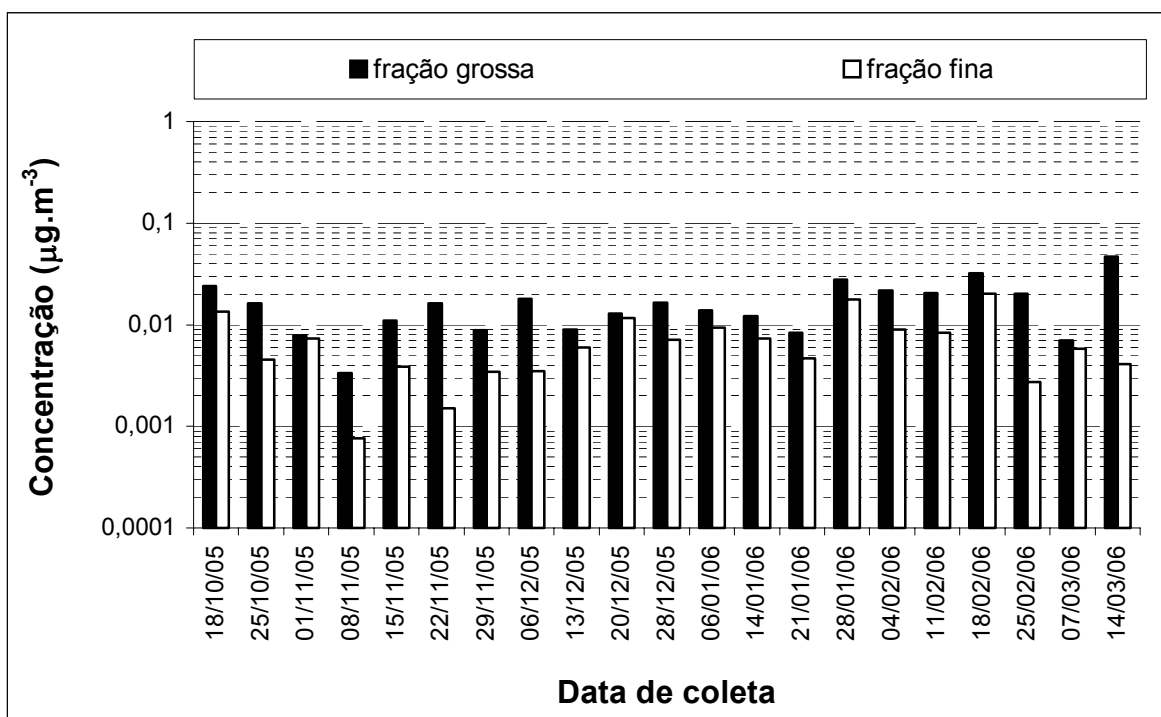


Figura A1.9 – Concentração de Vanádio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

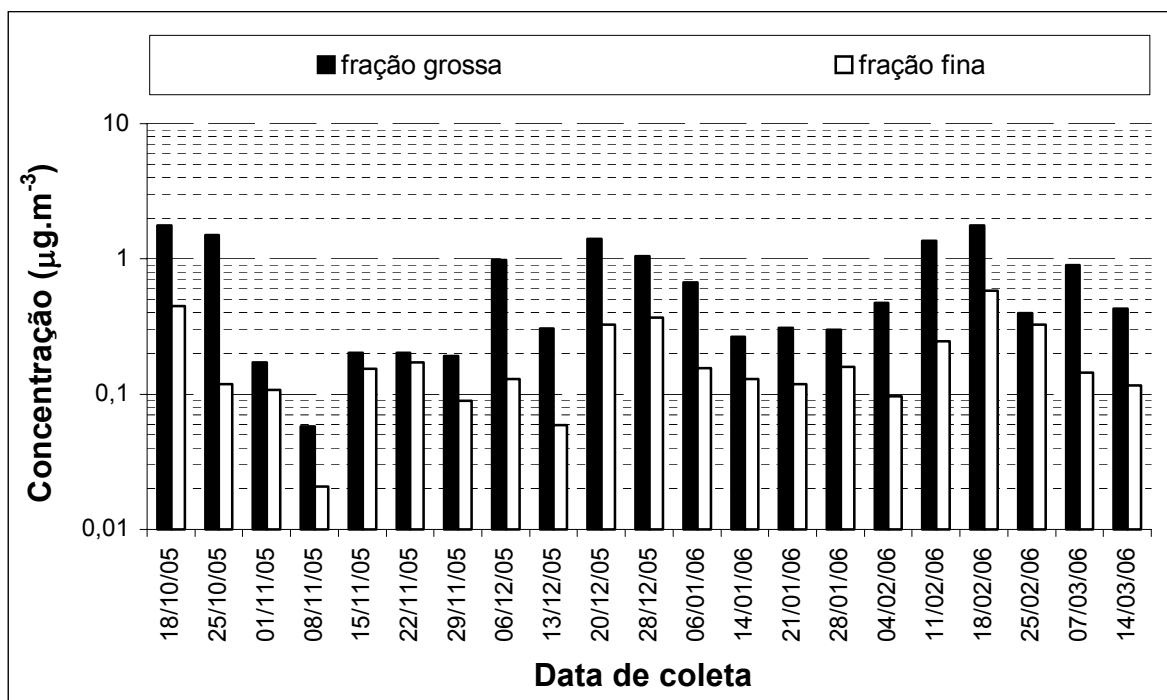


Figura A1.10 – Concentração de Cromo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

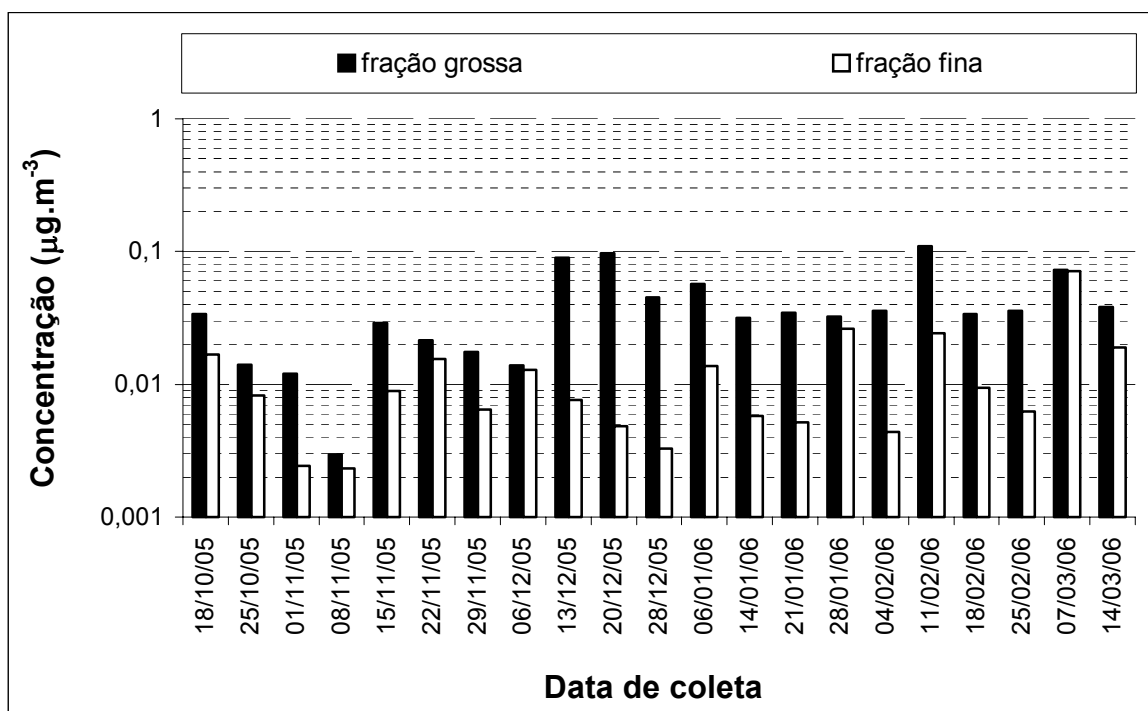


Figura A1.11 – Concentração de Manganês ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

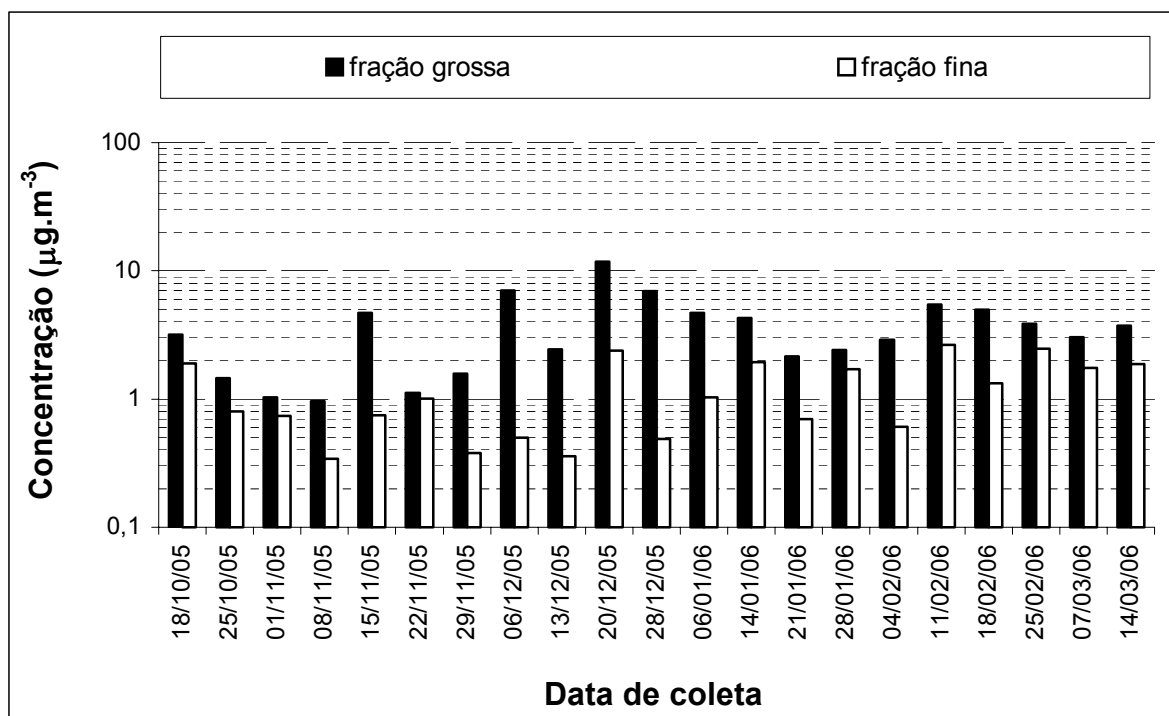


Figura A1.12 – Concentração de Ferro ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

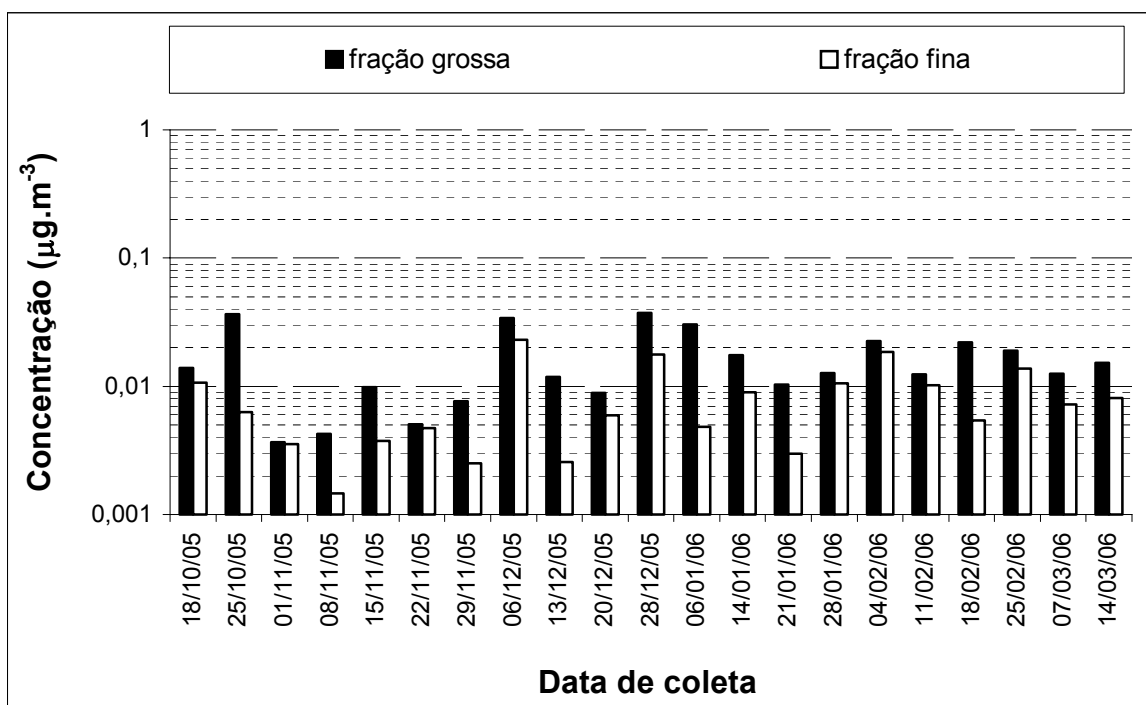


Figura A1.13 – Concentração de Cobalto ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

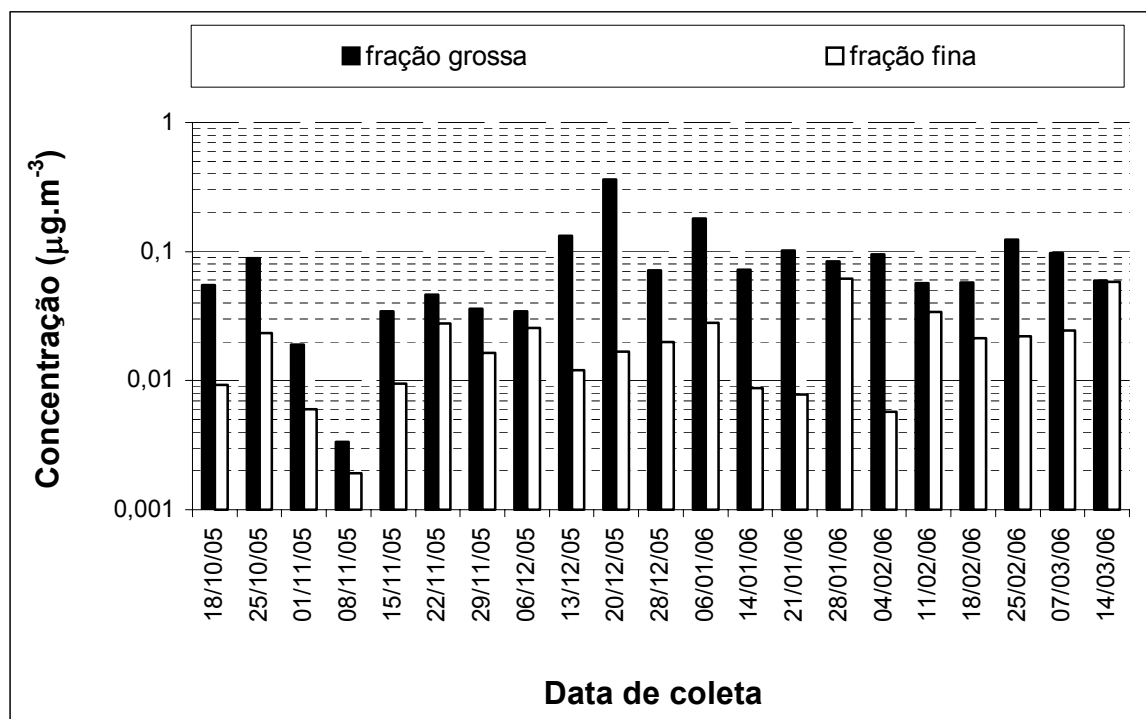


Figura A1.14 – Concentração de Níquel ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

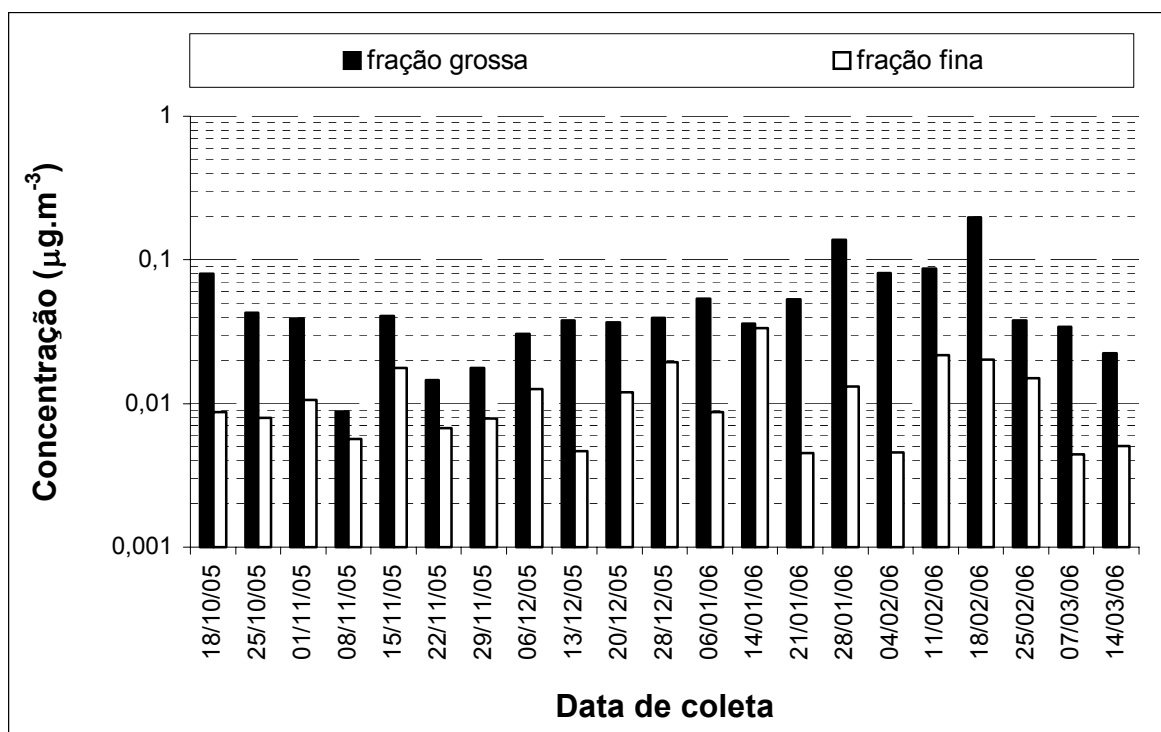


Figura A1.15 – Concentração de Cobre ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

