



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

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO AR NA CIDADE DE
LIMEIRA (SP) EMPREGANDO A FLUORESCÊNCIA DE
RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO
SÍNCROTRON**

FELIPPE BENAVENTE CANTERAS

**CAMPINAS
2010**

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

FELIPPE BENAVENTE CANTERAS

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO AR NA CIDADE DE LIMEIRA
(SP) EMPREGANDO A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR
REFLEXÃO TOTAL COM RADIAÇÃO SÍNCROTRON**

Dissertação apresentada à Comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

Orientadora: Prof^a Dr^a Silvana Moreira

**Campinas
2010**

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

Canteras, Felipe Benavente
C167a Avaliação da qualidade do ar na cidade de Limeira (SP)
empregando a fluorescência de raios X por reflexão total
com radiação síncrotron / Felipe Benavente Canteras. --
Campinas, SP: [s.n.], 2010.

Orientador: Silvana Moreira.

Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e
Urbanismo.

1. Ar - Qualidade. 2. Ar - Poluição. 3. Fluorescência de
raio X. 4. Radiação sincrotônica. 5. Metais pesados. I.
Moreira, Silvana. II. Universidade Estadual de Campinas.
Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo.
III. Título.

Título em Inglês: Evaluation of air quality in Limeira city using synchrotron
radiation total reflection X-ray fluorescence analysis

Palavras-chave em Inglês: Air - Quality, Air - Pollution, X-ray fluorescence,
Synchrotron radiation

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Edson Aparecido Abdul Nour, Regina Cely Rodrigues
Barroso

Data da defesa: 25/08/2010

Programa de Pós Graduação: Engenharia Civil

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

FELIPPE BENAVENTE CANTERAS

**AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DO AR NA CIDADE DE LIMEIRA (SP)
EMPREGANDO A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO
TOTAL COM RADIAÇÃO SÍNCROTRON**

Dissertação 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 Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof.ª. Dr.ª. Silvana Moreira
(Presidente-Orientadora)
FEC/UNICAMP



Prof. Dr. Edson Aparecido Abdul Nour
FEC/UNICAMP



Prof.ª. Dr.ª. Regina Cely Rodrigues Barroso
IF/UERJ

Campinas, 25 de agosto de 2010

DEDICATÓRIA

Aos meus pais: Cleide Maria Benavente Canteras e Horácio Canteras Júnior, por todo apoio e suporte necessário para a conquista de mais essa realização na minha vida, e ainda à minha madrinha Neide Benavente por sempre acreditar no meu potencial e me encorajar a seguir em frente.

AGRADECIMENTOS

Especialmente à Prof^a. Dr^a Silvana Moreira, que tem sido mais do que uma orientadora. Obrigado por ter acreditado no meu potencial desde o início, por toda paciência e pelas broncas, que ajudaram a moldar quem eu sou hoje. Agradeço por todo carinho e dedicação nesses dois anos e meio de convivência, e saiba que todos os conselhos foram escutados com muito carinho.

À minha namorada Débora Aline Lima, que durante todos os momentos difíceis sempre esteve ao meu lado, me dando todo carinho e apoio.

Aos técnicos de laboratório Enelton Fagnani e Lígia Maria Domingues, da FEC, por todo auxílio durante o preparo das amostras.

Ao técnico de laboratório Gilberto de Almeida, do CESET, pelo auxílio durante as coletas e pelo fornecimento dos dados meteorológicos.

Aos amigos Bruna Fernanda de Faria, Frederico Barbosa, Laíz Vieira Rodrigues, Luciana Carla Ferreira de Souza e Simoní Micheti Geraldo por todo o companheirismo nessa jornada, e por toda ajuda no laboratório e fora dele.

À todos os meus companheiros de república, em especial meus irmãos Fabio Jun Morishima e Igor Miura, presentes durante toda essa jornada.

Agradecimentos especiais à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron pela oportunidade de realizar as medidas utilizando suas instalações e, ao técnico da linha de Fluorescência de Raios X, Carlos Alberto Pérez pelo apoio durante as medidas.

RESUMO

CANTERAS, Felipe Benavente. **Avaliação da qualidade do ar na cidade de Limeira (SP) empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron.** Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo – UNICAMP, 2010, 186p. Dissertação de Mestrado.

A preocupação de políticos, cientistas e da comunidade em geral com a qualidade do ar vem crescendo muito nos últimos anos. Isso se deve ao fato da qualidade do ar estar intimamente ligada com a qualidade de vida e a saúde da população. Os poluentes do ar estão relacionados ainda com diversos problemas ambientais, como o efeito estufa, chuvas ácidas, *smog*, etc. Dentre os poluentes ambientais, o material particulado se apresenta como um dos mais significativos e importantes, pois pode ser emitido por diversas fontes, sejam elas de origem antrópica ou natural, e ainda devido a não uniformidade na sua composição. O município de Limeira se apresenta atualmente como um pólo de significativo desenvolvimento e crescimento populacional. O presente trabalho teve como objetivo principal avaliar de forma quantitativa o material particulado, em suas duas frações, grossa e fina, coletado no município de Limeira. Para isso, foi instalado na estação meteorológica do CESET/UNICAMP (Centro Superior de Educação

Tecnológica) um sistema de amostragem conhecido como filtração seqüencial, denominado amostrador de material particulado fino e grosso (AFG). Esse sistema foi desenvolvido pela Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da UNICAMP (FEC) Com este sistema pode-se obter as frações, grossa e fina, que correspondem às frações inaláveis superior e inferior, respectivamente. A técnica analítica empregada foi a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXR). No período analisado, não foram registrados valores que ultrapassassem os limites previstos na legislação brasileira com relação à massa total de material particulado. Foram detectados e quantificados 16 elementos (S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba e Pb). Foram empregadas análises estatísticas multivariadas (análise dos componentes principais e análise de *cluster*) para agrupar os elementos de acordo com suas similaridades, e a partir disso, definir as possíveis fontes emissoras de poluentes. Na fração fina do material particulado a principal fonte de emissão foi a poeira do solo, responsável por 79% da formação do material particulado. As emissões veiculares contribuíram com 13% e, as emissões industriais representaram 8%. Para a fração grossa a fonte principal de emissão foi a ressuspensão do solo contribuindo com 57% na formação do material particulado, seguida da emissão veicular, com 30% e finalmente a industrial, com apenas 13%. Os perfis das assinaturas das fontes de emissão veicular, queima de óleo combustível e da poeira do solo foram comparadas com perfis apresentados por outros autores e de forma geral apresentaram uma boa concordância.

Palavras Chave: Poluição atmosférica, Material Particulado, Qualidade do ar, Fluorescência de Raios X, Radiação Síncrotron, Metais Pesados.

ABSTRACT

CANTERAS, Felipe Benavente. **Evaluation of Air Quality in Limeira City using Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis.** Campinas, Civil Engineering, Architecture and Urban Design College. State University of Campinas. 2010, 186p. Thesis (Master's Degree).

The concern of politicians, scientists and the wider community with the air quality has been increasing in recent years. This is because air quality is closely linked with the quality of life and health of the population. Air pollutants are associated with various environmental issues like global warming, acid rain, smog, etc. Among environmental pollutants, particulate matter is presented as one of the most significant and important since it is emitted through several sources whether anthropogenic or natural, and also due to the non-uniformity in its composition therefore it is important to quantify and verify composition. The city of Limeira is presented today as a center of significant development and population growth. This study mainly aims at assessing quantitatively the particulate material collected in the city of Limeira in its two fractions, coarse and fine. Assessment was performed using the sampling system known as Sequential Filtration installed at the CESET (Center of Technology Education- UNICAMP) weather station.

This system was developed by the Engineering Civil, Architecture and Urbanism College (FEC) with the support of Synchrotron Light Source Laboratory (LNLS), named fine and coarse particles sampler (AFG). With this system you can obtain the coarse and fine fractions, corresponding to the inhalable fraction top and bottom, respectively. The analytical technique employed was Synchrotron Radiation Total Reflection X-ray Fluorescence. In the studied period was not observed values higher than the limits established by Brazilian legislation concerns to total mass of particulate matter. In this work 16 elements were detected and quantified (S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba and Pb). Statistical analysis as principal component analysis and cluster analysis were employed to group elements according their similarities in order to define the emission sources of pollutants. In the fine fraction the main emission source was soil dust responsible by 79% in the particulate matter. The vehicular emissions contributed with 13% and, industrial emissions represent 8%. The main emission source for coarse fraction was soil dust contributing with 57%, follow by vehicular emission with 30% and finally the industrial emissions with just 13%. The signature profiles of vehicular emission, burning of fuel oil and soil dust were compared with the profiles presented by other authors and in a general way show a good agreement.

Keywords: Atmospheric pollution, Particulate matter, Air quality, X-Ray fluorescence, Synchrotron radiation, Heavy Metals.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1- Ângulos críticos para diferentes materiais e diferentes energias de fótons.	44
Tabela 4.1 - Divisão das áreas urbanas e rurais do município de Limeira.	53
Tabela 4.2 - Composição do ar seco.....	58
Tabela 4.3 - Classificação Química dos Poluentes Atmosféricos.....	67
Tabela 4.4 - Padrões nacionais de qualidade do ar.	81
Tabela 4.5 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar.....	82
Tabela 4.6 - Padrões USEPA de qualidade do ar.	85
Tabela 4.7 - Faixas de classificação da qualidade do ar de acordo com as faixas de concentração dos poluentes.	88
Tabela 4.8 - Significado do índice de qualidade do ar, levando em consideração à saúde humana.	89
Tabela 4.9 - Faixas de classificação da qualidade do ar a partir do índice calculado.	90
Tabela 5.1 - Características Gerais da linha de Fluorescência de Raios X (DO9B) do LNLS.	106
Tabela 6.1 - Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos nas soluções padrão da série K, para a determinação da sensibilidade relativa.	115

Tabela 6.2 - Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos nas soluções padrão da série L, para a determinação da sensibilidade relativa.	115
Tabela 6.3 - Sensibilidade relativa experimental, para série K, por SR-TXRF (adimensional).	116
Tabela 6.4 - Sensibilidade relativa experimental, para série L, por SR-TXRF (adimensional).	116
Tabela 6.5 - Limites mínimos de detecção (LMD) para os elementos da série K nas amostras de material particulado grosso e fino da técnica de SR-TXRF.	118
Tabela 6.6 - Limite Mínimo de Detecção para os elementos da série L nas amostras de material particulado fino e grosso da técnica de SR-TXRF.	120
Tabela 6.7 - Comparação dos valores medidos e certificados, com respectivos intervalos de confiança, da amostra de referência <i>Drinking Water Pollutants</i> medidos por SR-TXRF.	121
Tabela 6.8 - Concentração do material particulado, nas frações fina, grossa e PM_{10} , no ano de 2008 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).	122
Tabela 6.9 - Concentração do material particulado, nas frações fina, grossa e PM_{10} , no ano de 2009 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).	124
Tabela 6.10 - Dados climáticos de precipitação pluviométrica, umidade relativa do ar e temperatura (mínima e máxima) na cidade de Limeira no ano de 2008.	129
Tabela 6.11 - Precipitação pluviométrica mensal (mm), estiagem (dias) e concentração média mensal do PM_{10} para os meses em que foram realizadas as coletas no ano de 2008.	129
Tabela 6.12 - Dados climáticos de precipitação pluviométrica, umidade relativa do ar e temperatura (mínima e máxima) na cidade de Limeira no ano de 2009.	130
Tabela 6.13 - Precipitação pluviométrica mensal (mm), estiagem (dias) e concentração média mensal do PM_{10} para os meses em que foram realizadas as coletas no ano de 2009.	131

Tabela 6.14 - Concentrações Mínima, Média e Máxima ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) para os elementos detectados e quantificados, nas frações fina e grossa por SR-TXRF.	132
Tabela 6.15 - Comparação dos valores obtidos para a fração grossa do material particulado com dados obtidos por MATSUMOTO (2001), MELO JÚNIOR (2007) e USEPA.	139
Tabela 6.16 - Comparação dos valores obtidos para a fração fina do material particulado com dados obtidos por MATSUMOTO (2001), MELO JÚNIOR (2007) e USEPA.	140
Tabela 6.17 - Matriz <i>factor loadings</i> da fração grossa do material particulado.	142
Tabela 6.18 - Matriz <i>factor loadings</i> da fração fina do material particulado.	143

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 3.1- Representação esquemática dos fundamentos da fluorescência de raios X. Fonte: FAZZA (2007).	36
Figura 3.2 - Representação ilustrativa dos fenômenos de reflexão e refração. Fonte: MSPC, 2009.....	40
Figura 3.3 - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência. Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).	42
Figura 4.1 - Distribuição da população de Limeira em 2000. Fonte: IBGE (2009)	53
Figura 4.2 - Localização da área urbana do município de Limeira. Fonte: LIMEIRA (2007).	54
Figura 4.3 - Uso geral do solo em Limeira. Fonte: LIMEIRA (2007).	55
Figura 4.4 - Utilização do solo rural de Limeira. Fonte: LIMEIRA (2007).	57
Figura 5.1- Vista externa do sistema com destaque para torre do amostrador (equipamento projetado na FEC).	96
Figura 5.2 - Vista interna da estação (dentro do abrigo), mostrando os equipamentos para coleta.	96

Figura 5.3 - Vista externa da torre do amostrador (A). Em B pode-se observar o amostrador instalado dentro do receptáculo da torre.	97
Figura 5.4 - Esquema Geral do amostrador e seus componentes (em A vista do AFG montado, em B vista das peças separadas).	98
Figura 5.5 - Fluxograma da estação amostradora para material particulado. Fonte: MATSUMOTO (2001).	98
Figura 5.6 - Filtro usado e armazenado na placa de Petri.	99
Figura 5.7 - Amostra pronto pipetada no lucite e armazenada na placa de Petri.	101
Figura 5.8 - Vista geral do anel de armazenamento do feixe de Luz Síncrotron.	103
Figura 5.9 - Foto da tubulação do anel para a linha DO9B – XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por onde passa o feixe de luz síncrotron.	106
Figura 5.10 - Estação experimental DO9B-XRF e equipamentos.	107
Figura 5.11- Suporte e amostra alocados para a análise por SR-TXRF no LNLS (arranjo experimental).	108
Figura 6.1 - Obtenção da intensidade fluorescente a partir do uso do programa computacional WinQxas.	114
Figura 6.2 - Curva de sensibilidade relativa da série K em função do número atômico.	117
Figura 6.3 - Curva de sensibilidade relativa da série L em função do número atômico.	117
Figura 6.4 - Limite Mínimo de Detecção ($\mu\text{g.m}^{-3}$) para os elementos da série K, nas amostras de material particulado grosso pela técnica SR-TXRF.	119
Figura 6.5 - Limite Mínimo de Detecção ($\mu\text{g.m}^{-3}$) para os elementos da série K, nas amostras de material particulado fino pela técnica SR-TXRF.	119
Figura 6.6 - Contribuição relativa (%) das frações grossa e fina do material particulado coletado no ano de 2008.	123
Figura 6.7 - Contribuição relativa (%) das frações grossa e fina do material particulado coletado no ano de 2009.	125
Figura 6.8 - Concentração do PM_{10} em $\mu\text{g.m}^{-3}$ no ano de 2008.	126
Figura 6.9 - Concentração do PM_{10} em $\mu\text{g.m}^{-3}$ no ano de 2009.	127

Figura 6.10 - Relação percentual (média das 52 semanas) de cada elemento em relação à concentração total de cada fração.....	133
Figura 6.11 - Concentrações médias dos elementos na fração grossa do material particulado em cada período de coleta.	135
Figura 6.12 - Concentrações médias dos elementos na fração fina do material particulado em cada período de coleta.	136
Figura 6.13 - Dendrograma obtido para a fração grossa.....	145
Figura 6.14 - Dendrograma obtido para a fração fina.....	145
Figura 6.15 - Contribuição das fontes de emissão de poluentes no material particulado grosso.....	147
Figura 6.16 - Contribuição das fontes de emissão de poluentes no material particulado fino.....	148
Figura 6.17 - Perfil de ressuspensão de poeira do solo obtido na cidade de Limeira comparado com as assinaturas de solo de MASON (MASON, 1966), CHOW <i>et al.</i> ,(SEINFELD e PANDIS, 1998), Santiago do Chile (ARTAXO, 1999), São Paulo (CASTANHO,1999) e centro de Campinas, Paulínia e Barão Geraldo (MELO JR, 2007).	149
Figura 6.18 - Perfil de queima de óleo combustível obtido na cidade de Limeira comparado com os obtidos para as cidades de Santiago do Chile (ARTAXO , 1999), São Paulo (CASTANHO, 1999), centro de Capinas, Paulínia e Barão Geraldo (MELO JR, 2007) e com a assinatura de óleo combustível da USEPA (EPA Source Profile Library, CMB).....	151
Figura 6.19 - Perfil de emissão veicular obtido na cidade de Limeira comparado com os obtidos para as cidades de Santiago do Chile (ARTAXO, 1999), São Paulo (CASTANHO, 1999), centro de Campinas, Paulínia e Barão Geraldo (MELO JR, 2007) e com a assinatura de veículos, diesel e gasolina, obtido por CHOW <i>et al.</i> (CHOW <i>et al.</i> , 1994).	152

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS	<i>Atomic Absorption Spectrometry</i> (Espectrometria de absorção atômica)
AES	<i>Atomic Emission Spectrometry</i> (Espectrometria de emissão atômica)
AFG	Amostrador de particulado Fino e Grosso
ALL	América Latina Logística
APL's	Arranjos Produtivos Locais
BG	<i>Background</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CO	Monóxido de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cps	Contagens por segundo
ED – XRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia)
FEC	Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo
HC	Hidrocarbonetos
HCl	Ácido Clorídrico
HF	Ácido Fluorídrico
HPAs	Hidrocarbonatos Policíclicos Aromáticos
H₂S	Gás Sulfídrico

HNO₃	Ácido Nítrico
IBAMA	Instituto Brasileiro de Meio Ambiente
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LMD	Limite Mínimo de Detecção
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MAA	Média Aritmética Anual
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
MGA	Média Geométrica Anual
MP	Material Particulado
NAAQS	<i>National Ambient Air Quality Standards</i> (Padrões de Qualidade Nacionais de Ar Ambiente)
NH₃	Amônia
NO_x	Óxidos de Nitrogênio
PM₁₀	Material Particulado Inalável Grosso
PM_{2,5}	Material Particulado Inalável Fino
ppm	Partes Por Milhão
PTS	Partículas Totais em Suspensão
QXAS	<i>Quantitative X-Ray Analysis System</i>
RFFSA	Rede Ferroviária Federal S/A
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SO_x	Óxido de Enxofre
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)
USP	Universidade de São Paulo
WD-XRF	<i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda)

XRF *X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Raios X)*
WinQXAS *Quantitative X-Ray Analysis System for Windows*

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	9
ABSTRACT	11
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE FIGURAS	17
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	21
SUMÁRIO.....	25
1 INTRODUÇÃO.....	29
2 OBJETIVOS.....	33
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	35
3.1 Fluorescência de Raios X.....	35
3.1.1 Excitação dos elementos.....	37
3.1.2 Dispersão dos Raios X	38
3.1.3 Detecção e medida dos Raios X	38

3.2	Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)	39
3.2.1	Reflexão e Refração	40
3.2.2	Reflexão Total	41
3.2.3	Análise quantitativa	44
3.2.4	Limite Mínimo de Detecção	48
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	51
4.1	Área de estudo	51
4.1.1	Usos e ocupação do solo	54
4.2	Ar, atmosfera e poluição	58
4.2.1	Atmosfera	59
4.2.2	Poluição atmosférica	60
4.3	Principais poluentes do ar	67
4.3.1	Compostos de Nitrogênio	68
4.3.2	Compostos de Enxofre	68
4.3.3	Monóxido de Carbono	69
4.3.4	Oxidantes Fotoquímicos (Ozônio)	69
4.3.5	Hidrocarbonetos	70
4.3.6	Material Particulado	70
4.4	Material particulado	71
4.5	Fontes de emissão de partículas	77
4.5.1	Fontes naturais	78
4.5.2	Fontes de atividades humanas	78
4.6	Padrões de qualidade do ar	79
4.6.1	Padrões de qualidade do ar no Brasil	80
4.6.2	Padrão de qualidade do ar nos EUA	83

4.7	Índices de qualidade do ar	85
4.7.1	Índice de qualidade do ar CETESB	86
4.7.2	Índice de qualidade do ar nos EUA (USEPA)	90
4.8	Trabalhos já realizados por ED-XRF, TXRF e SR-TXRF	90
5	MATERIAIS E MÉTODOS	95
5.1	Amostragem do material particulado	95
5.2	Preparo das amostras	99
5.3	Cronograma de Coletas	102
5.4	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)	102
5.4.1	Luz síncrotron e linhas	103
5.4.2	Características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios x do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron	104
5.4.3	Linha DO9B – XRF Fluorescência de Raios X	105
5.4.4	Arranjo experimental da fluorescência de Raios X por Reflexão Total com excitação por Radiação Síncrotron (SR-TXRF)	107
5.5	Análise Estatística Multivariada	108
5.5.1	Análise dos Componentes Principais (ACP)	109
5.5.2	Análise de Cluster	111
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	113
6.1	Obtenção da Intensidade Fluorescente	113
6.2	Cálculo da sensibilidade relativa	114
6.3	Cálculo do Limite Mínimo de Detecção (LMD)	118
6.4	Validação da Metodologia	120
6.5	Análise do material particulado grosso, fino e PM ₁₀ durante o período de monitoramento.	121

6.6	Análise da concentração e da composição elementar das frações grossa e fina do material particulado.....	132
6.6.1	Comparação dos resultados com outros trabalhos	137
6.7	Análise estatística do material particulado	141
6.7.1	Análise dos componentes principais (ACP) para as frações grossa e fina do material particulado.....	141
6.7.2	Dendrogramas para a fração grossa do material particulado	144
6.7.3	Contribuição das fontes de emissão no material particulado grosso e fino	146
6.7.4	Assinatura das fontes	148
7	CONCLUSÕES.....	153
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
	APÊNDICES.....	169

1 INTRODUÇÃO

O ar é indispensável para a evolução da vida no mundo. Todos os seres vivos, inclusive os seres humanos, precisam do ar para se desenvolver e por isso a qualidade do ar está ligada diretamente à saúde e à qualidade de vida em geral. Dessa forma, fica evidente a importância do monitoramento e do controle da qualidade do ar.

Cada vez mais vem crescendo o interesse e a preocupação de pesquisadores e governantes com a qualidade do ar e o monitoramento da atmosfera, uma vez que é na atmosfera que ocorrem transformações e/ou alterações que podem trazer danos significativos para o clima de todo planeta, e conseqüentemente, causar a alteração do modo de vida e até a extinção de varias espécies da fauna e da flora.

O crescimento desenfreado da população, o desenvolvimento de parques industriais, as inúmeras queimadas e ainda o crescimento significativo do número de automóveis causam um aumento da emissão de gases poluentes na atmosfera, que pode sofrer alterações, que já vem sendo observadas.

Não são apenas as ações antrópicas que liberam poluentes na atmosfera. Existem efeitos naturais que podem lançar poluentes como, por exemplo, a atividade

vulcânica ou mesmo queimadas (que podem ou não ocorrer devido à atividade do homem).

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

A poluição atmosférica é composta por diversos gases e substâncias, presentes em alta ou baixa concentração. Um dos tipos de poluição mais comum é a poluição por material particulado. O material particulado é composto por diversas substâncias na fase sólida ou líquida, que podem se unir. Dessa forma, o material particulado não é composto de uma só substância, mas sim, de um conjunto de substâncias agregadas, em diferentes tamanhos, fases e características químicas.

Além do efeito nocivo causado pelo material particulado por si só, ele ainda pode causar reações na atmosfera, aumentando o efeito de alguns gases, ou ainda, podem surgir novos materiais particulados devido à reações químicas que ocorrem no ar. O caso mais comum é o dióxido de enxofre (SO₂), cujo efeito nocivo é maior na presença do material particulado (SEINFELD, 1986).

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).

A composição não uniforme do material particulado torna as suas relações com o meio ambiente muito complexas, uma vez que não se pode estabelecer uma influencia padrão que o material particulado exerce na atmosfera (NEVERS, 2000). Assim sendo, é de extrema importância a quantificação e análise dos componentes do material particulado para cada região, e não apenas a determinação das frações grossa e fina.

Sendo identificados os elementos que compõe o material particulado de uma determinada região, é possível a determinação das fontes poluidoras e o impacto causado por cada uma delas, e assim, atitudes podem ser tomadas com relação à

diminuição dos lançamentos e a elaboração de uma política de controle de emissões futuras, impedindo assim uma deterioração gradativa da qualidade do ar.

Existem diversas tecnologias que vem sendo usadas para a quantificação e análise do material particulado. Dentre essas metodologias, se destaca a fluorescência de raios X (XRF), que é baseada na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos presentes em uma amostra, quando devidamente excitados.

Uma variante da 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).

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).

Tendo em vista a relação direta das ações antrópicas com o aumento dos poluentes lançados na atmosfera, locais com grandes concentrações populacionais têm a tendência de se tornar grandes poluidores.

No Estado de São Paulo, a região de Campinas é considerada um pólo de desenvolvimento econômico e demográfico e, a cidade de Limeira está inserida nesta região. Além de apresentar um número populacional bastante elevado, o município de Limeira ainda se destaca por possuir indústrias dos mais variados segmentos e ainda por apresentar uma grande produção agrícola de laranjas, cana-de-açúcar e ainda se destacar no cenário nacional como uma das maiores cidades do ramo de jóias e folheados.

Justifica-se assim a escolha da cidade de Limeira como o local de coleta do material particulado.

Dessa forma, foi empregada a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total para a análise quantitativa do material particulado coletado no município de Limeira – SP, possibilitando a identificação das fontes de emissão e sua contribuição, nas frações, grossa e fina, do material particulado.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo a avaliação da qualidade do ar da cidade de Limeira, através da análise do material particulado coletado na estação meteorológica do CESET/UNICAMP localizado no município de Limeira. Para tanto, foi necessário:

- Analisar o material particulado total (PM_{10}) e as frações grossa ($PM_{2,5-10}$) e fina ($PM_{2,5}$).
- Determinar as concentrações elementares, nas frações, grossa e fina do material particulado, utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF);
- Identificar as prováveis fontes emissoras de poluentes e a contribuição destas no material particulado.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Fluorescência de Raios X

A Fluorescência de Raios X (XRF) é uma técnica quali-quantitativa baseada nas medidas das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra.

A fluorescência de raios X é baseada na irradiação de uma amostra por um feixe primário de raios X. Os átomos da amostra que são excitados por esse feixe primário, emitem raios X secundários, que podem ser detectados e gravados como espectros (KLOCKENKÄMPER, 1997).

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância (Figura 3.1). Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X, de energia característica e bem definida para cada elemento (NASCIMENTO FILHO, 1999). Dessa forma, a técnica pode ser usada para detectar os elementos presentes em amostras desconhecidas.

Essa metodologia tem entre suas vantagens o fato de ser multielementar e não destrutiva, além de poder ser aplicada a praticamente todos os tipos de amostras, (sólidas, líquidas e pós), praticamente sem a necessidade de um preparo prévio ou mesmo um preparo muito simples.

Principalmente para as amostras sólidas o tamanho das partículas é extremamente importante, pois a incidência dos raios X deve compreender a maior área dentro da qual todas as partículas que compõe a amostra devem estar disponíveis, para que a leitura compreenda todos os elementos químicos presentes na amostra em questão. Para todos os tipos de amostras analisadas, a homogeneização da amostra é fundamental para a obtenção de bons resultados.

Pode-se fazer uma classificação dos métodos de espectroscopia de raios X de acordo com os meios de excitação da amostra. As amostras podem ser irradiadas e excitadas por diversas maneiras, como por exemplo, tubo de raios X, fontes radioativas ou aceleradores de partículas (VALKOVIĆ, 1989).

Assim, 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 característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (NASCIMENTO FILHO, 1999).

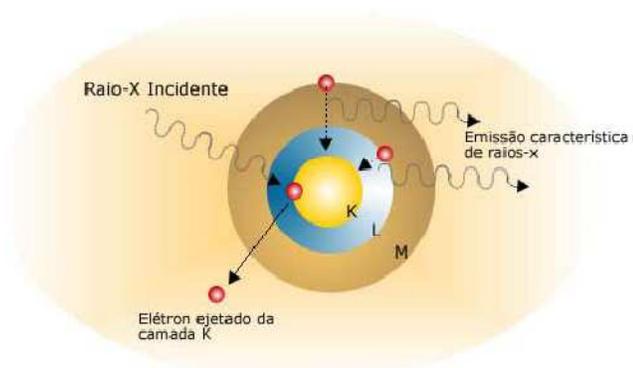


Figura 3.1- Representação esquemática dos fundamentos da fluorescência de raios X.
Fonte: FAZZA (2007).

3.1.1 Excitação dos elementos

Como já mencionado, para haver a produção de raios X característicos há a necessidade de se retirar elétrons localizados nos níveis mais internos dos átomos, por exemplo, a camada K, e para isso a energia mínima para a excitação deve ser superior à energia de ligação do elétron nessa camada, denominada energia de ligação atômica.

Aplicando a teoria de Böhrr para o átomo de hidrogênio e tomando algumas observações experimentais de Moseley obtém-se a equação 3.1 que permite calcular o corte de observação para os níveis de K e L (BELMONTE, 2005).

$$E \cong \frac{me^4(Z-b)^2}{8\varepsilon_0 h^2 n^2} \quad (3.1)$$

Onde:

E : energia de ligação do elétron no nível (J);

m : massa de repouso do elétron ($9,11 \times 10^{-31}$ kg);

Z : número atômico do átomo emissor de raios X;

b : constante de Moseley ($b = 1$ para nível K e $b = 7$ para nível L)

ε_0 : é a permissividade elétrica no vácuo ($8,853 \times 10^{-12}$ C/Nm²);

h : constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s);

n : é o número quântico principal, referente ao nível eletrônico em questão.

3.1.2 Dispersão dos Raios X

No método de dispersão por comprimento de onda (WD-XRF), 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.

No caso da Fluorescência de Raios X por energia dispersiva (ED-XRF), os raios X são selecionados através de pulsos eletrônicos produzidos em um detector apropriado, sendo as amplitudes destes pulsos diretamente proporcionais às energias dos raios X (FARIA, 2007).

3.1.3 Detecção e medida dos Raios X

Com relação à detecção dos raios X, ela pode ser feita de duas formas: por comprimento de onda (WD-XRF) ou por energia dispersiva (ED-XRF).

Na energia dispersiva os raios X característicos são obtidos por um detector de alta resolução, capaz de produzir pulsos eletrônicos proporcionais às energias dos raios X. Nesse caso, os mais empregados são os detectores de Si(Li) e Ge hiperpuro.

Já na dispersão por comprimento de onda, é necessário um cristal analisador que separa os diversos comprimentos de onda gerados (também característicos dos elementos excitados). Dessa forma, o detector não precisa ter uma alta resolução como na dispersão por energia.

O detector proporcional normalmente é utilizado para raios X de baixa energia ou "moles" (na faixa de 1 a 15 keV), enquanto que o de cristal cintilador NaI (TI) é utilizado para raios X de alta energia ou "duros" (na faixa de 15 a 100 keV) (FARIA, 2007).

3.2 Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)

A técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (*Total Reflection X-Ray Fluorescence* – TXRF) pode ser vista como um caso especial da Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF). Consiste, basicamente, na emissão da radiação incidente a ângulos muito rasos sobre uma superfície refletora de forma a se obter a reflexão total dos raios X. No intuito de diminuir o espalhamento e a excitação dos elementos presentes no material refletor, a técnica de TXRF busca um ângulo de incidência em que todo feixe incidente seja refletido havendo, conseqüentemente, a menor interação possível entre radiação incidente e o material refletor (BELMONTE, 2005).

Algumas das vantagens que a TXRF fornecem com relação à XRF convencional são:

- redução do background;
- necessidade de uma pequena quantidade da amostra;
- redução dos efeitos de matriz;
- pequena distância entre a amostra e o detector; e,
- diminuição da influência dos materiais presentes no suporte da amostra.

Para um melhor entendimento da técnica de TXRF, é necessário o conhecimento de alguns fenômenos envolvidos, como a reflexão e a refração, descritos a seguir.

3.2.1 Reflexão e Refração

Quando um feixe de radiação qualquer incide em uma interface entre dois meios diferentes e com índices de refração diferentes n_1 e n_2 , parte do feixe é refletida, continuando no meio incidente, ou seja, de onde veio, e parte do feixe é refratado ao penetrar no meio 2, como mostra a figura 3.2.

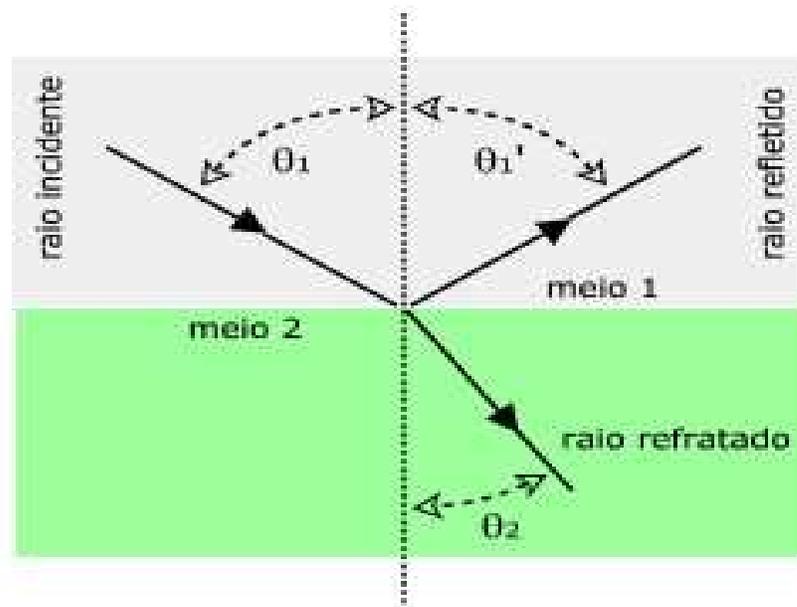


Figura 3.2 - Representação ilustrativa dos fenômenos de reflexão e refração. Fonte: MSPC, 2009.

O ângulo formado pelo feixe incidente e a normal será igual ao ângulo formado pelo raio refletido e a normal. Já o feixe refratado terá um ângulo em relação à superfície de interface que obedece a Lei de Snell, que é mostrada pela equação 3.2.

Deve-se levar em consideração ainda o fato de que cada meio tem um valor de índice de refração, sofrendo uma variação de acordo com a permeabilidade dos feixes. O cálculo dos valores dos índices de refração é feito levando-se em consideração a

velocidade atingida pela luz nos meios, tendo como parâmetro a velocidade da luz no vácuo, como mostra a equação 3.3.

$$n_1 \cdot \text{sen } \theta_1 = n_2 \cdot \text{sen } \theta_2 \quad (3.2)$$

onde

n_1 = índice de refração do meio 1

n_2 = índice de refração do meio 2

$\text{sen } \theta_1$ = seno do ângulo de incidência

$\text{sen } \theta_2$ = seno do ângulo refratado

$$n = \frac{c}{v} \quad (3.3)$$

Onde

n = índice de refração do meio;

c = velocidade da luz no vácuo, e;

v = velocidade da luz no meio

3.2.2 Reflexão Total

Qualquer meio é mais denso do que o vácuo e qualquer sólido é mais denso do que o ar, ou seja, apresentam um índice de refração maior do que o do vácuo e o do ar, que podem ser aceitos como tendo o valor igual a um. Normalmente, essas condições resultam em um feixe refratado que é desviado próximo ao plano que divide os meios. Se esse ângulo do feixe refratado tender a zero, o feixe irá emergir tangenciando o plano que divide os meios (KLOCKENKÄMPER, 1997).

Dessa forma, existe um ângulo de incidência que deve ser menor do que um determinado ângulo crítico (ϕ_{crit}), para que não ocorra a penetração do feixe no segundo

meio, ou seja, para que não haja a refração. Assim, o feixe seria completamente refletido paralelamente à superfície do segundo meio, como mostra a figura 3.3.

O valor do ângulo crítico depende de vários fatores como, por exemplo, a energia do feixe incidente e a densidade do material. Assim, cada material tem um diferente ângulo crítico para uma mesma energia de feixe incidente. Dessa forma, é possível calcular o valor do ângulo crítico de acordo com a Lei de Snell (equação 3.4).

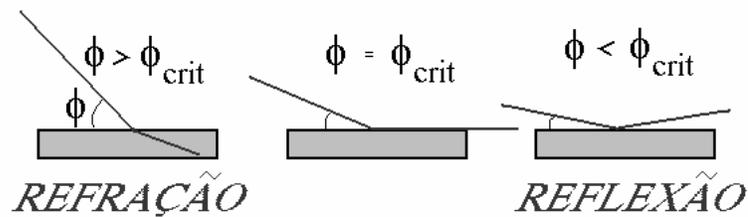


Figura 3.3 - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo crítico de incidência. Fonte: NASCIMENTO FILHO (1999).

$$\phi_{crit} = \frac{n_e}{E} \sqrt{\frac{e.h}{2\pi.m}} \quad (3.4)$$

Onde:

ϕ_{crit} = ângulo crítico (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),

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

A densidade eletrônica do material é dada pela equação 3.5:

$$n_e = \frac{N_o \cdot \rho \cdot Z}{A} \quad (3.5)$$

Onde:

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

ρ = densidade do material (g.cm⁻³);

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

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 keV = $1,6 \cdot 10^{-12}$ erg), pode-se calcular o ângulo crítico ϕ_{crit} em minutos, mostrado na equação 3.6:

$$\phi_{crit} = \frac{99,1}{E} \sqrt{\frac{\rho \cdot Z}{A}} \quad (3.6)$$

Onde:

ϕ_{crit} = ângulo crítico (minutos);

E = energia da radiação (keV);

ρ = densidade do material (g.cm⁻³);

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

A = átomo-grama ou molécula-grama do material (g.mol⁻¹).

Na tabela 3.1 são mostrados os ângulos críticos para vários materiais refletoras, e três energias diferentes para os feixes incidentes.

Tabela 3.1– Ângulos críticos para diferentes materiais e diferentes energias de fótons.

Material Refletor	Ângulo crítico (graus)		
	8,4 keV	17,44 keV	35 keV
Lucite	0,157	0,076	0,038
Vidro de carbono	0,165	0,08	0,04
Nitrato de boro	0,21	0,1	0,05
Vidro de quartzo	0,21	0,1	0,05
Alumínio	0,22	0,11	0,054
Silicone	0,21	0,1	0,051
Cobalto	0,4	0,19	0,095
Níquel	0,41	0,20	0,097
Cobre	0,4	0,19	0,095
Germânio	0,3	0,15	0,072
Tântalo	0,51	0,25	0,122
Platina	0,58	0,28	0,138
Ouro	0,55	0,26	0,131

Fonte: KLOCKENKÄMPER, 1997.

3.2.3 Análise quantitativa

Quando um feixe de raios X passa através da matéria sofre uma atenuação, ou redução na sua intensidade, devido a uma série complexa de interações com os átomos que constituem a amostra (SALVADOR, 2005).

Conhecido como efeito interelementos, o efeito matriz consiste de fenômenos de absorção e intensificação do sinal de emissão por parte dos outros elementos constituintes da amostra analisada. Há dois tipos de absorção: primária e secundária. A absorção primária é devida à concorrência de absorção de raios X da fonte excitadora, por todos os elementos da amostra. Isto provoca uma sensível redução na intensidade

da radiação disponível pela fonte primária para excitação do elemento de interesse, reduzindo a intensidade do subsequente processo de emissão. A absorção secundária é a absorção da radiação característica emitida pelo elemento de interesse por parte dos outros elementos presentes na amostra (SAMPAIO, 2007).

O efeito de absorção é muito significativo nas análises por fluorescência de raios X, uma vez que é uma função que depende da composição, necessitando sempre de correções químicas físicas ou matemáticas (SALVADOR, 2005).

Ao contrário da absorção, a intensificação da fluorescência contribui com o aumento do sinal de emissão do elemento de interesse. Para tentar corrigir os efeitos de matriz pode-se fazer: a) adição e diluição de padrão; b) padronização interna; c) métodos de espalhamento da radiação; d) sistemas de calibração com padrões certificados de composição similar às amostras analisadas; e) métodos matemáticos de correção (coeficientes de influência, parâmetros fundamentais, calibração multivariada e redes neurais) (NAGATA, 2001 *apud* SAMPAIO, 2007).

Devido à diminuta espessura da amostra e alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação, não há a ocorrência dos efeitos de matriz na TXRF.

A grande vantagem da utilização da curva de sensibilidade é o fato de que ela é função do número atômico dos elementos, ou seja, independe da concentração. Dessa forma, não é necessário a preparação de padrões em diversas faixas de concentração. Além disso, caso a amostra possua elementos que não estão presentes nos padrões, é possível fazer uma interpolação matemática. Ou seja, é possível obter os valores de sensibilidade relativa para todos os elementos, mesmo para aqueles elementos que não estão presentes nos padrões, mas que podem estar presentes na amostra analisada.

Na TXRF, uma alíquota (1 a 100 μ L) da amostra *in natura* ou digerida, é pipetada sobre um suporte de acrílico (lucite), quartzo ou germânio e depois, evaporada, formando assim um filme fino sob o suporte.

Desse modo, a análise quantitativa baseia-se na relação entre a intensidade fluorescente e a concentração de um elemento de interesse, como mostra a equação 3.7.

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (3.7)$$

onde:

I_i = intensidade líquida dos raios X da linha característica K ou L do elemento i de interesse (cps),

S_i = sensibilidade elementar do sistema para o elemento i (cps.mL/ μ g),

C_i = concentração do elemento i na solução pipetada no suporte (μ g/ml).

Com a adição do padrão interno nas amostras a serem analisadas por TXRF diminui a incidência de diversos problemas de instabilidade do sistema, como por exemplo, flutuações no gerador de raios X, corrente (radiação síncrotron), emissão de raios X pelo ânodo, detecção dos raios X, e erros operacionais, como pipetagem e o posicionamento das amostras durante a excitação.

O padrão interno é uma solução de concentração conhecida de um determinado elemento, que é adicionada à amostra com o objetivo de corrigir os efeitos de não uniformidade da alíquota depositada no suporte e também os efeitos de geometria.

É necessário ainda frisar a importância de que o elemento adicionado como padrão interno não deve estar presente na amostra, ou então, estar presente em baixas concentrações. Os elementos mais utilizados como padrão interno, são o Ge e Ga, assim como o Co e Y.

Com a concentração conhecida do padrão interno, é realizada uma correlação entre a concentração do padrão e a concentração do elemento de interesse na amostra.

A relação entre a intensidade do elemento (I_i) e a intensidade do padrão interno (I_y) é dada pela equação 3.8.

$$\frac{I_i}{I_y} = \frac{S_i \cdot C_i}{S_y \cdot C_y} \quad (3.8)$$

Da equação acima temos:

$$\frac{I_i}{I_y} \cdot C_y = \frac{S_i}{S_y} \cdot C_i \quad (3.9)$$

Fazendo:

$$R_i = \frac{I_i}{I_y} \cdot C_y \quad \text{e} \quad S_{Ri} = \frac{S_i}{S_y} \quad (3.10)$$

Temos:

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

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_{Ri} = 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 .

Com isto, pode-se calcular a concentração do elemento de interesse, utilizando-se a equação 3.12:

$$C_i = \frac{I_i}{I_y} \cdot \frac{C_y}{S_{Ri}} \quad (3.12)$$

3.2.4 Limite Mínimo de Detecção

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* (FICARIS, 2004).

O limite mínimo de detecção (LMD) é a menor quantidade que pode ser discriminada estatisticamente em relação ao *background*. O limite mínimo de detecção pode ser usado ainda para fazer uma comparação entre diversas metodologias analíticas.

Os limites mínimos de detecção dependem da razão sinal/ruído e, portanto, da estatística de contagem. Na XRF convencional, a intensidade do *background* (BG) limita os níveis inferiores de concentração que podem ser detectados. Em geral, os LMD podem ser melhorados (diminuídos) aumentando o tempo de contagem. Geralmente mantém-se um compromisso entre os propósitos da análise e o tempo de contagem (FAZZA, 2007).

O LMD para TXRF é normalmente da ordem de ng/g, porém, em algumas amostras pré-concentradas pode-se obter limites de detecção da ordem de pg/g (COSTA, 2003 *apud* BELMONTE, 2005).

De modo geral, os limites mínimos de detecção para a técnica de TXRF são bem menores que aqueles da fluorescência convencional ED-XRF, devido principalmente a três fatores:

- baixa intensidade do *background*, devido a reduzida transferência de energia ao suporte da amostra em relação à ED-XRF;
- o fluxo da radiação primária disponível para a excitação da amostra, devido ao feixe refletido, é muito mais efetivo do que na XRF; e
- a distância entre a amostra (filme fino) e o detector de Si é muito menor que na ED-XRF, aumentando portanto a eficiência de detecção dos raios X característicos.

O LMD 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 *apud* NASCIMENTO FILHO, 1999).

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 3.13 (LADISICH *et al*, 1993 *apud* FARIA, 2007):

$$LMD_i(cps) = \frac{3}{S_i} \cdot \sqrt{\frac{I_i \cdot (BG)}{t}} \quad (3.13)$$

Considerando que:

$$\frac{1}{S_i} = \frac{C_i}{I_i} = \frac{C_y}{I_y \cdot S_{Ri}} \quad (3.14)$$

E substituindo na equação 3.13, temos:

$$LMD_i(mg.L^{-1}) = 3 \sqrt{\frac{I_i.(BG)}{t}} \cdot \frac{C_y}{I_y.S_{Ri}} \quad (3.15)$$

Onde:

t = tempo de contagem, em segundos

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Área de estudo

A cidade de Limeira está localizada na região Sudeste do Brasil, no interior do Estado de São Paulo, a 22°33'54" de latitude sul e 47°24'09" de longitude oeste.

O município de Limeira está localizado a 154 km a noroeste da cidade de São Paulo, na região leste do Estado de São Paulo, pertence à Região Administrativa de Campinas e constitui-se na sede da Região de Governo que tem o seu nome, integrada por oito municípios: Araras, Leme, Limeira, Pirassununga, Cordeirópolis, Conchal, Santa Cruz da Conceição e Iracemápolis (LIMEIRA, 2009).

Seu território é cortado no sentido N-S pela Via Anhanguera, principal rota de ligação entre a capital e as regiões Norte e Centro de São Paulo, ocupando uma posição privilegiada em meio a um importante entroncamento rodo-ferroviário (Via Anhanguera; Rodovia dos Bandeirantes; Washington Luís; Limeira-Piracicaba; Limeira-Mogi-Mirim; FERROBAN) dista 58 km de Campinas, 29 km de Piracicaba, 25 km de Rio Claro, 20Km de Americana e 50 km de Mogi-Mirim (LIMEIRA, 2009).

Faz divisa com Cordeirópolis e Araras, ao Norte; Engenheiro Coelho, Arthur Nogueira e Cosmópolis, a Leste; Americana e Santa Bárbara D'Oeste, ao Sul e Piracicaba e Iracemópolis, a Oeste.

O desenvolvimento da região foi desencadeado em função da boa qualidade dos solos para a agricultura, a partir da cana-de-açúcar e fortalecido e acelerado pelo café, cuja produção escoava por meio da então denominada Estrada de Ferro do Oeste, depois Companhia Paulista de Estradas de Ferro/FEPASA, e hoje pertencente à Rede Ferroviária Federal S/A (RFFSA) com concessão de uso para América Latina Logística – ALL (LIMEIRA, 2007).

A transformação do povoado em cidade se deu graças a esse contexto de fácil mobilidade. Houve um significativo crescimento populacional no início do século XX e um incremento das atividades econômicas e, no segundo quarto do século XX houve uma intensificação no processo de industrialização.

Sua economia tem como base atividades diversificadas - agricultura, indústria, comércio e serviços, constituindo muitas vezes, os APL – arranjos produtivos locais - associadas às indústrias metalúrgica, de jóias e folheados e de derivados de citros (LIMEIRA, 2007).

O censo de 2000 (IBGE), último levantamento oficial, apontou para uma população de 249.046 habitantes. Segundo projeção feita pelo IBGE, a população de Limeira para o ano de 2007 é de aproximadamente 272.737 habitantes, o que confere à população uma taxa de crescimento de aproximadamente 1,31% no período de 2000 a 2007.

A distribuição dessa população por sua vez é feita de maneira desigual pela área do município, como mostra a figura 4.1:

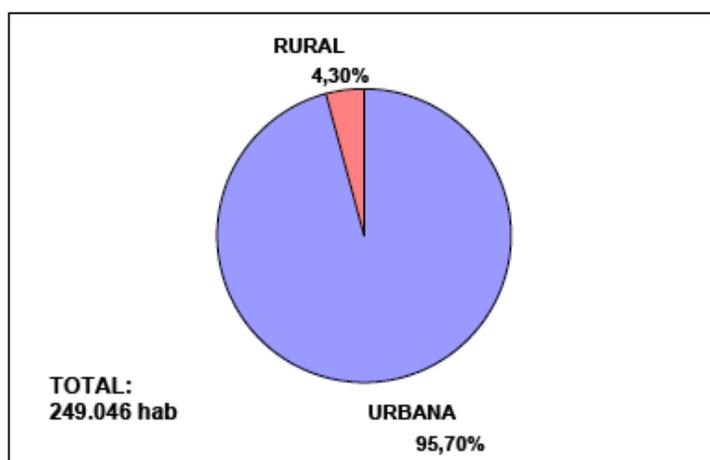


Figura 4.1 - Distribuição da população de Limeira em 2000. Fonte: IBGE (2009)

Apesar da maior parte da população se concentrar na área urbana, a Tabela 4.1 mostra que a maior área do município encontra-se na área rural, conferindo assim uma densidade populacional entre 0,09 e 0,63 habitantes por hectare. A Figura 4.2 mostra os limites do município e a divisão entre as áreas urbana e rural.

Tabela 4.1 – Divisão das áreas urbanas e rurais do município de Limeira.

Zona	Área ocupada
Perímetro Urbano	143,14 km ²
Perímetro de Expansão Urbana	35,84 km ²
Perímetros Urbanos Isolados	2,8 km ²
Zona Rural	399,22 km ²
TOTAL	581,00 km²

Fonte: LIMEIRA 2009

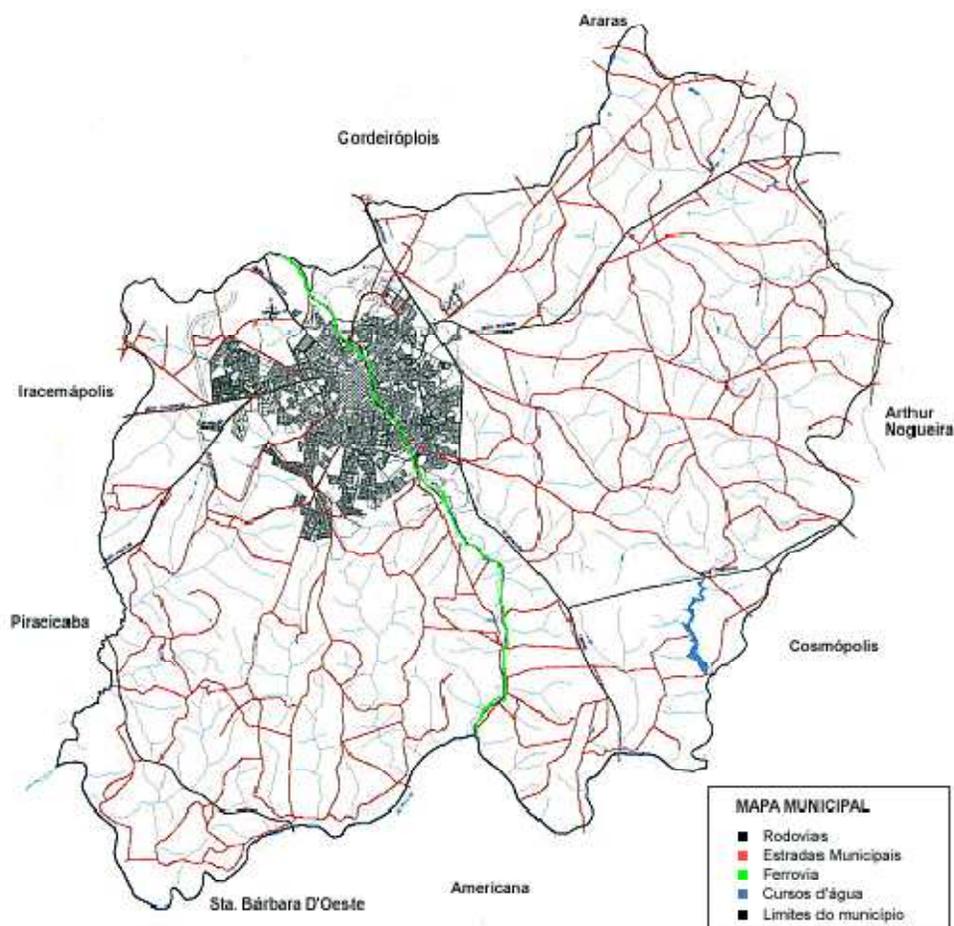


Figura 4.2 - Localização da área urbana do município de Limeira. Fonte: LIMEIRA (2007).

4.1.1 Usos e ocupação do solo

A estruturação espacial é a forma como as diversas funções se distribuem e se articulam pelo território da cidade, o que é de fundamental importância para um crescimento ordenado e sustentável do município.

Para que isso ocorra, é necessário um planejamento prévio do crescimento do município e dos usos e ocupações do solo, ou seja, é necessário que seja determinado quais os locais apropriados para o desenvolvimento de cada atividade específica.

O território limeirense caracteriza-se por um tecido urbano concentrado, havendo um centro, o histórico-comercial, que articula toda a cidade e a partir do qual a urbanização se iniciou e se mantém (LIMEIRA, 2007).

Na Figura 4.3 a seguir, pode-se ver a forma de uso geral do solo no município. A área urbanizada é de pequena monta frente a sua extensão territorial – somente 13,01%, o que vem confirmar a importância da produção agropecuária para a manutenção do equilíbrio das atividades econômicas.

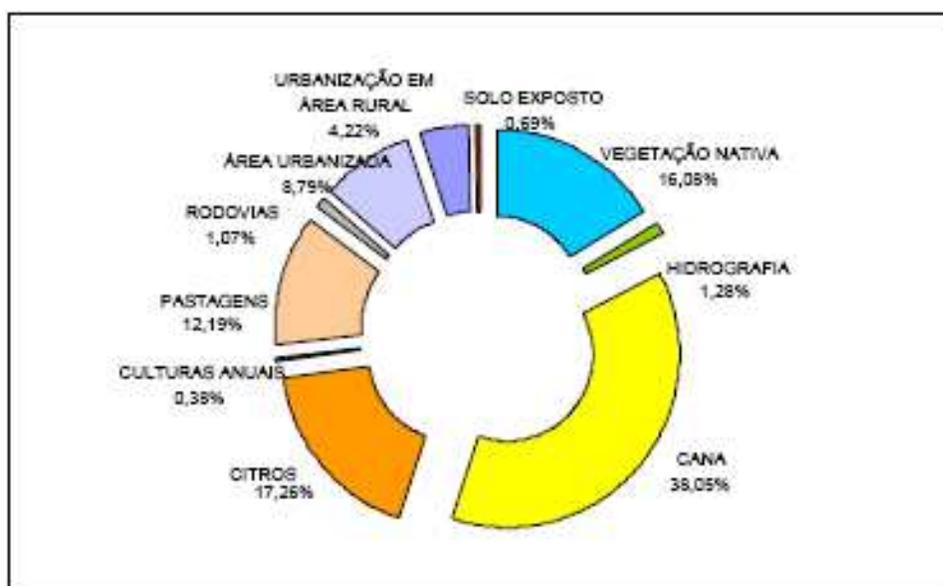


Figura 4.3 – Uso geral do solo em Limeira. Fonte: LIMEIRA (2007).

4.1.1.1 Uso e ocupação da área urbana

A área urbana além de contar com a maior parte da população da cidade, acaba ainda abrigando diversos setores muito importantes para a população em geral, como o setor de comércio e serviços, além de contar também com algumas indústrias.

O centro único da cidade além de ser tradicionalmente conhecido como o centro comercial do município, vem ainda se consolidando como uma região de prestação de serviços.

Com relação às áreas industriais, algumas surgiram nos mesmos padrões das áreas comerciais e de serviços, ou seja, a partir de vias estratégicas quanto a circulação de veículos para garantir um fácil transporte das matérias primas necessárias e das mercadorias produzidas. Houve ainda as indústrias que optaram por se desenvolver mais afastadas da mancha urbana, devido à necessidade de grandes áreas, ou ainda pela preferência pela proximidade de alguns corpos d'água.

Vale destacar ainda que a maior parte do território é tido como de zona mista, exceto pelas regiões classificadas como Z5, que são constituídos por condomínios estritamente residenciais, e pelas classificadas como Z6, que são regiões de usos mais incômodos nos quais não se admitem residências (LIMEIRA, 2007).

4.1.1.2 Uso e ocupação da área rural

Como já citado anteriormente, a área rural corresponde à maior parte do território do município de Limeira, e não é a toa que a agricultura é de fundamental importância para a cidade.

A vocação de usos agrícolas foi histórica e economicamente marcante. Os primeiros registros indicam as fazendas de café, depois os pomares de laranja e a produção de derivados (pectina), a cana e mais recentemente, a produção de mudas, sendo ainda hoje de extrema importância econômica e para a sustentabilidade do município.

A figura 4.4 indica quais são os principais usos do território rural, sendo utilizado em sua maioria para a produção da cana-de-açúcar e ainda sendo bastante utilizado na produção de frutas cítricas.

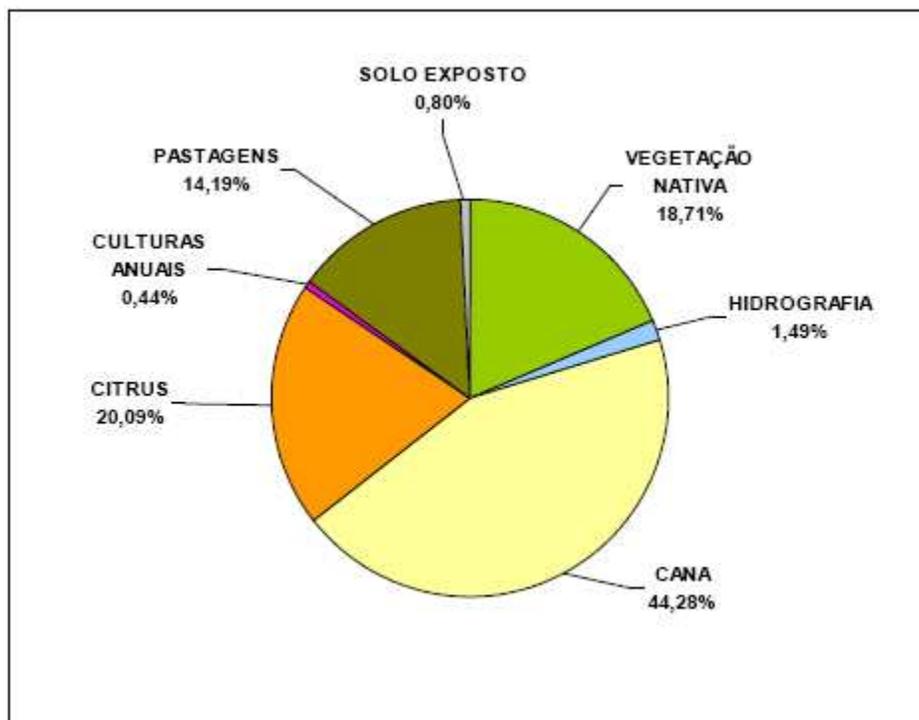


Figura 4.4 – Utilização do solo rural de Limeira. Fonte: LIMEIRA (2007).

Com a elevada importância do cultivo de cana-de-açúcar na zona rural de Limeira, toda a região acaba sofrendo com as constantes queimadas que são feitas nesse tipo de cultura, o que pode vir a prejudicar a qualidade do ar, que é o tema central desse trabalho.

Além da agricultura, a zona rural vem ainda sofrendo com distorções dos usos ocupação agrícola, com a implantação de chácaras de recreio, muitas vezes irregulares que acabam por prejudicar o meio ambiente como um todo, pois se utilizam de águas subterrâneas e fazem descartes inapropriados dos esgotos sanitários, uma vez que não dispõe de infra-estrutura básica de saneamento (LIMEIRA, 2007).

4.2 Ar, atmosfera e poluição

Uma definição genérica do ar pode ser aquela que o descreve como um contínuo fluido ideal compressível. Ao contrário de outros recursos naturais, como água e outros produtos beneficiados, esse fluido é consumido como insumo básico para a vida sem qualquer forma de tratamento. Portanto, todo ar, indistintamente, deve ser próprio para o consumo humano (ÁLVARES JR *et al*, 2002).

A composição do ar varia ligeiramente de acordo com as condições locais. No entanto as médias de seus diversos componentes podem ser determinadas com razoável precisão. Na Tabela 4.2 é apresentada a composição do ar seco, segundo LEDBETTER, 1972.

Tabela 4.2– Composição do ar seco.

Componentes	Volume	Peso	Massa Total (g x 10 ⁻²⁰)
N ₂	78,084%	75,51%	33,648
O ₂	20,946%	23,15%	11,841
Ar	0,934%	1,28%	0,6555
CO ₂	0,033%	0,046%	0,0233
Ne	18,180 ppm	12,50 ppm	6,36 x 10 ⁻⁴
He	5,240 ppm	0,72 ppm	3,70 x 10 ⁻⁵
Kr	1,140 ppm	2,90 ppm	1,46 x 10 ⁻⁴
Xe	0,087 ppm	0,36 ppm	1,80 x 10 ⁻⁵
N ₂ O	0,500 ppm	1,50 ppm	7,70 x 10 ⁻⁵
CH ₄	2 ppm	1,20 ppm	6,20 x 10 ⁻⁵
H ₂	0,5 ppm	0,03 ppm	2,00 x 10 ⁻⁶
O ₃	0,01 ppm	-	-
Rn	10 ⁻¹³ ppm	-	-

Fonte: LEDBETTER (1972)

4.2.1 Atmosfera

A atmosfera é a denominação dada à camada invisível de gases que envolve a Terra e tem fundamental importância na manutenção da vida no planeta, mantendo a temperatura terrestre, contendo gases importantes para a sobrevivência, filtrando as radiações solares, etc. Ela é composta por cinco camadas, sendo elas: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera. Segundo ÁLVARES JR *et al* (2002), podemos ainda facilitar essa divisão de camadas, adotando apenas a troposfera como camada mais inferior, e a estratosfera como a camada logo acima da troposfera.

A troposfera é a camada da atmosfera mais próxima à superfície terrestre. Ela se estende do solo até uma altitude de aproximadamente 10 km. Na troposfera a temperatura decresce com a altitude a uma razão de aproximadamente 6,5°C/km. Esse fato é muito importante para a dispersão dos poluentes na atmosfera. Entretanto, processos naturais podem alterar esse gradiente térmico negativo, ocasionando um fenômeno prejudicial à dispersão dos poluentes chamado de inversão térmica (ALMEIDA, 1999).

Devido ao movimento intenso de energia térmica e das significativas mudanças de temperatura, a troposfera é a camada mais instável da atmosfera. É nessa camada que ocorrem os fenômenos meteorológicos, sendo essa sua principal característica que a distingue das demais camadas. Sendo assim, a troposfera é o foco principal de análise desse trabalho, por conter o ar que respiramos (ALMEIDA, 1999).

A estratosfera se estende de uma altitude de aproximadamente 10 km a 45 km da superfície de Terra. Nela os ventos são constantes e a temperatura é relativamente uniforme. Nela encontramos a camada de ozônio, que serve como um escudo protetor da Terra contra os raios ultra-violeta, provenientes do sol. É uma camada estável, raramente relacionada com manifestações meteorológicas (ALMEIDA, 1999).

A mesosfera se encontra a uma altitude de 45 km a 80 km da superfície da Terra e é caracterizada pelo decréscimo na temperatura em relação à altitude.

A termosfera se estende de uma altitude de 80 km a 1000 km a partir da superfície terrestre. Sua principal característica é o aumento da temperatura em relação à altitude.

A camada mais externa da atmosfera é a exosfera, e sua abrangência é desde o final da termosfera até o espaço sideral (ALMEIDA, 1999).

4.2.2 Poluição atmosférica

O conceito de poluição atmosférica aborda uma série de substâncias, atividades e fenômenos que contribuem para uma deterioração da qualidade natural da atmosfera. Segundo a CETESB (2009), poluente atmosférico é toda e qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos em legislação, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Pode-se atribuir às atividades antrópicas a maior parte das fontes poluidoras do ar como, por exemplo, o crescimento desordenado das cidades, o aumento do número da população, o constante desmatamento de florestas, atividades agrícolas, a grande frota de veículos, o uso de combustíveis fósseis e o crescimento da industrialização.

4.2.2.1 Efeitos sobre a saúde e o meio ambiente

As emissões de poluentes atmosféricos podem causar diversos danos à nossa saúde e ainda ao meio ambiente em que vivemos. Esses danos muitas vezes podem ser facilmente notados, e geralmente podem ser de natureza física, química e biológica, sendo prejudiciais ao meio ambiente, incluindo paisagens naturais, vegetação, animais, solo, água, estruturas naturais e artificiais, como também a saúde humana.

Um exemplo comum para danos de natureza física é a diminuição de visibilidade devido a grandes concentrações de material particulado.

Outro exemplo que pode ser considerado como de natureza física é o aumento da temperatura global ou efeito estufa, causado principalmente pelo aumento do dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera (ÁLVARES JR *et al*, 2002).

Exemplo de efeito químico é o caso da destruição da camada de ozônio, que pode ser atribuída principalmente pela emissão de gases CFC (cloro flúor carbono), que interagem com o ozônio. Os buracos na camada de ozônio estão ligados diretamente à problemas relacionados à grande incidência de raios ultra violetas, como por exemplo câncer de pele.

Outro exemplo de efeito químico causado pela poluição atmosférica é a deterioração de materiais expostos a atmosferas ácidas com altas concentrações no ambiente de SO_x, NO_x, fluoretos, etc., que causam a corrosão de metais e estruturas, erosão de superfícies, pinturas, obras de arte, etc (ÁLVARES JR *et al*, 2002).

Já os efeitos biológicos estão diretamente relacionados com problemas de saúde, não apenas dos seres humanos, mas também saúde de outros animais e das plantas.

Diversas plantas podem ser utilizadas como bioindicadores da presença de poluição atmosférica com o decorrer do tempo. Os anéis de crescimento das árvores podem fornecer informações sobre mudanças em diversas variáveis ambientais, inclusive a poluição atmosférica, como mostra FARIA (2007). As plantas podem ser indicadoras sensíveis e acumuladoras de poluentes atmosféricos e suas reações podem servir como alarmes para a possível ocorrência de efeitos danosos da poluição em outros seres, objetos e materiais (ROCCO JR, 2008).

Quanto à saúde humana, fica evidente que diversas doenças respiratórias têm relação direta com a quantidade de poluentes presentes no ar. Nota-se isso pela maior incidência de doenças respiratórias principalmente no período de inverno, quando diminui a frequência das chuvas, o ar fica mais seco e, portanto, espera-se que contenha uma concentração maior de poluentes.

Em todo o mundo, houve um aumento considerável nas emissões de poluentes atmosféricos e conseqüentemente um aumento de problemas respiratórios principalmente após a revolução industrial, que abriu horizontes para o uso da queima de carvão como combustível, e futuramente, o uso de combustíveis fósseis. A revolução industrial proporcionou ainda um aumento do número de indústrias poluidoras.

A poluição do ar não causa apenas problemas respiratórios. Ela pode causar apenas leves desconfortos ou até mesmo levar a morte. Entre esses efeitos estão a irritação dos olhos, redução da capacidade pulmonar, aumento da suscetibilidade a infecções virais e a doenças cardiovasculares, redução da performance física, dores de cabeça, agravamento de doenças crônicas como asma e bronquite, e ainda pode causar danos e alterações genéticas, como o nascimento de crianças defeituosas.

Diversos acontecimentos comprovam todos esses problemas causados pela poluição do ar, como por exemplo, em Manchester, Inglaterra, em janeiro de 1931, durante nove dias de névoa espessa e condições climáticas desfavoráveis, morreram

592 pessoas, o que representou um grande aumento da mortalidade com relação à média histórica (WARK e WARNER, 1981).

Em dezembro de 1952 aconteceu em Londres o episódio mais clássico de efeitos deletérios da poluição do ar. Uma grande onda de frio levou a população a utilizar uma grande quantidade de carvão, e esse fato associado à inversão térmica que impediu a dispersão dos poluentes, produziu uma névoa densa composta principalmente de material particulado e enxofre. A névoa permaneceu estacionada na cidade durante aproximadamente três dias, o que causou a morte de aproximadamente quatro mil pessoas a mais do que o registrado em períodos semelhantes. Segundo as estatísticas, a grande maioria dos mortos nesse incidente apresentava história prévia de bronquite crônica, enfisema ou problemas cardiovasculares. Diversos trabalhos falam sobre esse acontecimento como BELL e DAVIS (2001), ARBEX (2001), SALDIVA (2008) entre outros.

No Brasil, um dos casos mais conhecidos e divulgados no mundo inteiro é o da cidade de Cubatão, que chegou a ser conhecida como a cidade mais poluída do mundo. Principalmente nas décadas de 70, 80 e 90, diversas indústrias de vários seguimentos se instalaram na região como indústrias de fertilizantes, cimenteiras, siderúrgicas, etc. A partir disso, a cidade apresentava um quadro de poluição ambiental preocupante, que teve seu ápice na década de 90, quando os principais problemas de saúde na população foram registrados, como, por exemplo, má formação de fetos, e o nascimento de crianças acéfalas.

A relação entre efeitos à saúde e poluição atmosférica foi estabelecida a partir de episódios agudos de contaminação do ar e estudos sobre a ocorrência do excesso de milhares de mortes registradas em Londres, em 1948 e 1952, caso que já foi citado (CETESB).