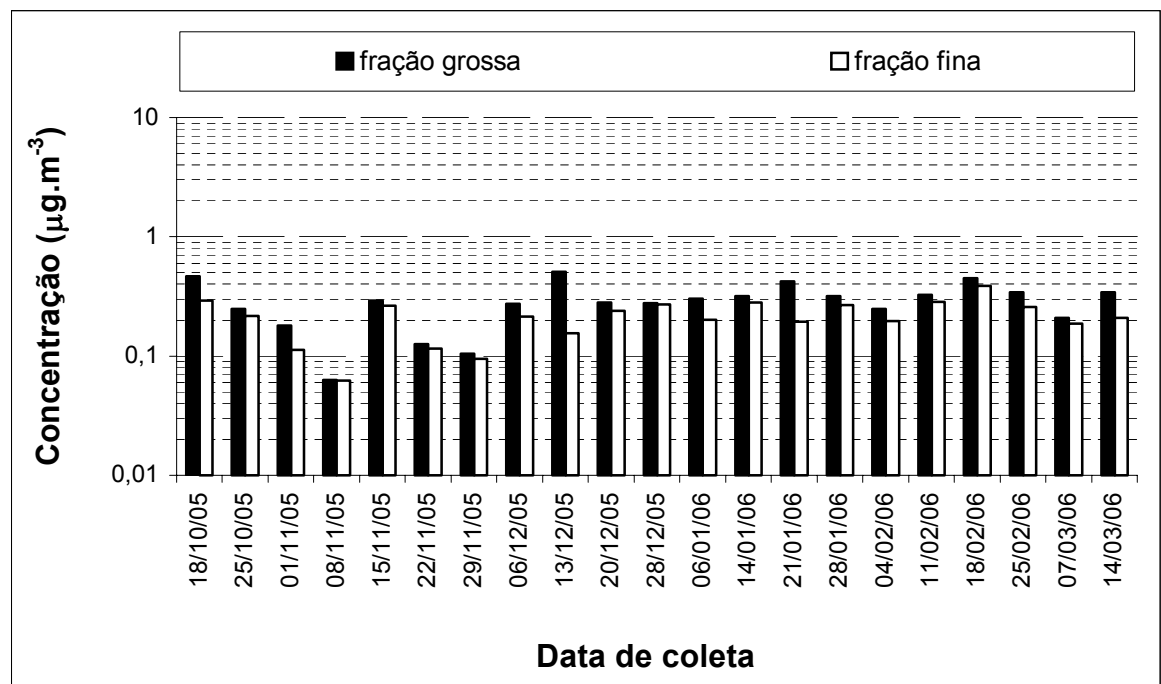


Figura A1.16 – Concentração de Zinco ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

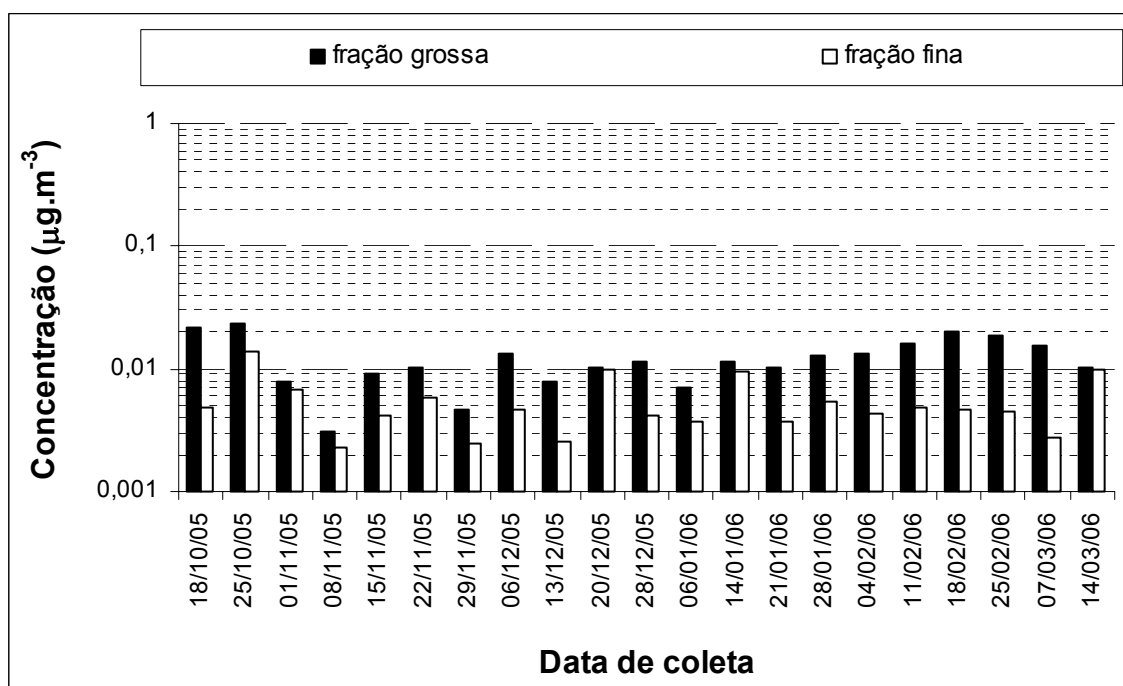


Figura A1.17 – Concentração de Selênio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

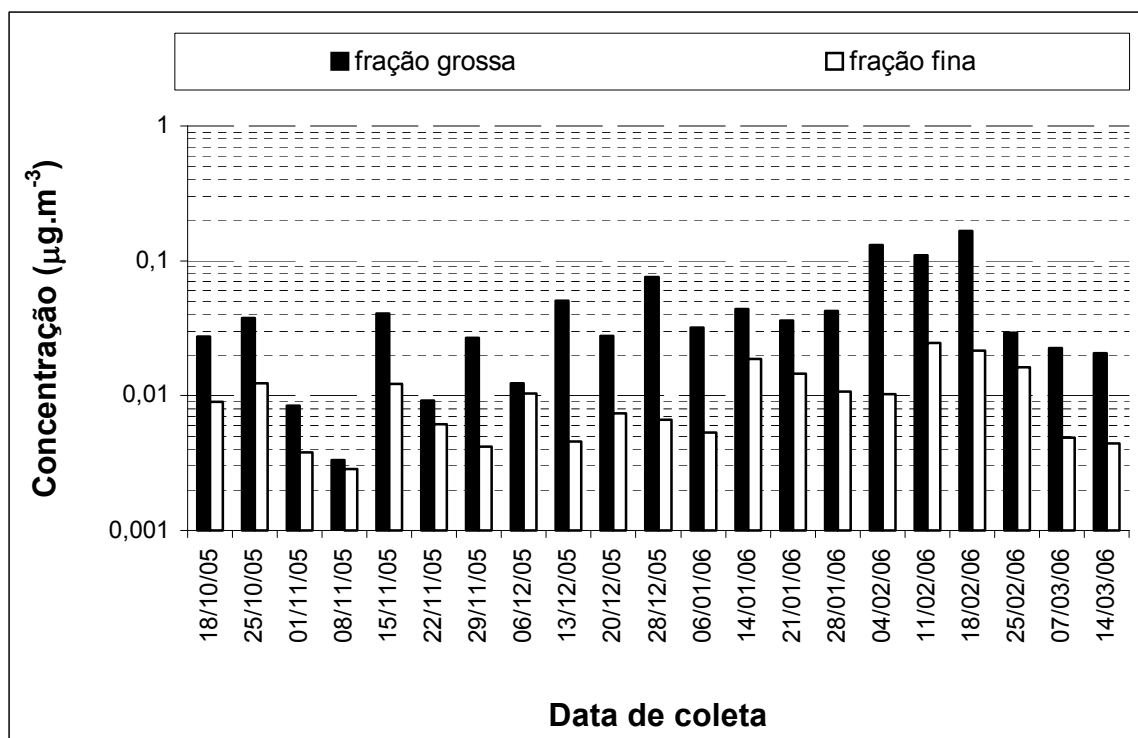


Figura A1.18 – Concentração de Bromo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

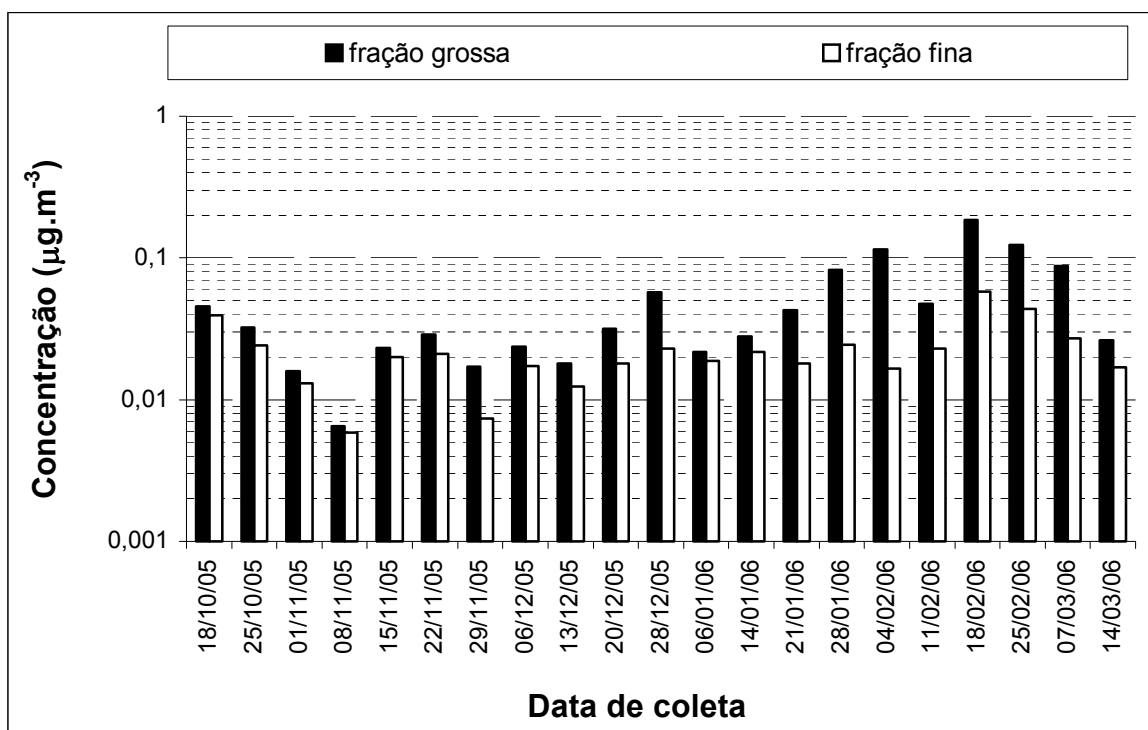


Figura A1.19 – Concentração de Chumbo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Barão Geraldo por SR-TXRF.

**A2 – Gráficos das concentrações elementares do posto de Paulínia
pela técnica de SR-TXRF**

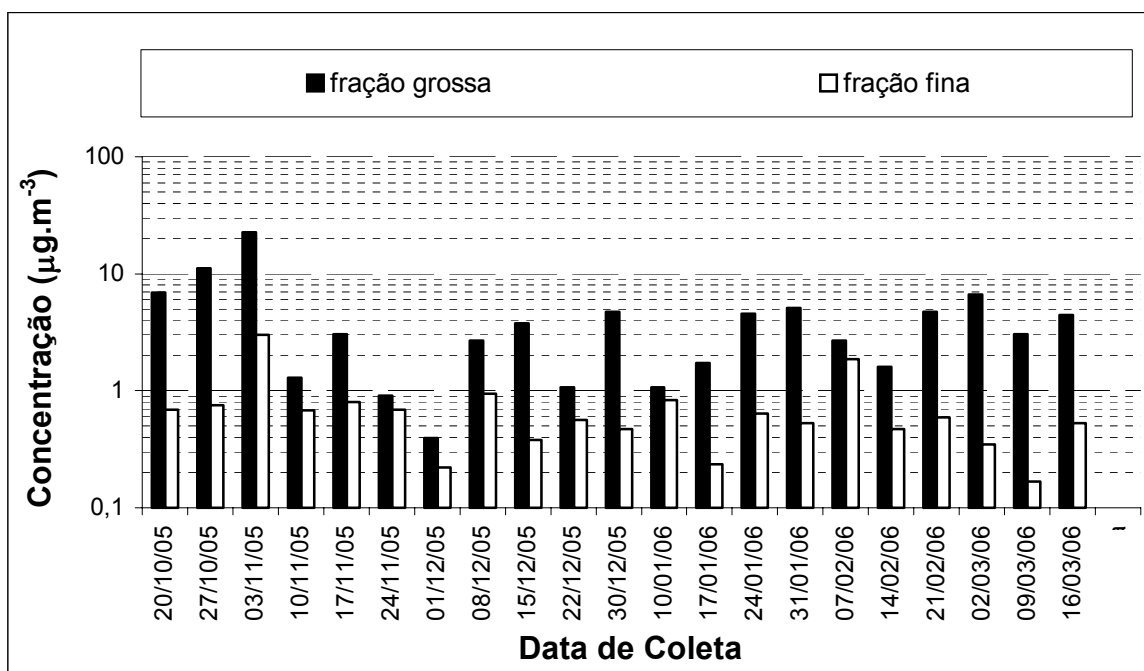


Figura A2.1 – Concentração de Alumínio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

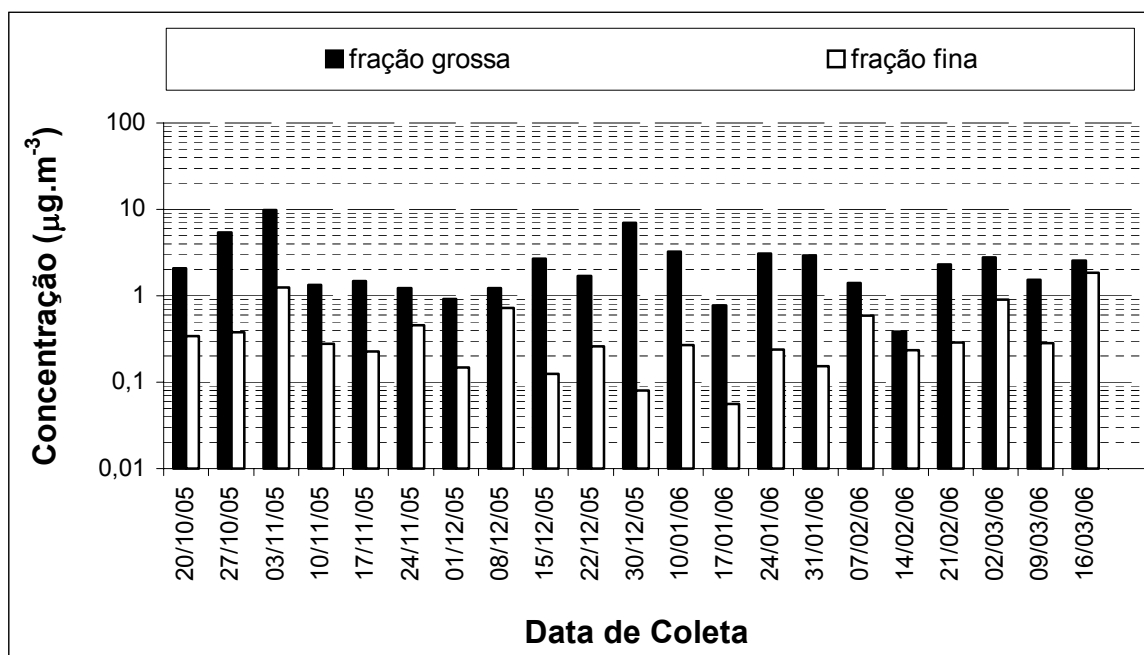


Figura A2.2 – Concentração de Silício ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

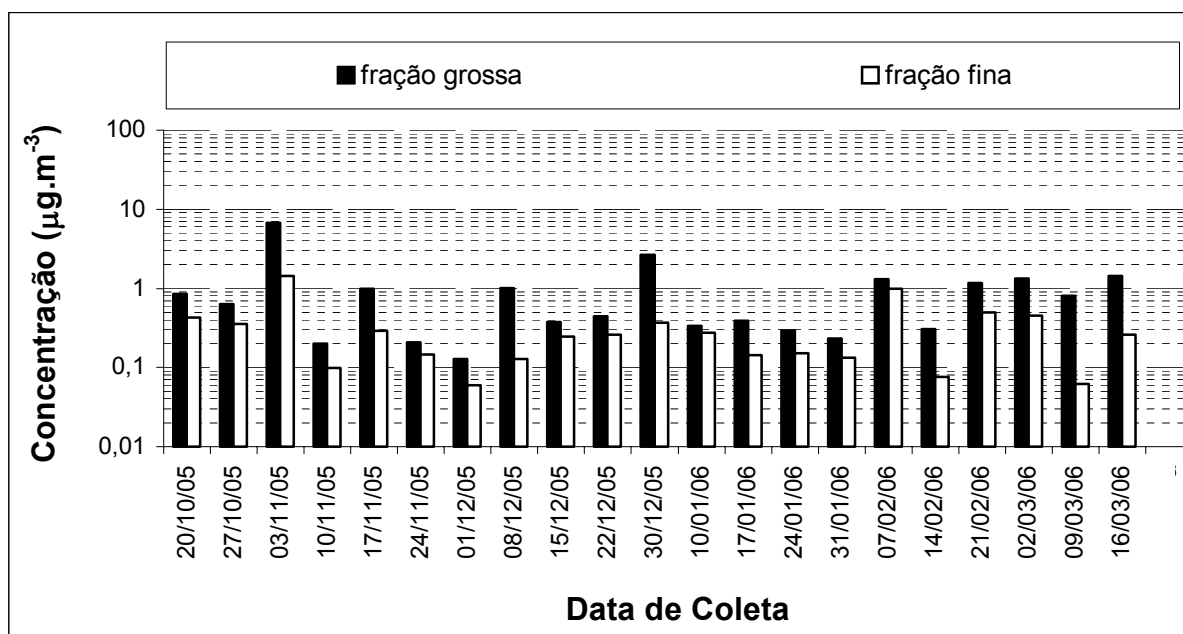


Figura A2.3 – Concentração de Fósforo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