No caso da Região Metropolitana de São Paulo - RMSP, o crescimento desordenado verificado na Capital e nos municípios vizinhos, especialmente da região do ABC, a partir da 2ª Guerra Mundial, levou à instalação de indústrias de grande porte,

sem a preocupação com o controle da emissão de poluentes atmosféricos, sendo possível a visualização de chaminés emitindo enormes quantidades de fumaça.

Há registros em jornais da década de 60 e especialmente de 70, de episódios agudos de poluição do ar que levaram a população ao pânico devido aos fortes odores, decorrentes do excesso de poluentes lançados pelas indústrias na atmosfera, causando mal-estar e lotando os serviços médicos de emergência (CETESB).

Grande parte dos trabalhos publicados com relação ao material particulado, busca fazer uma ligação entre a exposição humana e o material particulado atmosférico e os agravamentos na saúde que ele causa. GRASS e CANE (2008) quantificaram os efeitos causados pelas mudanças no clima e pelos elevados índices de poluição atmosférica em Santiago, Chile. O trabalho mostrou que há uma relação entre o aumento da mortalidade e índices elevados de PM_{10} e $PM_{2,5}$ e ainda que a mortalidade relacionada aos problemas respiratórios é mais visível em períodos relativamente longos de exposição, que variam de 3 a 6 dias.

DAGHER *et al* (2007) avaliaram os efeitos adversos na saúde humana causados pelo material particulado atmosférico nas células epiteliais. O material particulado foi coletado por um impactador de cascata, na cidade de Dunkerque, França. Depois disso, os testes com as células humanas foram realizados *in vitro*, chegando-se a conclusão de que o material particulado pode não apenas causar danos oxidativos nas células, que podem inutilizar e até mesmo destruir as celular, mas também desenvolver processos inflamatórios.

O estudo desenvolvido por HEALEY *et al* (2005) mostrou que o material particulado, além de provocar danos vasculares e ao sistema respiratório, ainda são capazes de causar danos no DNA. O material particulado foi coletado em Leeds, no Reino Unido, e separado em nove frações diferentes de acordo com seu diâmetro aerodinâmico, sendo de maior interesse os com menor diâmetro possível, por volta de $1\mu m$. As culturas com células humanas foram feitas *in vitro*. Os resultados obtidos indicaram que as partículas mais finas têm maior poder de induzir danos no DNA das

células epiteliais do pulmão, assim como provou que tanto os componentes orgânicos como os inorgânicos presentes no material particulado contribuem para os efeitos genotóxicos.

No Brasil, MARCÍLIO e GOUVEIA (2007) estudaram o impacto da poluição atmosférica sobre a morbi-mortalidade da população urbana brasileira, usando fatores de impacto gerados no nível local. Foram utilizados coeficientes de concentração-resposta para estimar os números de internações hospitalares e de óbitos atribuíveis à poluição do ar em sete capitais brasileiras (Belo Horizonte, Curitiba, Fortaleza, Porto Alegre, Rio de Janeiro, São Paulo e Vitória). Para fazer uma correlação entre as internações hospitalares e o nível de poluentes atmosféricos foram levados em consideração os dados referentes à concentração de material particulado fino. Dentre os resultados obtidos, anualmente, mais de 600 óbitos por causas respiratórias entre idosos e 47 em crianças podem ser atribuídos ao nível médio de poluição atmosférica, o que representa 4,9% e 5,5% do total de óbitos por causas respiratórias nesses dois grupos etários, respectivamente. A cada ano, mais de quatro mil internações hospitalares por causas respiratórias também são atribuídos à poluição do ar.

Na cidade de Itabira, Minas Gerais, existem grandes jazidas de minério de ferro que são extraídas em lavra mecanizada a céu aberto, gerando grandes emissões de material particulado. Partindo desse pressuposto, BRAGA *et al* (2007) desenvolveram um estudo para avaliar os efeitos agudos do material particulado inalável (PM₁₀) sobre os atendimentos em pronto-socorro por doenças respiratórias e cardiovasculares no Município de Itabira. Aumentos de 10 µg.m⁻³ no PM₁₀ foram associados com aumentos nos atendimentos de pronto-socorro por doenças respiratórias de 4%, no dia e no dia seguinte, para crianças menores de 13 anos, e de 12%, nos três dias subseqüentes para os adolescentes entre 13 e 19 anos. Dentre os atendimentos por doenças cardiovasculares, foi observado um acréscimo de até 4% nos atendimentos de emergência no dia do aumento da concentração do poluente, e a população afetada são principalmente os indivíduos com idade entre 45 e 64 anos. Esses resultados mostram que o PM₁₀ pode acarretar prejuízos à saúde da população exposta.

Os efeitos dos poluentes atmosféricos atingem também os fetos. Segundo PEREIRA *et al* (1998) existe uma associação entre o número de mortes intra-uterina e a concentração de alguns poluentes, como NO₂, SO₂, CO, O₃ e material particulado fino com menos de 10 µm de diâmetro. As análises foram feitas durante o período de janeiro de 1991 e dezembro de 1992, na cidade de São Paulo. Foi verificado ainda uma associação significativa entre os níveis de carboxihemoglobina do sangue amostrado do cordão umbilical e as concentrações de CO no ar ambiente, para crianças geradas de mães não fumantes, no período de maio a julho de 1995.

MAISONET *et al* (2001) relacionaram os dados sobre a qualidade do ar em seis cidades dos EUA (Boston, Massachusetts; Hartford, Connecticut; Philadelphia, Pennsylvania; Pittsburgh, Pennsylvania; Springfield, Massachusetts; e Washington, DC) para CO, SO₂ e PM₁₀ com os dados dos baixos pesos de crianças ao nascer. Os dados sobre o nascimento das crianças foi fornecido pelo *National Center for Health Statistics Natality Data Sets*, enquanto às informações sobre a qualidade do ar foram fornecidas pela USEPA. Foram consideradas crianças abaixo do peso normal aquelas que ao nascer tinham menos de 2500 g. Foi feito uma correlação entre os dados coletados, com a utilização de métodos estatísticos, levando em consideração a exposição da população aos poluentes. Os resultados obtidos sugerem que a exposição à CO e SO₂ aumenta o risco de se ter um nascimento de uma criança com peso abaixo do normal. Não foi encontrada nenhuma correlação entre o peso das crianças e a exposição ao PM₁₀.

Devido a esses acontecimentos, cresceu o interesse em avaliar e minimizar a emissão dos poluentes atmosféricos. Assim, principalmente a partir da década de 50 foram adotadas medidas para identificar os principais poluentes presentes no ar e, á partir disso, fazer a regulamentação de padrões e índices de qualidade do ar, para evitar agravos na saúde pública.

4.3 Principais poluentes do ar

Os poluentes atmosféricos podem ser classificados de forma geral com relação à sua característica física, sendo divididos assim em três grupos: sólidos, líquidos e gasosos. Entretanto, diversas vezes esses poluentes podem estar associados entre si, de maneira que podemos classificá-los apenas em dois grupos, os gasosos e os particulados.

Segundo SEINFELD (1986) outra classificação possível dos poluentes é de acordo com a sua origem, podendo ser divididos em poluentes primários, que são emitidos diretamente das fontes, ou secundários, que são aqueles formados na atmosfera devido a interações químicas entre poluentes primários e constituintes normais da atmosfera e essa classificação também é adotada pela CETESB. Existe ainda a classificação de acordo com a composição química, como mostra a Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Classificação Química dos Poluentes Atmosféricos.

Comp. de Enxofre	Comp. de Nitrogênio	Comp. Orgânic.	Monóxido de Carbono	Comp. Halogenados	MP	Ozônio
SO ₂	NO	hidrocarbonetos,	CO	HCl	mistura	O ₃
SO ₃	NO ₂	álcoois,		HF	de	formaldeído
Compostos de Enxofre	NH ₃	aldeídos,		cloretos,	compostos	acroleína
Reduzido: (H ₂ S, Mercaptanas, Dissulfeto de carbono, etc) sulfatos	HNO ₃	cetonas,		fluoretos	no estado sólido ou líquido	PAN, etc.
	nitratos	ácidos orgânicos				

Fonte: CETESB, 2009.

De acordo com a CETESB, o grupo de poluentes que servem como indicadores de qualidade do ar, adotados universalmente e que foram escolhidos em razão da frequência de ocorrência e de seus efeitos adversos, são:

- Compostos de Nitrogênio (óxidos de nitrogênio, NO_x);
- Compostos de Enxofre (dióxido de enxofre, SO_2);
- Monóxido de Carbono (CO);
- Oxidantes Fotoquímicos (Ozônio, O_3);
- Hidrocarbonetos (HC);
- Material Particulado (MP).

4.3.1 Compostos de Nitrogênio

Compostos de nitrogênio são encontrados sob várias formas na atmosfera. Estes incluem principalmente os óxidos de nitrogênio (NO_x), a amônia (NH_3) e o próprio nitrogênio (ALMEIDA, 1999).

Os óxidos de nitrogênio geralmente são formados durante processos de combustão. Em grandes cidades, os veículos geralmente são os principais responsáveis pela emissão dos óxidos de nitrogênio. O NO, sob a ação de luz solar se transforma em NO_2 e tem papel importante na formação de oxidantes fotoquímicos como o ozônio. Dependendo das concentrações, o NO_2 causa prejuízos à saúde (CETESB, 2009).

4.3.2 Compostos de Enxofre

Uma variedade de compostos de enxofre é lançada na atmosfera, principalmente sob a forma de óxidos de enxofre (SO_x) e gás sulfídrico (H_2S) originários tanto de fontes naturais quanto antrópicas (ALMEIDA, 1999).

O dióxido de enxofre resulta principalmente da queima de combustíveis que contém enxofre, como óleo diesel, óleo combustível industrial e gasolina. É um dos principais formadores da chuva ácida. O dióxido de enxofre pode reagir com outras substâncias presentes no ar formando partículas de sulfato que são responsáveis pela redução da visibilidade na atmosfera (CETESB, 2009).

4.3.3 Monóxido de Carbono

É um gás incolor e inodoro que resulta da queima incompleta de combustíveis de origem orgânica (combustíveis fósseis, biomassa, etc). Em geral é encontrado em maiores concentrações nas cidades, emitido principalmente por veículos automotores. Altas concentrações de CO são encontradas em áreas de intensa circulação de veículos (CETESB, 2009).

4.3.4 Oxidantes Fotoquímicos (Ozônio)

Oxidantes fotoquímicos são formados na atmosfera como resultados de reações químicas envolvendo poluentes orgânicos, óxidos de nitrogênio, oxigênio e luz solar. O termo oxidante se refere àquelas substâncias químicas que oxidam prontamente outras substâncias que não são facilmente oxidadas pelo oxigênio (ALMEIDA, 1999).

O ozônio é o mais importante dos oxidantes fotoquímicos, e por isso é usado como indicador de presença desses oxidantes na atmosfera. Tais poluentes formam a chamada névoa fotoquímica ou “smog (smoke + fog) fotoquímico”, que pode ser descrito como uma névoa muito densa que pode ser muito prejudicial à saúde e ocasiona problemas de visibilidade.

Além de prejuízos à saúde, o ozônio pode causar danos à vegetação. É sempre bom ressaltar que o ozônio encontrado na faixa de ar próxima do solo onde respiramos, chamado de “mau ozônio” é tóxico. Entretanto, na estratosfera (cerca de 25 km de altitude) o ozônio tem a importante função de proteger a Terra, como um filtro, dos raios ultravioletas emitidos pelo Sol (CETESB, 2009).

4.3.5 Hidrocarbonetos

São gases e vapores resultantes da queima incompleta e evaporação de combustíveis e de outros produtos orgânicos voláteis. Diversos hidrocarbonetos como o benzeno são cancerígenos e mutagênicos, não havendo uma concentração ambiente totalmente segura. Participam ativamente das reações de formação do “smog fotoquímico” (CETESB).

Na atmosfera, os hidrocarbonetos podem reagir com outras substâncias, tais como, oxigênio, nitrogênio, cloro e enxofre, e formar uma grande variedade de compostos derivados. Esses compostos derivados encontrados no ar ambiente e nas fontes de emissão incluem compostos orgânicos, oxigenados tais como aldeídos, ácidos, alcoóis, éteres, cetonas e ésteres (ALMEIDA, 1999).

4.3.6 Material Particulado

Sob a denominação geral de Material Particulado se encontra um conjunto de poluentes constituídos de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu pequeno tamanho (CETESB, 2009). O material particulado é o principal foco de análise desse trabalho e, portanto, terá um capítulo a parte.

4.4 Material particulado

Segundo SEINFELD (1986) material particulado se refere a qualquer substância, exceto água pura, que ocorre como líquido ou sólido na atmosfera que, sob condições normais, possui dimensões microscópicas ou sub-microscópicas, mas maiores do que as dimensões moleculares.

De acordo com WARK e WARNER (1981), material particulado é o termo aplicado para descrever partículas sólidas e líquidas dispersas transportadas pelo ar que são maiores que moléculas ($0,0002 \mu\text{m}$ de diâmetro) mas, menores do que $500 \mu\text{m}$.

Se uma corrente de ar contaminado é visível, isso ocorre graças às suas partículas. Se uma massa de ar sobre uma cidade está escura, são as partículas no ar que causam a cerração. O material particulado não é quimicamente uniforme, mas vem principalmente com uma grande variedade de tamanhos, formas e composições químicas (NEVERS, 2000).

Fica claro, portanto que material particulado é uma denominação genérica para uma grande classe de substâncias presentes na atmosfera na forma de partículas. Essas partículas não são homogêneas do ponto de vista químico, e fisicamente podem se apresentar como partículas sólidas ou líquidas.

Segundo SEINFELD (1986), uma descrição completa das partículas atmosféricas requer especificações não apenas da sua concentração, mas também do seu tamanho, componentes químicos, fase (líquido ou sólido) e morfologia.

O particulado possui, em geral, tempo de permanência na atmosfera de dias a semanas, entretanto pode ser transportado a longas distâncias por correntes de ar favoráveis, interferindo nos processos químicos e físicos da atmosfera não somente em escala local, mas também em escala regional e até global (CASTANHO, 1999).

Os processos de remoção dos aerossóis ocorrem basicamente por deposição seca e úmida. A deposição seca ocorre devido à ação da gravidade sobre as partículas, sendo mais eficiente na fração grossa do particulado. A deposição úmida ocorre por remoção de partículas dentro e abaixo das nuvens, devido à precipitação (CASTANHO, 1999).

De acordo com ARBEX (2001), o diâmetro das partículas pode variar entre 0,002 μm e 100 μm . As partículas acima de 100 μm não permanecem muito tempo em suspensão, e tendem a se precipitar rapidamente. As partículas de maior importância para os aspectos físico-químicos da atmosfera e para a saúde humana são as de diâmetro compreendido entre 0,002 μm e 10 μm , uma vez que essas partículas são inaláveis. Levando em consideração esse aspecto, as partículas de até 2,5 μm são as mais importantes/perigosas, pois são essas partículas que podem atingir os alvéolos pulmonares e, portanto, podem ocasionar maiores problemas à saúde.

Os efeitos ambientais e biológicos causados pelas partículas transportadas pelo ar dependem do seu tamanho, formato e composição química (LINDGREN *et al*, 2006). Dessa forma, é fundamental a divisão das partículas de material particulado com relação ao seu tamanho.

As partículas inaláveis podem ser definidas de maneira simplificada como aquelas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 10 μm . As partículas inaláveis podem ainda ser classificadas como partículas inaláveis finas (material particulado fino) – $\text{MP}_{2,5}$ (<2,5 μm) e partículas inaláveis grossas (material particulado grosso) – MP_{10} (2,5 a 10 μm). As partículas finas, devido ao seu tamanho diminuto, podem atingir os alvéolos pulmonares, já as grossas ficam retidas na parte superior do sistema respiratório (CETESB, 2009).

Estudos epidemiológicos mostram que há uma correlação entre material particulado fino, ou seja, aquele que possui um diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μm , e problemas de saúde de ordem cardiovascular e respiratória (BOMAN *et al*, 2009).

O material particulado fino não é perigoso apenas para a saúde humana. Sabe-se ainda que o material particulado fino esta relacionado com o balanço de radiação solar na Terra, pois podem dispersar e absorver radiação solar (VIKSNA *et al*, 2004).

BENNET *et al* (2004) desenvolveram um estudo que teve como objetivo determinar e quantificar os elementos presentes no material particulado da cidade de Dar es Salaam, na Tanzania, diferenciando a parte rural e a parte urbana da cidade. Para essa determinação e quantificação, foi utilizado o método de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF). Na amostragem, foram utilizados dois impactadores dicotômicos, que coletaram as frações fina e grossa do material particulado, que ficou retido em filtros de membrana de teflon. Foi usado ainda um ciclone para coletar material com diâmetro aerodinâmico menor que 1 μ m. O espectrômetro usado era de geometria tri-axial, operando a 55 kV e 25 mA, com um alvo secundário de molibdênio e um anodo de tungstênio. Um detector de pulsos Kevez 4530P, com tempo de resposta de 6 μ s foi utilizado para medir os sinais. A calibração foi feita com amostras standard NIST e o software utilizado para avaliar os espectros gerados foi o QXAS. Na área urbana foram obtidos maiores concentrações de poluentes do que na área rural, como era esperado. Alguns elementos aparecem apenas nas menores partículas, com diâmetro menor que 1 μ m, como por exemplo o Zn, Pb, Br e K.

BOMAN *et al* (2005) verificaram a qualidade do ar em Bangladesh com a finalidade de saber se as medidas tomadas pelo governo para melhorar a qualidade do ar surtiram efeito. Uma das medidas adotadas pelo governo foi a proibição do uso de chumbo na gasolina. Foram escolhidas duas cidades, Dhaka (capital, urbano) e Rangpur (rural), onde o material particulado foi coletado durante o dia e a noite. A amostragem foi feita com um ciclone de Dewell-Higgins equipado com filtros de teflon com uma porosidade de 3 μ m. Para a análise do material particulado presente nos filtros a metodologia utilizada foi a ED-XRF. Foram encontradas grandes variações entre as concentrações dos elementos entre as duas cidades, sendo que em Dhaka as concentrações são maiores durante o dia, enquanto em Rangpur, as concentrações são maiores durante a noite. Apesar das medidas tomadas pelo governo, ainda foram encontradas concentrações significativas de Pb no material particulado, e as principais

fontes responsáveis foram detectadas como sendo veículos movidos por motores de dois tempo, principalmente os táxis.

No Brasil, alguns estudos mais recentes já começam a avaliar a composição do material particulado, mas não em grande número. SOLURI *et al* (2007) realizaram a amostragem de aerossol em dez locais distribuídos em diferentes regiões da cidade do Rio de Janeiro, de setembro/2003 a setembro/2004, em uma base semanal com amostragens de 24 horas. As frações do aerossol PM_{2.5} e PM₁₀ foram amostradas usando um sistema com filtros em série, bastante parecido com o utilizado nesse presente trabalho. Foram determinadas: a massa do aerossol, carbono elementar, a concentração dos íons solúveis, assim como a concentração total de alumínio, cálcio, ferro, magnésio, potássio, sódio e titânio. A concentração mássica média anual do PM₁₀ variou de 18 a 38 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, sem violação dos padrões brasileiros de qualidade do ar. Para as frações fina e grossa, entre 70 e 90% da massa medida foi identificada como sendo devido a poucas fontes, sendo que a poeira do solo explica 37-63% da massa da fração grossa. Por outro lado, o carbono elementar e o aerossol secundário, que são aerossóis provenientes de reações químicas que ocorrem na atmosfera e não de fontes primárias, representam proporções elevadas (45-58%) da massa da fração final. Para se chegar aos resultados finais, foi avaliado ainda a parte solúvel em água presente no material particulado, cortando um quarto dos filtros e adicionando água ultra pura. Os pedaços do filtro mais a água eram levados para banho de ultra-som por meia hora. Assim, pôde-se descobrir a fração solúvel presente. Amônia, potássio, sódio, cálcio, magnésio, nitrato, sulfato e cloreto foram determinados na fração solúvel por cromatografia de íons. Na outra fração, alumínio, cálcio, ferro, magnésio, potássio, sódio e titânio foram determinados utilizando as técnicas ICP-MS, após dissolução química total pela aplicação de HNO₃ e HF.

QUEIROZ *et al* (2007) desenvolveram um estudo cujo objetivo era a identificação das fontes geradoras de material particulado presentes no município de Sete Lagoas, Minas Gerais. A coleta foi feita por meio de amostradores de grande volume e foram utilizados filtros de celulose para a determinação das partículas totais em suspensão e filtros de microssílica para a determinação das partículas inaláveis finas

(PM_{2.5}). A determinação da distribuição do tamanho das partículas presentes nos aerossóis atmosféricos foi feita com um dispositivo acoplado ao amostrador de grande volume denominado impactador em cascata. Trata-se de um dispositivo que retira o material particulado do ambiente sob condições isocinéticas e segrega o aerossol em vários estágios em cascata. A gravimetria foi a metodologia utilizada para determinar a concentração média do material particulado coletado nos filtros usados para amostragem. A composição mineralógica do material particulado total em suspensão (PTS) e das partículas inaláveis (PM₁₀) foi determinada pela técnica de difração de raios X, método pó. A análise para determinação da composição elementar das amostras de filtros de celulose e microssílica foi realizada por meio da técnica de ativação neutrônica, método-k₀. Dentre os resultados obtidos, a distribuição do tamanho das partículas delineou um cenário preocupante, uma vez que 80% das partículas presentes no aerossol atmosférico referem-se às frações de partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm correspondendo, portanto, em sua maioria, àquela fração que pode atingir as vias respiratórias inferiores (nível alveolar) e provocar sérios danos à saúde humana. Os resultados mostraram que Al, Cl, Cu, Fe, K, Mg e Na são os elementos químicos predominantes nas partículas totais em suspensão. A presença de Na, Ba, Cl, Cu, Eu, Fe, e Sm nas partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10µm indicam que as principais fontes são a indústria siderúrgica, poeira do solo, queima de combustível e indústrias cerâmicas.

BRAGA e TEIXEIRA (2004) fizeram o estudo das concentrações das frações grossa e fina do material particulado na região de Candiota, Rio Grande do Sul, usando um amostrador dicotômico. Com os resultados obtidos, foram realizadas simulações numéricas para estudos de dispersão dos poluentes.

São comuns ainda trabalhos onde o objetivo é apenas detectar a presença e as vezes fazer a quantificação de um determinado componente no material particulado. Assim, CRISTALE *et al* (2008) desenvolveram um estudo cujo objetivo era a detecção e extração de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) em material particulado atmosférico. Os HPA estão associados ao aumento da incidência de diversos tipos de cânceres nos homens, por isso a importância na sua detecção e quantificação. Essas

moléculas são formadas principalmente na queima incompleta de matéria orgânica, sendo encontradas em todas as matrizes ambientais. O material particulado foi coletado na cidade de Araraquara com o uso de um amostrador *Handi-Vol* e filtros de fibra de vidro. Para a extração do material particulado dos filtros, foram testados diversos solventes com banho de ultra-som por dez minutos. Após a eliminação do solvente de extração, as amostras foram analisadas pelo método de cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas operando no modo *tandem* (GC-MS/MS). Os resultados mostraram a presença dos HPA em material particulado e ainda provaram que é possível a sua extração por uma mistura de solventes hexano/acetona (1:1), que é menos tóxica em relação à mistura diclorometano/metanol (4:1), bastante utilizado nessas análises, sem perda da exatidão do método.

LIMA e PEREIRA NETTO (2009) desenvolveram um estudo para a determinação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) presentes no material particulado da cidade de Niterói, Rio de Janeiro. Foram coletadas amostras quinzenais de material particulado com o auxílio de um amostrador de grandes volumes e filtros de fibra de vidro. A concentração média de MP foi $87 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. HPA foram determinados por cromatografia líquida de alta eficiência e detecção por fluorescência após extração em banho de ultra-som. Foram encontrados 12 tipos de HPA. As concentrações totais de HPA variaram entre 0,141 e $1,235 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. As concentrações individuais e totais de HPA não apresentaram correlação significativa com a temperatura, umidade relativa e a velocidade do vento. As razões fluoranteno/(fluoranteno + pireno) e benzo[ghi]perileno/indeno[1,2,3-cd]pireno indicaram que a principal fonte de HPA na área estudada durante o estudo foram as emissões veiculares.

Vale destacar que a maioria dos estudos acaba não tendo como objetivo determinar as concentrações dos elementos presentes no material particulado (composição química), em suas frações grossa e fina, o que é de fundamental importância para uma análise completa do material particulado, como ressalta SEINFELD (1986), e uma melhor classificação.

Baseado em sua origem e a exemplo dos outros principais poluentes atmosféricos, o material particulado também pode ser dividido em dois grupos: primário e secundário. As partículas primárias são produzidas por processos químicos e físicos diretamente de fontes de poluição, enquanto que as partículas secundárias são formadas na atmosfera como resultado de reações químicas envolvendo gases preexistentes (ALMEIDA, 1999).

As partículas primárias podem tanto ser geradas por emissões naturais provenientes, por exemplo, de erupções vulcânicas e da ressuspensão do solo em áreas de deserto, quanto emissões antropogênicas provenientes, por exemplo, de processos industriais e emissões veiculares (ALMEIDA, 1999).

4.5 Fontes de emissão de partículas

As partículas de maior tamanho são normalmente produzidas por processos mecânicos como o vento ou erosão. Como característica, elas são grossas e assim são retiradas da atmosfera por sedimentação, exceto em dias de vento quando a sedimentação é balanceada pela reentrada dessas partículas na atmosfera. Elas também podem ser removidas pela chuva. Sob o ponto de vista químico, a composição das partículas reflete a fonte de origem, com predominância de compostos inorgânicos para as derivadas do solo e de névoa marinha. São também encontradas partículas biológicas com predominância de compostos orgânicos como o pólen, esporos, fragmentos de plantas, insetos, etc (ARBEX, 2001).

Partículas finas e ultrafinas são preferencialmente emitidas por processos de combustão. Geralmente as partículas finas e ultrafinas são compostas por material carbonáceo, metais e íons sulfatos, nitratos e amoníacos (ARBEX, 2001).

4.5.1 Fontes naturais

Parte significativa do material particulado é proveniente de fontes naturais. Dentre elas, pode-se citar erupções vulcânicas, que emitem além de material particulado, gases poluentes como gás sulfídrico e metano. Esse material emitido pelos vulcões pode ficar em suspensão por muito tempo e ser transportado por grandes distâncias.

Outra fonte bastante significativa de poluentes particulados são os oceanos, que fornecem continuamente aerossóis para a atmosfera. Esse particulado emitido pelos oceanos tem a particularidade de ser corrosivo para metais.

A questão mais discutível fica por conta dos incêndios florestais. Isso ocorre por que muitas vezes são classificados como fontes naturais de material particulado, embora muitas vezes sejam ocasionadas graças à ação do homem. Os incêndios emitem uma grande quantidade de poluentes, como fumaça, cinzas (particulados) e ainda poluentes gasosos como monóxido e dióxido de carbono, hidrocarbonetos, etc.

Existem ainda outras fontes como, por exemplo, pólen, poeiras provenientes de ressuspensão do solo, partículas levantadas pelo vento em praias, desertos, fragmentos de animais e plantas em decomposição, entre outras.

4.5.2 Fontes de atividades humanas

De acordo com SCHEIBLE (1973) *apud* AMORIM (2004), as fontes de emissão de partículas decorrentes de atividades humanas podem ser divididas em duas categorias; a primeira inclui as emissões provenientes dos processos de combustão industrial e emissões veiculares e se constitui na principal fonte de emissão de

partículas, a segunda categoria inclui emissões resultantes da concentração das atividades humanas geralmente em zonas urbanas.

As emissões automotivas são compostas por: monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos, óxidos de enxofre, material particulado, etc. Um dos principais poluentes emitidos pelos veículos a diesel é a fuligem denominada usualmente de fumaça preta, constituída de partículas sólidas e líquidas, da faixa de tamanho da ordem de 2.5 μm , que como já foi dito, são preocupantes do ponto de vista da saúde humana, uma vez que penetram no sistema respiratório.

Segundo BOUBEL (1994) *apud* AMORIM (2004), as emissões provenientes de processos químicos podem ser relatados como processos específicos. Dependendo do processo, as emissões poderão ser poeiras, aerossóis, fumos ou gases. As emissões podem ou não ser tóxicas ou possuir odores. Ácidos são usados como matérias primas para muitos processos químicos e operações de manufaturas. Ácido sulfúrico, por exemplo, é um dos poluentes químicos na indústria moderna. As descargas na atmosfera provenientes de uma indústria de ácido sulfúrico podem conter gases incluindo SO_2 e aerossol na faixa de tamanho de submícrons. Outros processos que produzem ácido, como o nítrico, o acético e o fosfórico emitem poeiras ácidas, bem como vários gases tóxicos e não tóxicos.

Além das emissões veiculares e dos processos químicos, o homem é responsável por diversas outras fontes de poluentes atmosféricos, inclusive de material particulado, como por exemplo, a construção e demolição de prédios (construção civil em geral), emissões industriais de vários tipos, etc.

4.6 Padrões de qualidade do ar

Os padrões de qualidade do ar são os limites máximos aceitáveis determinados dos poluentes presentes na atmosfera para a manutenção do bem estar clínico da

população e ainda garantindo a proteção do meio ambiente. Para a determinação dos padrões, são levados em consideração diversos estudos científicos sobre a ação dos poluentes na saúde da população. Os padrões são ainda determinados e fixados com uma margem de segurança, que garante o bem estar da população e do meio ambiente.

Os padrões de qualidade do ar devem ser considerados não apenas com relação aos dados atuais para os poluentes, mas também para analisar séries históricas e possíveis estimativas futuras. Quando se faz uma quantificação de um determinado poluente, se a concentração do poluente é aceitável (menor do que o valor do padrão de qualidade), não necessita de medidas urgentes, porém, deve-se fazer uma estimativa da qualidade do ar no futuro para aquela região. Essa estimativa deve contar com diversos fatores como, por exemplo, o crescimento populacional e industrial. Caso a estimativa esteja dentro dos padrões estabelecidos, não há necessidade de nenhuma ação. Caso as concentrações estimadas extrapolarem o valor dos padrões, devem ser previstas regulamentações nas emissões para prevenir essa violação futura dos padrões (NEVERS, 2000).

4.6.1 Padrões de qualidade do ar no Brasil

No Brasil, foram estabelecidos dois tipos de padrões de qualidade do ar: primário e secundário. Ambos foram estabelecidos pelo IBAMA – Instituto Brasileiro de Meio Ambiente, e foram aprovados pelo CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente, através da Resolução nº 3, de 28 de junho de 1990.

Os padrões de qualidade do ar primários são os limites das concentrações de poluentes que devem ser obedecidos para que a saúde da população não sofra problemas imediatos. Pode ser entendido como os limites máximos toleráveis pela saúde humana, levando em consideração um curto e médio prazo.

Vale lembrar ainda que os indivíduos reagem de formas diferentes com relação à exposição dos poluentes em geral. Com relação ao material particulado, por exemplo, LOPES (2007) afirma que a habilidade dos mecanismos de defesa pulmonar na remoção de partículas inaladas e susceptibilidade do indivíduo aos efeitos dessas partículas determinam quais serão os efeitos adversos a esse material particulado presente nos pulmões.

Os padrões de qualidade do ar secundários levam em consideração o mínimo efeito que os poluentes podem causar ao meio ambiente, à fauna, à flora e à saúde da população. Podem ser entendidos como níveis desejáveis de concentração dos poluentes.

Tabela 4.4 – Padrões nacionais de qualidade do ar.

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário µg/m³	Padrão Secundário µg/m³	Método de Medição
partículas totais em suspensão	24 horas ¹	240	150	amostrador de grandes volumes
	MGA ²	80	60	
partículas inaláveis	24 horas ¹	150	150	separação inercial/filtração
	MAA ³	50	50	
Fumaça	24 horas ¹	150	100	refletância
	MAA ³	60	40	
dióxido de enxofre	24 horas ¹	365	100	pararosanilina
	MAA ³	80	40	
dióxido de nitrogênio	1 hora ¹	320	190	quimiluminescência
	MAA ³	100	100	
monóxido de carbono	1 hora ¹	40.000	40.000	infravermelho não dispersivo
		35 ppm	35 ppm	
	8 horas ¹	10.000	10.000	
		9 ppm	9 ppm	
Ozônio	1 hora ¹	160	160	quimiluminescência

1 – Não deve ser excedido mais do que uma vez ao ano. 2- Média geométrica anual. 3 – Média aritmética anual.

Fonte: CONAMA, 1990.

Os parâmetros regulamentados são: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio (CETESB). Os padrões nacionais de qualidade do ar são apresentados na Tabela 4.4.

Além de determinar os padrões primários e secundários, a Resolução nº 3, de 28 de junho de 1990, estabelece ainda limites e critérios para ocorrências agudas de poluição do ar, dividindo a situação nos estados de Atenção, Alerta e Emergência. Segue a Tabela 4.5, que indica os valores correspondentes à classificação dos estados em ocorrências agudas de poluição atmosférica.

Tabela 4.5 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar.

Parâmetros	Atenção	Alerta	Emergência
partículas totais em suspensão ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	375	625	875
partículas inaláveis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	250	420	500
fumaça ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	250	420	500
dióxido de enxofre ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	800	1.600	2.100
SO ₂ X PTS ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 24h	65.000	261.000	393.000
dióxido de nitrogênio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 1h	1.130	2.260	3.000
monóxido de carbono (ppm) - 8h	15	30	40
ozônio ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) - 1h	400*	800	1.000

* O nível de atenção é declarado pela CETESB com base na Legislação Estadual que é mais restritiva (200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Fonte: CONAMA, 1990.

Nota-se dessa forma que a legislação brasileira contempla apenas a determinação da massa total do material particulado e não analisa e/ou avalia a composição elementar do material particulado, como é proposto por esse trabalho. Entretanto órgãos internacionais de controle da poluição ambiental como a EPA já estabeleceu limites máximos permitidos para elementos, como o chumbo.

4.6.2 Padrão de qualidade do ar nos EUA

A legislação ambiental nos Estados Unidos da América (EUA) foi desenvolvida antes da maioria das legislações ambientais do mundo e assim, acaba servindo como exemplo e parâmetro para a criação de padrões de qualidade no mundo inteiro. A legislação americana, através do *Clean Air Act*, que é o conjunto de leis que define as responsabilidades da *U.S.Environmental Protection Agency* (USEPA) para proteger e melhorar a qualidade do ar aprovado pelo congresso e incorporado ao Código de Leis dos EUA em 1990, exige a fixação de padrões de qualidade do ar para poluentes considerados prejudiciais à saúde pública e ao meio ambiente. O *Clean Air Act* estabeleceu dois tipos de padrões nacionais de qualidade do ar: primário e secundário. O padrão primário se refere à definir limites de poluentes para proteger a saúde pública, incluindo às populações “sensíveis”, como idosos, crianças, asmáticos, etc. Já o padrão secundário fixam limites para proteger o bem estar público, incluindo a proteção contra a diminuição da visibilidade, danos aos animais, vegetações, plantações e construções.

A USEPA fixou padrões nacionais de ar ambiente (*National Ambient Air Quality Standards – NAAQS*) para seis principais poluentes, que são os chamados "*criteria pollutants*", que podem ser definidos como os principais poluentes. São eles: monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio, ozônio, chumbo, dióxido de enxofre, partículas com diâmetro aerodinâmico de até 10 µm (PM₁₀), partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 µm (PM_{2,5}). Na Tabela 4.6 são apresentados os padrões da USEPA para qualidade do ar.

Vale ressaltar que a USEPA fixou valores para o Pb, o que ainda não acontece no Brasil. Chumbo (Pb) é um metal encontrado naturalmente no meio ambiente, bem como em produtos manufaturados. As principais fontes de emissões de chumbo têm sido historicamente veículos (como carros e caminhões) e indústrias. Como resultado de esforços de regulamentação da EPA para remover o chumbo da gasolina, as emissões de chumbo do setor de transporte diminuíram drasticamente por 95 por cento entre 1980 e 1999, e os níveis de chumbo no ar diminuíram 94% entre 1980 e 1999. Hoje, os mais altos níveis de chumbo no ar são geralmente encontrados próximos de fundições de chumbo. Outras fontes estacionárias são os incineradores de resíduos, utilitários e fabricantes de baterias de chumbo-ácido. Além de exposição ao chumbo no ar, outras vias de exposição importantes incluem a ingestão de chumbo na água potável e alimentos contaminados por chumbo, assim como a ingestão acidental de solos contaminados com chumbo e poeira. Tinta à base de chumbo continua sendo uma importante via de exposição nas casas mais antigas.

O chumbo é persistente no meio ambiente e se acumula nos solos e sedimentos através da deposição de fontes de ar, descarga direta dos fluxos de resíduos para os recursos hídricos, mineração e erosão. Ecossistemas perto de fontes de ponto de chumbo podem demonstrar uma vasta gama de efeitos adversos, incluindo perda da biodiversidade, mudanças na composição da comunidade, a diminuição do crescimento e taxas de reprodução em plantas e animais, e os efeitos neurológicos em animais vertebrados.

Uma vez no corpo, o chumbo pode se espalhar pelo sangue e se acumula nos ossos. Dependendo do nível de exposição, pode afetar o sistema nervoso, as funções renais, o sistema imunológico, o sistema reprodutivo e de desenvolvimento do sistema cardiovascular. A exposição ao chumbo também afeta a capacidade carreadora de oxigênio do sangue. Os efeitos do chumbo mais comumente encontrados atualmente são efeitos neurológicos em crianças e efeitos cardiovasculares (por exemplo, pressão arterial alta e doenças cardíacas) em adultos. Bebês e crianças pequenas são especialmente sensíveis mesmo a baixos níveis de chumbo, que pode contribuir para problemas comportamentais, déficit de aprendizado e baixo QI (EPA 2009).

Tabela 4.6 – Padrões USEPA de qualidade do ar.

Poluente	Padrões Primários		Padrões Secundários	
	Concentração	Tempo de amostra	Concentração	Tempo de amostra
Monóxido de Carbono	9 ppm (10 mg.m ⁻³)	8 horas	ZERO	
	35 ppm (40 mg.m ⁻³)	1 hora		
Chumbo	0.15 µg.m ⁻³	Média móvel trimestral	Igual ao primário	
	1.5 µg.m ⁻³	Média trimestral	Igual ao primário	
Dióxido de Nitrogênio	0.053 ppm (100 µg.m ⁻³)	Média aritmética anual	Igual ao primário	
Material Particulado (PM ₁₀)	150 µg.m ⁻³	24 horas	Igual ao primário	
Material Particulado (PM _{2.5})	15.0 µg.m ⁻³	Média aritmética anual	Igual ao primário	
	35 µg.m ⁻³	24 horas	Igual ao primário	
Ozônio	0.075 ppm	8 horas	Igual ao primário	
	0.08 ppm	8 horas	Igual ao primário	
	0.12 ppm	1 hora	Igual ao primário	
Dióxido de Enxofre	0.03 ppm	Média aritmética anual	0.5 ppm (1300 µg/m ³)	3 horas
	0.14 ppm	24 horas		

Fonte: USEPA, 2009 (modificado).

4.7 Índices de qualidade do ar

Índices de qualidade do ar são formas matemáticas que a partir da quantificação dos poluentes presentes, consegue qualificar o estado do ar em uma determinada região.

É desejável que os índices apresentem os principais poluentes, que seja de fácil entendimento para o público em geral, que estejam relacionados com os padrões de qualidade do ar, que sejam calculados de maneira simples, que estejam baseados em estudos e premissas científicas.

Os índices de qualidade do ar, assim como os padrões de qualidade do ar, não são universais, ou seja, sofrem mudanças de lugar para lugar. Essas diferenças se devem a uma série de fatores, que levam em consideração as condições de cada local. Ou seja, características como temperatura, quantidade e direção dos ventos, relevo e uma série de outros fatores podem influenciar na dispersão de poluentes, e conseqüentemente na determinação dos padrões e índices de qualidade. O ideal seria que existisse um padrão e índice para cada região específica, levando em consideração as características do local. Dessa forma, uma mesma concentração de poluentes pode significar uma classificação diferente com relação à qualidade do ar, em diferentes países.

4.7.1 Índice de qualidade do ar CETESB

O índice de qualidade do ar da CETESB é utilizado desde 1981, e foi criado usando como base uma longa experiência desenvolvida no Canadá e nos EUA (CETESB, 2009).

Para cada poluente é calculado um índice e a qualidade do ar, em uma estação, é reportada em função do pior caso. Os poluentes levados em consideração pela CETESB para o desenvolvimento do índice são dióxido de enxofre, partículas totais em suspensão, partículas inaláveis, fumaça, monóxido de carbono, ozônio e o dióxido de nitrogênio.

Segundo TRESMONDI (2003) o índice é calculado de acordo com uma equação similar à Equação 4.1, a qual consiste 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 média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou ppm)

PI = limite de concentração para determinada faixa de classificação ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou ppm)

Subscritos:

p = poluente;

sup = superior

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 (limite mínimo) e superior (limite máximo). Esses intervalos estão associados às respectivas classificações do índice (TRESMONDI, 2003).

Na Tabela 4.7 são apresentados os intervalos de concentração e respectivas classificações dos parâmetros adotados pela CETESB.

Tabela 4.7 – Faixas de classificação da qualidade do ar de acordo com as faixas de concentração dos poluentes.

Qualidade	Índice	MP₁₀ (µg/m³)	O₃ (µg/m³)	CO (ppm)	NO₂ (µg/m³)	SO₂ (µg/m³)
Boa	0 - 50	0 - 50	0 - 80	0 - 4,5	0 - 100	0 - 80
Regular	51 - 100	50 - 150	80 - 160	4,5 - 9	100 - 320	80 - 365
Inadequada	101 - 199	150 - 250	160 - 200	9 - 15	320 - 1130	365 - 800
Má	200 - 299	250 - 420	200 - 800	15 - 30	1130 - 2260	800 - 1600
Péssima	>299	>420	>800	>30	>2260	>1600

Fonte: CETESB, 2009.

Esta qualificação do ar está associada com efeitos sobre a saúde, independentemente do poluente em questão, conforme Tabela 4.8.

Tabela 4.8 – Significado do índice de qualidade do ar, levando em consideração à saúde humana.

Qualidade	Índice	Significado
Boa	0 - 50	Praticamente não há riscos à saúde.
Regular	51 - 100	Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas), podem apresentar sintomas como tosse seca e cansaço. A população, em geral, não é afetada.
Inadequada	101 - 199	Toda a população pode apresentar sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta. Pessoas de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas), podem apresentar efeitos mais sérios na saúde.
Má	200 - 299	Toda a população pode apresentar agravamento dos sintomas como tosse seca, cansaço, ardor nos olhos, nariz e garganta e ainda apresentar falta de ar e respiração ofegante. Efeitos ainda mais graves à saúde de grupos sensíveis (crianças, idosos e pessoas com doenças respiratórias e cardíacas).
Péssima	>299	Toda a população pode apresentar sérios riscos de manifestações de doenças respiratórias e cardiovasculares. Aumento de mortes prematuras em pessoas de grupos sensíveis.

Fonte: CETESB, 2009.

4.7.2 Índice de qualidade do ar nos EUA (USEPA)

Nos Estados Unidos utiliza-se uma estrutura muito semelhante à utilizada pela CETESB e exige-se que áreas metropolitanas com população superior a 350000 habitantes reportem diariamente o índice de poluentes ao público. O cálculo dos índices dos Estados Unidos é baseado em uma equação semelhante à equação 4.1. Após os índices serem calculados, a qualidade do ar é classificada conforme mostra a Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Faixas de classificação da qualidade do ar a partir do índice calculado.

Índice	Qualidade do ar
0 – 50	Boa
51 – 100	Moderada
101 – 150	Prejudicial a grupos sensíveis
151 – 200	Prejudicial
201 – 300	Muito prejudicial
> 301	Perigoso

Fonte: USEPA *apud* TRESMONDI, 2003

4.8 Trabalhos já realizados por ED-XRF, TXRF e SR-TXRF

A técnica de TXRF é difundida por todo mundo e a sua importância pode ser vista pelos inúmeros trabalhos realizados com esta metodologia nas diversas áreas de pesquisa. Nesse capítulo serão mostrados de forma resumida alguns trabalhos realizados com o emprego de XRF e suas variantes.

Na área da saúde, podemos destacar o trabalho desenvolvido por COSTA *et al* (2001), que teve como objetivo a determinação da composição do leite humano, uma

vez que ele representa o padrão mais adequado de nutrientes para crianças de colo. As amostras foram coletadas durante a alimentação da criança e as amostras foram congeladas para análise posterior, quando foi homogeneizada e tratada com 0,5 mL de HNO₃ e 0,5 mL de H₂O₂ antes de ser pipetada para análise. Foram obtidos os seguintes valores: $1.72 \pm 1.01 \text{ mg.L}^{-1}$ de Fe; $0,54 \pm 0.29 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cu; $6.97 \pm 2.82 \text{ mg.L}^{-1}$ de Zn. As concentrações de determinados elementos foram comparáveis com os valores reportados anteriormente. Concluiu-se que TXRF é uma técnica adequada para avaliar os elementos no colostro, fornecendo uma análise multielementar em uma única medida, e sem necessidade de pré-concentração da amostra.

Na área de meio ambiente, VIVES *et al* (2006) estudaram a poluição ambiental através da análise dos anéis de crescimento da espécie de árvore *Caesalpinia peltophoroides* ("Sibipiruna"). As amostras foram coletadas na cidade de Piracicaba e, após uma digestão ácida e uma preparação prévia da amostra, foram analisadas pela metodologia de SR-TXRF para identificar e quantificar os elementos nutricionais e toxicológicos de importância nas amostras de madeira. P, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Ba e Pb foram quantificados em diversas amostras.

MOREIRA *et al* (2006) realizam um estudo cujo objetivo era quantificar os elementos presentes em alimentos, utilizando a técnica de TXRF a fim de avaliar a os riscos de contaminação. As espécies analisadas foram: hortaliças, legumes folhosos, frutas, cereais e grãos. Os resultados indicaram que algumas espécies estavam contaminadas por Cr, Cu, Zn e Pb com concentrações muito superiores aos valores de referência.

ÁLVAREZ *et al* (2003) realizaram a caracterização química de dois diferentes cultivares de cebola (Granex Amarela PPR 502 e Granex 438), uma vez que o conhecimento da composição química pode se tornar uma ferramenta importante para o aumento da produtividade e da qualidade das cebolas. Com o uso de TXRF foram determinados os elementos Ca, K, Mn, Fe, Cu e Zn. Os níveis de K, Mn e Zn foram significativamente maiores no cultivar Granex 438, enquanto os níveis de Ca, Fe e Cu foram significativamente maiores no cultivar Granex Amarelo PPR 502.

CHEVALLIER *et al* (2006) avaliaram a composição química do cabelo de Napoleão I. Empregando a SR-XRF foi possível verificar uma grande quantidade de As no cabelo de Napoleão I. O estudo levanta a possibilidade da morte de Napoleão ter sido causada por intoxicação por As.

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 a taxa de aplicação de 180 L, tanto para as folhas como para a espiga.

Utilizando a técnica de ED-XRF e TXRF MATSUMOTO (2001) 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%.

Os trabalhos apresentados nesse capítulo dão uma idéia da importância da metodologia de XRF e suas variáveis (TXRF e SR-TXRF). Mostram ainda que essa

metodologia pode ser aplicada para uma gama vasta de amostras, como o leite, vegetais, água, esgoto, material particulado, etc.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Amostragem do material particulado

O sistema de amostragem de aerossóis adotado foi o de filtração seqüencial. Com este sistema pôde-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* foi desenhado para proporcionar uma deposição uniforme da partícula no primeiro filtro de coleta.

Na amostragem, a entrada do ar estava localizada à uma altura de 2,15 m do solo (conforme Figura 5.1) e as partículas do aerossol foram coletadas em filtros de policarbonato, de 47 mm de diâmetro, montados sob o AFG.

Na metodologia científica de montagem desenvolvida anteriormente por MATSUMOTO (2001), o AFG e o *inlet* são ligados à uma bomba de vácuo, 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 de volume 1000 mL, que tem a função de reter a umidade do sistema (Figura 5.2).



Figura 5.1– Vista externa do sistema com destaque para torre do amostrador (equipamento projetado na FEC).

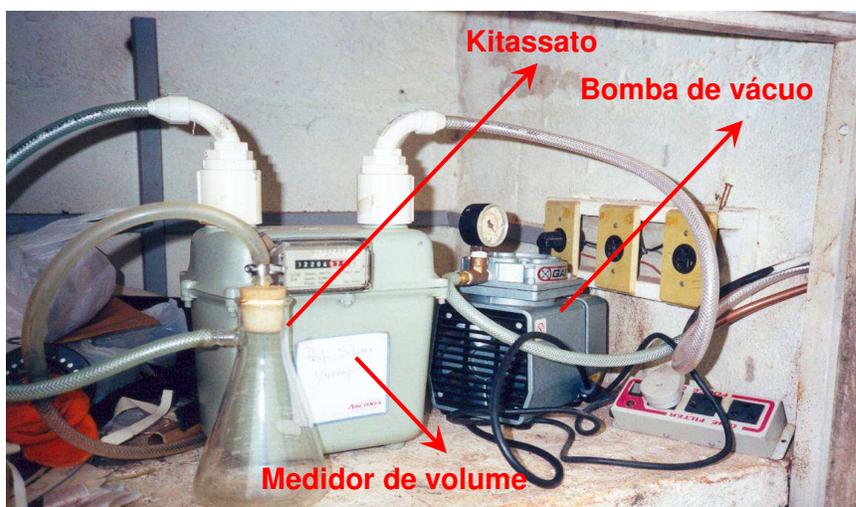


Figura 5.2 – Vista interna da estação (dentro do abrigo), mostrando os equipamentos para coleta.

A coleta da fração grossa do aerossol foi 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). Para a escolha dos filtros com essas porosidades específicas foi levado em consideração o impacto das partículas com o filtro, prevenindo assim a colmatação dos filtros e garantindo a retenção das partículas desejadas em cada filtro. O AFG foi instalado na parte interna da torre do amostrador, conforme pode-se observar na Figura 5.3.

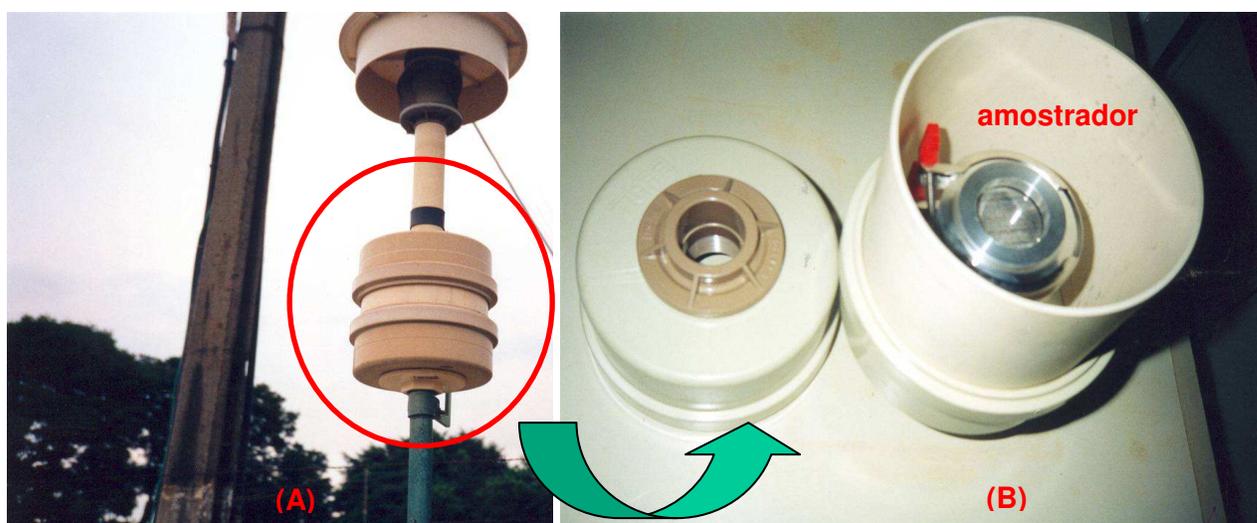


Figura 5.3 – Vista externa da torre do amostrador (A). Em B pode-se observar o amostrador instalado dentro do receptáculo da torre.

A Figura 5.4 mostra o AFG responsável pela captura e deposição do material particulado, onde a alocação dos filtros de 8,0 μm e de 0,4 μm respectivamente permitiram a passagem das partículas em duas frações, a grossa e a fina definidas anteriormente.

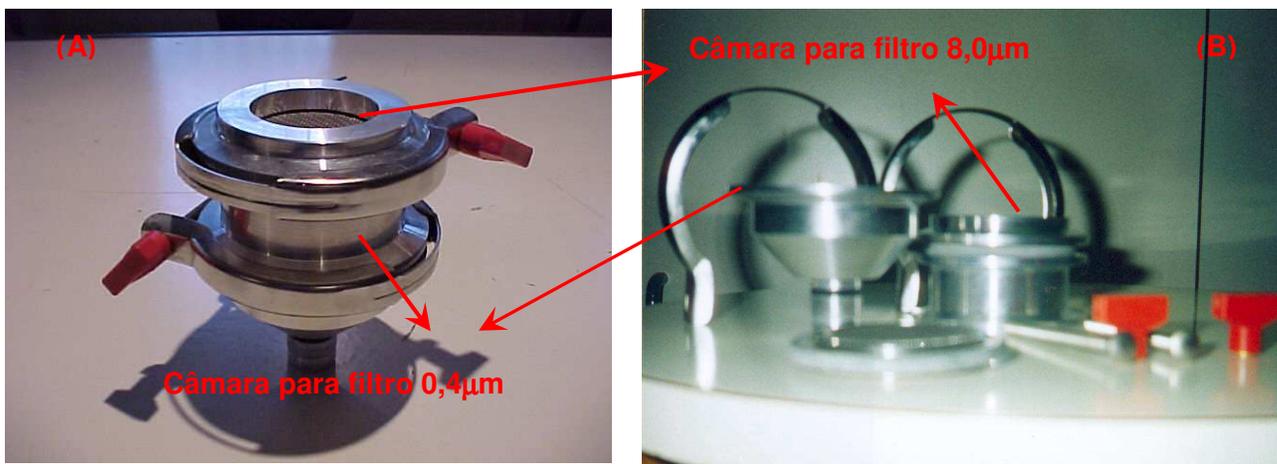


Figura 5.4 – Esquema Geral do amostrador e seus componentes (em A vista do AFG montado, em B vista das peças separadas).

O fluxograma da Figura 5.5 apresenta uma representação geral do sistema de coleta utilizado no experimento.

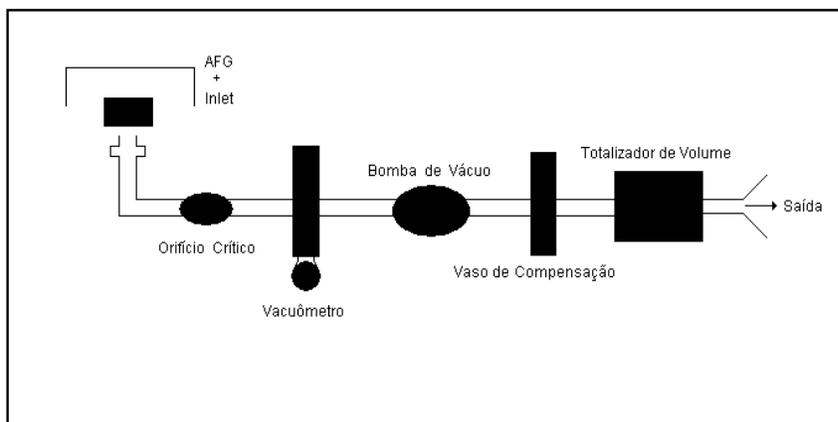


Figura 5.5 – Fluxograma da estação amostradora para material particulado. Fonte: MATSUMOTO (2001).

A determinação da massa do material particulado coletado e depositado nos filtros foi realizada através da análise gravimétrica, através da pesagem do filtro antes e depois da amostragem. A concentração de PM_{10} foi 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.

É importante afirmar que os filtros durante seu transporte, antes e depois de serem feitas as coletas, foram armazenados em placas de petri limpas previamente até o momento de sua digestão, para que não ocorressem contaminações do meio externo, como mostra a figura 5.6.



Figura 5.6 - Filtro usado e armazenado na placa de Petri.

5.2 Preparo das amostras

Para que a amostra seja analisada por TXRF, é necessário que seja feita uma digestão prévia das amostras. Para que ocorra a reflexão total, é necessário que a amostra digerida seja depositada sobre uma superfície plana e lisa, chamada de refletor.

Normalmente, suportes de quartzo são utilizados como refletores. 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 (MELO JR, 2007).

Dessa forma, optou-se pela utilização do lucite (Perspex), que é um material plano e liso, como é exigido pela técnica adotada, e ainda é mais barato do que os suportes de quartzo (aproximadamente R\$ 1,00 cada). Desta forma, esses refletores podem ser descartados após o uso, sem a necessidade de lavagem para reaproveitamento do material, que pode implicar em contaminações. Vale lembrar que o lucite é composto apenas de hidrogênio, carbono e oxigênio. Para evitar contaminação, o lucite vem coberto com uma película plástica, que deve ser retirada antes de seu uso. Sendo assim, o lucite apresenta boas características físicas, químicas e ainda financeiras que permitem seu uso como suporte no lugar do quartzo.

Para a análise por SR-TXRF, todos os filtros amostrados passaram por uma digestão ácida que é descrita a seguir. O filtro amostrado foi colocado em um béquer, onde foi adicionado 1 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 3 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrados. Em seguida o béquer contendo o filtro foi colocado em um banho de ultra-som para a remoção do material particulado (KLOCKENKÄMPER *et al*, 1992 *apud* MELO JR, 2007). Vale destacar que os filtros de policarbonato não são digeridos (destruídos) pela ação dos ácidos e, portanto, após o banho de ultra-som são retirados da solução e descartados.

Após a retirada completa do material particulado do filtro pelo banho de ultra-som, utilizando a mesma solução de HNO_3 e HCl, a suspensão foi mantida a 100°C durante 2 horas, para a digestão. O material resultante foi recuperado em 10 mL utilizando água deionizada e desmineralizada (Milli-Q).

Em seguida, retirou-se 1 mL da amostra onde foi adicionado 100 μL de solução de gálio ($102,5 \text{ mg.L}^{-1}$) usado como padrão interno. 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 (MELO JR, 2007).

Após esse procedimento, cinco microlitros da solução foram pipetados em suporte de perspex (lucite) e secas com uma lâmpada infravermelho. Vale destacar ainda que após secas as amostras, foram armazenadas em placas de Petri, que evitam o contato com o meio externo, assim como mostra a figura 5.7, evitando assim, contaminações. Após estarem dentro das placas de Petri, as mesmas foram estocadas dentro de um dessecador, que evitou que as amostras já prontas ficassem expostas à umidade.

Todas as amostras foram preparadas em triplicata, minimizando os erros de contaminações dos suportes das amostras e ainda erros de pipetagem. Além disso, para todas as medidas foi preparado um branco analítico, que foi submetido ao mesmo processo de digestão utilizado nas amostras.

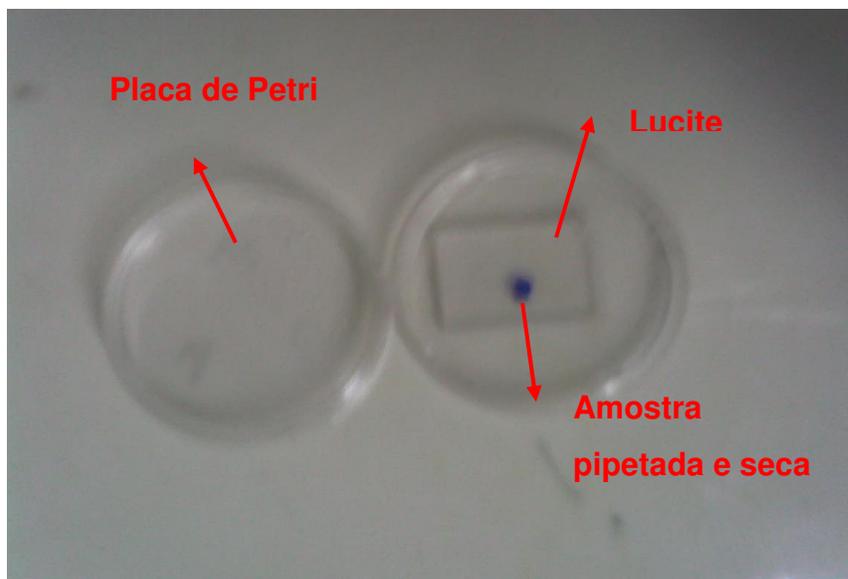


Figura 5.7 – Amostra pronta pipetada no lucite e armazenada na placa de Petri.

5.3 Cronograma de Coletas

As amostras de material particulado foram coletadas semanalmente e a duração de cada amostragem foi de 24 horas, como é feito pela CETESB. A amostragem começou sempre às 6:00, horário escolhido ao acaso, apenas para facilitar as coletas e as trocas de filtros. A amostragem foi realizada a cada 8 dias evitando assim que as coletas ocorressem sempre em um mesmo dia da semana, garantindo dessa forma que as coletas fossem realizadas em dias alternados.

As coletas tiveram início em 04 de agosto de 2008 e terminaram em 05 de janeiro de 2010, dessa forma, foram coletadas 52 amostras de cada fração, fina e grossa, totalizando 104 amostras.

Os valores de precipitação pluviométrica utilizados na pesquisa foram obtidos junto à estação meteorológica instalada no CESET/UNICAMP, em Limeira, mesmo local em que foram realizadas as coletas. Já o restante dos dados meteorológicos utilizados como umidade relativa do ar e temperatura foram obtidos junto ao Sistema de Monitoramento Agrometeorológico – AGRITEMPO – ligado ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

5.4 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), instalado em Campinas, é o único deste gênero existente na América Latina e o primeiro instalado no Hemisfério Sul.

O LNLS é um laboratório aberto a usuários do Brasil e do exterior, que oferece condições para os cientistas realizarem pesquisas com nível de competitividade mundial. Mantido com recursos financeiros do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT), o laboratório possui uma infra-estrutura que inclui Linhas de Luz com estações experimentais instaladas na fonte de luz síncrotron, microscópios eletrônicos de alta

resolução, microscópios de varredura de ponta e espectrômetros de ressonância magnética nuclear e outras instrumentações de uso científico (LNLS, 2009).

Na figura 5.8 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 5.8 – Vista geral do anel de armazenamento do feixe de Luz Síncrotron.

Para o desenvolvimento do projeto foram utilizadas as instalações e serviços oferecidos pelo LNLS, mais precisamente a linha destinada à fluorescência de raios X (D09B).

5.4.1 Luz síncrotron e linhas

Luz síncrotron é a intensa radiação eletromagnética produzida por elétrons de alta energia num acelerador de partículas. A luz síncrotron abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético: Raios X, Luz Ultravioleta e Infravermelha, além da Luz Visível,

que sensibiliza o olho humano, são emitidas pela fonte. É com esta luz que cientistas estão descobrindo novas propriedades físicas, químicas e biológicas existentes em átomos e moléculas, os componentes básicos de todos os materiais (LNLS, 2009).

As linhas de luz síncrotron são os equipamentos que estão acoplados ao anel de armazenamento de elétrons e são responsáveis por transportar os feixes de fótons (luz síncrotron), gerados pelos elétrons que circulam no anel de armazenamento, até o ponto em que são utilizados.

Até Outubro de 2008 já funcionam 14 linhas de luz, das quais dez são dedicadas a experimentos científicos, uma é dedicada a técnicas de microlitografia profunda. Ao todo, a fonte de luz síncrotron do LNLS pode abrigar 24 linhas. As linhas de luz são utilizadas pelos pesquisadores de maneira simultânea, o que significa que um único equipamento - a fonte de luz síncrotron - atende muitos pesquisadores de uma só vez.

5.4.2 Características do anel de armazenamento e da estação de XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

- Energia do elétron no anel de armazenamento: 1,37 Ge (corrente em torno de 100 mA);
- 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 *apud* FARIA, 2007).

5.4.3 Linha DO9B – XRF Fluorescência de Raios X

A linha de XRF – Fluorescência de Raios X é destinada a análise da composição química multi-elementar ($Z > 14$), a níveis de traços e ultra-traços, em materiais provenientes das áreas do meio ambiente, ciências dos materiais, biológicas e geológicas, 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 (LNLS, 2009).

A figura 5.9 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.

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 μm de espessura, uma área ativa de 30 mm^2 , acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em microcomputador. Parte da estação experimental é mostrada pela figura 5.10, mostrando a entrada na cabana e o posto de operação, com o microcomputador que registra os resultados obtidos pelas medidas das amostras.

Tabela 5.1 – Características Gerais da linha de Fluorescência de Raios X (DO9B) do LNLS.

Fonte	Ímã defletor D09B(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 amostras	de 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.



Figura 5.9 – Foto da tubulação do anel para a linha DO9B – XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por onde passa o feixe de luz síncrotron.



Figura 5.10 – Estação experimental DO9B-XRF e equipamentos.

5.4.4 Arranjo experimental da fluorescência de Raios X por Reflexão Total com excitação por Radiação Síncrotron (SR-TXRF)

O arranjo experimental tem a geometria disposta de modo a propiciar a reflexão total. A amostra preparada fica alocada numa placa de retangular de lucite (Perspex) fixada no porta-amostra, onde incide um feixe branco de luz síncrotron sobre a alíquota depositada na placa, permitindo a excitação dos elementos contidos na amostra. A figura 5.11 mostra o lucite alocado no porta-amostra, pronto para ser feita a excitação da amostra.

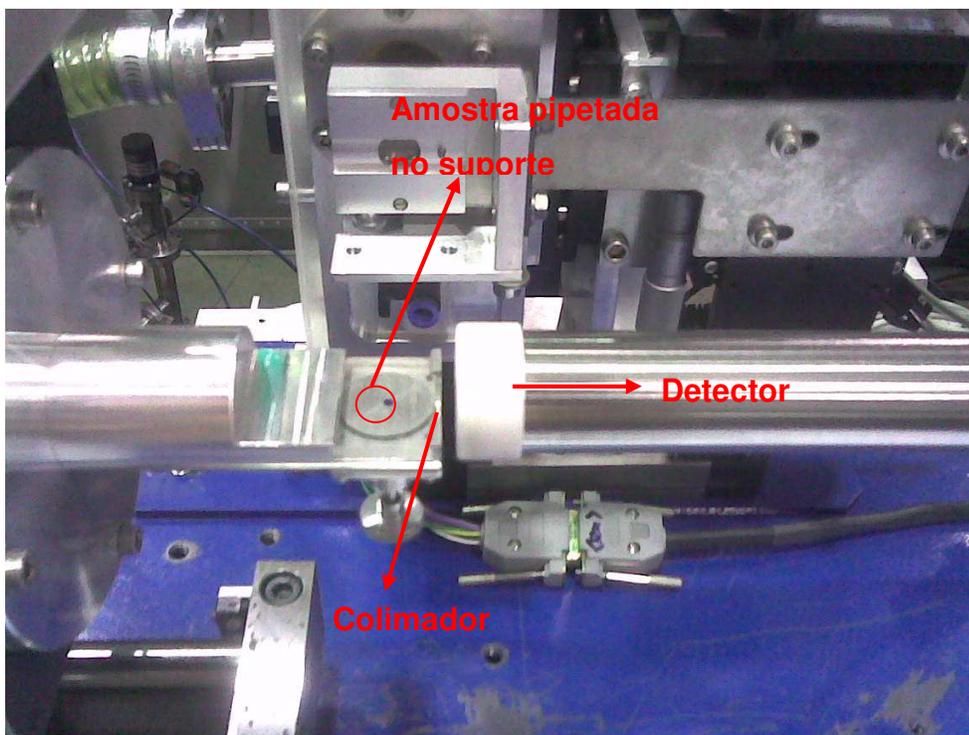


Figura 5.11 – Suporte e amostra alocados para a análise por SR-TXRF no LNL (arranjo experimental).

5.5 Análise Estatística Multivariada

Todos os acontecimentos que nos cercam, sejam eles culturais ou naturais, envolvem um grande número de variáveis. As diversas ciências têm a pretensão de conhecer a realidade e de interpretar os acontecimentos e os fenômenos, baseadas no conhecimento das variáveis intervenientes consideradas importantes nestes eventos.

A necessidade de correlacionar e estudar o comportamento de diversas variáveis para um mesmo fenômeno impulsionou o desenvolvimento de análises estatísticas multivariadas. A necessidade de reduzir muitos dados a poucas variáveis desenvolveu muito esse ramo da estatística.

Análise multivariada se refere a todas as técnicas estatísticas que simultaneamente analisam múltiplas medidas sobre indivíduos ou objetos sob investigação. Assim, qualquer análise simultânea com mais de duas variáveis pode ser considerado a princípio como multivariada (HAIR *et al*, 2009).

Assim, como forma de interpretar os vários dados gerados por este trabalho, foram aplicadas duas análises multivariadas que serão descritas: Análise dos componentes principais (ACP) e Análise de clusters.

5.5.1 Análise dos Componentes Principais (ACP)

A fim de explorar a relação existente entre as variáveis, inicialmente foi utilizada a técnica de estatística multivariada conhecida como Análise dos Componentes Principais, que busca reduzir o conjunto de variáveis em dimensões ou fatores, de tal modo que estes expliquem parte da variabilidade das informações observadas, sem grandes perdas de informação, permitindo entender como os dados se correlacionam e como é a estrutura dessas correlações (JOHNSON; WICHERN, 1999; MINGOTI, 2005).

A análise de componentes principais consiste em reescrever as variáveis originais em novas variáveis, denominadas componentes principais, através de uma transformação de coordenadas, que pode ser feita com o uso matrizes. A mudança matemática das coordenadas pode ser feita de diversas maneiras conforme o interesse.

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 (MELO JR, 2007).

Os componentes principais são as novas variáveis que foram construídas 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 indicam 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).

Embora ao trabalharmos com um número maior de fatores consigamos captar uma maior proporção da variância total, a Análise Fatorial busca o princípio da parcimônia: melhor explicação das correlações entre as variáveis observadas com o menor número possível de fatores (HAIR *et al.*, 2005).