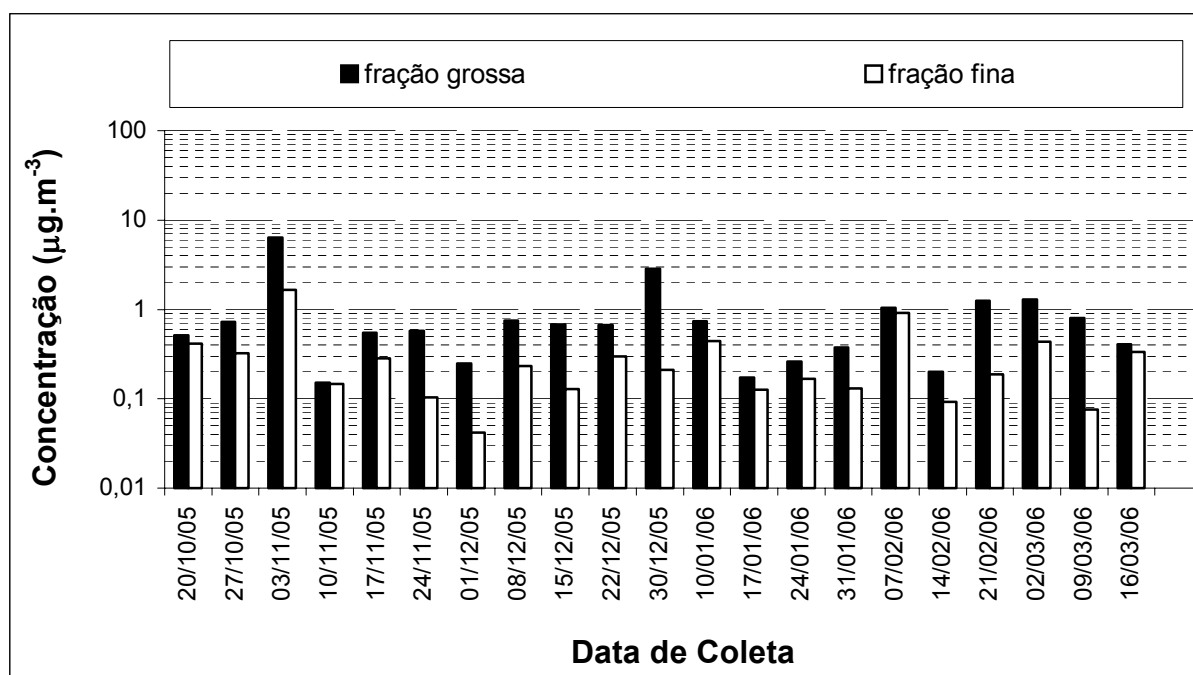


Figura A2.4 – Concentração de Enxofre ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

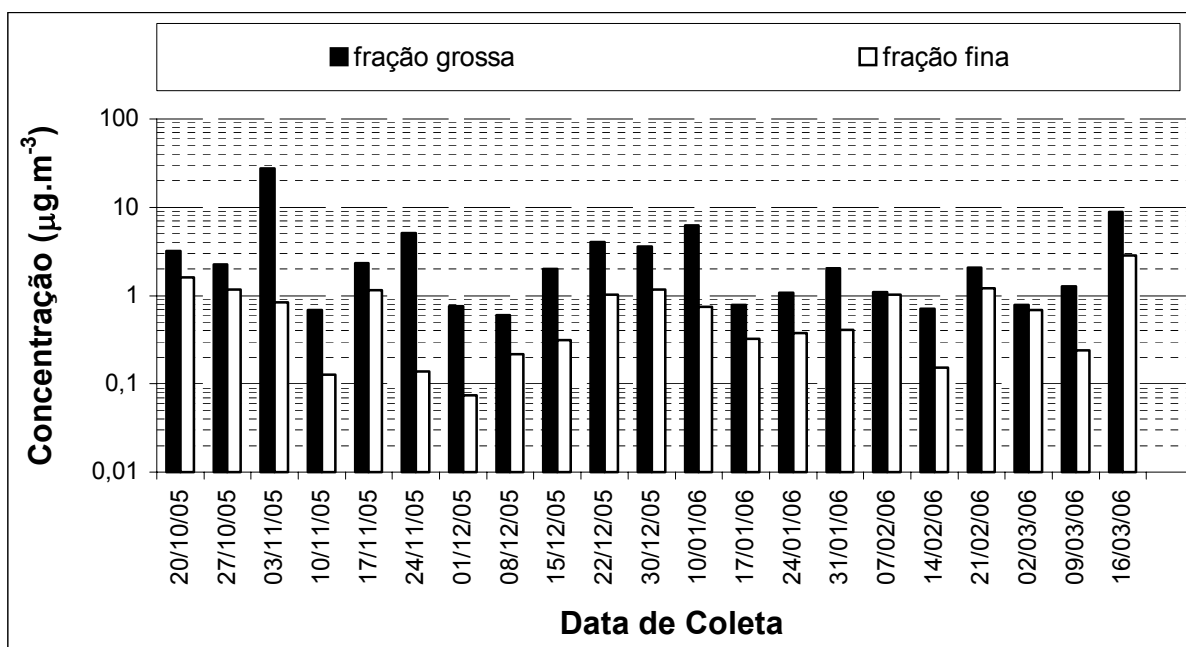


Figura A2.5 – Concentração de Cloro ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

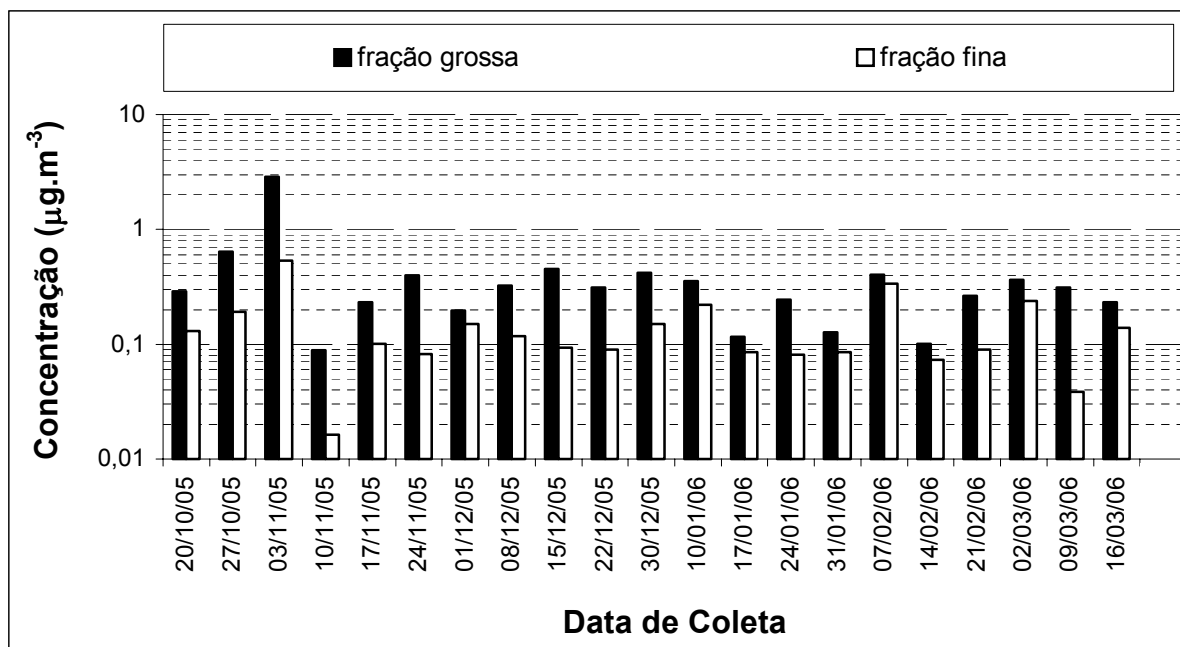


Figura A2.6 – Concentração de Potássio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

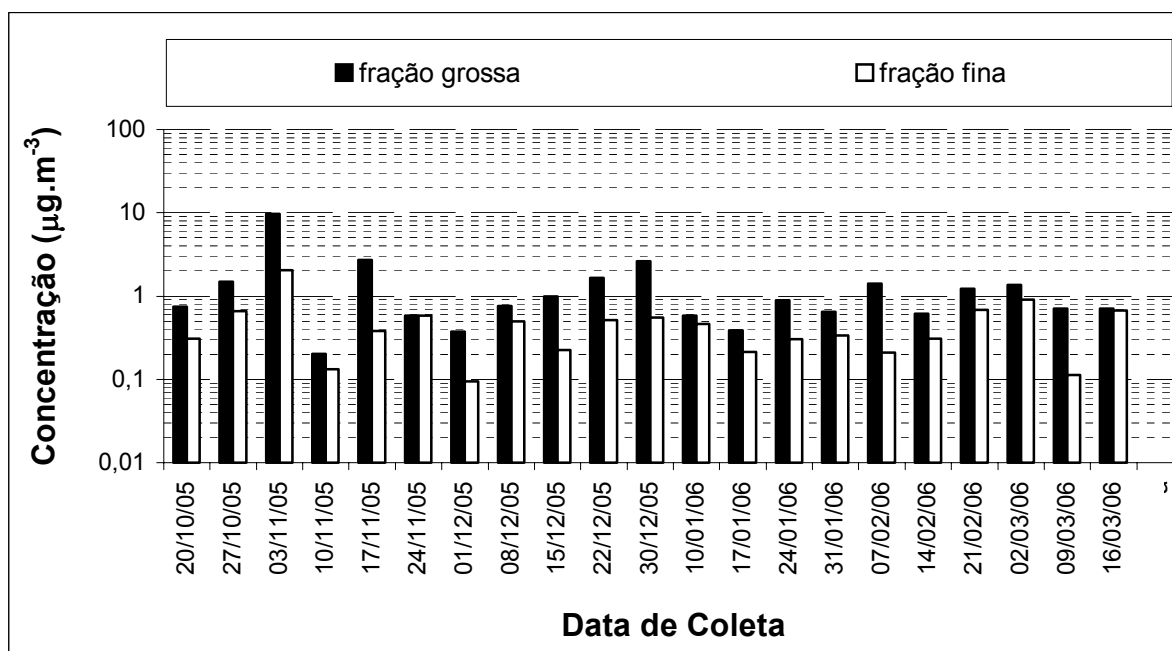


Figura A2.7 – Concentração de Cálcio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

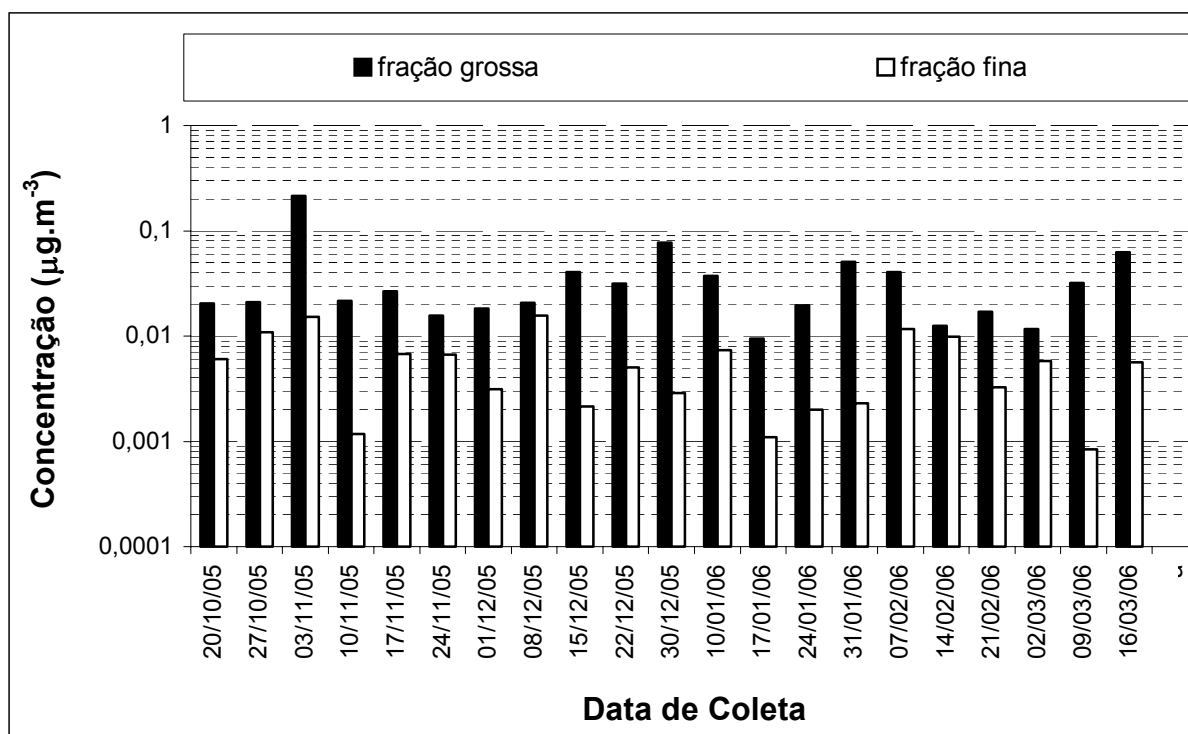


Figura A2.8 – Concentração de Titânio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

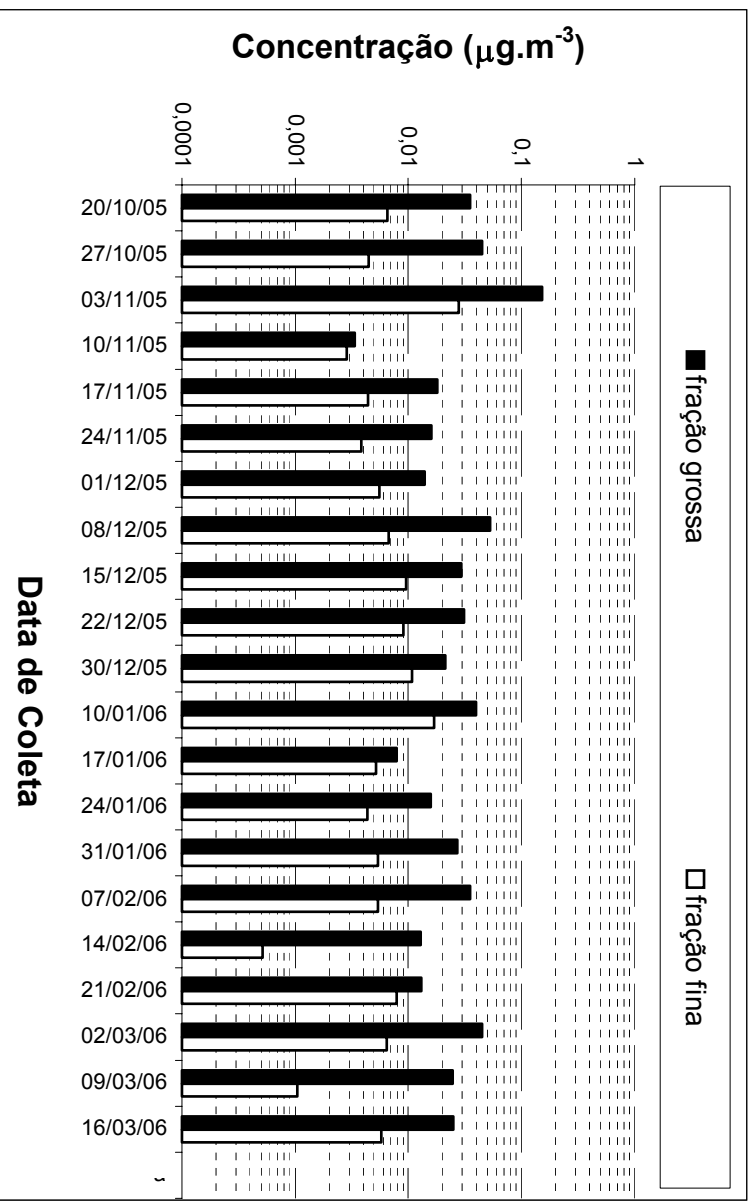


Figura A2.9 – Concentração de Vanádio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

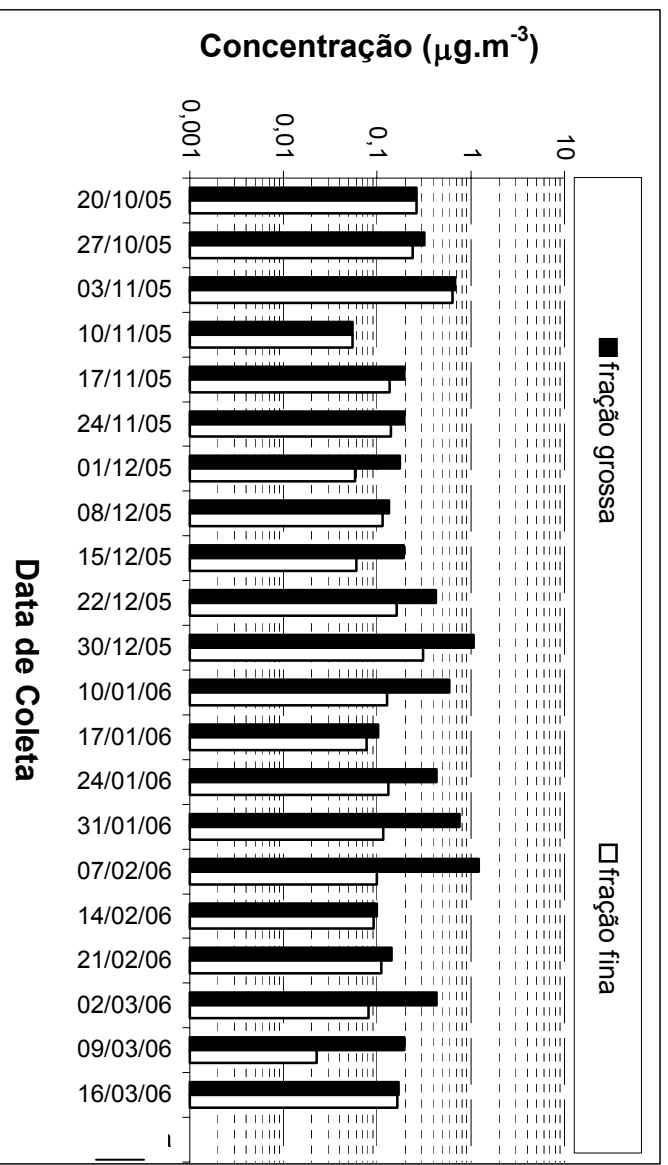


Figura A2.10 – Concentração de Cromo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