Dentre os diversos métodos para se definir o número de fatores a serem analisados, consideramos a análise da proporção acumulada da variância total explicada por cada fator e os fatores cujo autovalor é maior que 1, pois, de acordo com MINGOTI (2005), como cada variável contribui com um valor igual a 1 do autovalor total, fatores com autovalor menor que 1 não estariam representados por nenhuma variável original. De acordo com MALHOTRA (2006), o valor recomendado para a escolha dos fatores utilizando a porcentagem da variância acumulada é de 60%.

A importância da variável para caracterizar um fator pode ser analisada através de uma medida chamada comunalidade, que são medidas que variam de 0 a 1, e refletem quanto os fatores explicam a variância de cada variável. Quanto mais próximo de 1, mais o conjunto de fatores conseguirá explicar determinada variável.

5.5.1.1 Critério para a determinação do número de componentes principais

Segundo MINGOTI (2005) é possível utilizar nas análises fatoriais procedimentos que visam facilitar a capacidade dos fatores serem interpretáveis. Tais procedimentos são conhecidos como rotação de fatores, como, por exemplo, Varimax, Quartimax e Equimax. Neste trabalho foi utilizado o método 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 forma 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.

5.5.2 Análise de Cluster

A Análise de Cluster (AC) é uma técnica multivariada que engloba diferentes algoritmos de classificação para organizar informações sobre variáveis, que podem ou não estar previamente correlacionados, e formar grupos homogêneos ("*to cluster*" = agrupar). Essa é uma análise que tem obtido resultados muito eficientes com relação às questões de identificação de fontes poluidoras.

A Análise de Cluster tem como objetivo fazer com que variáveis semelhantes fiquem no mesmo grupo, e variáveis (elementos) distintas não sejam classificadas no mesmo grupo. Dentre os diversos métodos que existem na análise de cluster, esse trabalho utilizou o Método Hierárquico, cujos elementos são agrupados de modo que se dois indivíduos são agrupados em algum nível, nos níveis mais acima eles continuam

fazendo parte do mesmo grupo, hierarquizando assim os clusters. Essa técnica permite analisar os clusters em diferentes níveis, pois cada plano do dendrograma, forma gráfica de representação das categorias criadas e os elementos que o compõe, propõe diferentes agrupamentos. Para a aplicação do método hierárquico utilizou o algoritmo de WARD, onde a distância entre dois grupos é calculada como sendo a soma dos quadrados das distâncias entre os dois grupos para todas as variáveis.

Para a detecção do número de cluster, utilizou a medida RSQ que é a razão entre a variabilidade entre grupos e a variabilidade total, medindo assim a heterogeneidade do agrupamento. Quanto maior o valor dessa razão, melhor será a divisão, porém deve-se atentar que o que se busca é a criação do menor número de grupos possíveis.

A AC é utilizada mesmo quando não se tem hipóteses a serem testadas a priori, mas ainda se está na fase exploratória da pesquisa. Nenhuma suposição é feita com referência ao número de grupos ou estrutura; o agrupamento é feito com base nas similaridades ou nas "distâncias", e os resultados são medidas de similaridades ou dados a partir dos quais elas podem ser calculadas.

De forma resumida, o objetivo básico na análise de *cluster* é descobrir agrupamentos naturais de variáveis; assim deve-se, primeiro, desenvolver uma escala quantitativa para medir a associação (similaridade) entre objetos e depois o agrupamento. Esta técnica tem sido aplicada a uma grande variedade de problemas, particularmente na área da Poluição do Ar, onde ela é empregada para agrupamento de variáveis (poluentes e meteorológicos), ou de casos, quando se pretende agrupar os semelhantes ou os mais distantes. É, em geral, uma análise complementar aos outros métodos multivariados, como a Análise de Fatores, ou Componentes Principais (AMO, 2009).

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 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*) ou WinQxas (*Quantitative X-ray Analysis System for Windows*), 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*). O programa correlaciona os picos nos espectros com os elementos presentes na amostra, bem como o número de contagens de cada elemento. A figura 6.1 mostra o uso do programa WinQxas, onde se faz o ajuste correto dos picos de todos os elementos e fornece relatórios resumidos e detalhados sobre os espectros.

Após a análise dos espectros feitas no programa AXIL ou WinQxas, é obtida a intensidade fluorescente, o que permite que sejam feitos os cálculos de concentração para cada elemento presente na amostra.

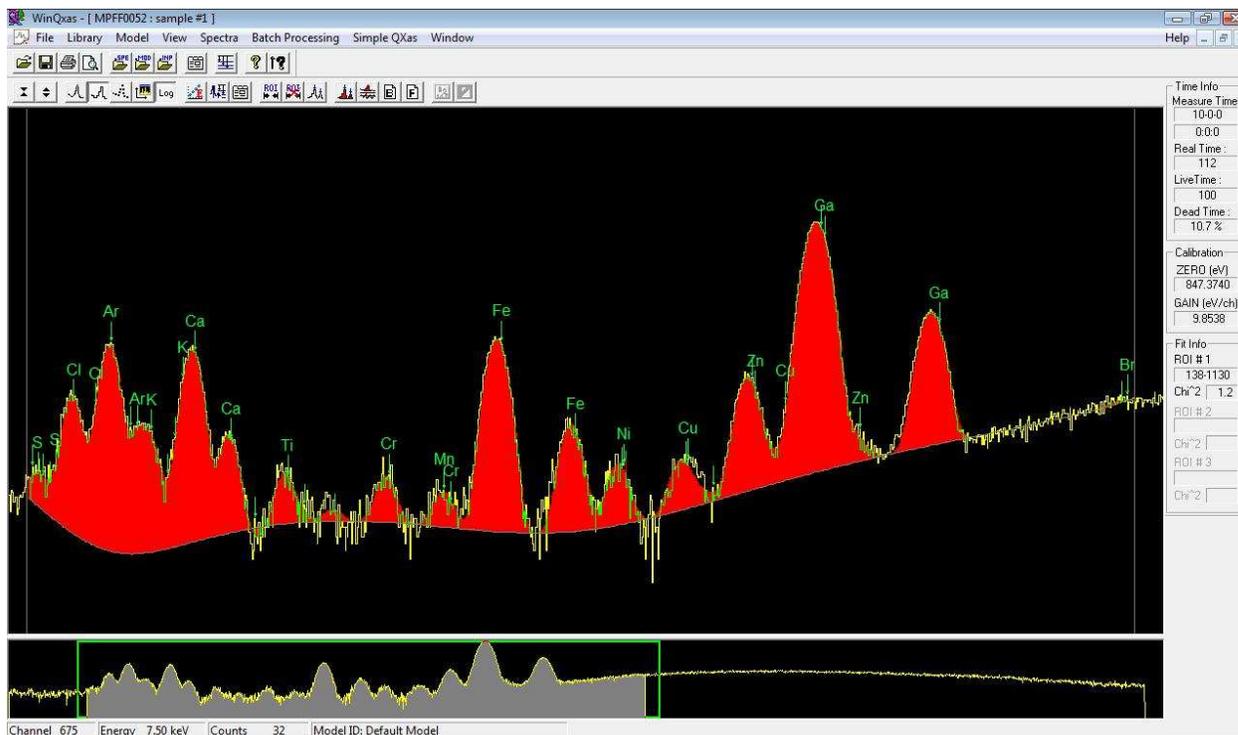


Figura 6.1 - Obtenção da intensidade fluorescente a partir do uso do programa computacional WinQxas.

6.2 Cálculo da sensibilidade relativa

Para calcular a sensibilidade relativa, foram utilizadas 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 (mg.L⁻¹) dos elementos nas soluções padrão da série K, para a determinação da sensibilidade relativa.

Número Atômico (Z)	Elemento	Padrões				
		1K	2K	3K	4K	5K
13	Al	106,20	200,61	225,68	277,76	300,91
14	Si	107,49	203,03	228,41	281,12	304,55
19	K	5,39	10,17	15,26	21,13	25,43
20	Ca	5,40	10,20	15,30	21,19	25,51
22	Ti	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
24	Cr	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
26	Fe	5,34	10,08	15,12	20,94	25,20
28	Ni	5,35	10,10	15,15	20,98	25,25
30	Zn	5,32	10,05	15,08	20,87	25,13
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
34	Se	5,24	9,90	14,85	20,56	24,75
38	Sr	5,37	10,15	15,23	21,08	25,38
40	Mo	5,35	10,10	15,15	20,98	25,25

Tabela 6.2 – Concentração (mg.L⁻¹) dos elementos nas soluções padrão da série L, para a determinação da sensibilidade relativa.

Número Atômico (Z)	Elemento	Padrões				
		1L	2L	3L	4L	5L
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
42	Mo	16,23	32,86	47,02	63,42	75,76
56	Ba	5,47	11,06	15,83	21,35	25,51
62	Sm	5,41	10,95	15,67	21,14	25,25
71	Lu	5,37	10,87	15,55	20,97	25,05
78	Pt	5,25	10,62	15,20	20,51	24,49
82	Pb	5,47	11,06	15,83	21,35	25,51

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. Para aqueles que não se têm padrões disponíveis, a sensibilidade foi calculada por interpolação. As figuras 6.2 e 6.3 mostram os resultados

obtidos, para série K e L, respectivamente. 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 série K, por SR-TXRF (adimensional).

Número Atômico (Z)	Elemento	Sensibilidade Relativa experimental
13	Al	0,0002822
16	S	0,0034923
19	K	0,0288966
20	Ca	0,0601814
22	Ti	0,1053559
23	V	0,1808839
24	Cr	0,2528484
25	Mn	0,3673280
26	Fe	0,4670276
28	Ni	0,6332695
29	Cu	0,8659743
30	Zn	1,0188713
31	Ga	1,0001951
34	Se	0,9956033
37	Rb	0,5140165
38	Sr	0,4007534
42	Mo	0,0853588

Tabela 6.4 – Sensibilidade relativa experimental, para série L, por SR-TXRF (adimensional).

Número Atômico (Z)	Elemento	Sensibilidade Relativa experimental
42	Mo	0,0009903
56	Ba	0,0501089
62	Sm	0,1332739
71	Lu	0,3287167
78	Pt	0,3308017
82	Pb	0,2200000

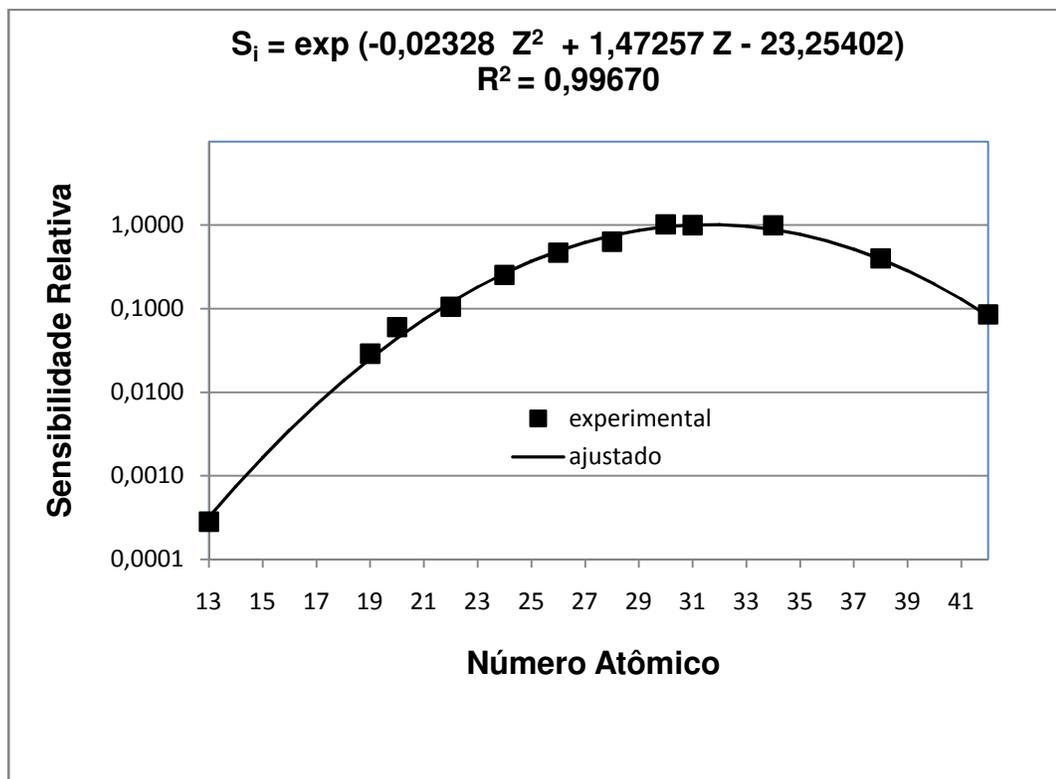


Figura 6.2 – Curva de sensibilidade relativa da série K em função do número atômico.

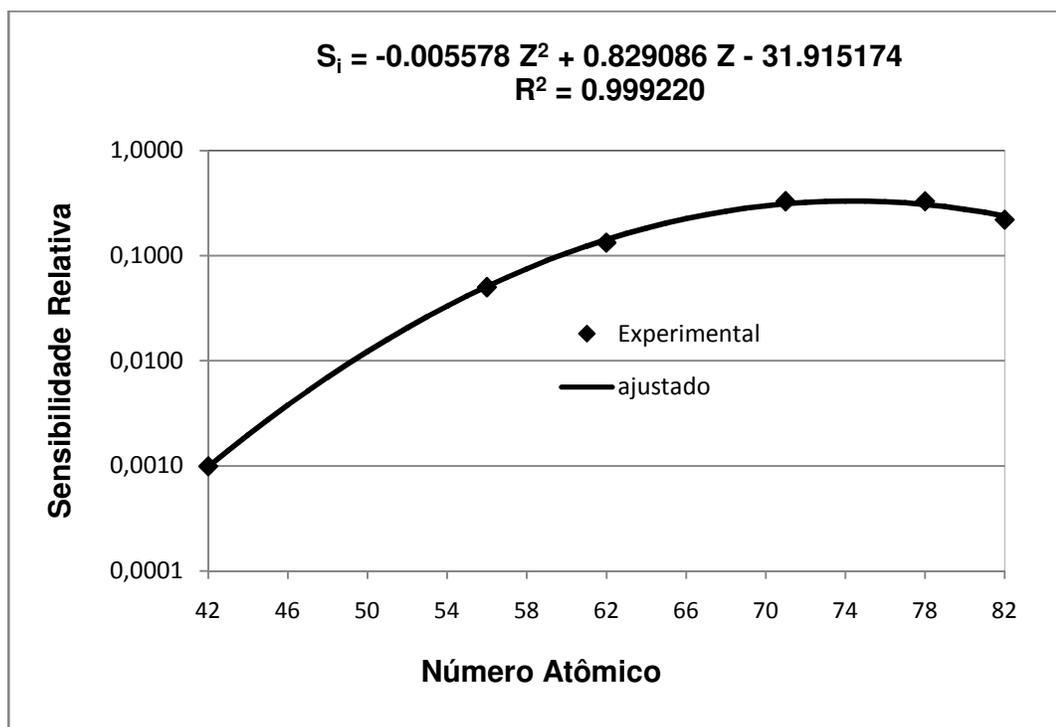


Figura 6.3 – Curva de sensibilidade relativa da série L em função do número atômico.

6.3 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 3.15 descrita anteriormente no item 3.2.4. Dessa forma, com os dados da sensibilidade relativa obtidos, e utilizando-se os dados da intensidade do *background* (BG) gerados a partir dos ajustes dos espectros das amostras medidas por 100 segundos foram calculados os limites mínimos de detecção para o material particulado grosso e fino, os quais são apresentados na tabela 6.5.

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, para cada fração do material particulado, apresentados nas figuras 6.4 e 6.5.

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

Elemento	Número Atômico	LMD MPG (ng.m ⁻³)	LMD MPF (ng.m ⁻³)
S	16	0,6690	0,6190
K	19	0,1615	0,1660
Ca	20	0,1040	0,1093
Ti	22	0,0448	0,0483
V	23	0,0219	0,0205
Cr	24	0,0220	0,0234
Mn	25	0,0169	0,0184
Fe	26	0,0149	0,0160
Ni	28	0,0122	0,0140
Cu	29	0,0119	0,0132
Zn	30	0,0126	0,0138
Br	35	0,0327	0,0338
Rb	37	0,0622	0,0630
Sr	38	0,0894	0,0896

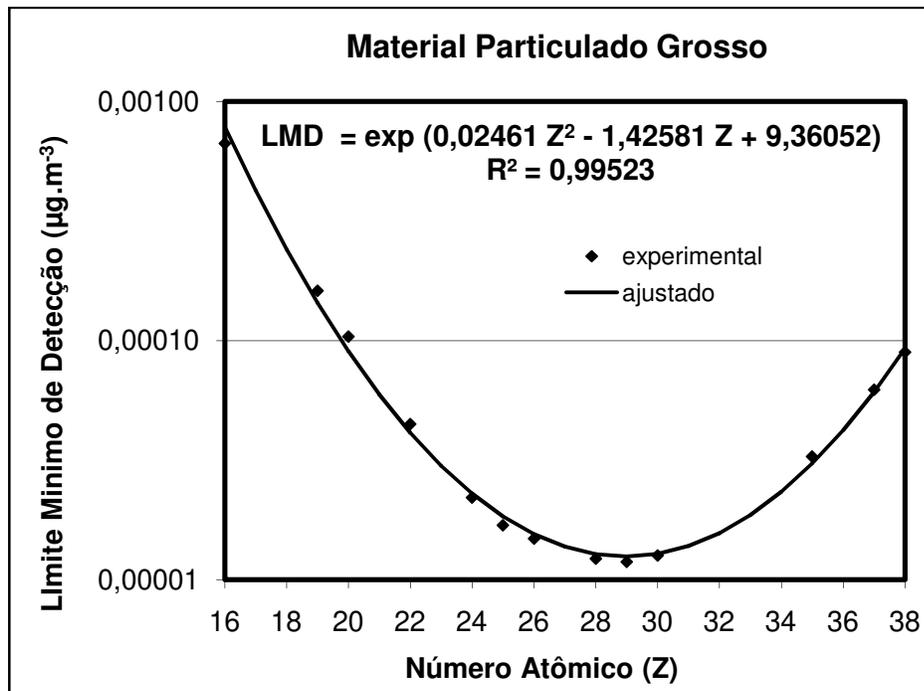


Figura 6.4 – Limite Mínimo de Detecção ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) para os elementos da série K, nas amostras de material particulado grosso pela técnica SR-TXRF.

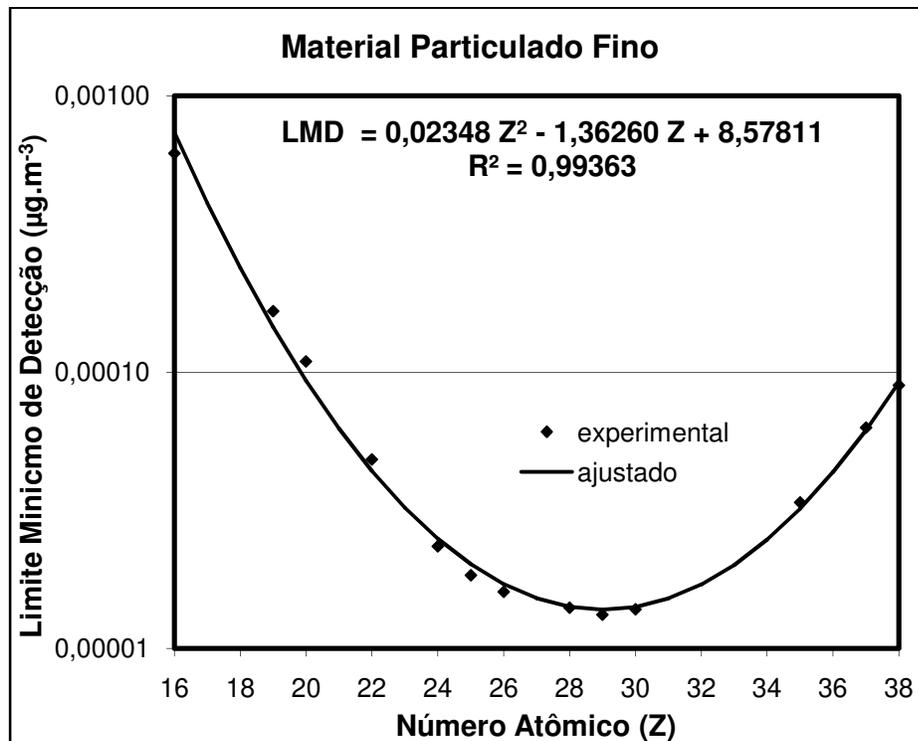


Figura 6.5 – Limite Mínimo de Detecção ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) para os elementos da série K, nas amostras de material particulado fino pela técnica SR-TXRF.

Para os elementos da série L não foram feitas as curvas do limite de detecção em função do número atômico, uma vez que os únicos elementos da série L detectados nas amostras foram os elementos Ba e Pb. A tabela 6.6 apresenta os valores de limite mínimo de detecção para esses elementos nas frações fina e grossa.

Tabela 6.6 – Limite Mínimo de Detecção para os elementos da série L nas amostras de material particulado fino e grosso da técnica de SR-TXRF.

Elemento	Número Atômico	LMD MPF (ng.m ⁻³)	LMD MPG (ng.m ⁻³)
Ba	56	0,0412	0,0927
Pb	82	0,0312	0,0778

6.4 Validação da Metodologia

Com a finalidade de validar a metodologia utilizada e garantir que todo o sistema de SR-TXRF e o software empregado estavam bem calibrados, foi feita a análise de um material de referência. O material utilizado para a validação da metodologia é conhecido como DWP (*Drinking Water Pollutants*) distribuído pela Aldrich e contém poluentes presentes em água potável.

A tabela 6.7 mostra a comparação entre os valores certificados e os valores medidos. Vale lembrar que foram feitas 22 medidas, com uma duração de 100 segundos cada medida. O intervalo de confiança das amostras medidas foi calculado levando-se em consideração um valor $\alpha = 0,05$ (95% de confiança) que representa o nível de significância, que varia de 0 até 1.

Tabela 6.7 – Comparação dos valores medidos e certificados, com respectivos intervalos de confiança, da amostra de referência *Drinking Water Pollutants* medidos por SR-TXRF.

Elemento	Valor Medido ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Valor Certificado ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
Cr	10,54 \pm 0,28	10 \pm 0,05
As	9,93 \pm 0,14	10 \pm 0,05
Se	4,69 \pm 0,07	5 \pm 0,025
Cd	4,96 \pm 0,16	5 \pm 0,025
Ba	96,98 \pm 0,33	101 \pm 0,505
Pb	10,41 \pm 0,07	10 \pm 0,05

Deve-se considerar que nessa amostra não são apresentados os resultados para o elemento Ag visto que não foi possível a detecção por SR-TXRF uma vez que a excitação foi feita em atmosfera de ar e o pico do elemento Ar, presente no ar atmosférico, se sobrepõe ao pico do elemento Ag, presente em baixa concentração na amostra. Dessa forma, para que fosse possível a detecção do elemento Ag, as medidas deveriam ser feitas em condição de vácuo.

6.5 Análise do material particulado grosso, fino e PM₁₀ durante o período de monitoramento.

Nas tabelas 6.8 e 6.9 são apresentados os valores das concentrações do material particulado em suas duas frações, fina e grossa, e também a concentração do PM₁₀, calculado pela soma das duas frações (fina e grossa), para as coletas realizadas nos anos de 2008 e 2009, respectivamente. As concentrações de ambas as frações foram obtidas através da análise gravimétrica, ou seja, pesagem dos filtros de coleta antes e depois da coleta.

As figuras 6.6 e 6.7 mostram as contribuições relativas das duas frações, em relação ao PM₁₀ expresso em porcentagem, para as amostras coletadas nos anos de 2008 e 2009, respectivamente.

Tabela 6.8 - Concentração do material particulado, nas frações fina, grossa e PM₁₀, no ano de 2008 ($\mu\text{g.m}^{-3}$).

Data da Coleta	Fração Fina	Fração Grossa	PM10
04/08/2008	15,96	13,16	29,12
14/08/2008	8,26	13,69	21,95
29/08/2008	5,98	15,16	21,15
05/09/2008	25,67	19,91	45,58
14/09/2008	2,03	13,61	15,65
22/09/2008	8,61	9,70	18,31
30/09/2008	11,79	11,79	23,57
02/10/2008	8,64	17,07	25,71
16/10/2008	6,00	15,00	21,00
24/10/2008	7,17	3,98	11,15
01/11/2008	7,87	9,97	17,83
09/11/2008	4,84	17,43	22,28
13/11/2008	12,73	7,54	20,27
07/12/2008	5,03	7,65	12,68
15/12/2008	4,85	10,71	15,56
23/12/2008	13,22	6,32	19,53

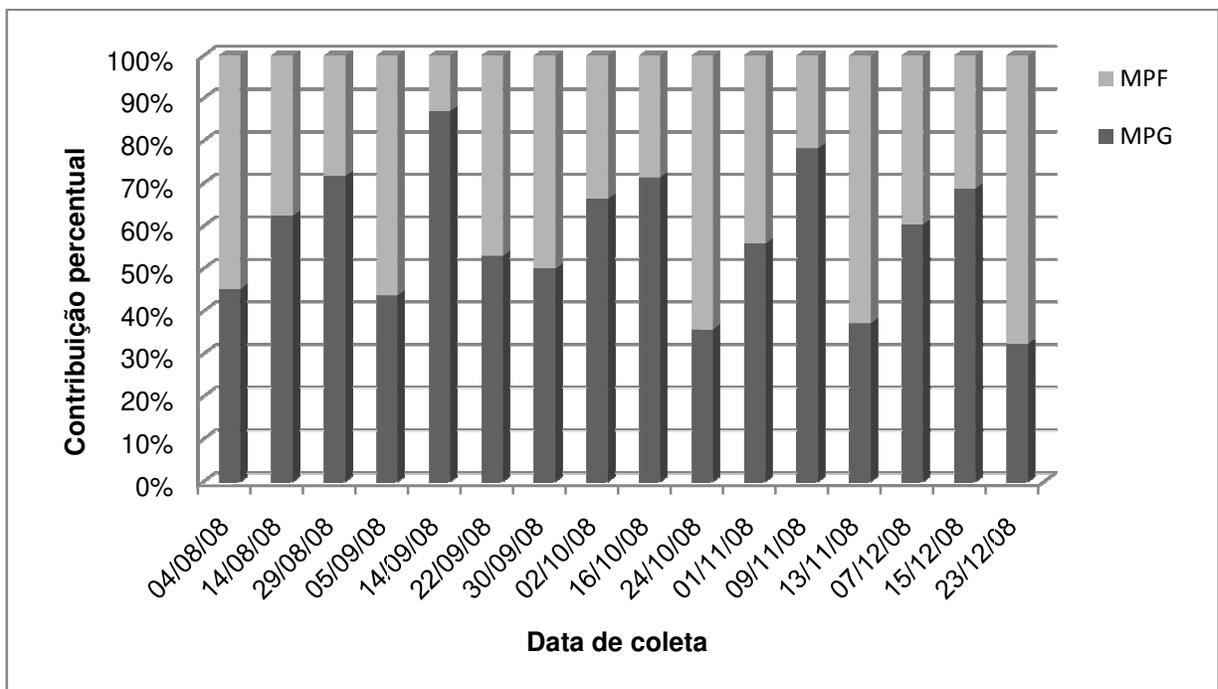


Figura 6.6 – Contribuição relativa (%) das frações grossa e fina do material particulado coletado no ano de 2008.

Tabela 6.9 - Concentração do material particulado, nas frações fina, grossa e PM10, no ano de 2009 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Data da Coleta	Fração Fina	Fração Grossa	PM10
22/01/2009	11,94	11,19	23,13
30/01/2009	10,81	23,69	34,50
15/02/2009	15,16	41,11	56,27
23/02/2009	13,78	15,98	29,76
03/03/2009	21,68	18,97	40,65
11/03/2009	6,65	6,87	13,52
19/03/2009	12,23	4,55	16,78
19/04/2009	7,60	2,96	10,56
27/04/2009	6,00	1,72	7,72
05/05/2009	4,06	7,90	11,96
13/05/2009	3,01	7,23	10,24
29/05/2009	4,52	4,93	9,45
06/06/2009	2,47	8,04	10,52
22/06/2009	2,50	5,43	7,93
30/06/2009	7,08	10,83	17,91
08/07/2009	16,26	17,62	33,88
16/07/2009	5,53	4,30	9,83
24/07/2009	11,99	13,23	25,22
01/08/2009	9,41	9,01	18,41
09/08/2009	11,81	12,61	24,41
17/08/2009	25,75	16,37	42,11
25/08/2009	8,53	10,67	19,20
02/09/2009	18,31	10,73	29,04
10/09/2009	6,23	5,16	11,39
18/09/2009	5,69	4,84	10,53
04/10/2009	7,71	8,57	16,27
12/10/2009	5,39	13,37	18,76
20/10/2009	6,11	9,90	16,02
28/10/2009	5,55	6,19	11,74
05/11/2009	11,88	8,96	20,85
13/11/2009	6,90	7,94	14,84
21/11/2009	5,24	13,22	18,46
07/12/2009	6,61	6,18	12,79
15/12/2009	5,73	9,34	15,07
23/12/2009	8,22	10,54	18,76
05/01/2010	6,75	2,74	9,49

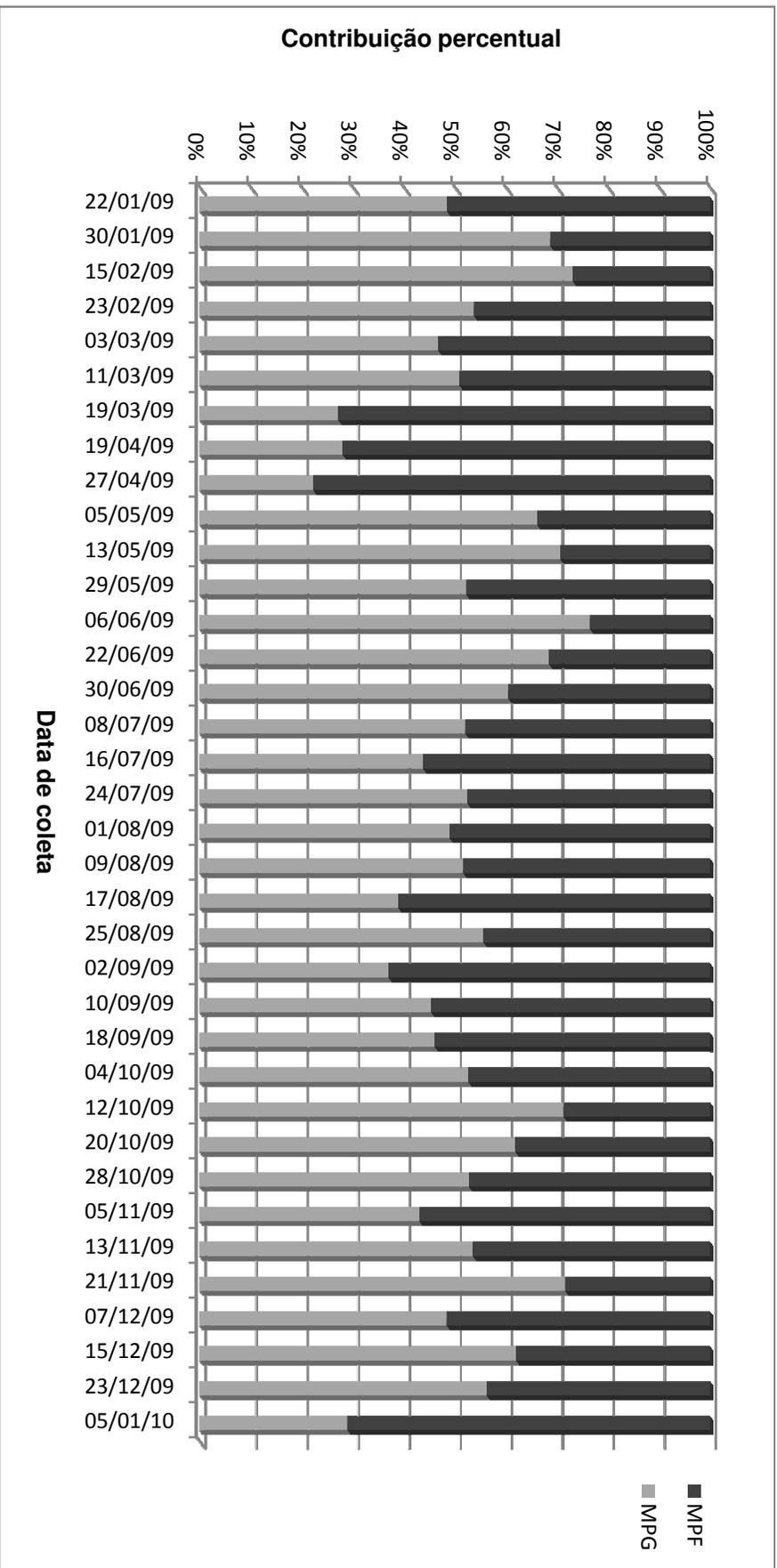


Figura 6.7 - Contribuição relativa (%) das frações grossa e fina do material particulado coletado no ano de 2009.

Pela análise das figuras 6.6 e 6.7 pode-se notar que na maioria das amostras coletadas a maior contribuição para a formação do PM₁₀ é dada pela fração grossa. A maior contribuição do material particulado grosso na formação do PM₁₀ foi de 87%, em 14/09/08 e a menor contribuição foi em 27/04/09, onde a porcentagem foi de apenas 22,2%.

As figuras 6.8 e 6.9, mostram a concentração do PM₁₀, e também as frações fina (MPF) e grossa (MPG), nos anos de 2008 e 2009, respectivamente.

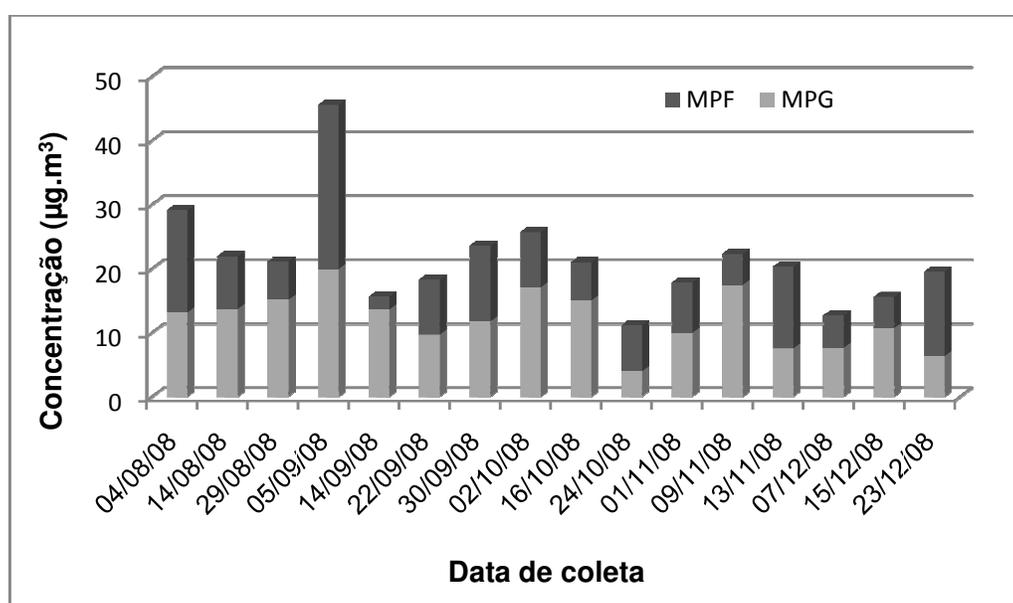


Figura 6.8 – Concentração do PM₁₀ em µg.m⁻³ no ano de 2008.