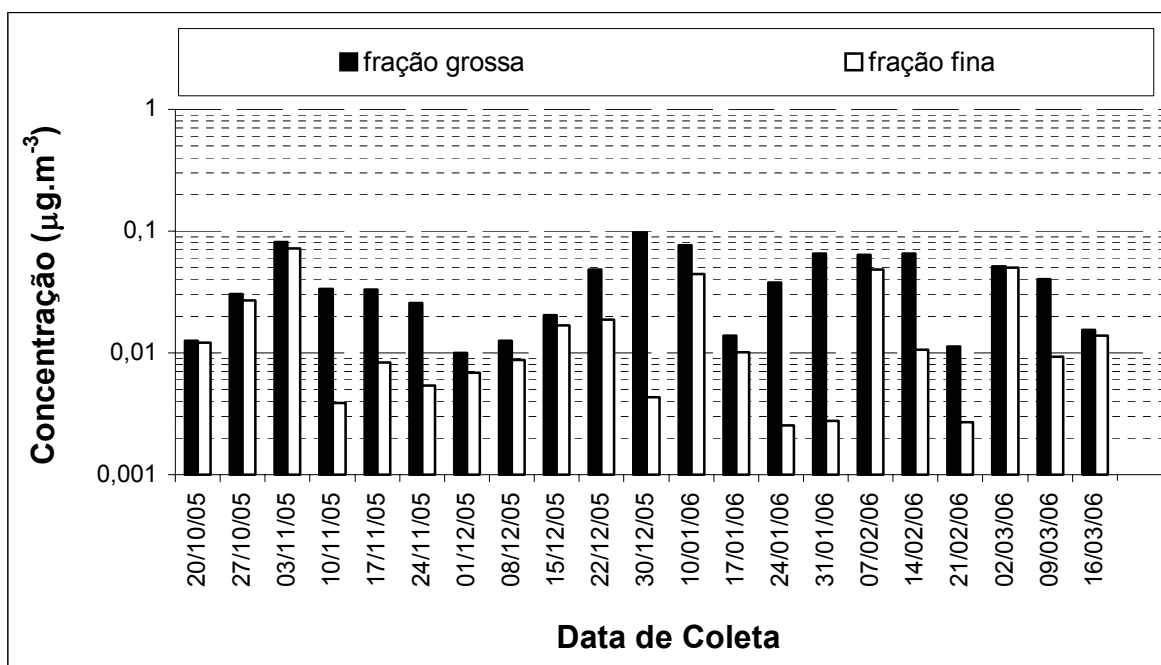


Figura A2.11 – Concentração de Manganês ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

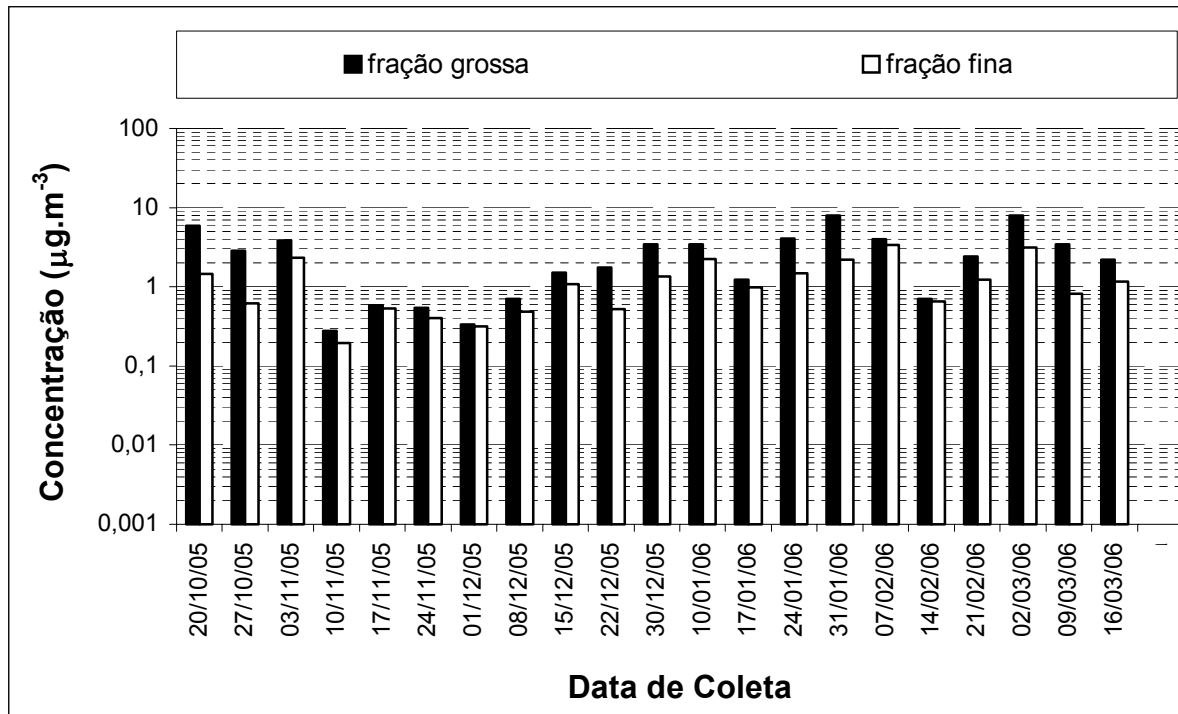


Figura A2.12 – Concentração de Ferro ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

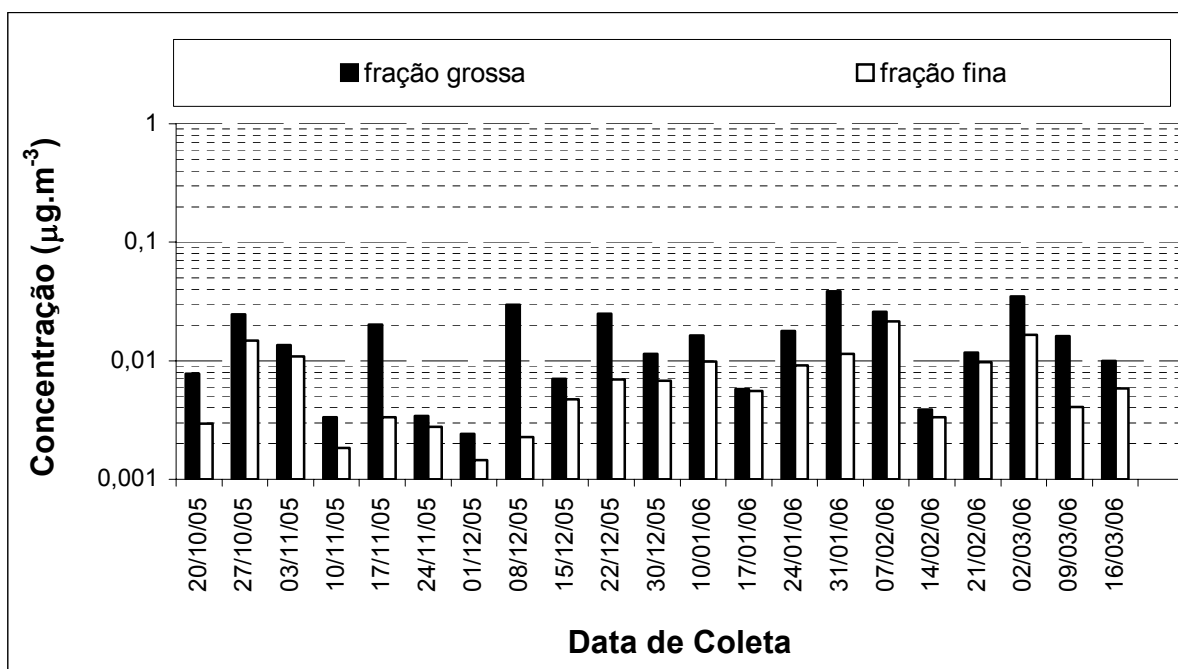


Figura A2.13 – Concentração de Cobalto ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

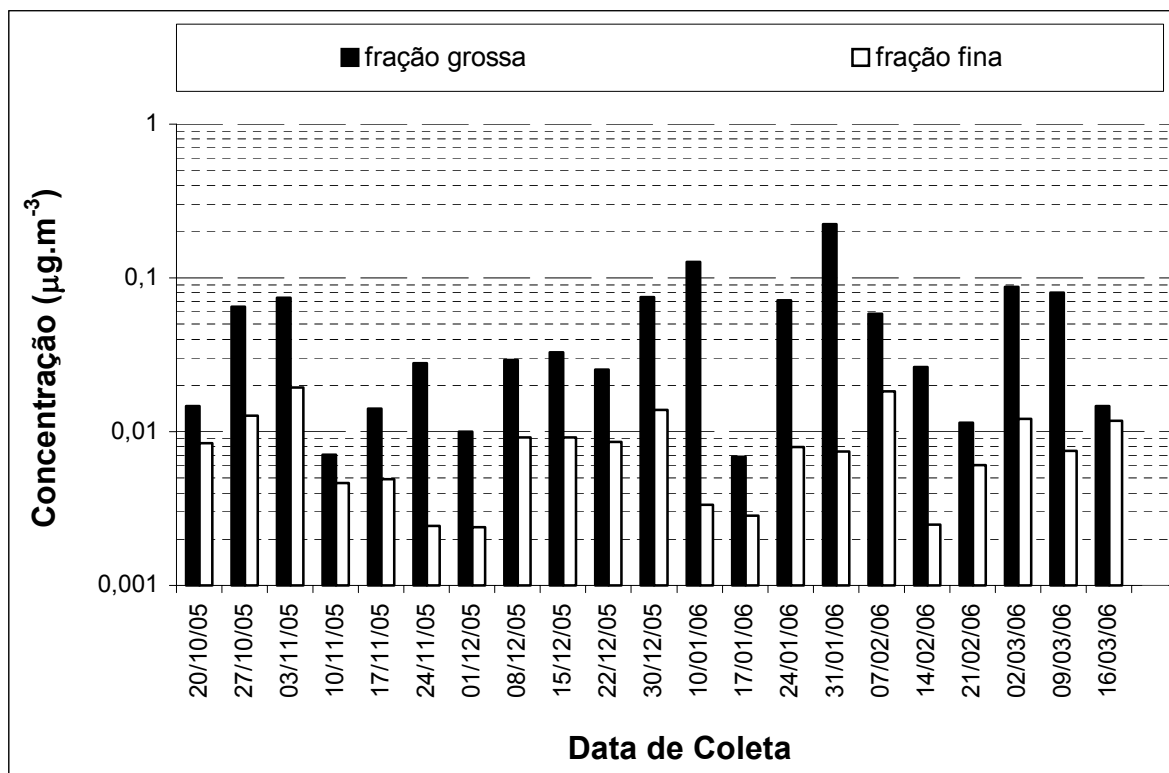


Figura A2.14 – Concentração de Níquel ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

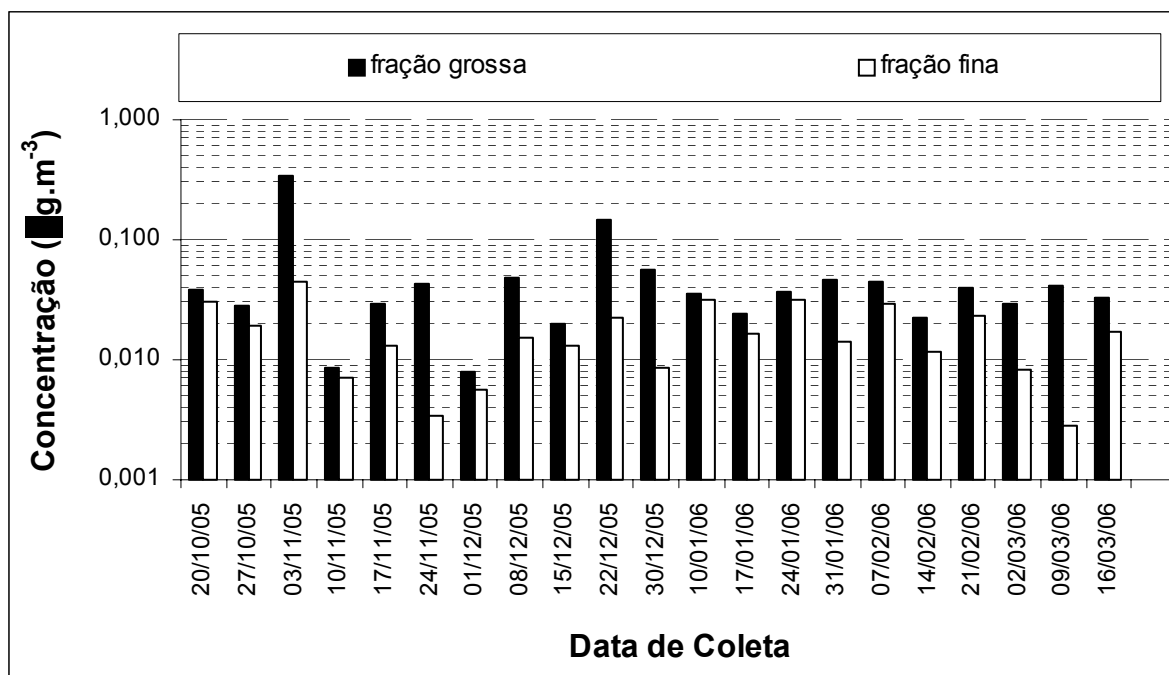


Figura A2.15 – Concentração de Cobre ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

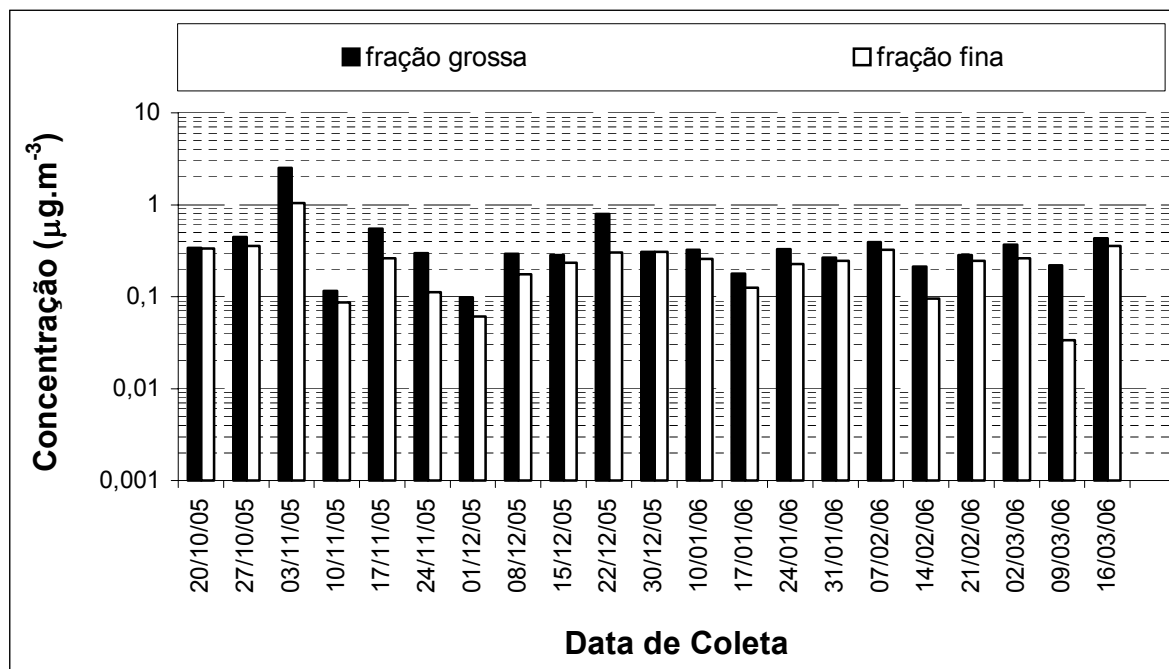


Figura A2.16 – Concentração de Zinco ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

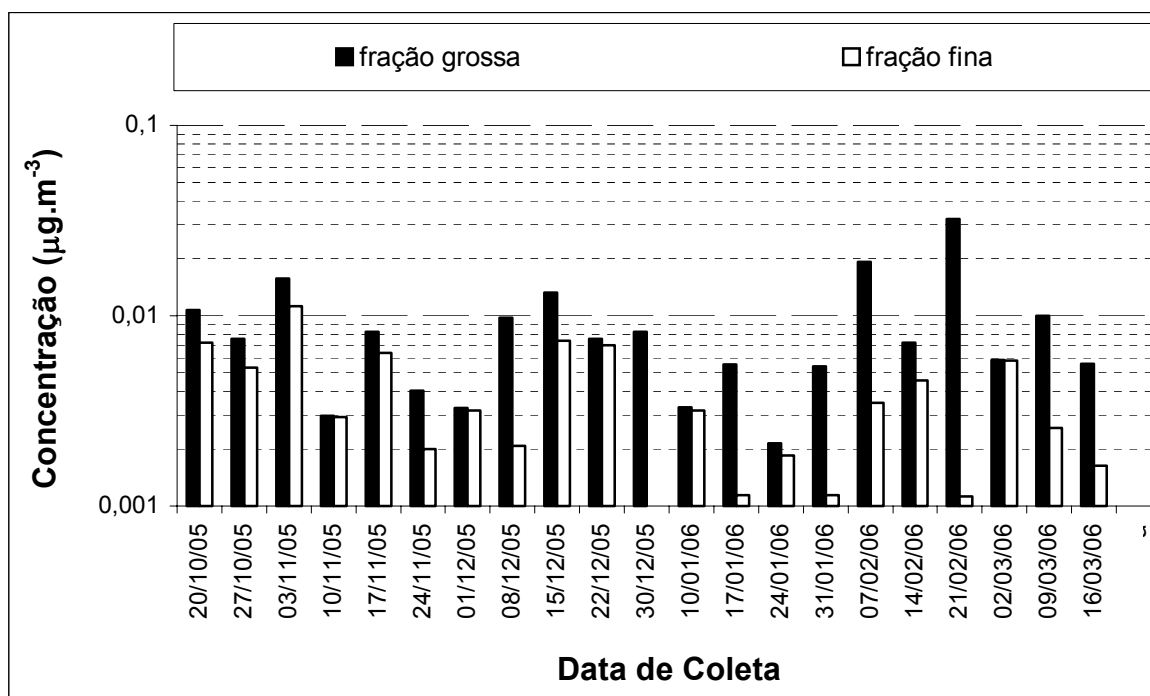


Figura A2.17 – Concentração de Selênio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