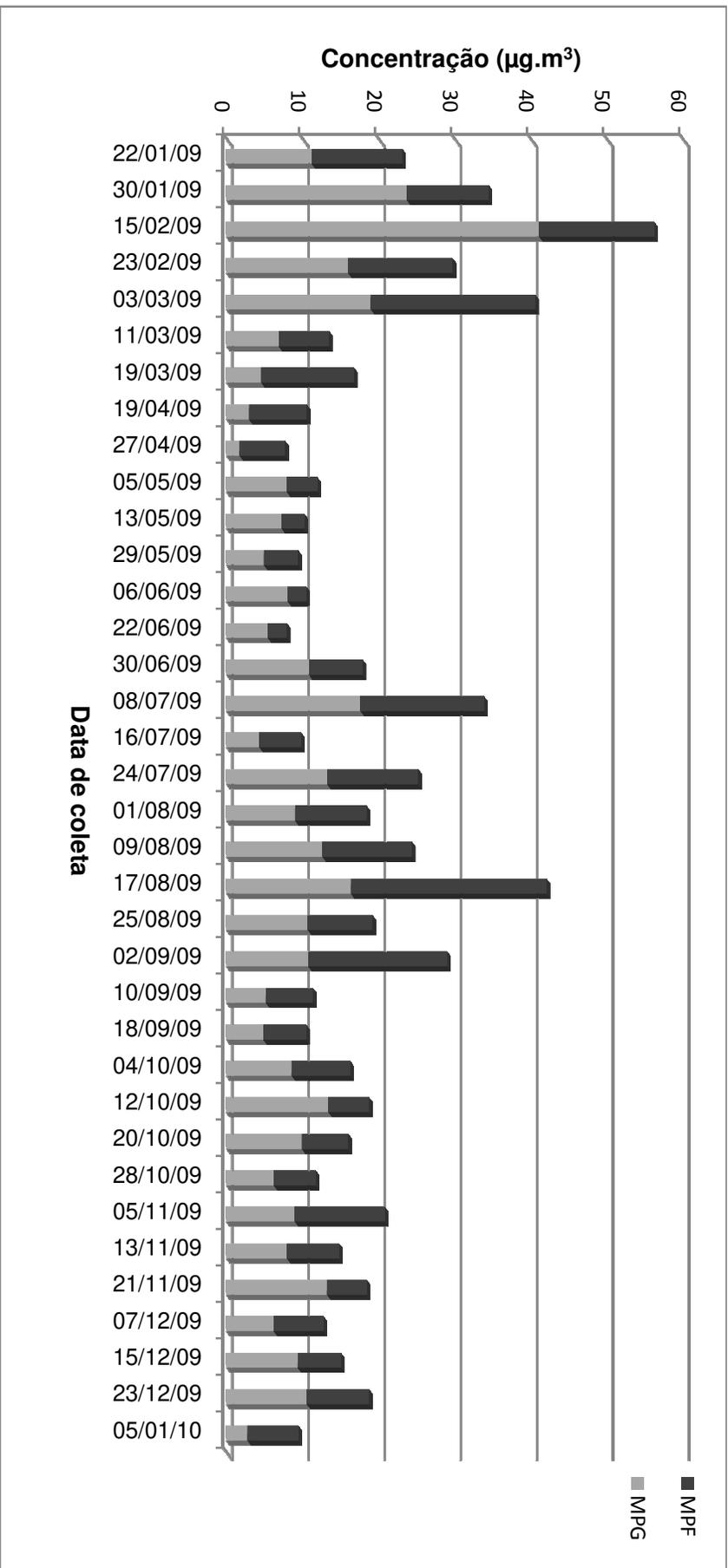


Figura 6.9 - Concentração do PM_{10} em $\mu\text{g.m}^{-3}$ no ano de 2009.

Pode-se observar nas tabelas 6.8 e 6.9 e nas figuras 6.8 e 6.9 que o padrão nacional de partículas totais em suspensão que é de $150 \mu\text{g.m}^{-3}$, igual ao padrão estabelecido pela EPA, não foi ultrapassado em nenhuma das amostras analisadas. A maior concentração do PM_{10} observada ocorreu em 15 de fevereiro de 2009, quando atingiu $56,27 \mu\text{g.m}^{-3}$. Já a menor concentração observada foi em 27 de abril de 2009, quando atingiu $7,72 \mu\text{g.m}^{-3}$.

De acordo com a classificação em relação ao uso do solo e população exposta, a estação do CESET pode ser classificada como veicular, por localizar-se bem próxima à rodovia SP 147. Em relação à escala espacial de representatividade, pode ser considerada de “microescala”, pois a estação recebe, predominantemente, a contribuição das fontes localizadas em um raio de 100 metros (CETESB, 2005).

Em se tratando de limites estabelecidos para o $\text{PM}_{2,5}$, a EPA adotou dois diferentes critérios. Os limites são de $15 \mu\text{g.m}^{-3}$ quando se considera a média anual dos dados. Nesse caso, a média para os dois anos foi de $9 \mu\text{g.m}^{-3}$, ou seja, não ultrapassando o limite da EPA. O outro método adotado pela EPA é o valor máximo de $35 \mu\text{g.m}^{-3}$ para amostras coletadas durante 24 horas, que também não foi atingido durante o período de estudo. Os valores máximos obtidos para $\text{PM}_{2,5}$ nos anos de 2008 e 2009 foram de $26 \mu\text{g.m}^{-3}$.

As tabelas 6.10 e 6.12 mostram alguns parâmetros climáticos nas datas de coleta para os anos de 2008 e 2009, respectivamente. Vale lembrar que os dados de precipitação pluviométrica foram fornecidos pela estação meteorológica instalada no campus do CESET/UNICAMP e os dados de umidade relativa do ar, bem como os dados de temperatura mínima e máxima foram fornecidos pelo CEPAGRI. Os dias em que não são apresentados dados de precipitação pluviométrica indicam que não ocorreu chuva no local. Com relação aos dias em que não aparecem dados de umidade relativa do ar, são dias em que não foi registrado esse parâmetro. As tabelas 6.11 e 6.13 por sua vez mostram os valores totais de precipitação pluviométrica nos

meses em que foram realizadas as coletas, assim como o número de dias sem chuva (estiagem) e a média da concentração de PM₁₀ para o mês.

Tabela 6.10 – Dados climáticos de precipitação pluviométrica, umidade relativa do ar e temperatura (mínima e máxima) na cidade de Limeira no ano de 2008.

Data	Precipitação Pluviométrica (mm)	Umidade Relativa do Ar (%)		Temperatura (°C)	
		Mínima	Máxima	Minima	Máxima
04/08/2008	1,3	68	99	12,8	21,4
14/08/2008	-	-	-	15	27,5
29/08/2008	-	-	-	14,5	28,4
05/09/2008	-	16	79	16,2	33,2
14/09/2008	12,2	58	95	16,1	22
22/09/2008	1,1	56	97	11,7	22
30/09/2008	-	25	86	12,7	28,6
02/10/2008	28,3	27	95	17,4	32,9
16/10/2008	-	-	-	18,7	31,3
24/10/2008	-	-	-	17,6	29,6
01/11/2008	-	50	85	16,5	28,4
09/11/2008	-	-	-	19,8	31,1
13/11/2008	-	45	85	18,6	28,3
07/12/2008	-	-	-	17,9	30,4
15/12/2008	-	-	-	19,4	28,8
23/12/2008	62,3	-	-	19,9	28,7

Tabela 6.11 – Precipitação pluviométrica mensal (mm), estiagem (dias) e concentração média mensal do PM₁₀ para os meses em que foram realizadas as coletas no ano de 2008.

Mês de coleta	Precipitação Pluviométrica mensal (mm)	Estiagem (dias)	Concentração média mensal PM10 (µg.m ⁻³)
Agosto 08	69,7	26	24,1
Setembro 08	53,2	24	25,8
Outubro 08	118,7	24	19,3
Novembro 08	32,2	26	20,1
Dezembro 08	159,5	22	15,9

Tabela 6.12 - Dados climáticos de precipitação pluviométrica, umidade relativa do ar e temperatura (mínima e máxima) na cidade de Limeira no ano de 2009.

Data	Precipitação Pluviométrica (mm)	Umidade Relativa do Ar (%)		Temperatura (°C)	
		Mínima	Máxima	Mínima	Máxima
22/01/2009	-	-	-	19,0	29,7
30/01/2009	23,8	-	-	19,7	30,5
15/02/2009	6,0	61	96	20,0	25,5
23/02/2009	2,8	37	83	22,1	32,3
03/03/2009	-	-	-	19,6	31,2
11/03/2009	-	-	-	20,0	28,8
19/03/2009	-	-	-	18,9	28,8
19/04/2009	-	-	-	17,3	28,5
27/04/2009	-	-	-	18,4	28,3
05/05/2009	10,6	52	100	13,4	30,4
13/05/2009	0,6	35	100	15,9	31,8
29/05/2009	0,2	52	94	16,3	29,6
06/06/2009	-	30	73	14,4	29,8
22/06/2009	-	32	94	9,0	27,8
30/06/2009	-	35	96	11,6	28,9
08/07/2009	-	36	87	14,4	29,3
16/07/2009	-	30	90	10,5	27,2
24/07/2009	10,0	34	75	9,0	21,6
01/08/2009	-	55	95	12,7	25,5
09/08/2009	-	17	78	15,4	27,6
17/08/2009	-	22	59	16,1	32,4
25/08/2009	0,8	72	97	15,3	25,9
02/09/2009	-	19	64	18,3	33,9
10/09/2009	0,6	69	94	18,6	28,6
18/09/2009	-	24	91	15,4	33,6
04/10/2009	-	22	87	18,1	33,4
12/10/2009	-	34	72	12,7	31,4
20/10/2009	13,8	59	94	17,5	34,8
28/10/2009	-	46	85	18,6	30,4
05/11/2009	-	23	74	22,4	38,6
13/11/2009	-	30	83	20,4	37,9
21/11/2009	16,2	36	85	20,5	37,5
07/12/2009	2,3	46	89	18,5	33,3
15/12/2009	7,0	63	90	18,9	30,5
23/12/2009	-	35	85	19,6	38,3
05/01/2010	-	31	90	21,4	39,9

Tabela 6.13 - Precipitação pluviométrica mensal (mm), estiagem (dias) e concentração média mensal do PM₁₀ para os meses em que foram realizadas as coletas no ano de 2009.

Mês de coleta	Precipitação Pluviométrica mensal (mm)	Estiagem (dias)	Concentração média mensal PM₁₀ (µg.m⁻³)
Janeiro	146,8	17	28,8
Fevereiro	175,6	14	43,0
Março	142,4	25	23,7
Abril	24,2	28	9,1
Maio	23,1	24	10,5
Junho	22,0	25	12,1
Julho	23,3	22	23,0
Agosto	110,1	26	26,0
Setembro	123,7	20	17,0
Outubro	111,9	22	15,7
Novembro	228,1	15	18,1
Dezembro	320,2	15	14,0

De acordo com os dados meteorológicos apresentados, pode-se verificar que para o ano de 2008, os meses de outubro e dezembro foram os que apresentaram o maior índice de precipitação pluviométrica e como esperado a menor concentração média mensal de PM₁₀. Já no ano de 2009, os meses com menor concentração de material particulado foram justamente os meses de abril, maio e junho com baixos índices pluviométricos e historicamente meses mais secos, em que se esperava uma concentração maior de material particulado. O mês de fevereiro foi o que apresentou maior concentração de material particulado embora a precipitação pluviométrica tenha sido significativa. Por outro lado no mês de dezembro, foi registrada uma precipitação elevada (320,2 mm) e uma baixa concentração de PM₁₀. As altas concentrações de material particulado no mês de fevereiro podem ser explicadas possivelmente pelo aumento das queimadas da cana de açúcar na região.

6.6 Análise da concentração e da composição elementar das frações grossa e fina do material particulado

Através das análises das frações, grossa e fina, do material particulado por SR-TXRF realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, foram detectados 16 elementos: S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba e Pb. Os gráficos das concentrações de todos os elementos se encontram nos anexos do trabalho.

As concentrações mínimas, médias e máximas para cada elemento em ambas as frações detectadas por SR-TXRF são apresentadas na tabela 6.14.

Tabela 6.14 - Concentrações Mínima, Média e Máxima ($\mu\text{g.m}^{-3}$) para os elementos detectados e quantificados, nas frações fina e grossa por SR-TXRF.

Elemento	Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$)					
	Fração Fina			Fração Grossa		
	Mínima	Média	Máxima	Mínima	Média	Máxima
S	0,04478	0,52980	1,36164	0,01189	0,75929	2,25793
K	0,01007	0,92136	4,66820	0,00877	1,49302	12,0589
Ca	0,05453	2,65254	12,77747	0,10399	2,44589	7,67530
Ti	0,00579	0,05587	0,22159	0,00398	0,09574	1,39716
V	0,00171	0,00503	0,01272	0,00161	0,00455	0,00884
Cr	0,00057	0,45503	7,08766	0,00531	0,05234	0,27365
Mn	0,00376	0,03246	0,78414	0,00048	0,01930	0,27386
Fe	0,00028	0,63976	2,68340	0,00884	0,63032	3,54470
Ni	0,00310	0,03309	0,22152	0,00379	0,03952	0,69539
Cu	0,00060	0,02127	0,09485	0,00199	0,03244	0,27930
Zn	0,00034	0,15626	0,72998	0,00240	0,20776	0,75132
Br	0,00022	0,01584	0,03891	0,00085	0,01558	0,04837
Rb	0,00245	0,00663	0,01228	0,00357	0,01588	0,09681
Sr	0,00732	0,01544	0,03111	0,00129	0,00987	0,02183
Ba	0,00421	0,01084	0,02464	0,00231	0,01570	0,06188
Pb	0,00342	0,02627	0,31642	0,00306	0,01740	0,10970

Com relação ao Pb, mesmo não havendo legislação vigente no Brasil, foram comparados os resultados obtidos no trabalho com a legislação norte americana

(USEPA). O padrão da USEPA estabelece o valor de $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para a média trimestral e neste trabalho o maior valor da média trimestral foi de $0,04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, para os meses de outubro, novembro e dezembro de 2009, e portanto bem abaixo do limite estabelecido pela USEPA.

As concentrações elementares foram normalizadas em relação à concentração total de material particulado, em ambas as frações. Ou seja, para cada elemento e em cada data de coleta, foi calculada a sua contribuição em relação à concentração total da sua fração (fina ou grossa). Depois disso, foi calculada a média das 52 amostras coletadas, obtendo-se desta forma a contribuição média de cada elemento na formação do material particulado, em sua respectiva fração, chamada nesse trabalho de relação percentual, apresentada na figura 6.10.

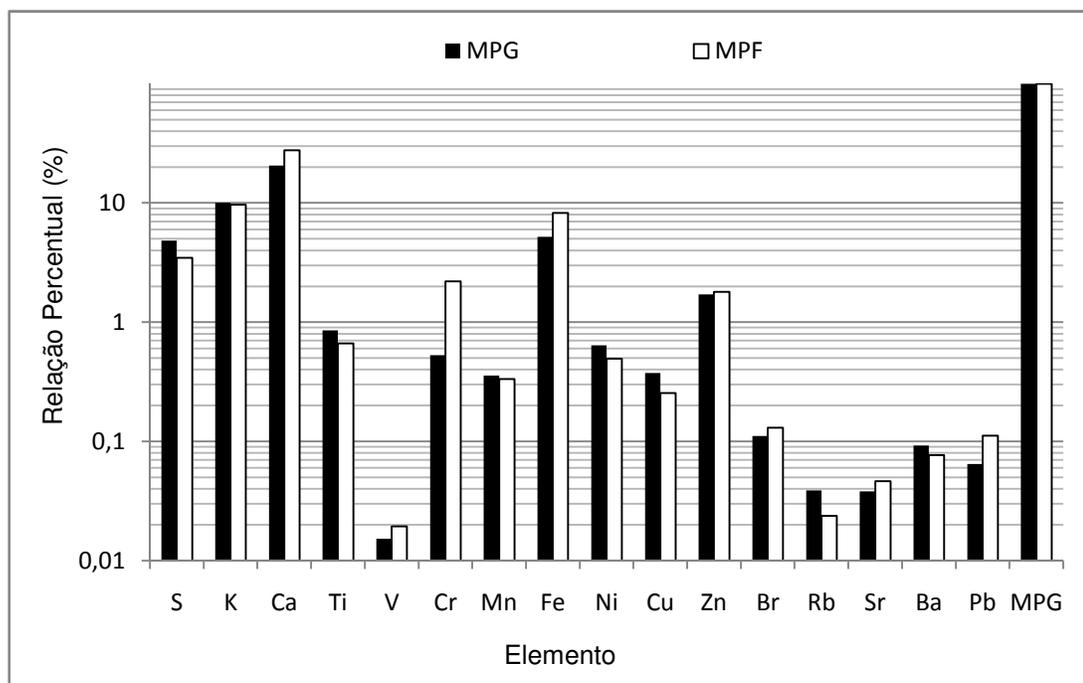


Figura 6.10 – Relação percentual (média das 52 semanas) de cada elemento em relação à concentração total de cada fração.

Observando a figura 6.10 pode-se afirmar que os elementos S, Ti, Mn, Ni, Cu, Rb e Ba contribuem mais para a formação do material particulado grosso (MPG), enquanto que os elementos Ca, V, Cr, Fe, Zn, Br, Sr e Pb, tem maior contribuição na

formação do material particulado fino (MPF). O único elemento que contribui igualmente nas duas frações é o potássio (K).

Vale destacar ainda que o Ca é o único elemento que contribui com mais de 10% para a formação de ambas as frações. Os elementos S, K, Fe, Zn e Br contribuem na faixa de 1 a 10% na formação das duas frações, enquanto que o Cr contribui na mesma faixa apenas na formação do MPF. A contribuição dos elementos Ti, Mn, Ni, Cu, Br estão na faixa de 0,1 a 1% para as duas frações, enquanto que para o Cr apenas na fração grossa e para o Pb apenas na fração fina. Para os outros elementos (V, Rb, Sr, Ba) a contribuição nas duas frações é inferior a 0,1% e para o Pb apenas na fração grossa.

Com a finalidade de estudar a influência da sazonalidade pluviométrica, o período de coleta foi dividido em duas estações: inverno (período seco) e verão (período chuvoso). Os períodos de inverno compreenderam os meses de abril à setembro, enquanto o verão de outubro a março.

Desta forma foram obtidos 4 períodos: inverno de 2008, verão de 2008/2009, inverno de 2009 e verão 2009/2010. As figuras 6.11 e 6.12 mostram as comparações das médias das concentrações de cada elemento em cada período de coleta, respectivamente na fração grossa e fina.

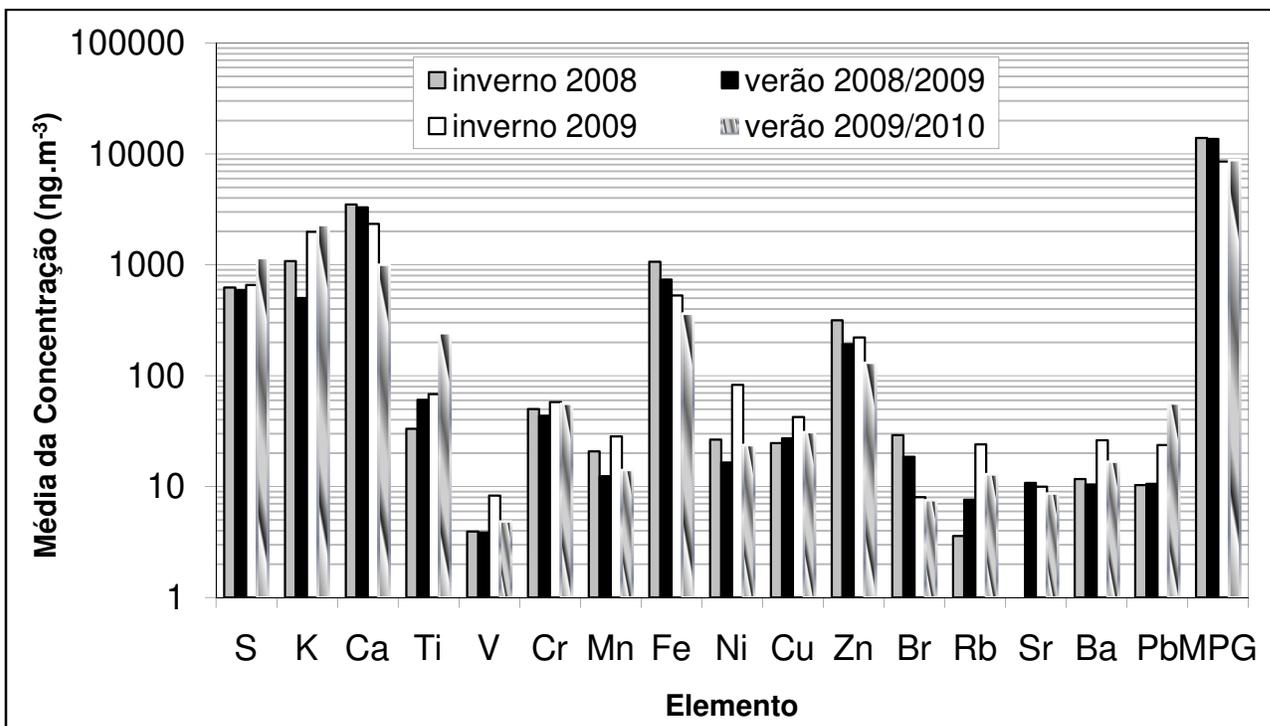


Figura 6.11 – Concentrações médias dos elementos na fração grossa do material particulado em cada período de coleta.

No material particulado grosso, as concentrações médias dos elementos Ca, Fe, Br, Sr foram decrescentes. Isso indica que esses elementos sofreram uma redução gradativa nas emissões. O mesmo não foi observado para o Ti, o qual apresentou um comportamento contrário, ocorrendo um aumento da sua concentração na fração grossa. Os elementos S e K sofreram uma queda dos valores da concentração do inverno de 2008 para o verão 08/09, voltaram a crescer no inverno 09 e aumentam ainda mais a sua concentração no verão 09/10. O vanádio (V) apresenta concentrações mais elevadas nos períodos secos e, menores nos períodos chuvosos, como esperado. Entretanto no ano de 2009 as concentrações de V foram maiores do que as observados para o ano de 2008. Os elementos Cr, Mn, Ni, Zn e Ba apresentaram, assim como o V, concentrações menores nos períodos de verão do que nos invernos.

Os elementos Mn, Ni e Ba apresentaram maiores concentrações no segundo ano de coleta, indicando um aumento nas suas emissões, ao contrário do que ocorre

com o Zn, que teve concentrações menores no segundo ano de coleta. No caso do Cu e Rb as concentrações foram crescentes nos primeiros períodos de análise, porém, sofreram uma redução durante o último período. Finalmente, a concentração de Pb foi praticamente a mesma para os períodos do inverno de 08 e verão de 08/09, enquanto que para o ano de 2009 houve um crescimento em relação ao ano de 2008, sendo as concentrações maiores para o verão de 09/10.

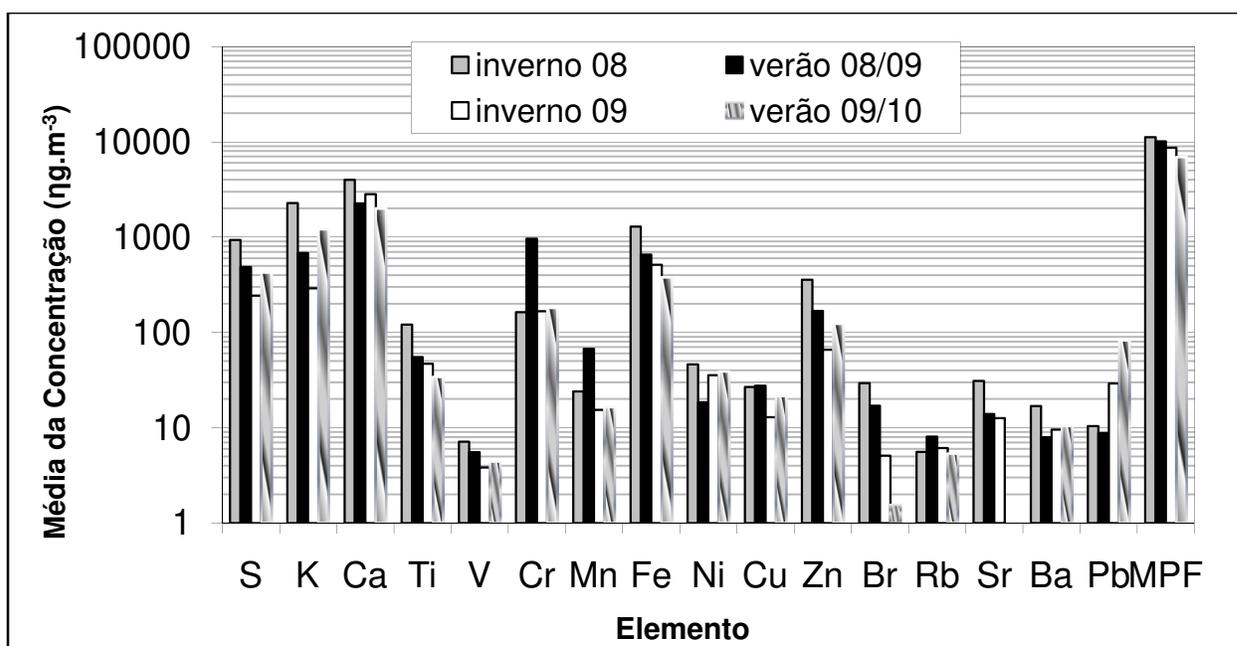


Figura 6.12 – Concentrações médias dos elementos na fração fina do material particulado em cada período de coleta.

Conforme a figura 6.12 as concentrações médias de Ti, Fe, Br, Sr foram decrescentes na fração grossa. O titânio (Ti) apresentou comportamento inverso na fração fina, indicando que a sua participação na fração grossa aumenta enquanto que na fração fina diminui. Os elementos S, K, V e Zn tiveram uma diminuição nas concentrações nos primeiros períodos de coleta, e voltaram a crescer no verão de 09/10, de maneira análoga ao que ocorreu para os elementos S e K na fração grossa.

As concentrações médias para o elemento Ca foram menores nos períodos chuvosos, porém para o segundo ano de coleta foram inferiores ao do primeiro ano,

indicando uma possível queda nas emissões desse elemento. Os elementos Cr e Mn mostraram um comportamento semelhante, com concentrações elevadas no período do verão 08/09. Um comportamento inverso foi observado para o Ni, sendo que no verão 08/09 foram observadas as menores concentrações.

As concentrações de Cu se mantiveram praticamente constantes durante o inverno 08 e o verão 08/09, com um ligeiro decréscimo no inverno 09 e um novo aumento no verão 09/10. No caso do Ba houve uma diminuição na concentração do inverno 08 para o verão 08/09, seguido por um pequeno aumento para os dois próximos períodos, que se mantiveram praticamente constantes.

O Pb apresentou um comportamento semelhante ao do Ba para os dois primeiros períodos, mas houve um aumento considerável da concentração média para os dois últimos períodos, indicando um aumento na sua emissão, da mesma forma como foi observado na fração grossa do material particulado.

6.6.1 Comparação dos resultados com outros trabalhos

Neste item do trabalho é realizada uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho com outros dados encontrados na literatura. Os dados escolhidos para a comparação foram os obtidos para a Região Metropolitana de Campinas por MATSUMOTO (2001) e MELO JÚNIOR (2007) e, para a cidade de Philadelphia (EUA) fornecidos pela USEPA.

A tabela 6.15 mostra a comparação dos valores médios obtidos nesse trabalho para a fração grossa do material particulado com os valores obtidos pelos outros autores.

Para os elementos Rb, Sr e Ba não foi possível realizar a comparação dos resultados, pois para estes elementos os valores não foram fornecidos pelos outros autores.

Comparando os valores médios das concentrações para a cidade de Limeira com os valores da cidade de Philadelphia, podemos observar que todos os elementos apresentaram concentrações maiores no município de Limeira para o material particulado grosso.

Comparando com os valores obtidos por MATSUMOTO (2001), os elementos S, K, Ca, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Br e Pb apresentaram concentrações maiores em Limeira do que nos dois postos monitorados. As concentrações de Ti e Fe deste trabalho foram superiores a concentração média do posto de Barão Geraldo, mas inferiores as do posto do centro de Campinas, obtidos por MATSUMOTO (2001). O mesmo não foi observado para o V cuja concentração média foi menor em Limeira do que nos locais coletados por MATSUMOTO (2001).

Quando comparamos as concentrações médias deste trabalho com os valores obtidos por MELO JÚNIOR (2007), os elementos K, Ca e Ti apresentaram concentrações maiores em Limeira do que em Campinas, Paulínia e Barão Geraldo. Para os outros elementos (S, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br e Pb) as concentrações médias em Limeira foram inferiores as dos outros locais estudados por MELO JÚNIOR (2007).

Dentre os dados obtidos para a cidade de Limeira, os que mais chamaram a atenção no material particulado grosso foram as elevadas concentrações de K e Ca, as quais foram muito superiores as apresentadas pelos outros autores. A concentração de K que mais se aproxima ao resultado de Limeira é o da cidade de Paulínia obtido por MELO JUNIOR (2007), e mesmo assim, o valor é mais de três vezes menor do que o obtido para Limeira. Altos teores de Ca também foram encontrados no material particulado para a cidade de Limeira em relação aos outros locais e, o que mais se aproxima é o apresentado no posto de centro de Campinas obtido também por MELO

JÚNIOR (2007), mas ainda assim, é aproximadamente 40% menor do que o apresentado para Limeira.

Para a fração fina foi realizado a mesma comparação, cujos valores estão apresentados na tabela 6.16.

Tabela 6.15 – Comparação dos valores obtidos para a fração grossa do material particulado com dados obtidos por MATSUMOTO (2001), MELO JÚNIOR (2007) e USEPA.

Concentração (ng.m ⁻³) – fração grossa							
Elemento	Este trabalho	MELO JR (2007)			MATSUMOTO (2001)		EPA
	Limeira	Barão Geraldo	Paulínia	Centro de Campinas	Barão Geraldo	Centro de Campinas	Philadelphia
S	759	1660	984	1255	53	316	38
K	1493	276	416	407	87	214	100
Ca	2446	757	1449	1644	181	849	421
Ti	96	27	38	35	32	106	30
V	5	17	32	34	9	8	3
Cr	52	701	373	1206	5	10	1
Mn	19	41	40	42	5	14	6
Fe	630	3804	2813	3942	485	905	352
Ni	40	86	52	127	1	5	2
Cu	32	54	53	58	5	13	14
Zn	208	290	429	486	27	78	52
Br	16	45	42	70	--	2	3
Pb	17	51	168	188	2	4	13

Tabela 6.16 – Comparação dos valores obtidos para a fração fina do material particulado com dados obtidos por MATSUMOTO (2001), MELO JÚNIOR (2007) e USEPA.

Concentração (ng.m ⁻³) – fração fina							
Elemento	Este trabalho	MELO JÚNIOR (2007)			MATSUMOTO (2001)		EPA
	Limeira	Barão Geraldo	Paulínia	Centro de Campinas	Barão Geraldo	Centro de Campinas	Philadelphia
S	530	242	321	506	307	374	2100
K	921	115	145	187	24	52	60
Ca	2653	272	485	684	33	90	47
Ti	56	6	6	10	4	12	5
V	5	7	7	7	2	6	9
Cr	455	193	152	327	3	19	1
Mn	32	13	18	13	2	4	3
Fe	640	1224	1265	1313	31	108	109
Ni	33	21	8	16	1	3	7
Cu	21	12	18	15	2	5	5
Zn	156	215	259	376	17	33	37
Br	16	10	17	21	--	2	5
Pb	26	22	45	61	4	5	18

Como pode ser visto pela tabela 6.16, para os elementos S e V as concentrações médias para o município de Limeira foram inferiores aos da cidade norte americana enquanto que para os demais elementos os valores deste trabalho foram superiores aos dados da cidade de Philadelphia.

Na comparação deste trabalho com os dados de MATSUMOTO (2001), podemos observar que para todos os elementos, exceto o V, apresentaram concentrações médias superiores para o município de Limeira. As concentrações de V obtidas neste trabalho foram muito próximas ao do posto do centro de Campinas.

Comparando com os resultados obtidos por MELO JÚNIOR (2007), o elemento V apresentou uma concentração em Limeira muito próxima, porém inferior, aos três postos comparados.

A concentração média Fe na fração fina para a cidade de Limeira é aproximadamente metade dos valores observados por MELO JÚNIOR (2007) em todos os postos de monitoramento, fato semelhante é observado para o elemento Zn. Os teores de Br e Pb são maiores em Limeira do que em Barão Geraldo, porém são inferiores aos valores do município de Paulínia e do centro de Campinas.

Assim como o ocorrido no material particulado grosso, na fração fina as concentrações de K, Ca e Cr, foram bem superiores aos valores obtidos para esses elementos pelos outros autores. Os valores para esses elementos (K, Ca e Cr) que mais se aproximam dos valores obtidos para Limeira foram os obtidos para o centro de Campinas por MELO JÚNIOR (2007), Ainda assim, o teor de K na cidade Limeira foi aproximadamente 5 vezes maior do que o obtido na cidade de Campinas e, o de Ca aproximadamente 4 vezes maior. Quanto ao Cr, os valores de Limeira foram 50% superiores aos obtidos para Campinas.

6.7 Análise estatística do material particulado

6.7.1 Análise dos componentes principais (ACP) para as frações, grossa e fina, do material particulado

Como explicado anteriormente, foi empregada a análise multivariada pelo método da análise dos componentes principais (ACP) nos dados obtidos com a intenção de agrupá-los em fatores que possam determinar as possíveis fontes emissoras desses poluentes. A técnica foi empregada tanto para a fração grossa quanto para a fração fina do material particulado.

Para o desenvolvimento da ACP foram utilizadas 17 variáveis, sendo 16 delas referentes aos elementos obtidos pela técnica de SR-TXRF (S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Ba e Pb) e 1 variável referente à massa do material particulado

para ambas as frações. As variáveis climáticas não foram levadas em consideração para fazer a ACP. Para a análise estatística foi empregado o software *Statistical Analysis Software* (SAS) Versão 8.

Após a rotação VARIMAX, foram obtidas as matrizes de *factor loadings* para as frações, grossa e fina, do material particulado, que são apresentadas nas tabelas 6.17 e 6.18, respectivamente.

Tabela 6.17 – Matriz *factor loadings* da fração grossa do material particulado.