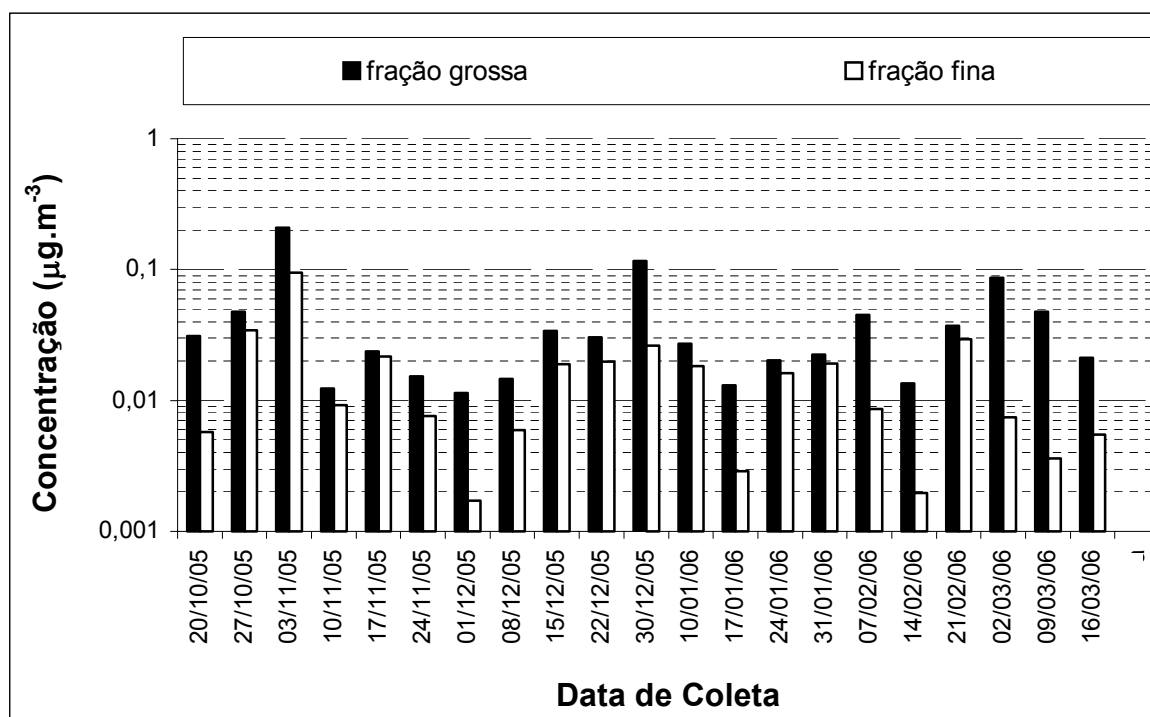


Figura A2.18 – Concentração de Bromo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

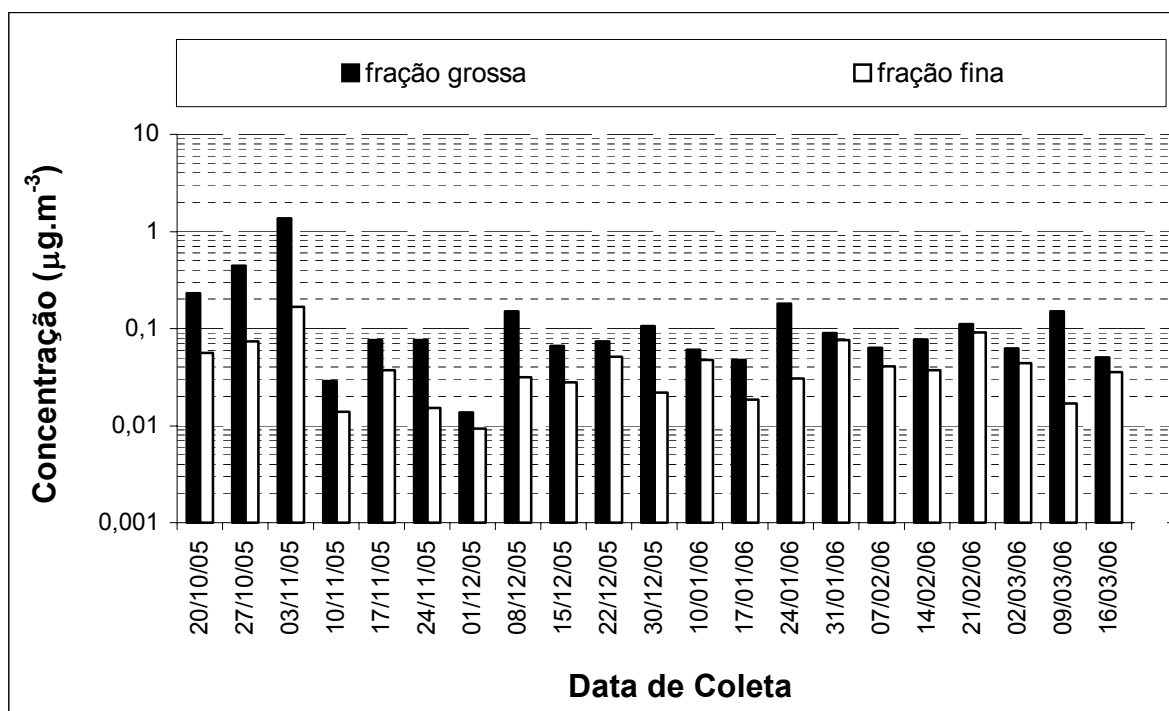


Figura A2.19 – Concentração de Chumbo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto de Paulínia por SR-TXRF.

**A3 – Gráficos das concentrações elementares do posto no centro de
Campinas pela técnica de SR-TXRF**

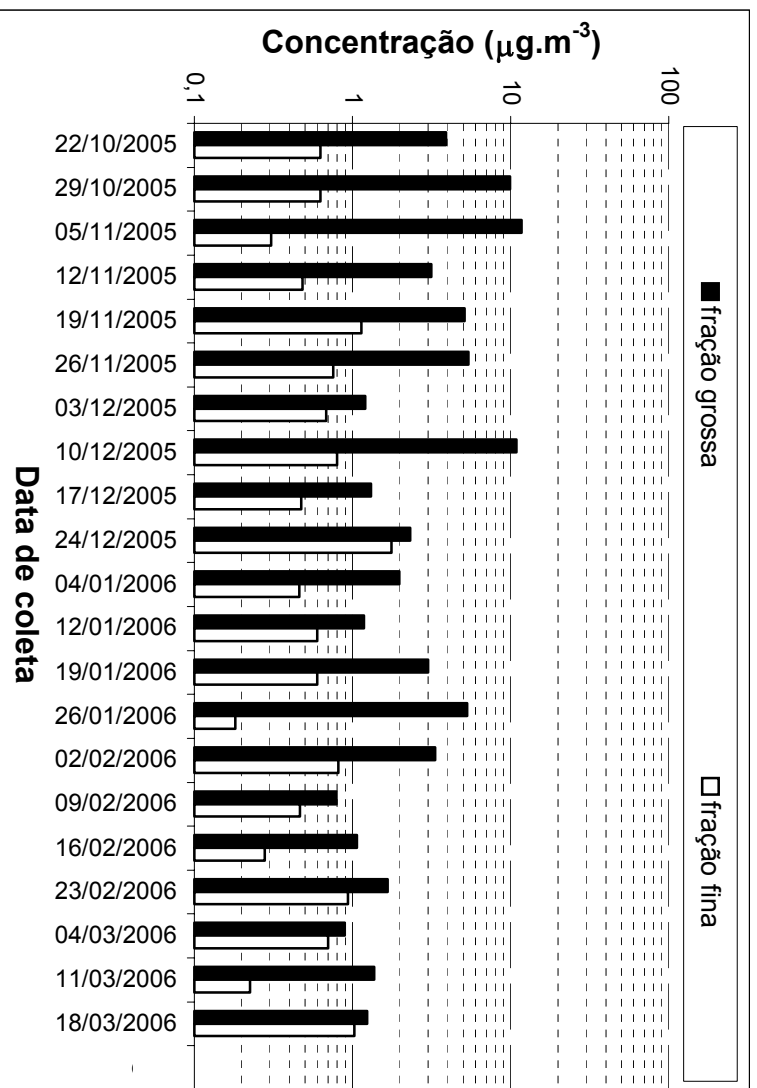


Figura A3.1 – Concentração de Alumínio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

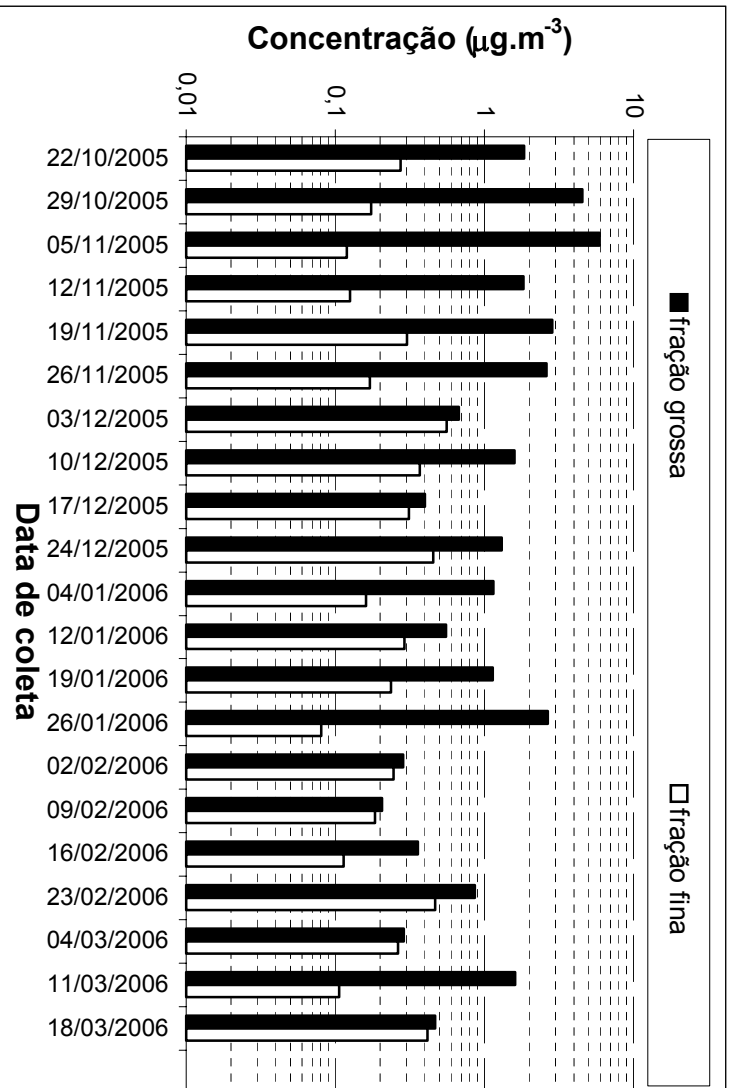


Figura A3.2 – Concentração de Silício ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

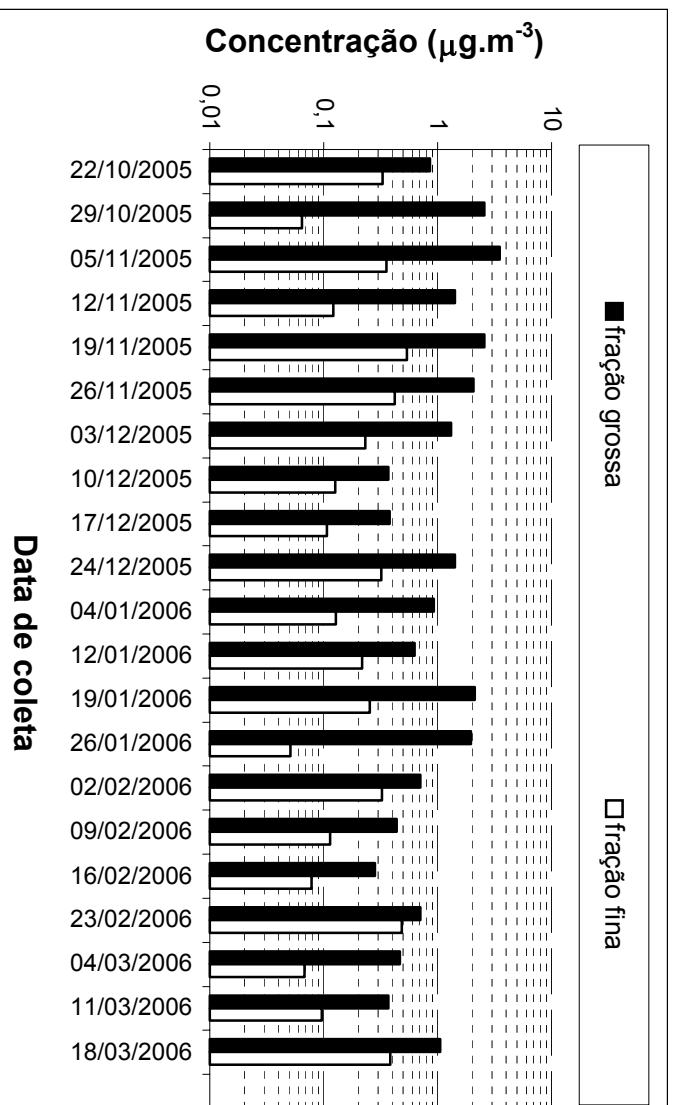


Figura A3.3 – Concentração de Fósforo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

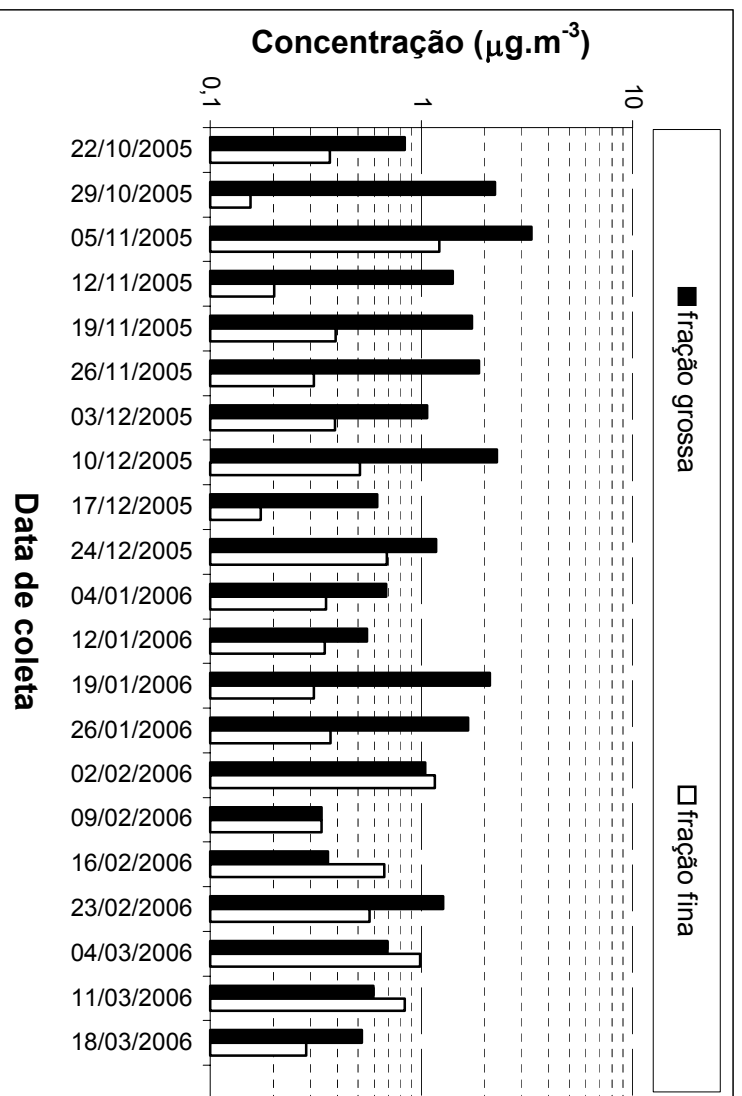


Figura A3.4 – Concentração de Enxofre ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

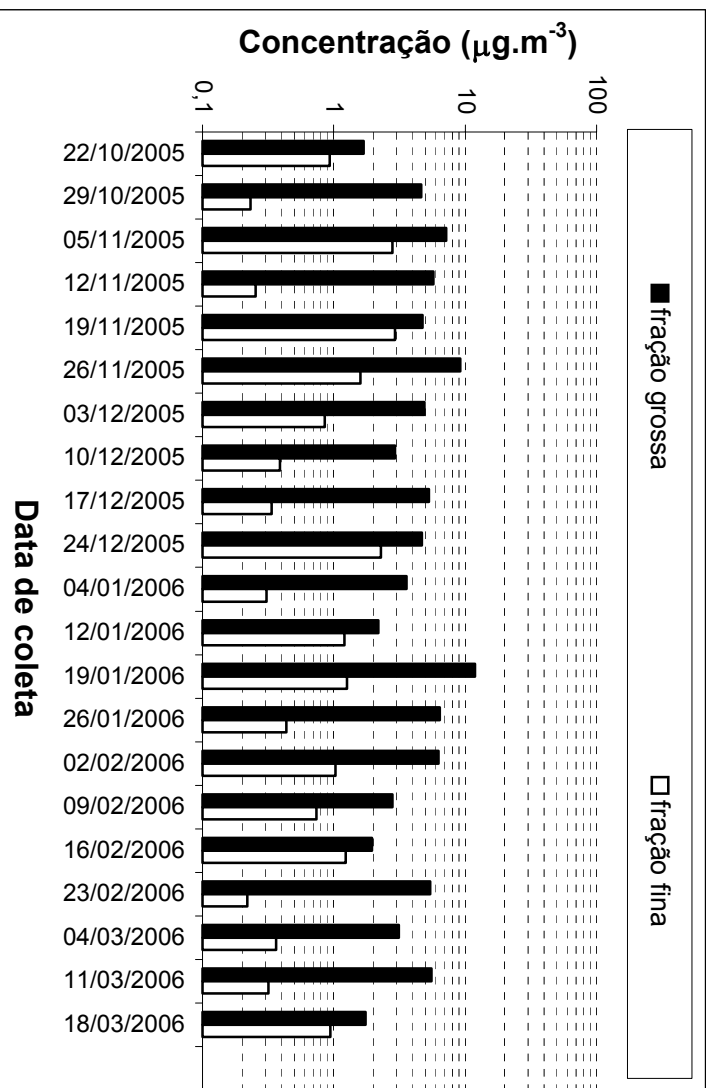


Figura A3.5 – Concentração de Cloro ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

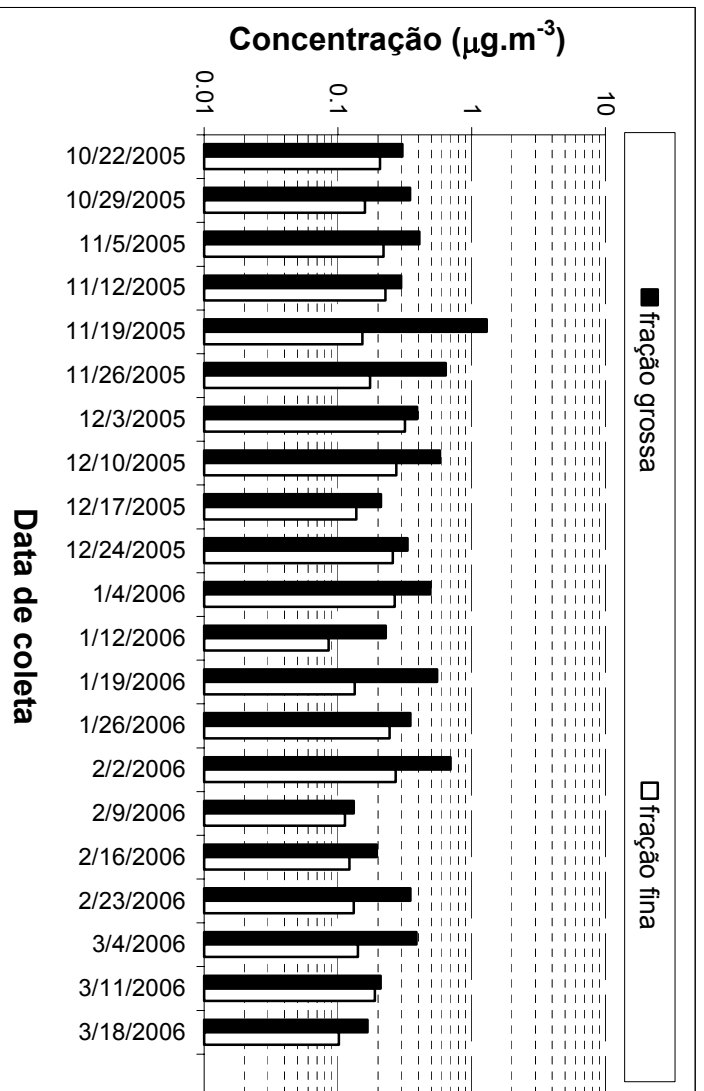


Figura A3.6 – Concentração de Potássio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

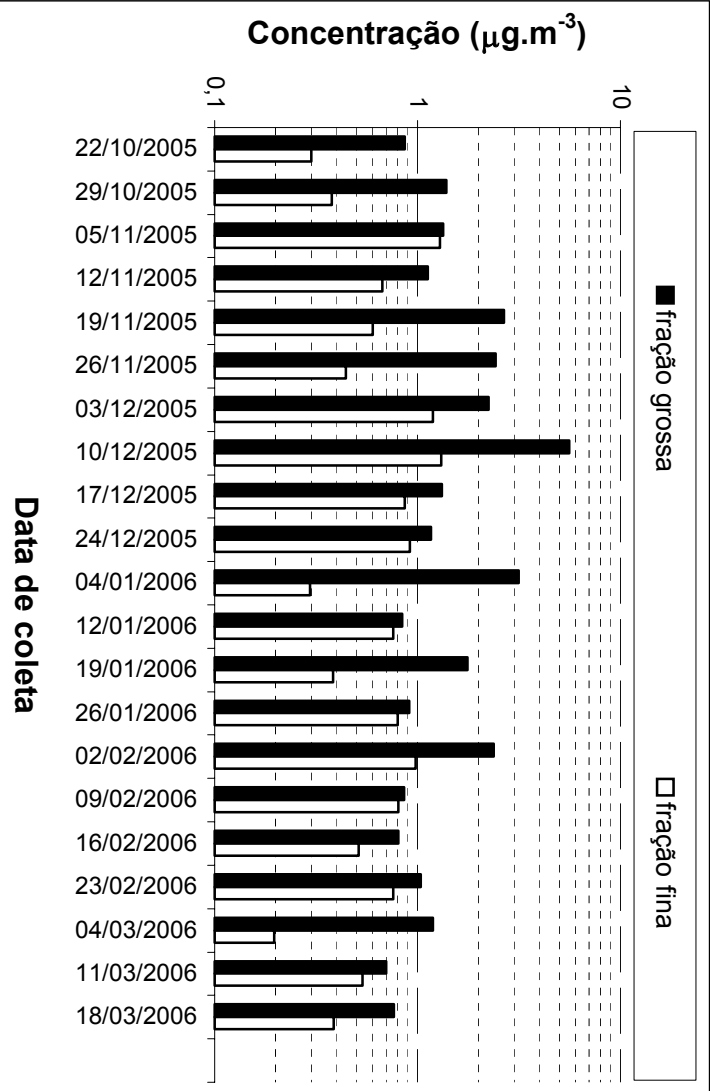


Figura A3.7 – Concentração de Cálcio ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

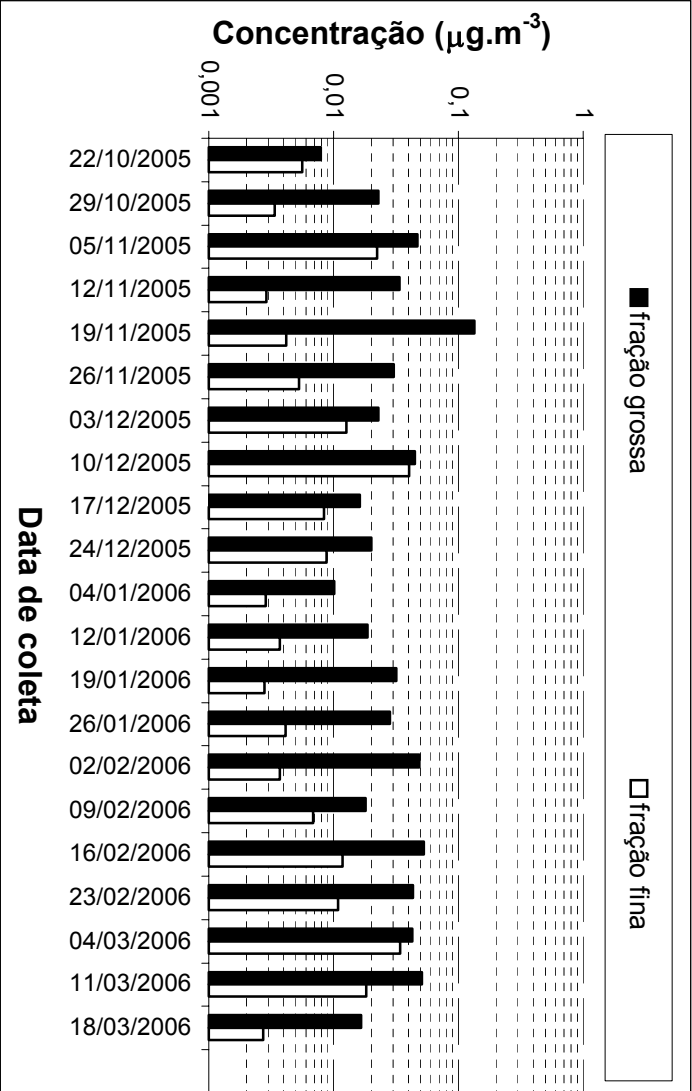


Figura A3.8 – Concentração de Titânio ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

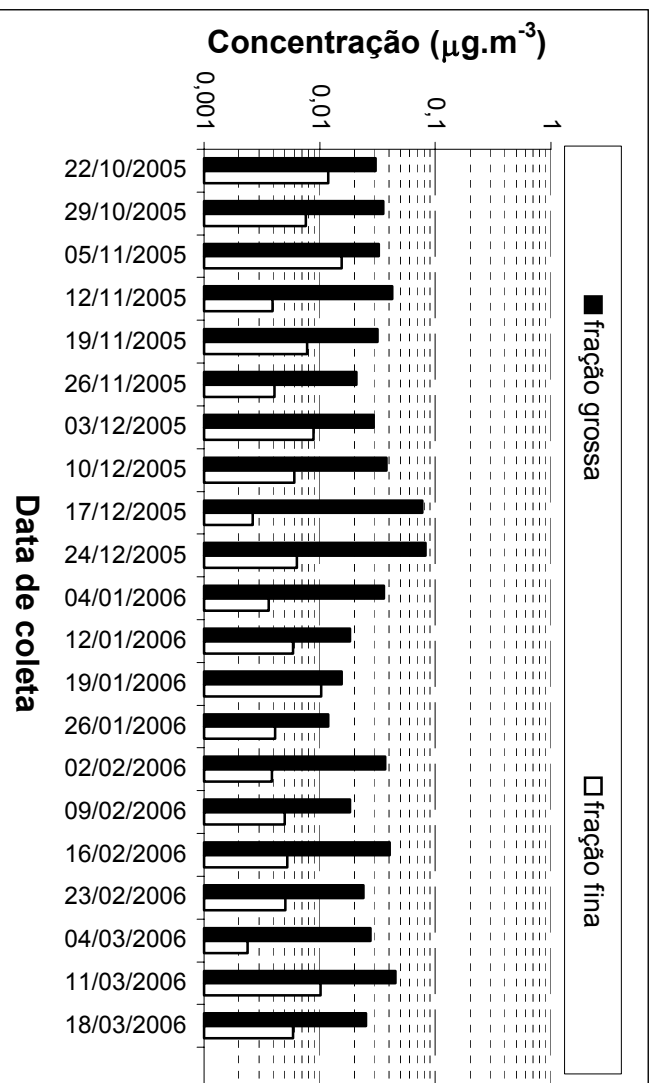


Figura A3.9 – Concentração de Vanádio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

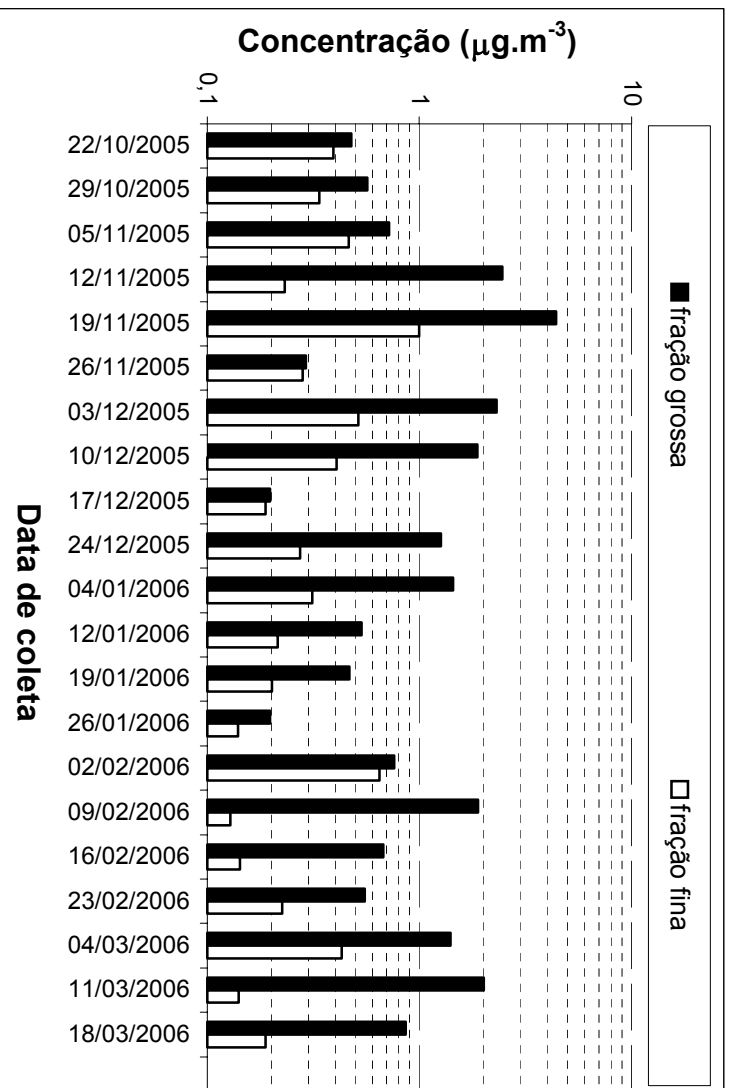


Figura A3.10 – Concentração de Cromo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

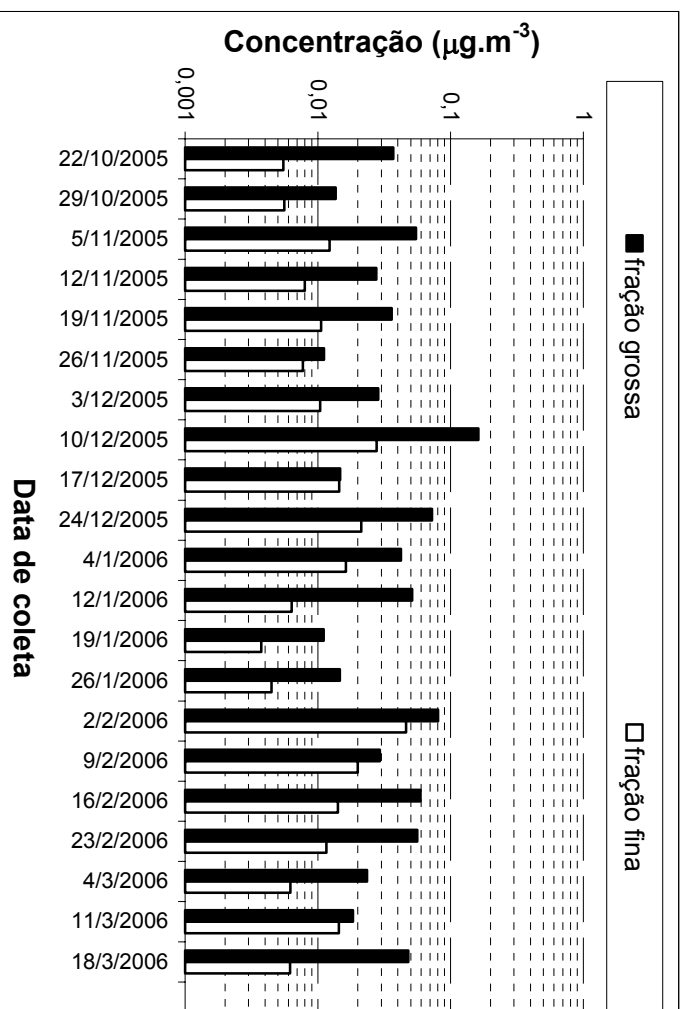


Figura A3.11 – Concentração de Manganês ($\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

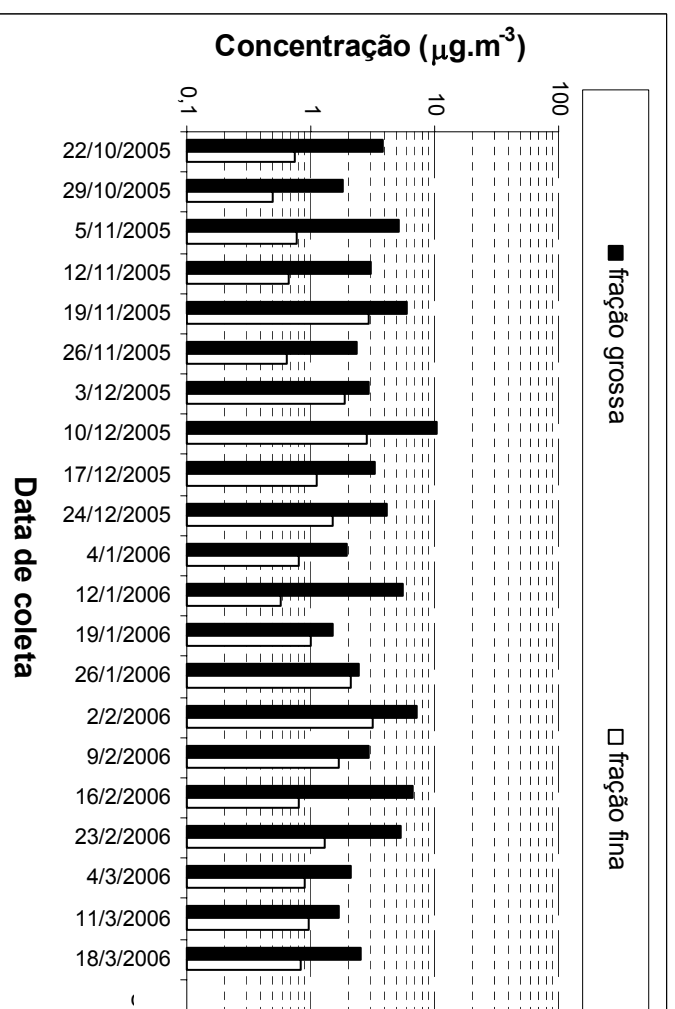


Figura A3.12 – Concentração de Ferro ($\mu\text{g}.\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