Elemento	Fator 1 Solo	Fator 2 Veicular	Fator 3 Industrial	Fator 4 Massa	Comunalidade
Cr	0.96	---	---	---	0,98
Fe	0.92	0.30	---	0.20	0,94
Mn	0.91	0.29	0.20	0.09	0,88
Ni	0.89	0.04	---	---	0,90
Ba	---	0.24	0.53	---	0,99
Br	---	0.30	0.41	0.26	0,94
Zn	0.21	0.92	0.28	---	0,96
Ti	0.05	0.91	0.24	0.32	0,94
V	---	0.83	---	0.00	0,99
Pb	0.26	0.83	0.30	0.29	0,97
Ca	0.61	0.75	0.18	0.11	0,89
K	---	0.74	0.39	0.51	0,92
Cu	---	0.22	0.82	---	0,68
S	---	0.43	0.79	0.39	0,88
MPG	---	0.28	0.09	0.95	0,99
Autovalor	6,35	5,74	1,39	1,17	Variância Total
Variância (%)	42	38	9	7	97

Para o material particulado grosso, foram formados 4 grupos, cada um deles representando uma fonte emissora. O fator 1 está associado ao solo, uma vez que apresenta associação entre Fe, Mn e Ca, que são elementos característicos de solo. No fator 1, além dos elementos característicos do solo, foram associados Cr e Ni, que são elementos característicos de outras fontes emissoras, como fontes industriais e que possivelmente foram incorporados à poeira do solo através de deposição seca ou úmida.

O fator 2 está associado principalmente às fontes de emissão veiculares, uma vez que estão presentes neste fator elementos característicos como Zn, V, Pb e S. Já o fator 3 é claramente industrial uma vez que correlaciona elementos como Ba, Br, Cu e S, geralmente de origem industrial. Os elementos Ba e Br apresentam maior valor no fator 2 do que nos outros fatores, e por isso, mesmo não atingindo 0,6 foram adicionados nesse fator. O fator 4 apresenta apenas uma associação entre a massa do material particulado grosso e por isso não foi associado a nenhuma fonte de emissão.

Vale ressaltar ainda que os quatro fatores formados, agruparam, de forma satisfatória 97% dos elementos, como mostra a variância total, dessa forma, não sendo mais indicado a adição de mais fatores.

Tabela 6.18 – Matriz *factor loadings* da fração fina do material particulado.

Elemento	Fator 1 Solo	Fator 2 Veicular	Fator 3 Industrial	Comunalidade
Ti	1,00	---	---	1,00
MPF	0,97	0,24	---	1,00
Ba	0,96	---	0,06	1,00
K	0,85	0,52	---	1,00
Fe	0,84	0,45	0,30	1,00
Br	0,73	0,27	---	1,00
Ca	0,71	0,46	0,53	1,00
Ni	---	1,00	---	1,00
Cu	0,12	0,97	0,23	1,00
S	0,24	0,95	0,20	1,00
Mn	0,21	0,87	0,44	1,00
Zn	0,48	0,68	0,56	1,00
Pb	0,19	0,18	0,96	1,00
Cr	---	0,41	0,87	1,00
Autovalor	8,01	4,09	1,88	Variância Total
Variância (%)	57	29	13	99

Na fração fina do material particulado, os fatores formados também representam diferentes fontes emissoras de poluentes. Para o MPF foram formados 3 fatores, que conseguem explicar 99% dos elementos envolvidos, como mostra a variância total.

O fator 1 representa a fonte associada à poeira do solo, uma vez que neste fator estão presentes os elementos Ti, Ba, K, Fe e Ca, que são geralmente associados ao solo e ainda tem o Br, proveniente de outra fonte, que pode ser fruto de deposição seca ou úmida na poeira do solo.

As emissões veiculares estão representadas no fator 2, correlacionadas aos elementos Ni, Cu, S, Mn e Zn. Alguns desses elementos podem ser característicos ainda de emissões industriais.

O fator 3 devido principalmente a presença de Pb e Cr, pode ser associado as fontes industriais de poluição.

Vale ressaltar que alguns elementos são importantes na formação de um ou mais perfis, como por exemplo, o Pb, que pode estar associado as emissões veiculares e industriais. Isso pode ocorrer com diversos elementos e cabe fazer a análise do grupo de forma completa para determinar se sua característica é veicular ou industrial.

6.7.2 Dendrogramas para a fração grossa do material particulado

A análise de cluster é mais uma forma de análise multivariada que busca agrupar variáveis (elementos) de acordo com a sua similaridade, formando assim, grupos.

As variáveis e o software utilizados para realizar a análise de cluster foram os mesmos utilizados para o desenvolvimento da análise dos componentes principais. As figuras 6.13 e 6.14, apresentam os dendrogramas gerados para a fração grossa e fina do material particulado, respectivamente.

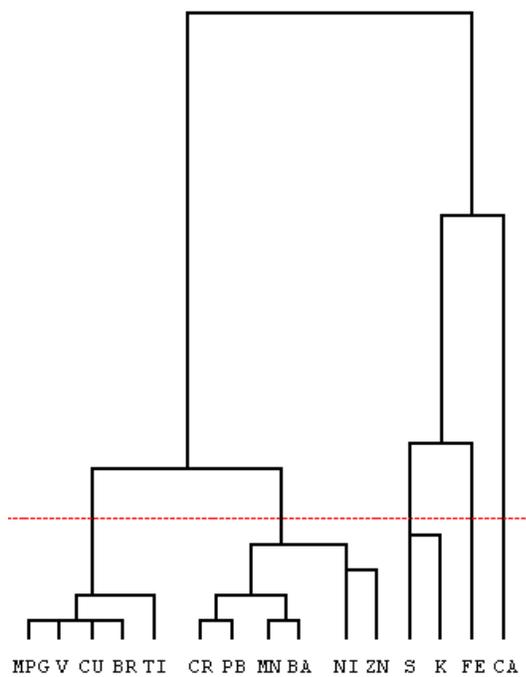


Figura 6.13 – Dendrograma obtido para a fração grossa

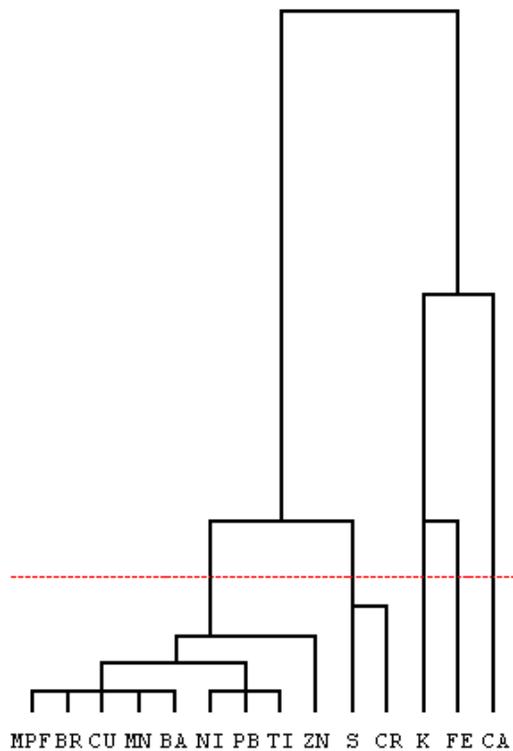


Figura 6.14 – Dendrograma obtido para a fração fina

No dendrograma da fração grossa pode-se observar a formação de quatro grupos. Um desses grupos é formado pelos elementos Ca, Fe, K e S, que são característicos de poeira do solo. O elemento S pode ser associado ainda as queimadas de cana de açúcar. Outro grupo é formado pelos elementos Ni e Zn, que são característicos de emissões industriais. Outro grupo é formado pelos elementos V, Cu, Br e Ti e ainda o MPG, caracterizando assim fonte de emissão veicular e alguns interferentes industriais. O último grupo é formado pelos elementos Cr, Pb, Mn e Ba, aonde os elementos Mn e Ba são mais ligados à poeira do solo e os elementos Cr e Pb podem estar ligados a fontes industriais e/ou emissões veiculares.

No dendrograma da fração fina podemos observar a formação de três grupos. Um deles formado pelos elementos Fe, K e Ca, que são elementos característicos da poeira do solo. Outro grupo é o formado por S e Cr, que são facilmente associados às emissões industriais. O próximo grupo é formado por Ni, Pb, Ti, Br, Cu, Mn, Ba e MPF. Os elementos Ni, Cu, Zn, Br e Pb podem ser provenientes de emissões industriais enquanto Ti, Mn e Ba podem estar associados a ressuspensão da poeira do solo.

6.7.3 Contribuição das fontes de emissão no material particulado grosso e fino

A partir das concentrações elementares das duas frações e dos valores obtidos para cada elemento nos fatores das matrizes de *factor loadings* podemos calcular a contribuição de cada fonte emissora na formação das frações grossa e fina do material particulado. As figuras 6.15 e 6.16, mostram a contribuição de cada uma das fontes na formação da fração grossa e fina do material particulado.

No material particulado grosso, as emissões industriais consideraram as concentrações dos elementos S, Cu, Br e Ba, na ressuspensão do solo foram

considerados os elementos Ca, Cr, Mn, Fe e Ni, enquanto que nas emissões industriais os elementos S, Cu, Br e Ba.

Na fração grossa do material particulado a ressuspensão do solo contribuiu com 57% da formação do material particulado. A segunda maior fonte de contribuição é veicular, com 30% e por último a industrial, com apenas 13%.

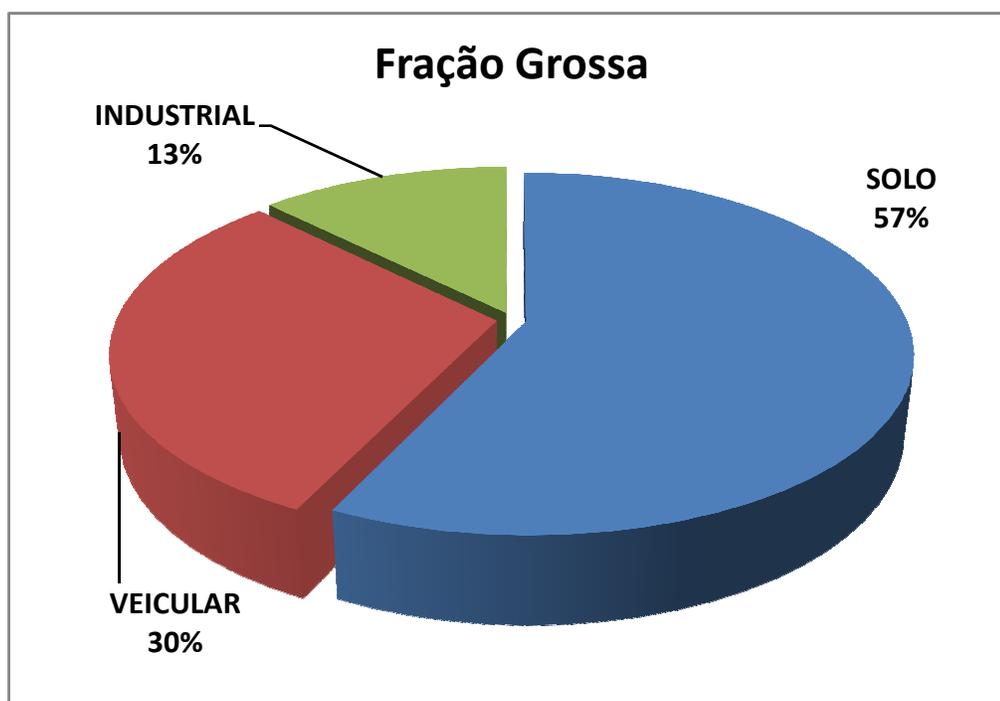


Figura 6.15 – Contribuição das fontes de emissão de poluentes no material particulado grosso.

Na fração fina, os elementos K, Ca, Ti, Fe, Br e Ba formam a fonte de ressuspensão do solo, enquanto que na emissão veicular os elementos considerados

foram S, Mn, Ni, Cu e Zn, e por fim, as emissões industriais consideraram os elementos Cr e Pb.

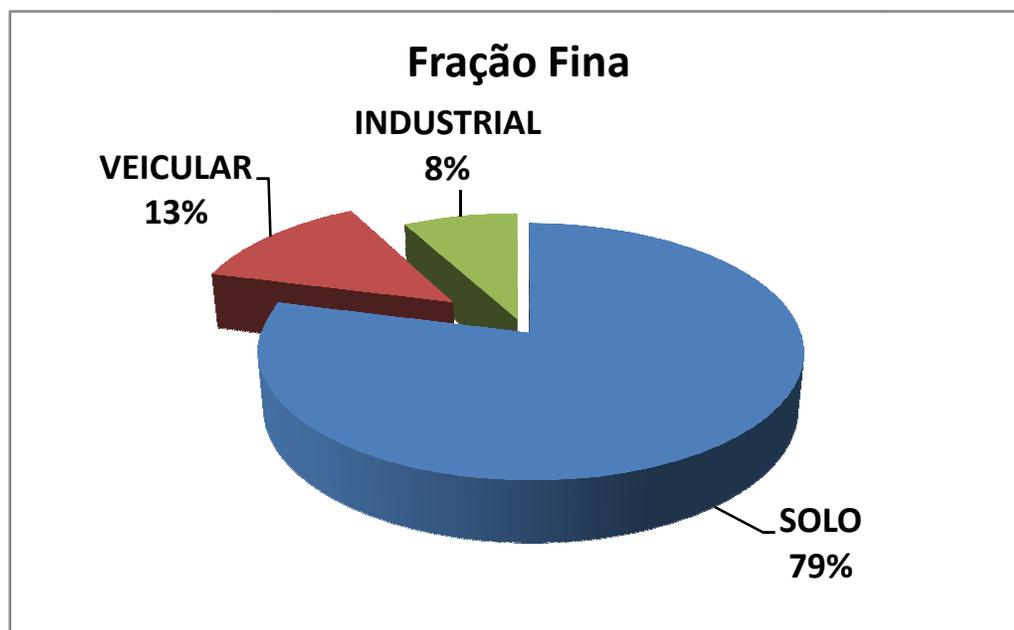


Figura 6.16 – Contribuição das fontes de emissão de poluentes no material particulado fino.

Na fração fina do material particulado a principal fonte de emissão foi a poeira do solo, responsável por 79% da formação do material particulado. As emissões veiculares contribuíram com 13% e, as emissões industriais representaram 8%.

6.7.4 Assinatura das fontes

Os perfis das fontes deste trabalho foram comparados com o resultado de outros trabalhos em diferentes cidades. As razões entre as concentrações elementares e a massa material particulado grosso definem o perfil da ressuspensão do solo (Figura 6.17), enquanto os perfis das demais fontes são definidos pela razão entre as concentrações elementares e o material particulado fino.

O perfil da composição do solo feita por MASON (1966) apresentou valores menores para os metais pesados, principalmente Ni, Cu, Zn e Pb, quando comparado com os valores de ressuspensão de solo de centros urbanos, como é o caso dos demais trabalhos, incluindo esse, devido à pavimentação das ruas, queima de óleo combustível, pneus, poeira do asfalto e até mesmo por contaminação de emissões veiculares e industriais, como mostra a Figura 6.17.

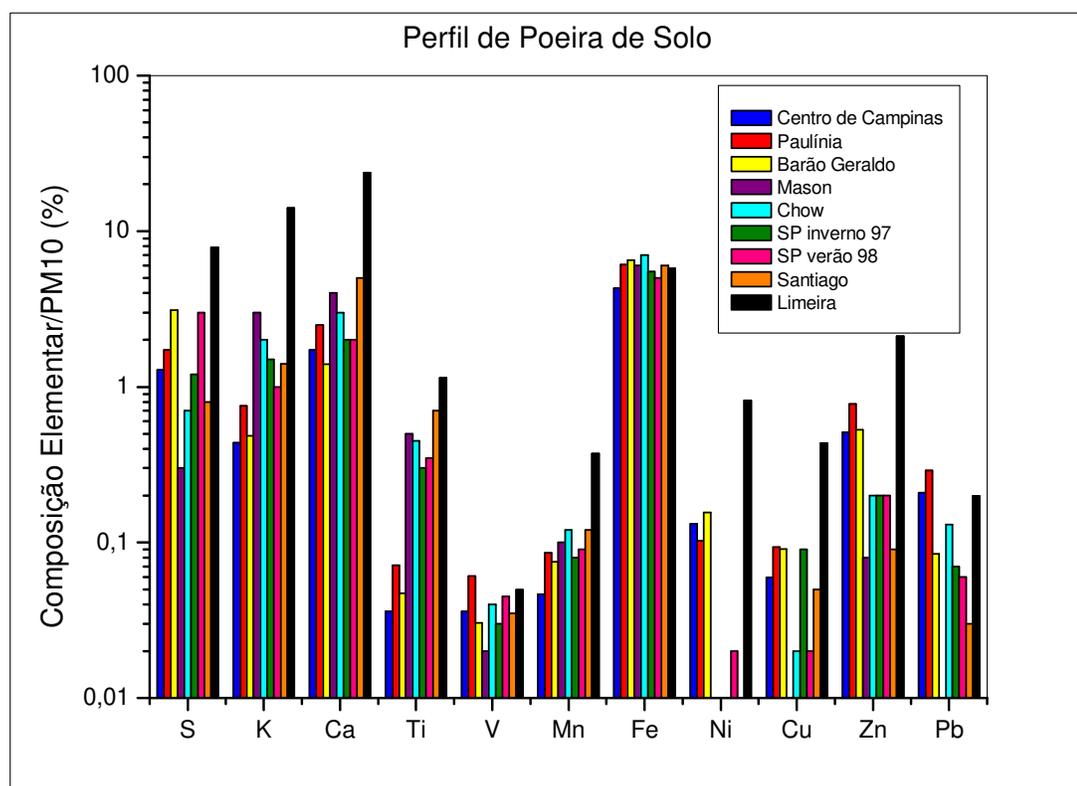


Figura 6.17 – Perfil de ressuspensão de poeira do solo obtido na cidade de Limeira comparado com as assinaturas de solo de MASON (MASON, 1966), CHOW *et al.*, (SEINFELD e PANDIS, 1998), Santiago do Chile (ARTAXO, 1999), São Paulo (CASTANHO, 1999) e centro de Campinas, Paulínia e Barão Geraldo (MELO JR, 2007).

Os valores apresentados para os elementos Ni, Cu e Zn nesse trabalho foram os mais elevados entre as cidades comparadas. Os valores mais próximos aos obtidos em Limeira foram os valores descritos para o centro de Campinas, Barão Geraldo e Paulínia. Quanto ao elemento Pb, os teores deste trabalho ficaram muito próximo dos valores apresentados por todos os outros autores, exceto os descritos por MASON (1966).

Os elementos V e Fe apresentaram uma boa concordância com os valores descritos para todas as cidades comparadas. Os valores de Ti por sua vez ficaram muito próximos aos apresentados por CHOW *et al*, MASON (1966) e para a cidade de Santiago do Chile, apresentado por ARTAXO (1999).

Os valores deste trabalho para os elementos S, K, Ca e Mn foram superiores aos obtidos pelos demais autores.

O perfil de queima de óleo combustível representado na figura 6.18 mostra que de forma geral, os resultados obtidos para a cidade de Limeira apresentaram uma boa concordância com os valores apresentados pelos outros trabalhos.

Os valores obtidos para os elementos K, Ca e Ti na cidade de Limeira foram superiores aos apresentados nos demais trabalhos, porém os valores de Cr e Cu ficaram muito próximos aos obtidos nos postos de: Paulínia, centro de Campinas e Barão Geraldo, apresentados por MELO JÚNIOR (2007). Os demais elementos apresentaram uma boa concordância com os demais autores nas diversas localidades. Destaca-se ainda que os valores para os elementos V e Ni descritos pela EPA ficaram acima dos valores obtidos para o município de Limeira, mas muito próximos dos obtidos pelos outros autores.

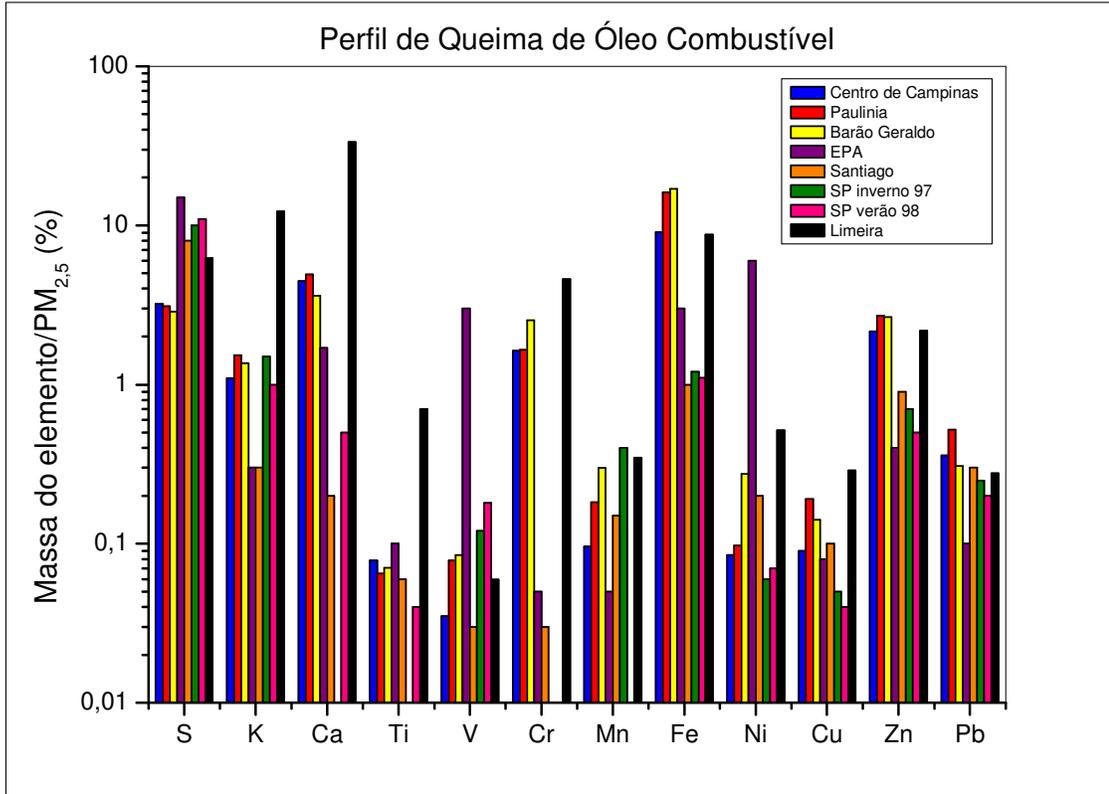


Figura 6.18 – Perfil de queima de óleo combustível obtido na cidade de Limeira comparado com os obtidos para as cidades de Santiago do Chile (ARTAXO , 1999), São Paulo (CASTANHO, 1999), centro de Capinas, Paulínia e Barão Geraldo (MELO JR, 2007) e com a assinatura de óleo combustível da USEPA (EPA Source Profile Library, CMB).

De forma geral, o perfil de emissão veicular, mostrado na Figura 6.19, obtido para a cidade de Limeira foi muito semelhante, principalmente, ao obtido por MELO JÚNIOR (2007) e aos apresentados para a cidade de São Paulo e Santiago, sendo um pouco diferente apenas dos valores apresentados por CHOW *et al* (1994).

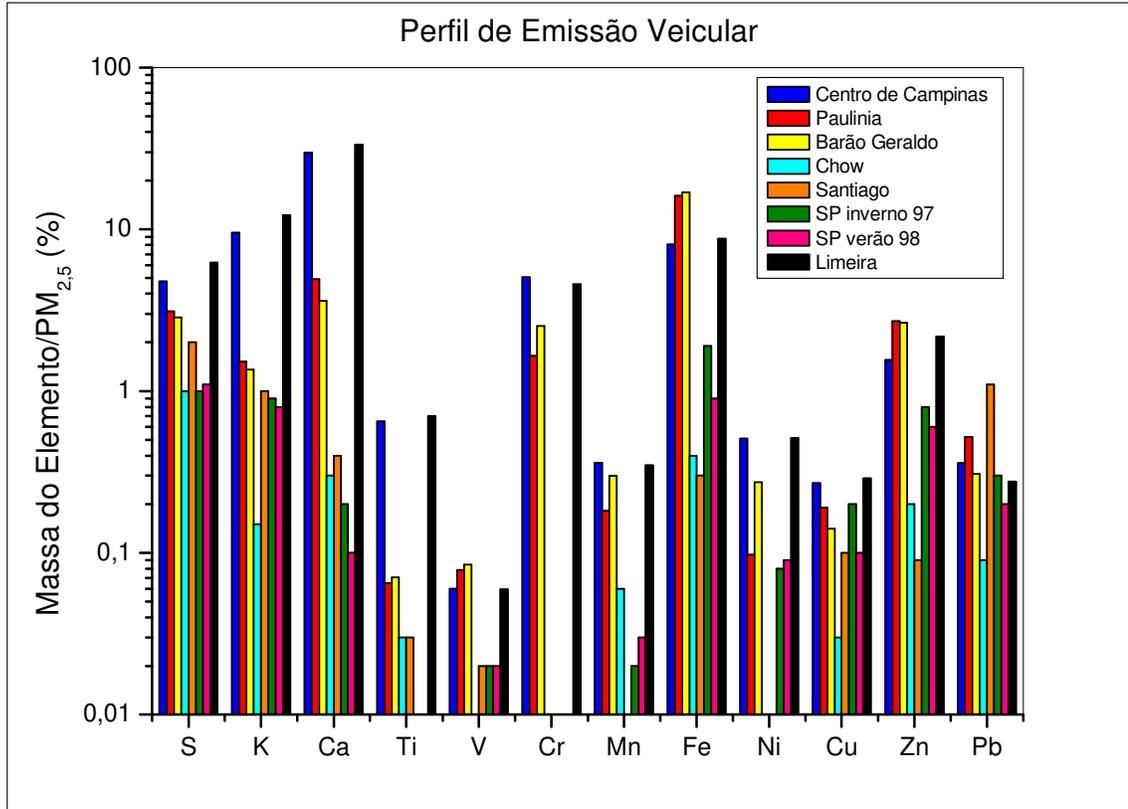


Figura 6.19 – Perfil de emissão veicular obtido na cidade de Limeira comparado com os obtidos para as cidades de Santiago do Chile (ARTAXO, 1999), São Paulo (CASTANHO, 1999), centro de Campinas, Paulínia e Barão Geraldo (MELO JR, 2007) e com a assinatura de veículos, diesel e gasolina, obtido por CHOW *et al.* (CHOW *et al.*, 1994).

Os valores obtidos para os elementos S, Ca, K e Ti na cidade de Limeira foram equivalentes aos valores obtidos para o centro de Campinas, apresentados no trabalho de MELO JUNIOR (2007). Por sua vez, os dados referentes à V, Cr, Mn, Fe e Zn se aproximaram muito dos obtidos no centro de Campinas, Barão Geraldo e Paulínia, todos calculados por MELO JUNIOR (2007), assim como os valores de Ni para Limeira, que foram semelhantes aos de Campinas e Barão Geraldo. Quanto aos elementos Cu e Pb, os valores obtidos neste trabalho foram próximos aos apresentados por todos os autores, exceto aos obtidos por CHOW (1994), que foram inferiores aos demais.

7 CONCLUSÕES

Na análise de PM₁₀ pode-se observar que a concentração de partículas totais (PM₁₀) na cidade de Limeira apresentou limites inferiores ao estabelecido pela CETESB, com concentração média de 20 µg.m⁻³.

Através da análise quantitativa por SR-TXRF, foi possível agrupar os elementos químicos encontrados nas duas frações, fina e grossa, do material particulado. Empregando a análise por componentes principais (ACP) e posteriormente pela análise de Cluster foi possível inferir aos resultados, as distintas fontes de emissão de poluentes.

Na fração fina do material particulado a principal fonte de emissão foi a poeira do solo, responsável por 79% da formação do material particulado. As emissões veiculares contribuíram com 13% e, as emissões industriais representaram 8%.

A poeira do solo também foi a fonte de emissão majoritária na fração grossa do material particulado contribuindo com 57%. A segunda maior fonte de contribuição é veicular, com 30% e por último a industrial, com apenas 13%.

Foi possível avaliar não somente a concentração de PM_{10} , mas outras informações extremamente importantes como as contribuições das fontes emissoras de poluentes e as assinaturas das mesmas foram avaliadas e comparadas com resultados obtidos por outros autores e mostraram uma boa concordância.

Nas amostras analisadas de material os elementos majoritários foram S, K, Ca, Fe e Zn, para as duas frações, mas tanto no material particulado fino como no grosso o Cr também teve uma concentração média significativa comparada aos elementos citados acima.

No ano de 2008 a concentração média de material particulado na fração fina foi de $9,3 \mu\text{g.m}^{-3}$, na fração grossa de $12,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ enquanto que o PM_{10} foi de $21,3 \mu\text{g.m}^{-3}$.

A concentração média de PM_{10} no ano de 2009 foi inferior ao de 2008, atingindo o valor de $19,4 \mu\text{g.m}^{-3}$, enquanto que a contribuição da fração fina foi de $9,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ e da fração grossa de $10,4 \mu\text{g.m}^{-3}$.

No material particulado grosso, da cidade de Limeira foram determinadas altas concentrações de K e Ca, muito superiores as encontradas nas cidades de Campinas e Paulínia, citadas por MELO JÚNIOR (2007) e MATSUMOTO (2000).

Em Limeira, a fração fina do material particulado, apresentou para todos os elementos, exceto o V, concentrações médias superiores aos obtidos por MATSUMOTO (2001) na cidade de Campinas.

Na fração fina assim como na grossa, as concentrações médias de K, Ca e Cr, foram superiores aos valores obtidos para a cidade de Campinas e Paulínia. Devemos destacar que a concentração média de Cr em Limeira foi 50% superior ao obtido para a cidade de Campinas. Essa elevada concentração de Cr na fração fina do material particulado pode estar relacionada às atividades do ramo de metalurgia em Limeira.

Comparando os valores de PM_{10} realizado no inverno de 2003 pela CETESB, na cidade de Limeira, onde foram observadas duas ultrapassagens do padrão diário de qualidade do ar ($150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), podemos verificar que em 2008 e 2009 o padrão diário da não foi ultrapassado indicando uma melhora na qualidade do ar.

Neste mesmo ano, a concentração média anual de PM_{10} medida pela CETESB foi de $58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ultrapassando o padrão anual de qualidade do ar ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), porém neste trabalho as concentrações médias anuais em 2008 e 2009 foram iguais a 21 e $19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente, confirmando uma melhora na qualidade do ar na cidade de Limeira.

Para trabalhos futuros fica a sugestão da continuidade do monitoramento da região. Além disto, realizar a mesma pesquisa desenvolvida nesse projeto em outras localidades para uma comparação das concentrações elementares e de PM_{10} .

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, I. T. **A poluição atmosférica por material particulado na mineração à céu aberto**. 1999. 194f. Tese de Mestrado – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo.

ALVAREZ, J.; MARCÓ, L. M.; ARROYO, J.; GREAVES, E. D.; RIVAS, R. Determination of calcium, potassium, manganese, iron, copper, and zinc levels in representative samples of two onion cultivars using total reflection X-ray fluorescence and ultrasound extraction procedure. **Spectrochimica Acta Part B**. V.58, p. 2183-2189, 2003.

AMO, S. Análise de Cluster. Universidade Federal de Uberlândia. Notas de aula. Disponível em: www.deamo.prof.ufu.br/arquivos/AnalisedeClusters.ppt. Acesso em: 01 junho 2010.

AMORIM, W. B. **Monitoramento da concentração e caracterização do material particulado suspenso na atmosfera**. 2004. 165p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo.

- 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. 188f. Tese de Doutorado – Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo. São Paulo.
- BELL, M. L.; DAVIS, D. L. Reassessment of the lethal London fog of 1952: novel indicators of acute and chronic consequences of acute exposure to air pollution. **Environmental health perspectives.** v.109, p. 389-394, 2001.
- BELMONTE, E. P. **Espectrometria por fluorescência de raios x por reflexão total: um estudo simulado utilizando o método de Monte Carlo.** 2005.164p. Tese de Mestrado – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.
- BENNET, C.; JONSSON, P.; LINDGREN, E. S. Concentrations and sources of trace elements in particulate air pollution, Dar es Salaam, Tanzania, studied by EDXRF. **X-Ray Spectrometry.** V. 34, p.1-6, 2005.
- BOMAN, J.; GATARI, M. J.; WAGNER, A.; HOSSAIN, M. I. Elemental characterization of aerosols in urban and rural locations in Bangladesh. **X-Ray Spectrometry.** V. 34, p. 460-467, 2005.
- BOMAN, J.; LINDÉN, J.; THORSSON, S.; HOLMER, B.; ELIASSON, I. A tentative study of urban and suburban fine particles (PM_{2.5}) collected in Ouagadougou, Burkina Faso. **X-Ray Spectrometry.** v. 38, p. 354-362, 2009.
- BOUBEL, R.W.; FOX, D. L.; TURNER, B.; STERN, A. C. **Fundamentals of air pollution.** Academic Press. 553p.1994.
- BRAGA, C. F.; TEIXEIRA, E. C. Estudos de aerossóis atmosféricos e aplicação de modelos numéricos. **Química Nova.** v. 27, nº 4, p. 567-573, 2004.

BRAGA, A. L. F.; PEREIRA, L. A. A.; PROCÓPIO, M.; ANDRÉ, P. A.; SALDIVA, P. H. N. Associação entre poluição atmosférica e doenças respiratórias e cardiovasculares na cidade de Itabira, Minas Gerais, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**. v.23, p. S570-S578, 2007.

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

CETESB. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Poluentes Atmosféricos, Padrões e Índices**. São Paulo, 2009. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br>. Acesso em: 22 abril 2009.

CETESB. **Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Caracterização das estações de monitoramento de fumaça no interior do Estado de São Paulo Estações do município de Limeira**, São Paulo, 25p., 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/publicacoes.asp>. Acesso em: 22 junho 2010.

CHEVALLIER, P.; RICORDEL, I.; MEYER, G. Trace elements determination in hair by synchrotron x-ray fluorescence analysis: application to the hair of Napoleon I. **X-Ray Spectrometry**. V. 35, p. 125-130, 2006.

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. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº3, de 28 de junho de 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.

COSTA, A. C. M., **Análise da poluição ambiental produzida por metais pesados em águas superficiais da Baía de Sepetiba usando SRTXRF**. 2003. Tese de Mestrado – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

COSTA, R. S. S.; CARMO, M. G. T.; SAUNDERS, C.; LOPES, R. T.; JESUS, E. F. O.; SIMABUCO, S. M. Trace elements content of colostrum milk in Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**. V. 15, p. 27-33, 2002.

CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; MARCHI, M. R. R. Desenvolvimento e aplicação do método GC-MS/MS para análise simultânea de 17 HPAs em material particulado atmosférico. **Eclética Química**. V. 33, nº 4, p.69-78, 2008.

DAGHER, Z.; GARÇON, G.; BILLET, S.; VERDIN, A.; LEDOUX, F.; COURCOT, D.; ABOUKAIS, A.; SHIRALI, P. Role of nuclear factor-kappa B activation in the adverse effects induced by air particulate matter (PM_{2,5}) in human epithelial lung cells (L132) in culture. **Journal of Applied Toxicology**. v. 27, p. 284-290, 2007.

FARIA, B. F. **Anéis de crescimento como indicadores de contaminação ambiental: o uso da técnica de raios x por reflexão total com radiação síncrotron (SRTXRF)**. 2007. 155f. Tese de Mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo.

FAZZA, E. V. **Avaliação da água e do sedimento das microbacias dos ribeirões graminha e águas da serra na cidade de Limeira – SP**. 2007. 168p. Tese de Mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo.