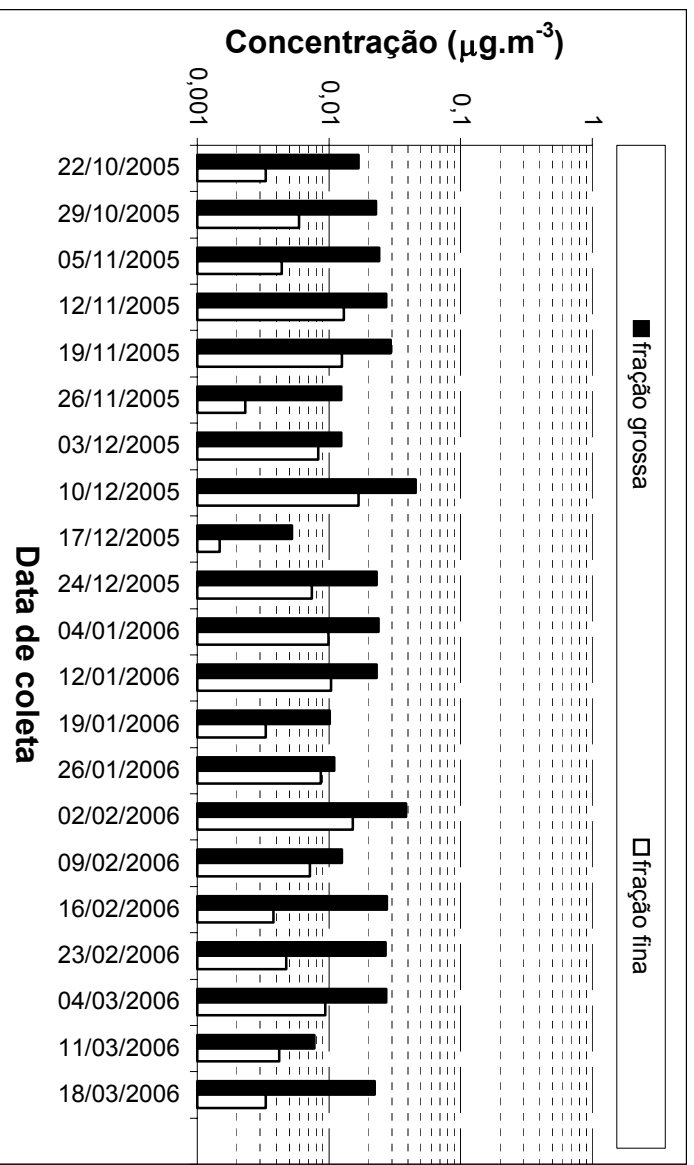


Figura A3.13 – Concentração de Cobalto ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

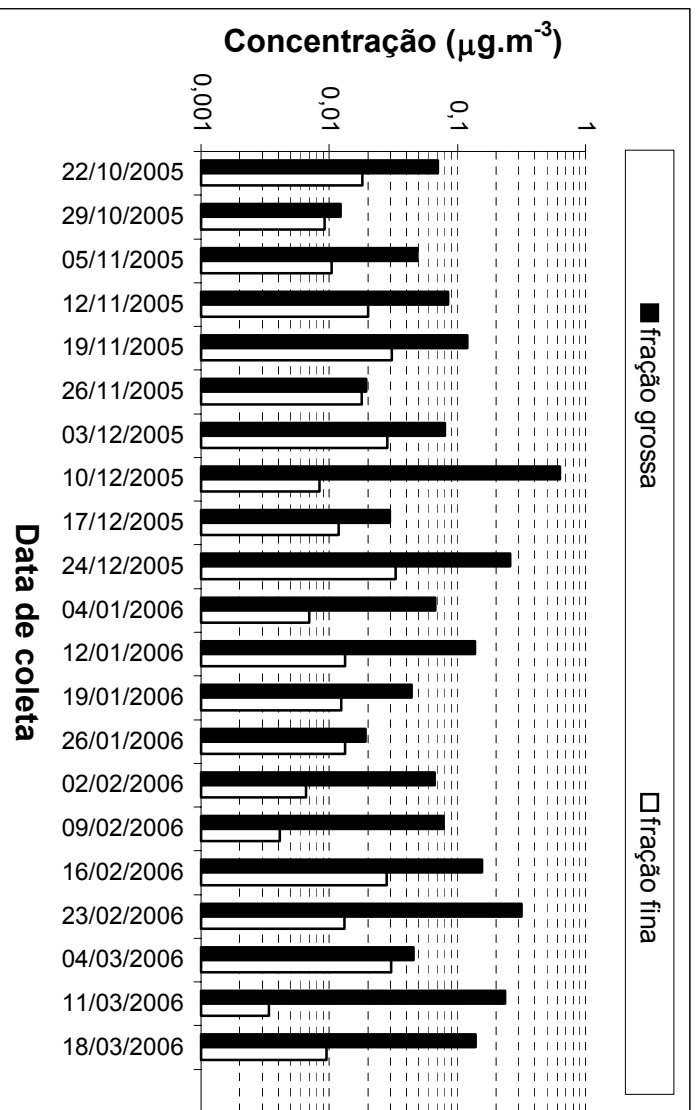


Figura A3.14 – Concentração de Níquel ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

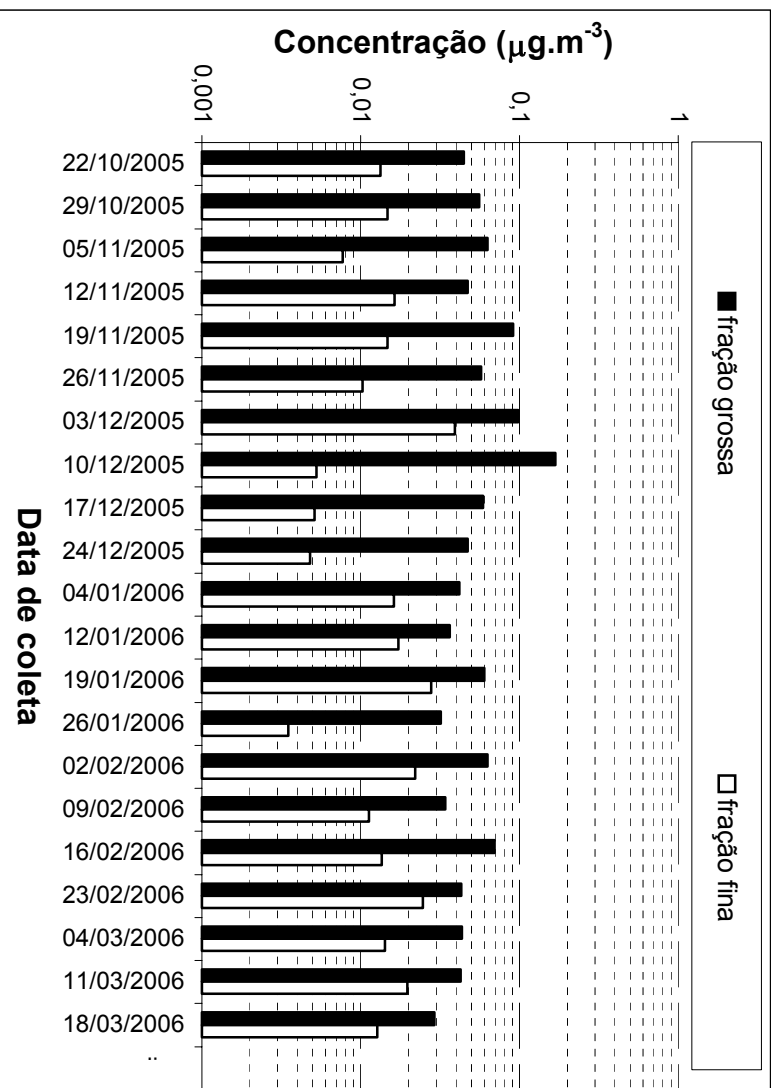


Figura A3.15 – Concentração de Cobre ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

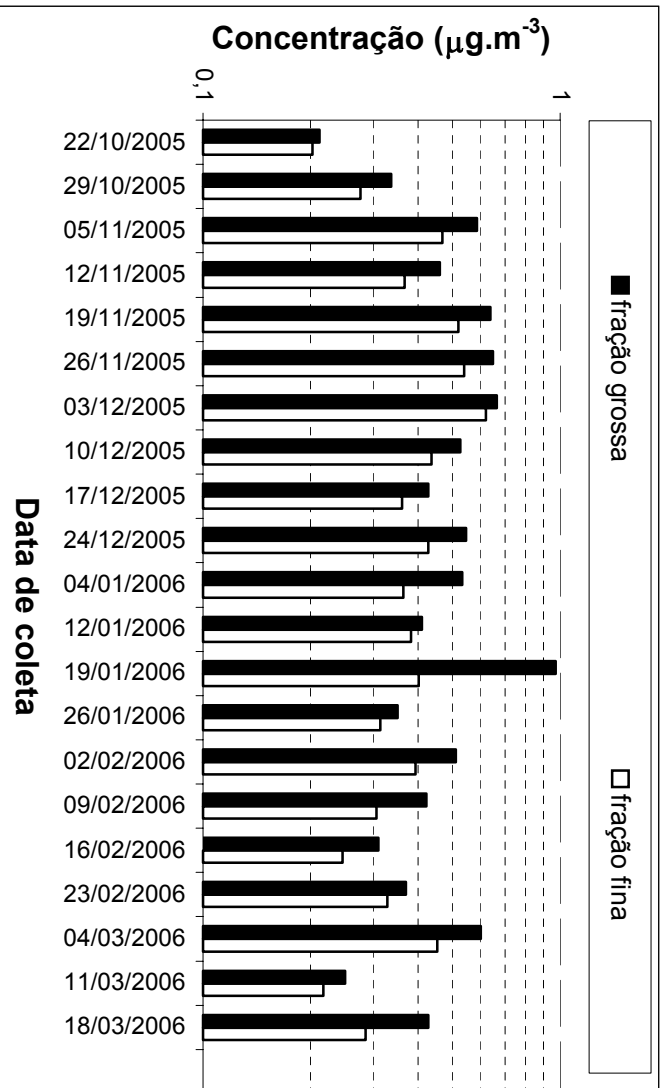


Figura A3.16 – Concentração de Zinco ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

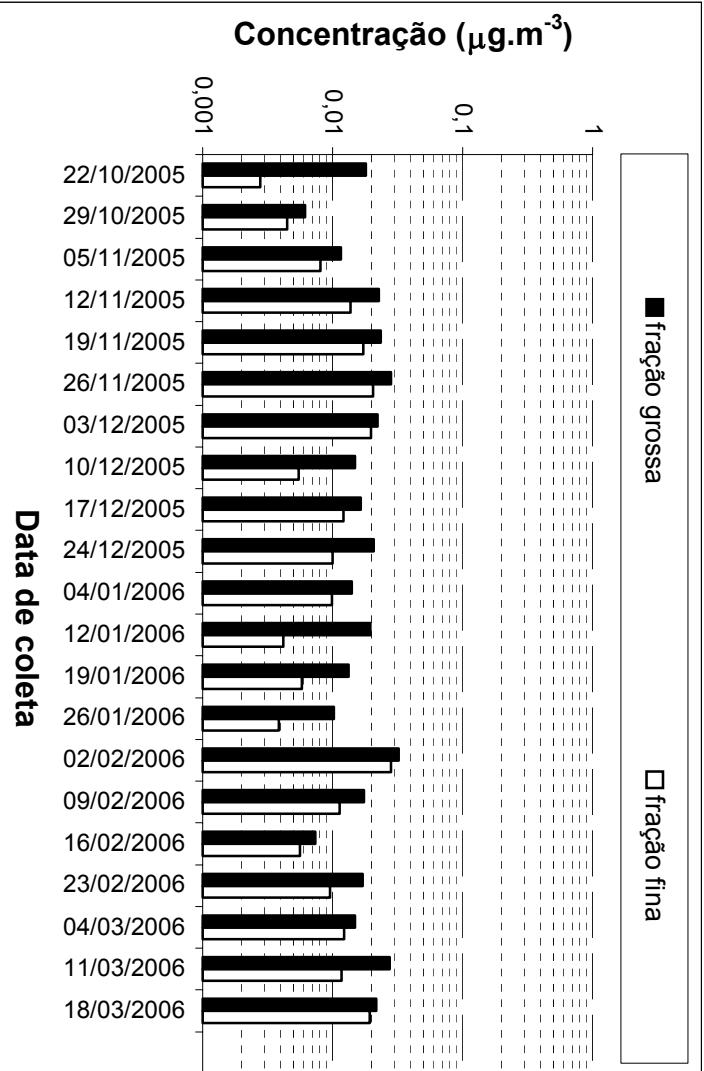


Figura A3.17 – Concentração de Selênio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

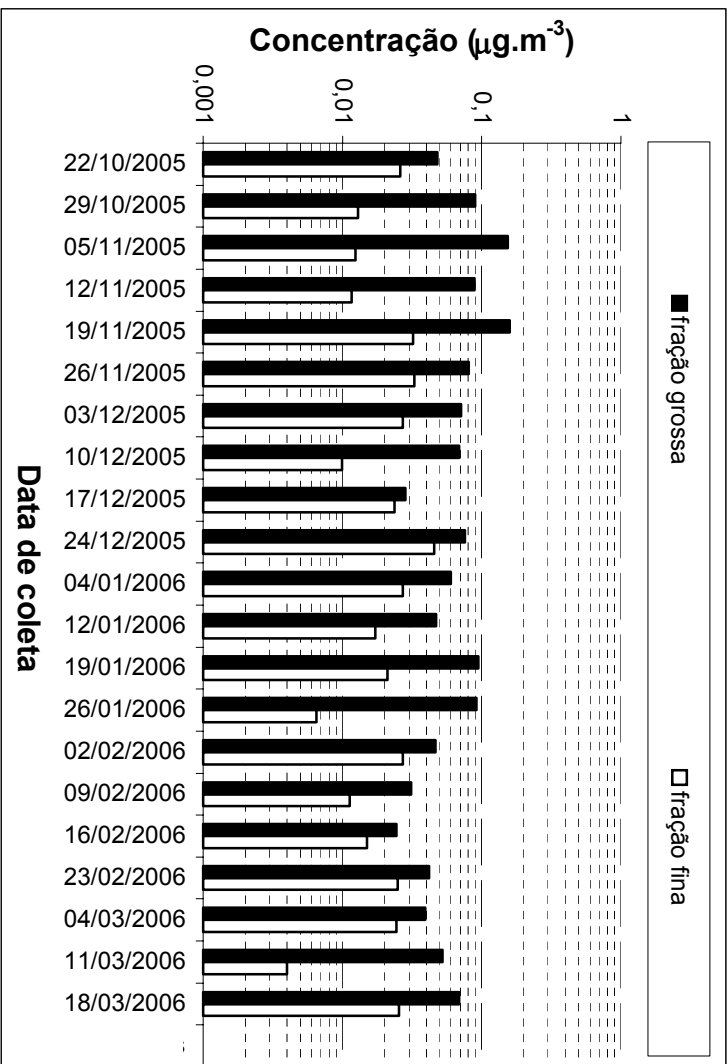


Figura A3.18 – Concentração de Bromo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

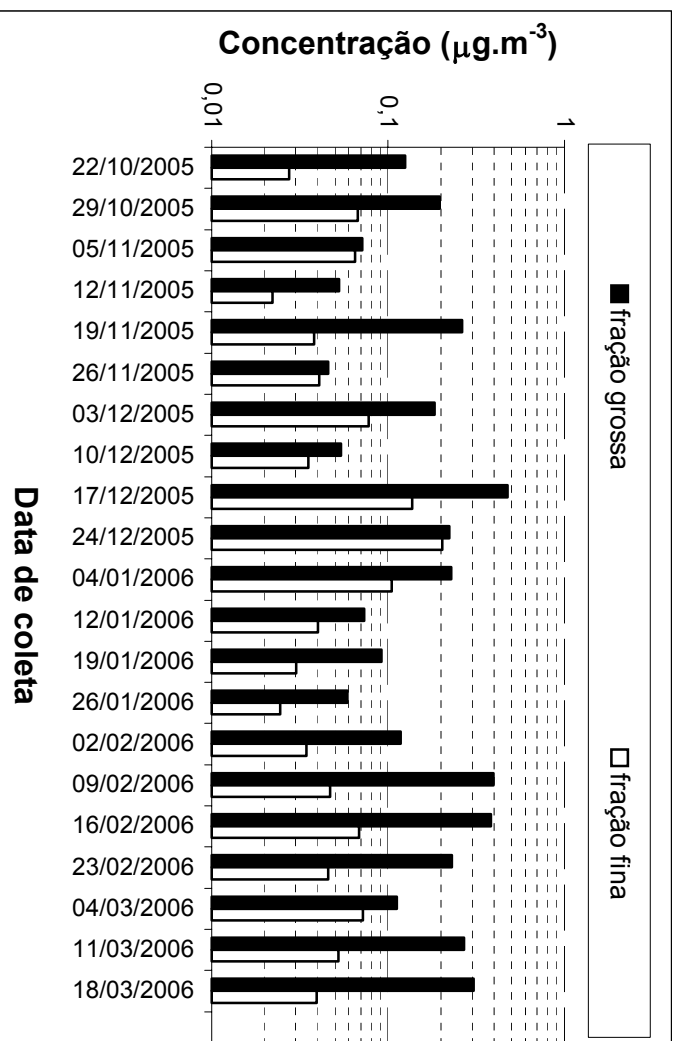


Figura A3.19 – Concentração de Chumbo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado coletado no posto do Centro de Campinas por SR-TXRF.

A4 – Gráficos *Box Plot* das concentrações elementares das partículas individuais pela técnica de μ -SRXRF

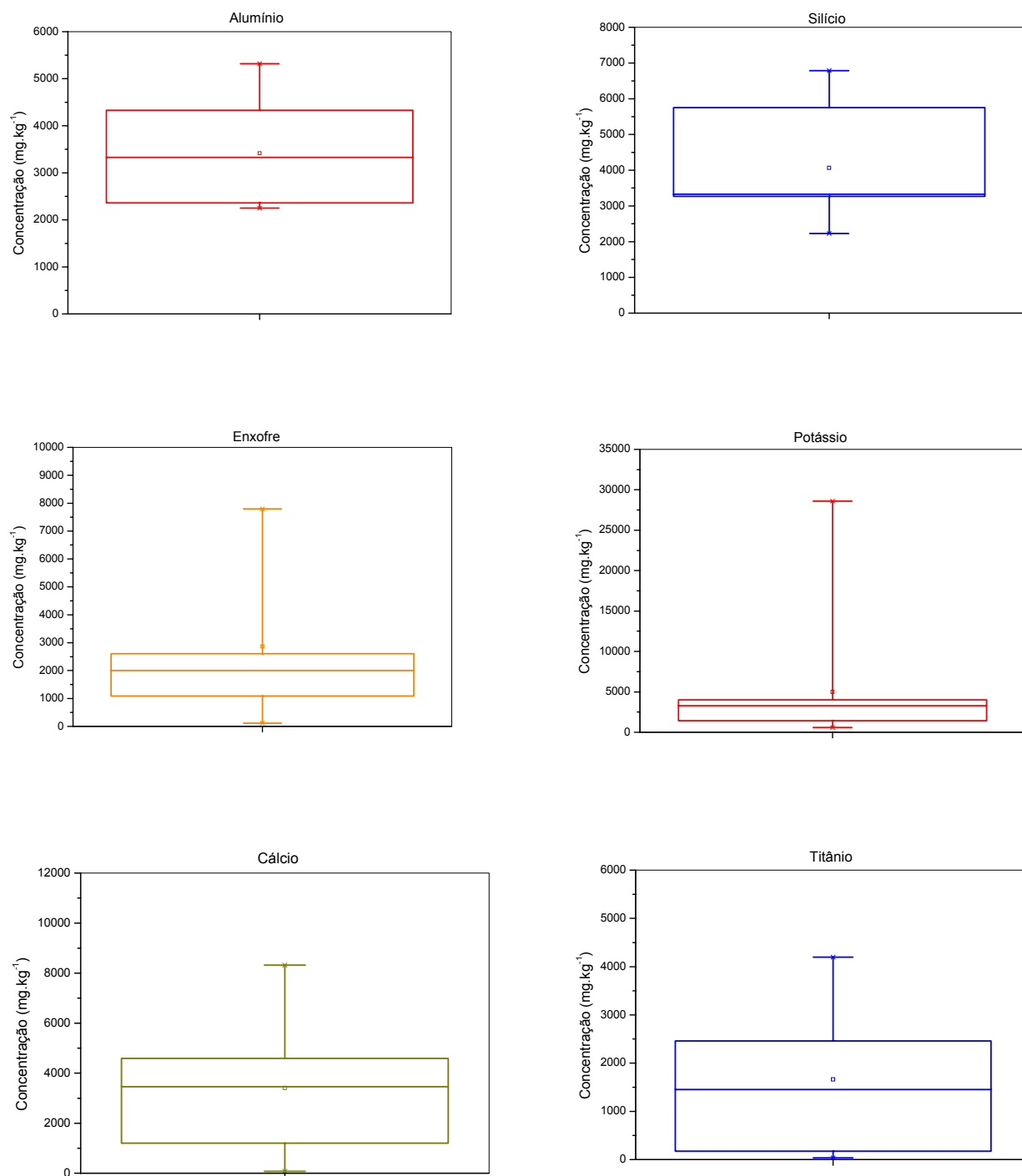


Figura A4.1 – Box Plot das concentrações de Al, Si, S, P, Ca e Ti nas partículas individuais da fração grossa, determinadas por μ -SRXRF no posto de Barão Geraldo.

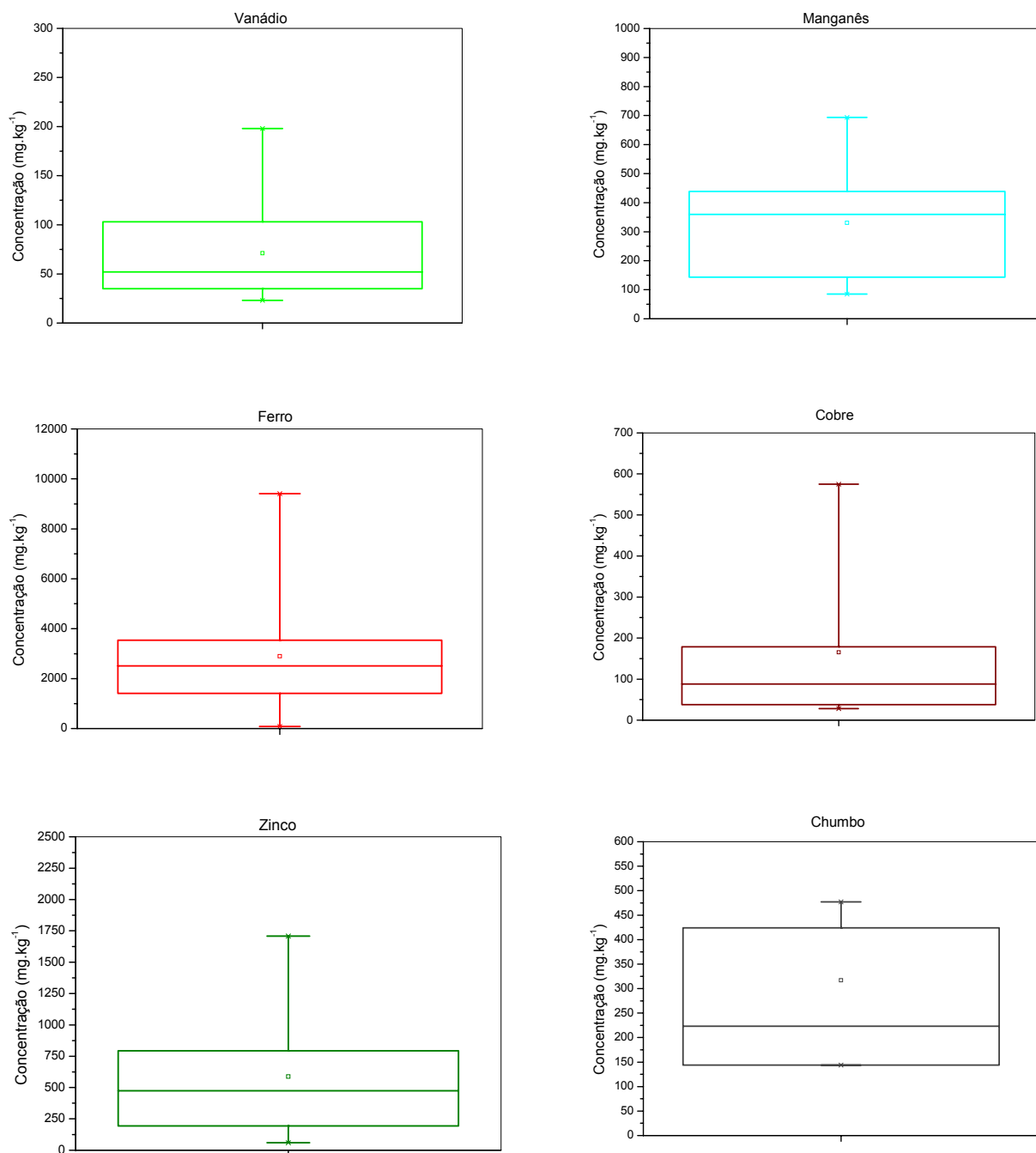


Figura A4.2 – Box Plot das concentrações de V, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb nas partículas individuais da fração grossa, determinadas por μ -SRXRF no posto de Barão Geraldo.

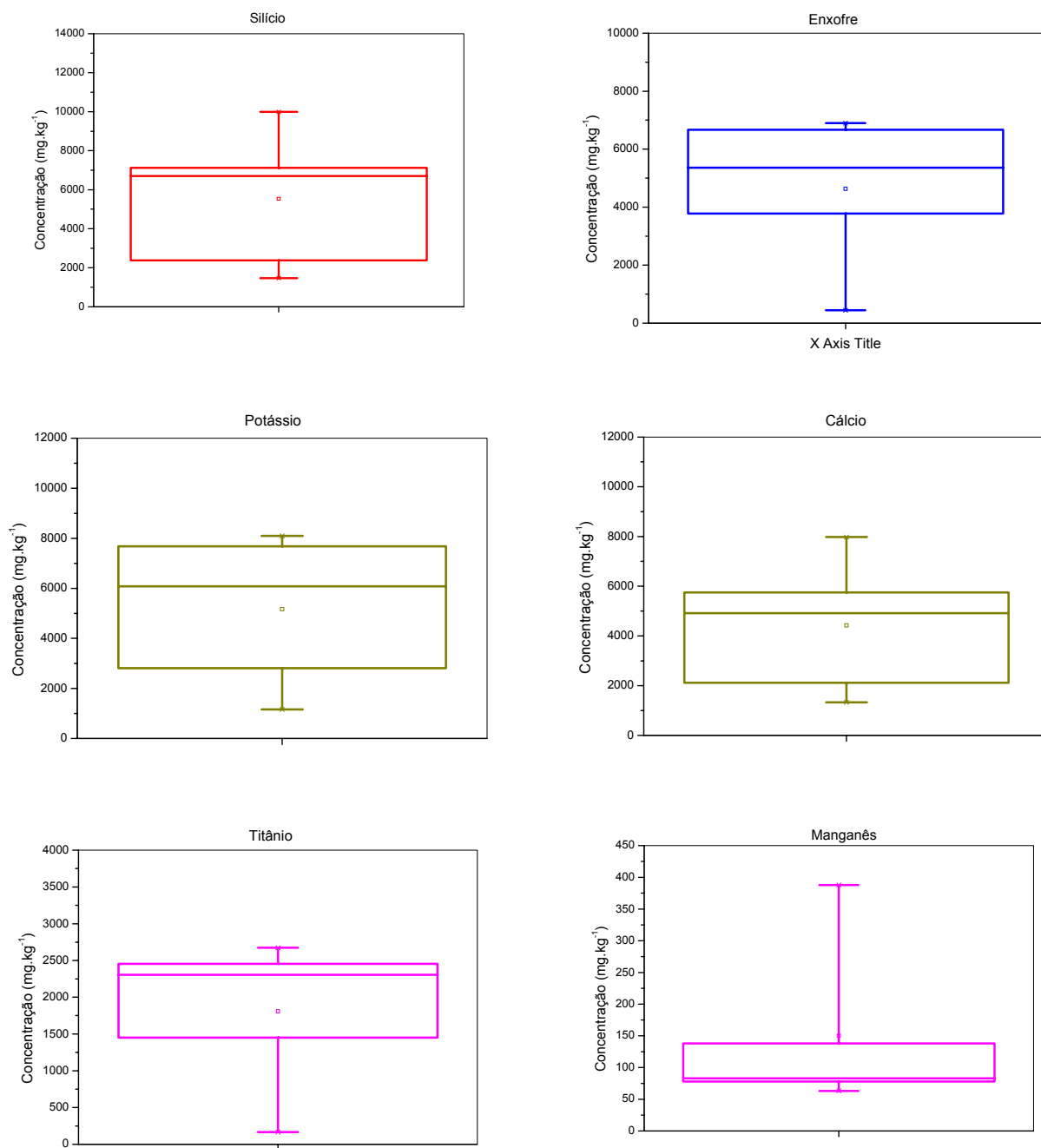


Figura A4.3 – Box Plot das concentrações de Si, S, K, Ca, Ti e Mn nas partículas individuais da fração grossa, determinadas por μ -SRXRF no posto do Centro de Campinas.

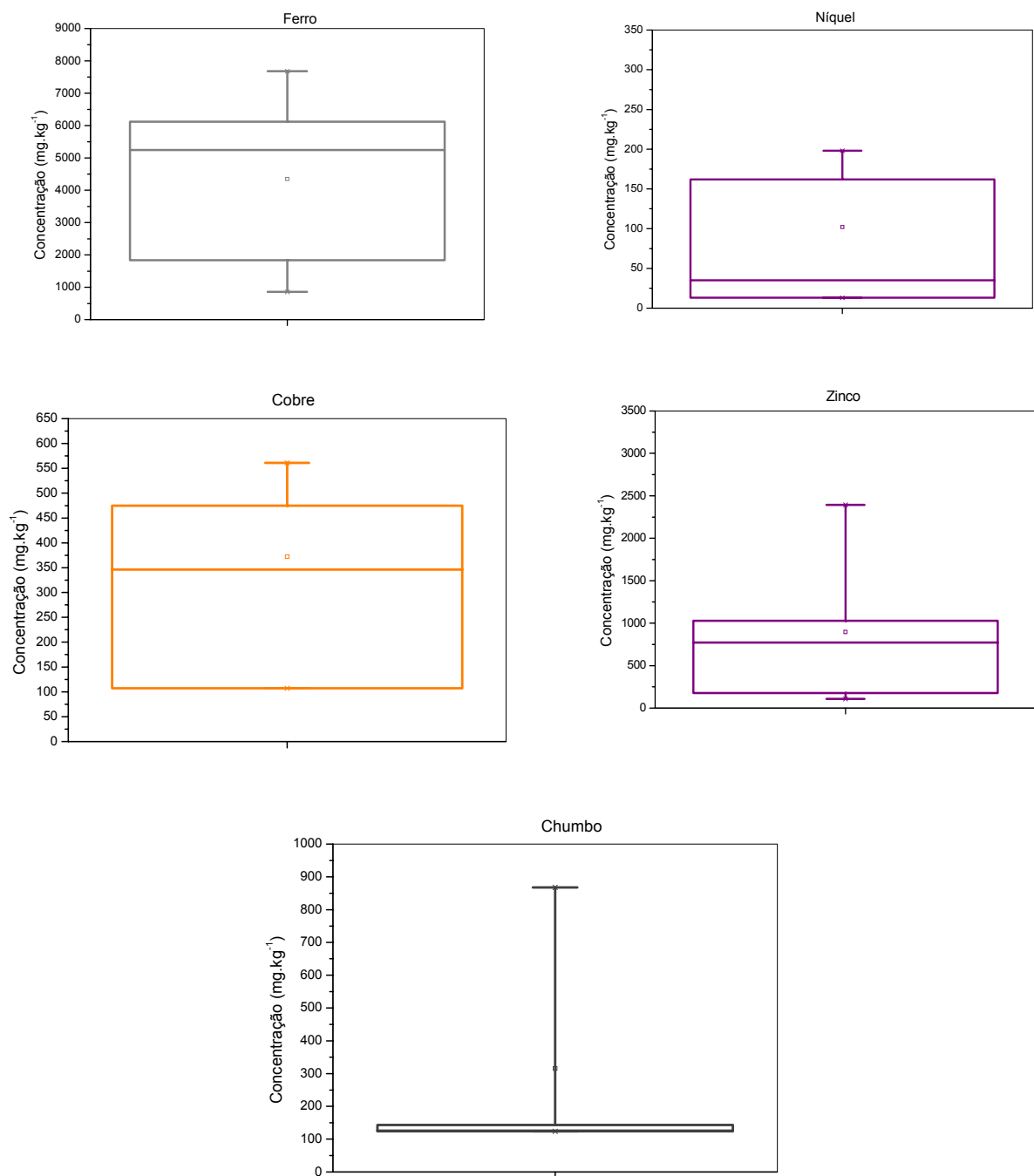


Figura A4.4 – Box Plot das concentrações de Fe, Ni, Cu, Zn e Pb nas partículas individuais da fração grossa, determinadas por μ -SRXRF no posto do Centro de Campinas.

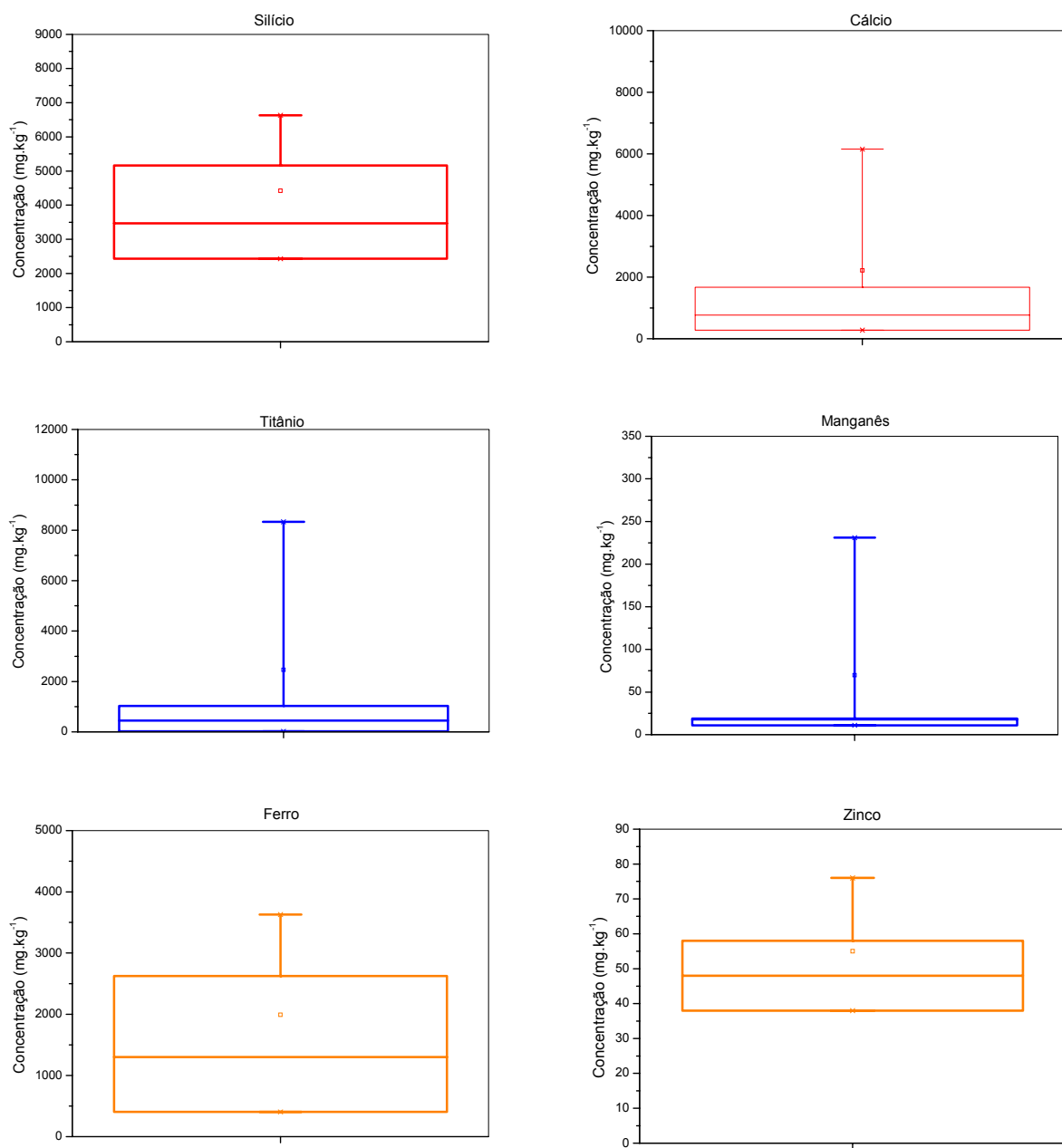


Figura A4.5 – Box Plot das concentrações de Si, Ca, Ti, Mn, Fe e Zn nas partículas individuais da fração grossa, determinadas por μ -SRXRF no posto de Paulínia.