FICARIS, M. **Análise de metais pesados em águas subterrâneas empregando a fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron (SR-TXRF)**. 2004. 139p. Tese de mestrado – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo.

GRASS, D.; CANE, M. The effects of weather and air pollution on cardiovascular and respiratory mortality in Santiago, Chile, during the winters of 1988-1996. **International Journal of Climatology**. v.28, p. 1113-1126, 2008.

HAIR, J.F.; BLACK, W.C.; BABIN, B.J.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L. **Análise Multivariada de Dados**. 6ª edição. Tradução Adonai Schlup Sant'Anna. Bookman, Porto Alegre, 688p, 2009.

HEALEY, K.; LINGARD, J.J.N.; TOMLIN, A.S.; HUGHES, A.; WHITE, K.L.M.; WILD, C.P.; ROUTLEDGE, M.N. Genotoxicity of size-fractionated samples of urban particulate matter. **Environmental and Molecular Mutagenesis**. v. 45, p. 380-387, 2005.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Canal Cidades** Disponível em: <<http://www.ibge.com.br/cidadesat/topwindow.htm>> Acesso em: 25 abril 2009.

JOHANSSON, S.A .E., JOHANSSON T.B. **Analitycal Application of Particle Induced X Ray Emission**. Nucl. Inst. Meth. 137:473-516, 1976.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied Multivariate statistical analysis**, 4ªed., Prentice-Hall, Rio de Janeiro, 816p, 1999.

KLOCKENKÄMPER, R. **Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis**. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons INC. New York. 245p. 1997.

- KOOPMANN, C.; PRANGE, A. Multielement determination in sediments from the German Wadden Sea – investigations on sample preparation techniques. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 46B, p. 1395-1402, 1991.
- LEDBETTER, J. O. **Air pollution in two parts. Part A – Analysis**. New York, Marcel Dekker, 1972.
- LIMA, C, M. **Estudo da solubilidade de compostos de urânio do ciclo do combustível em LPS**. 2008, 137f. Tese de Doutorado – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- LIMA, F. M.; PEREIRA NETTO, A. D. Annual variation of total suspended particulate and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in the tropical city of Niterói, RJ, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V. 20, nº 3, p. 488-495, 2009.
- LIMEIRA (Município). **Prefeitura Municipal de Limeira**. 2009. Disponível em: <http://www.limeira.sp.gov.br/municipio/14.htm>. Acesso em: 22 abril 2009.
- LIMEIRA (Município). **Revisão do Plano Diretor Urbanístico do Município de Limeira – Leitura Técnica**. 2007.
- LINDGREN, E. S.; HENRIKSSON, D.; LUNDIN, M.; THERNING, P.; LAURSEN, J.; PIND, N. Possible indicators for biomass burning in a small Swedish city as studied by energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry. **X-Ray Spectrometry**. v. 35, p. 19-26, 2006.
- LNLS. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Disponível em: www.lnls.br. Acesso em: 11 julho 2009.

- LOPES, F. D. T. Q. S. **O efeito da exposição à níveis ambientais de material particulado no desenvolvimento do enfisema pulmonar em camundongos.** 2007. 105p. Tese de Doutorado – Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo. São Paulo.
- MAISONET, M.; BUSH, T. J.; CORREA, A.; JAAKKOLA, J. J. K. Relation between ambient air pollution and low birth weight in the northeastern United States. **Environmental Health Perspectives.** v. 109, nº S3, p. 351-356, 2001.
- MALHOTRA, N. K. **Pesquisa de marketing – uma orientação aplicada.** 4ª edição. Bookman, Porto Alegre, 720p, 2006.
- MARCÍLIO, I.; GOUVEIA, N. Quantifying the impact of air pollution on the urban population of Brazil. **Caderno Saúde Pública.** v.23, p. S529-S536, 2007.
- 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, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. São Paulo.
- MELO JR, A.S. **Análise quantitativa do material particulado na região de campinas através de técnicas de microfluorescência de raios X e reflexão total usando radiação síncrotron.** 2007. 284p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. São Paulo.
- MINGOTI, S.A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada.** Editora UFMG, Belo Horizonte, 295p, 2005.

- MOREIRA, S.; VIVES, A. E. S.; BRIENZA, S. M. B.; ZUCCHI, O. L. A.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence (SR-TXRF) for evaluation of food contamination. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. V. 270, nº 1, p. 147-153, 2006.
- 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, nº 1, p. 73-85, 2005.
- MSPC, Informações Técnicas. Luz – Reflexão e Refração. Disponível em: <http://www.mspc.eng.br/elemag/opt0210.shtml>. Acesso em: 10 julho 2009.
- NAGATA, N. **Uso de métodos de calibração multivariada na análise de amostras de interesse industrial e espécies de importância ambiental por fluorescência de raios X**. 2001. 175p. Tese de Doutorado – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- 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, 33 p., 1999.
- NEVERS, N. **Air Pollution Control Engineering**. 2 ed. McGraw-Hill, Utah. 2000. 586p.
- 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, 1997.

- PEREIRA, L. A. A.; LOOMIS, D.; CONCEIÇÃO, G. M. S.; BRAGA, A. L. F.; ARCAS, R. M.; KISHI, H. S.; SINGER, J. M.; BÖHM, G. M.; SALDIVA, P. H. N. Association between air pollution and intrauterine mortality in São Paulo, Brazil. **Environmental Health Perspectives**. v. 106, nº 6, p. 325-334, 1998.
- 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, n. 5, p. 320-326, 1999.
- QUEIROZ, P. G. M.; JACOMINO, V. M. F.; MENEZES, M. A. B. C. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. **Química Nova**. V. 30, nº 5, p. 1233-1239, 2007.
- ROCCO JR, J. **Efeitos da poluição atmosférica na área do aeroporto internacional de São Paulo – Guarulhos sobre ensaio de bioindicadores vegetais**. 2008. 96p. Tese de Mestrado – Faculdade de Medicina, Universidade de São Paulo. São Paulo.
- SALDIVA, P. Nossos doentes pneumopatas e a poluição atmosférica. **Jornal Brasileiro de Pneumologia**. São Paulo. v. 34, nº 1, editorial, 2008.
- SALVADOR, V. L. R. **Separação de efeitos de sobreposição de espectros obtidos por WDXRF usando o método de Rietveld**. 2005. 132p. Tese de Doutorado – IPEN, Universidade de São Paulo, São Paulo.

- SAMPAIO, S. A. **Quantificação de metais em águas e sedimento do reservatório Billings por fluorescência de raios X com reflexão total e radiação síncrotron (SR-TXRF)**. 2007. 186p. Dissertação de Mestrado - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo. Universidade Estadual de Campinas. Campinas. São Paulo.
- SCHEIBLE, M. H. Poluição do ar por partícula na Guanabara. **VII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária**. Salvador, Bahia. 1973.
- SEINFELD, J. H. **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution**. John Wiley & Sons, New York, 738p., 1986.
- SENA, C. P. S. **Análise química de produtos de incrustação em dutos de petróleo por espectrometria de fluorescência de raios X**. Dissertação de Mestrado – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte.
- 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.
- SOLURI, D. S.; GODOY, M. L. D. P.; GODOY, J. M.; ROLDÃO, L. A. Multi-size PM_{2.5} and PM_{2.5-10} aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. V. 18, n^o 4, p.838-845, 2007.
- STRELI, C.; WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Light element analysis with TXRF. **Advances in X-Ray Analysis**, 35B, p. 947-952, 1992.
- TRESMONDI, A, C, C, L. **Qualidade do ar na área de influência do pólo industrial de Paulínia-SP: 2000-2002**. 2003. 303p. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.

USEPA – U.S.Environmental Protection Agency. **National Ambient Air Quality Standards**. Disponível em: <http://www.epa.gov/air/criteria.html>. Acesso em: 29 junho 2009.

VALKOVIĆ, V. **X-Ray Spectroscopy in Environmental Sciences**. CRC Press, Inc. Flórida. 344p. 1989.

VIKSNA, A.; LINDGREN, E. S.; STANDZENIEKS, P.; JACOBSSON, J. EDXRF and TXRF analysis of elemental size distributions and environmental mobility of airborne particles in the city of Riga, Latvia. **X-Ray Spectrometry**. v. 33, p.414-420, 2004.

VIVES, A. E. S.; MOREIRA, S.; BRIENZA, S. M. B.; MEDEIROS, J. G. S.; TOMAZELLO FILHO, M.; ZUCCHI, O. L. A. D.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Monitoring of the environmental pollution by trace elements analysis in tree-ring using synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta, Part B**. V. 61, p.1170-1174, 2006.

WARK, K.; WARNER, C. F. **Air pollution its origin and control**. 2.ed. Harper e Row, Publishers, New York. 1981. 526p.

APÊNDICES

APÊNDICE A – CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES EM TODAS AS COLETAS

Figura A1 – Concentração de Enxofre ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.

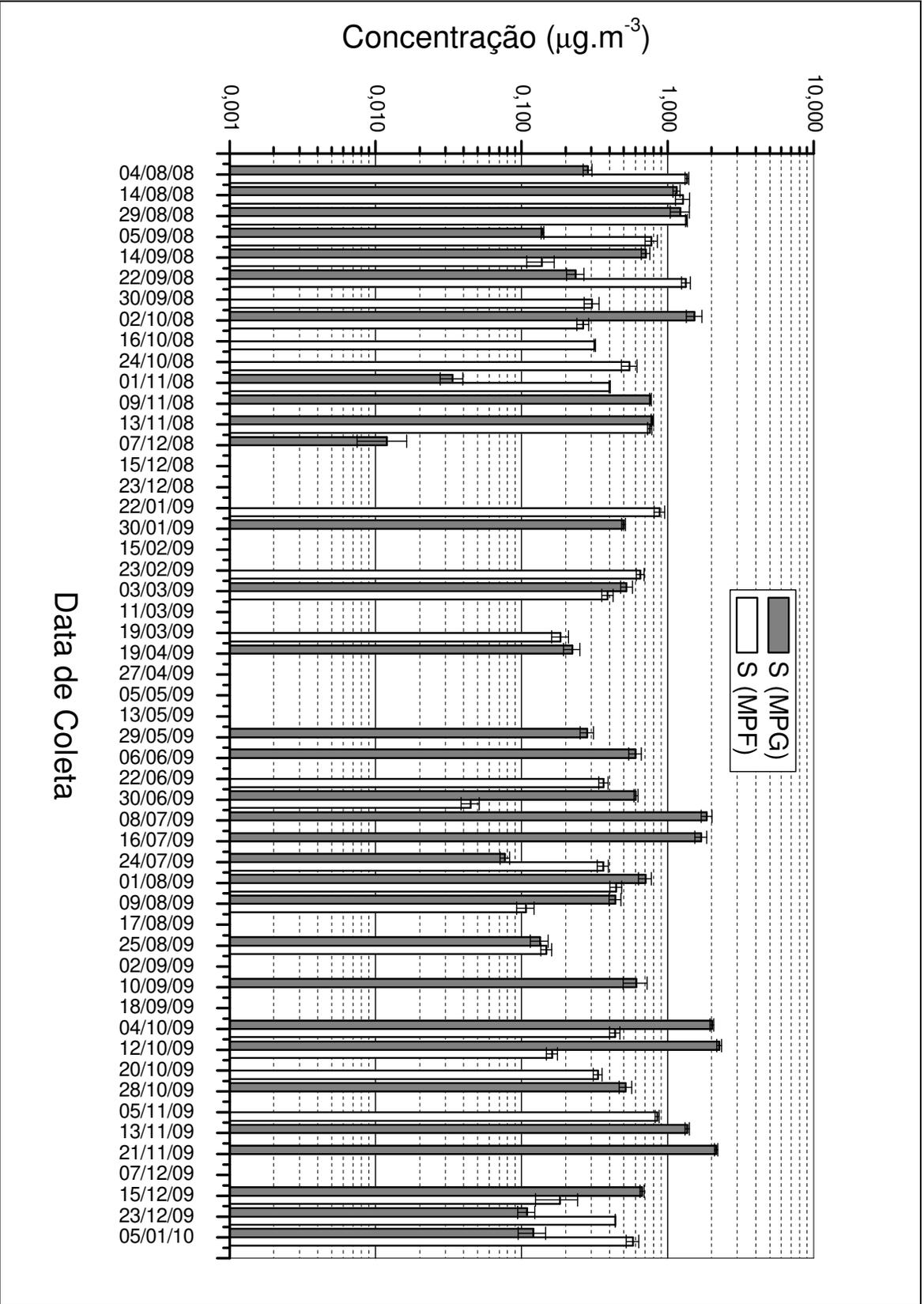
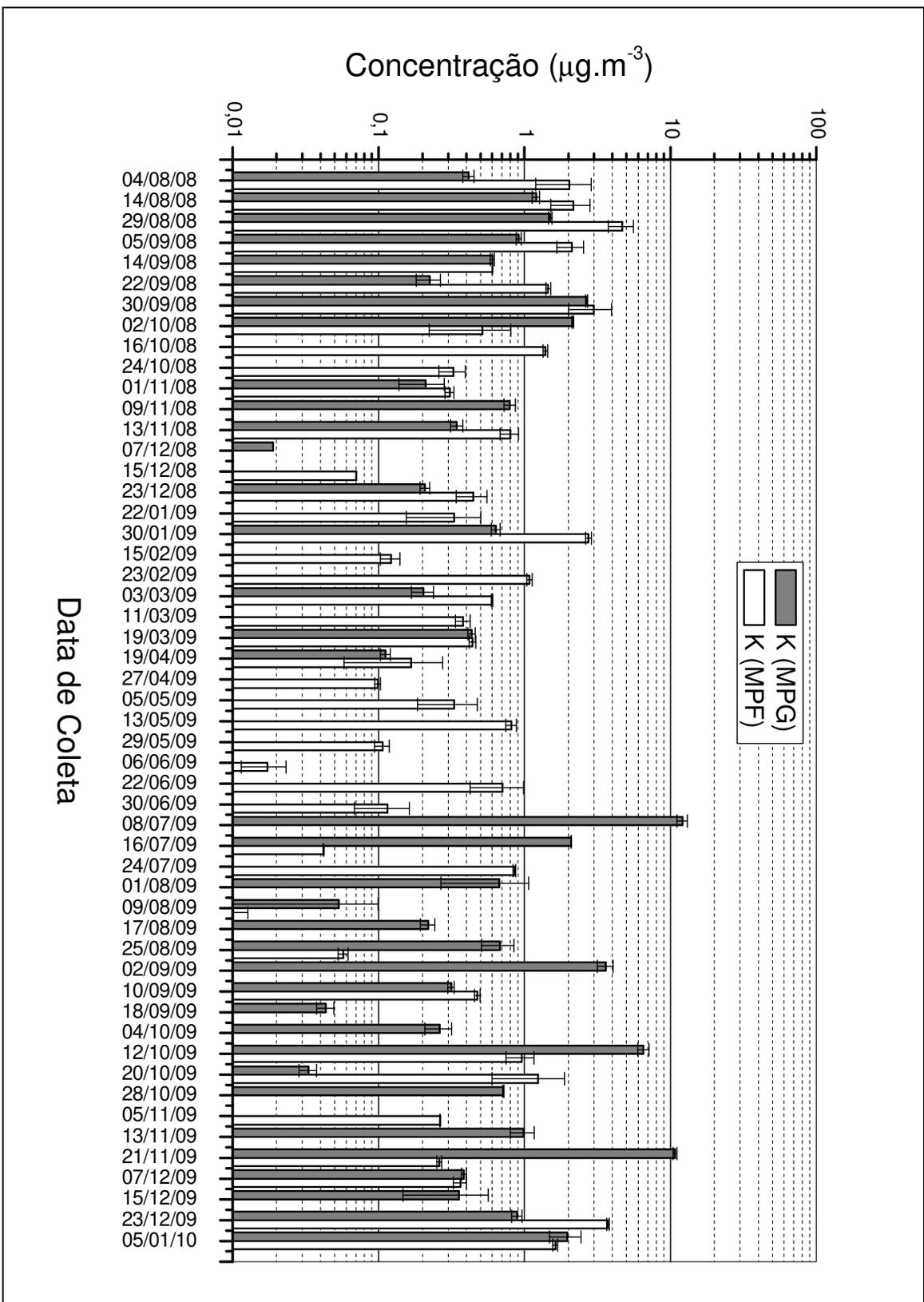


Figura A2 – Concentração de Potássio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.



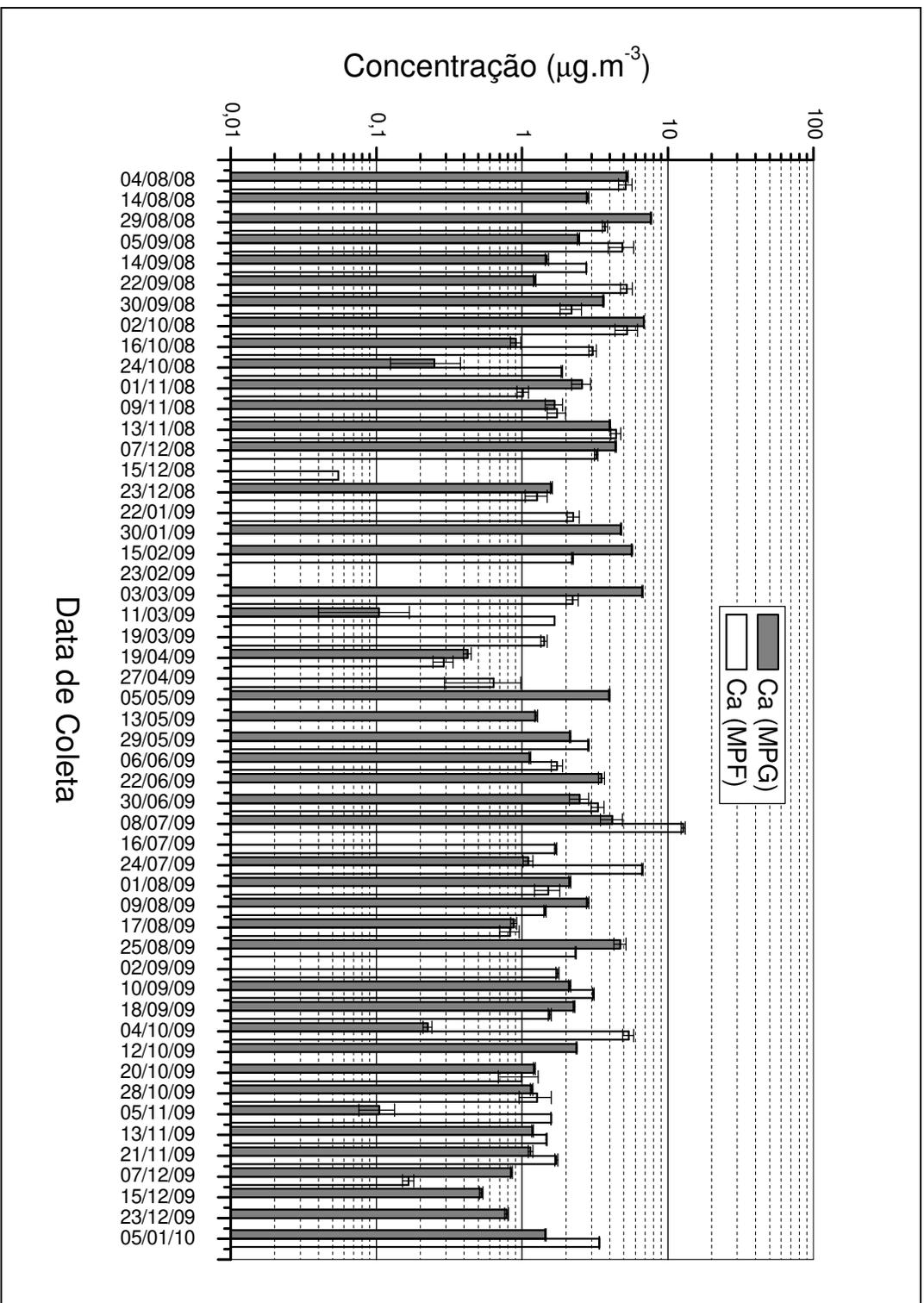


Figura A3 – Concentração de Cálcio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.

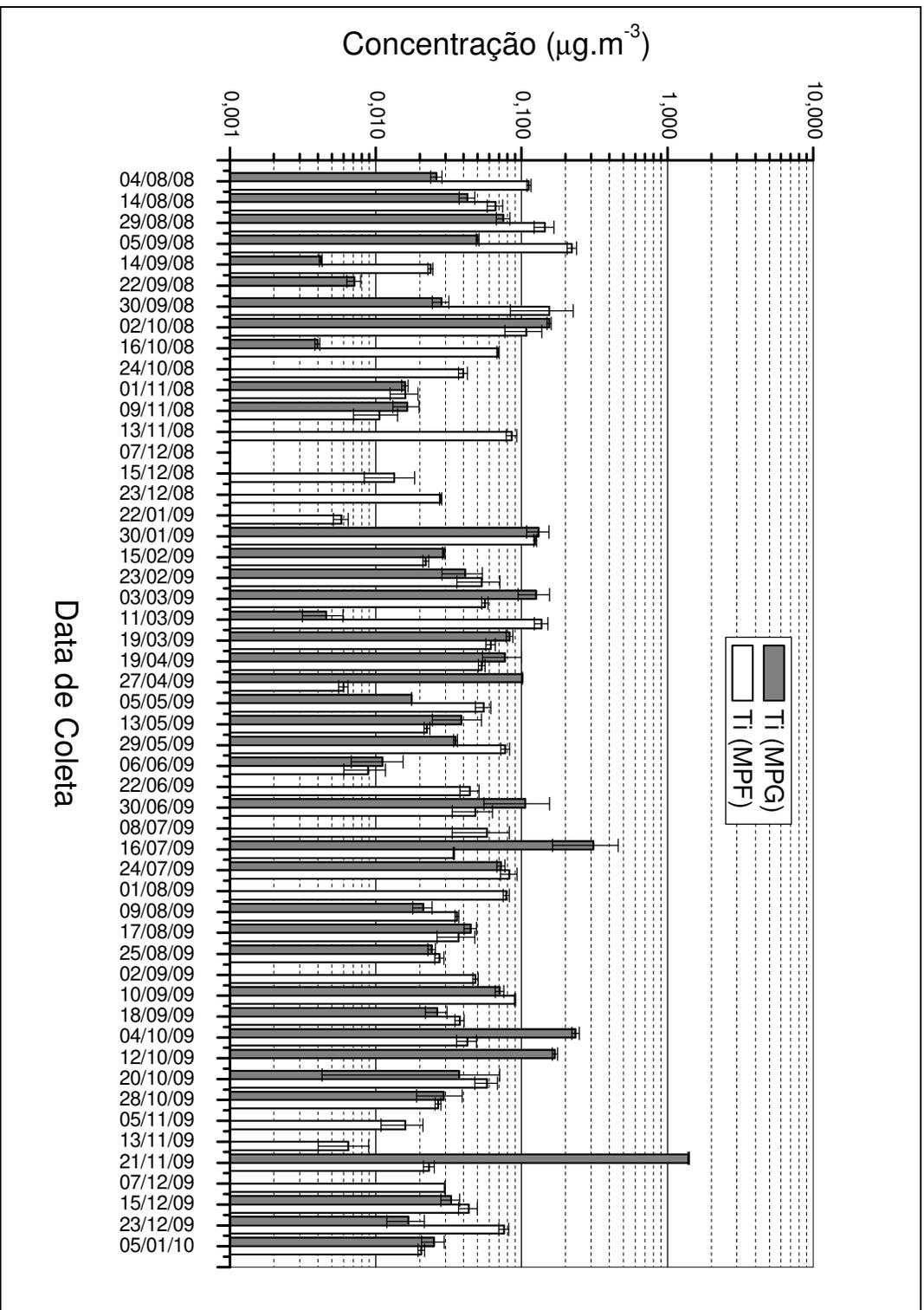


Figura A4 – Concentração de Titânio ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.

Figura A5 – Concentração de Vanádio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.

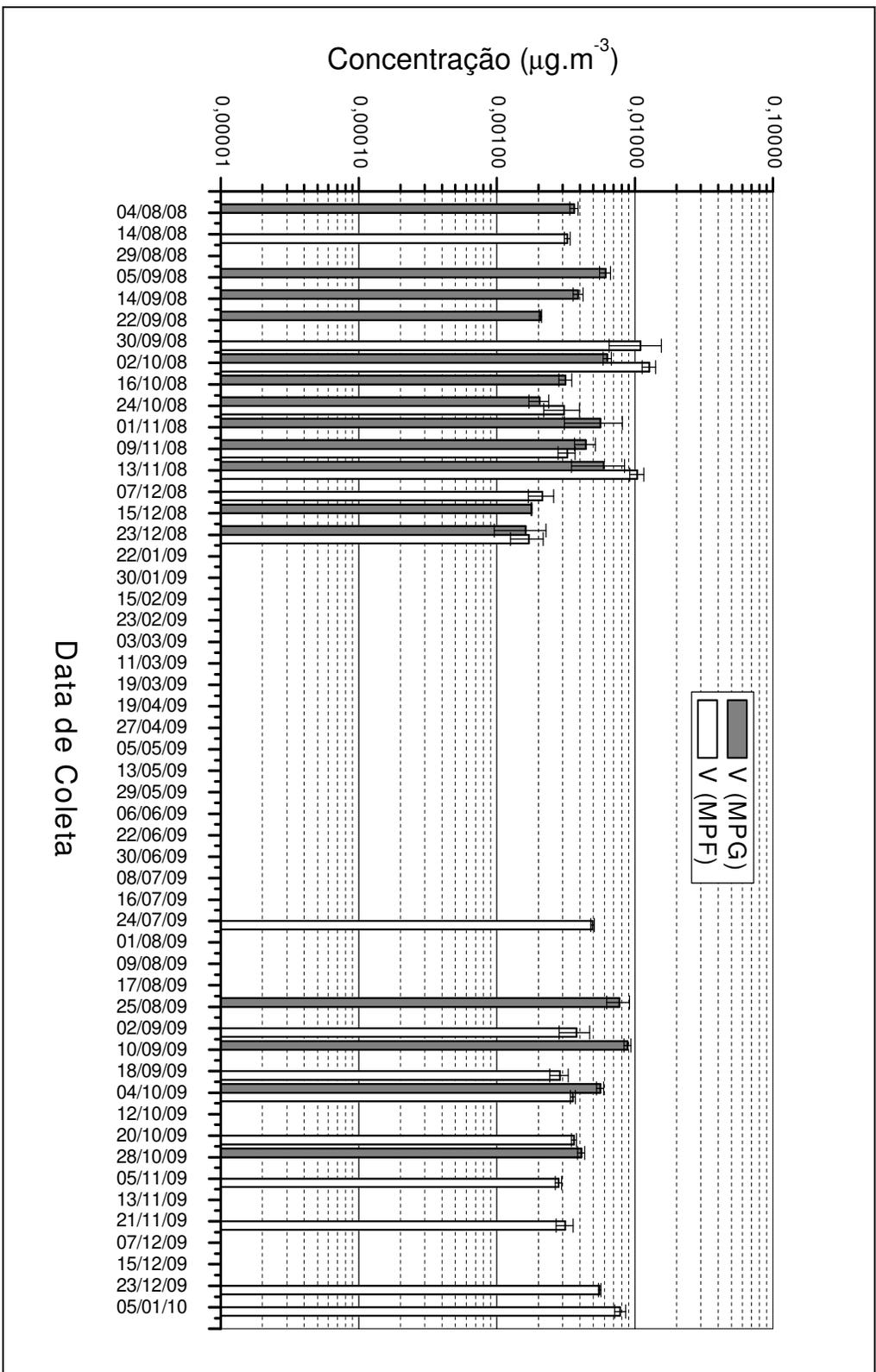
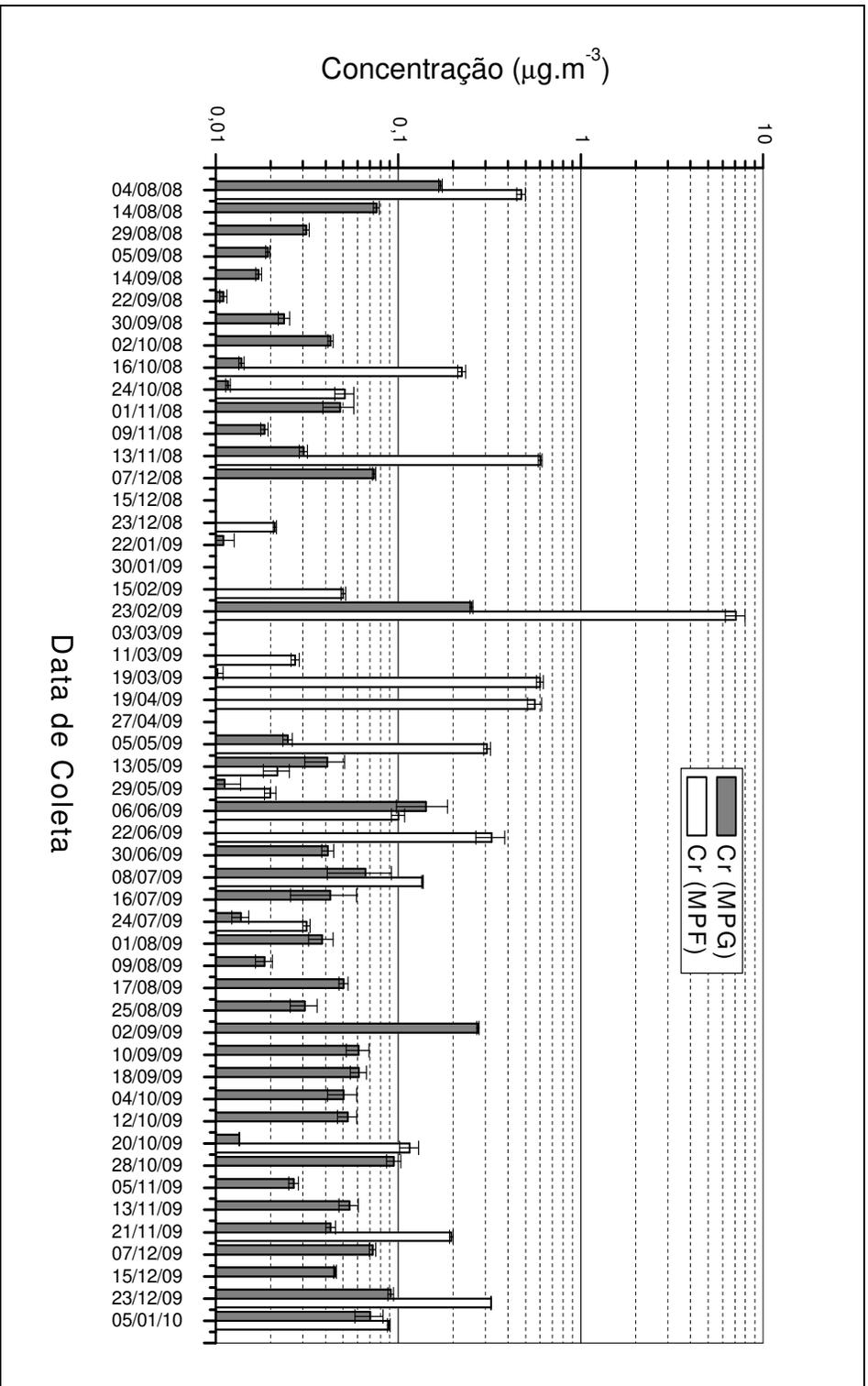


Figura A6 – Concentração de Cromo ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.



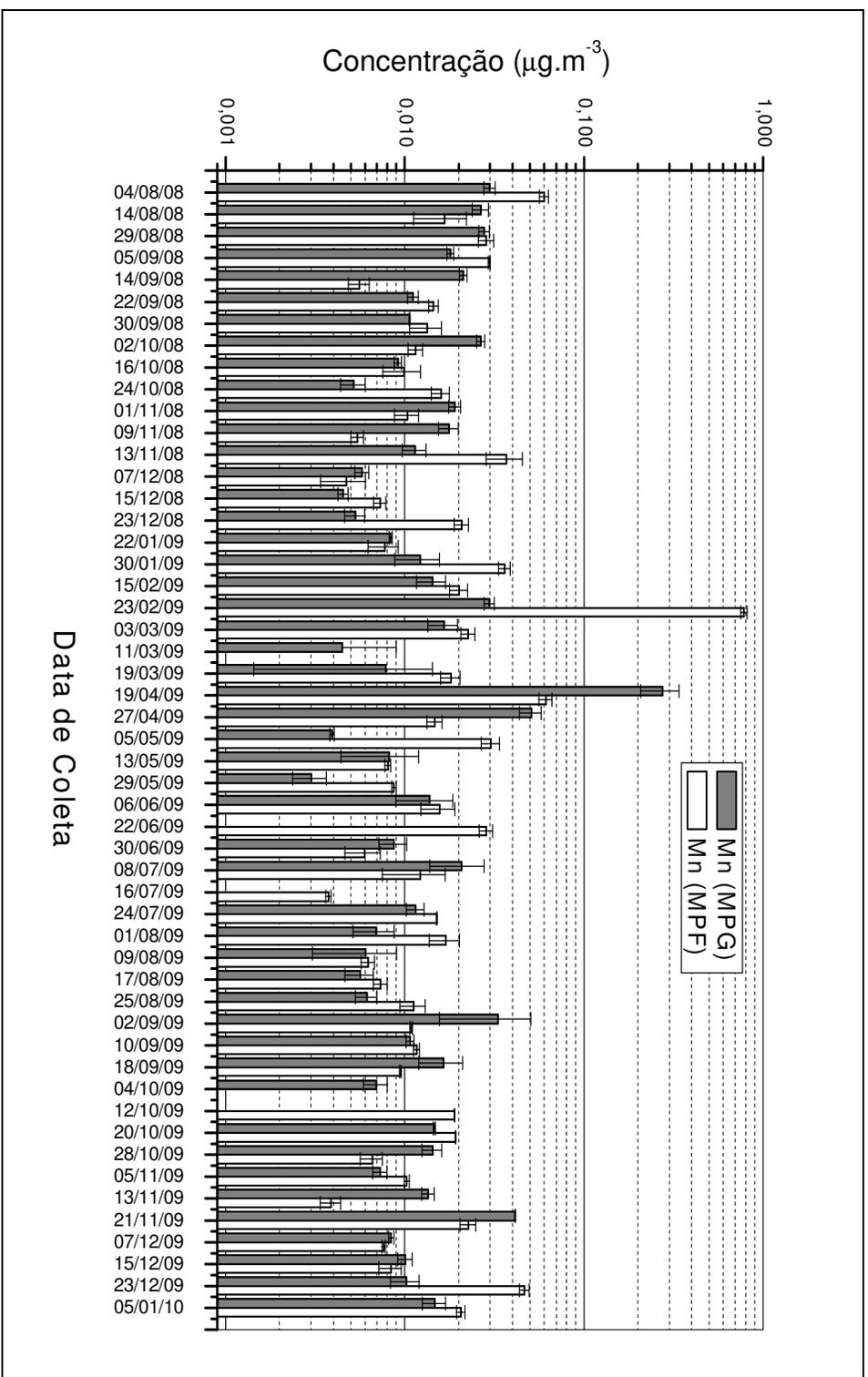
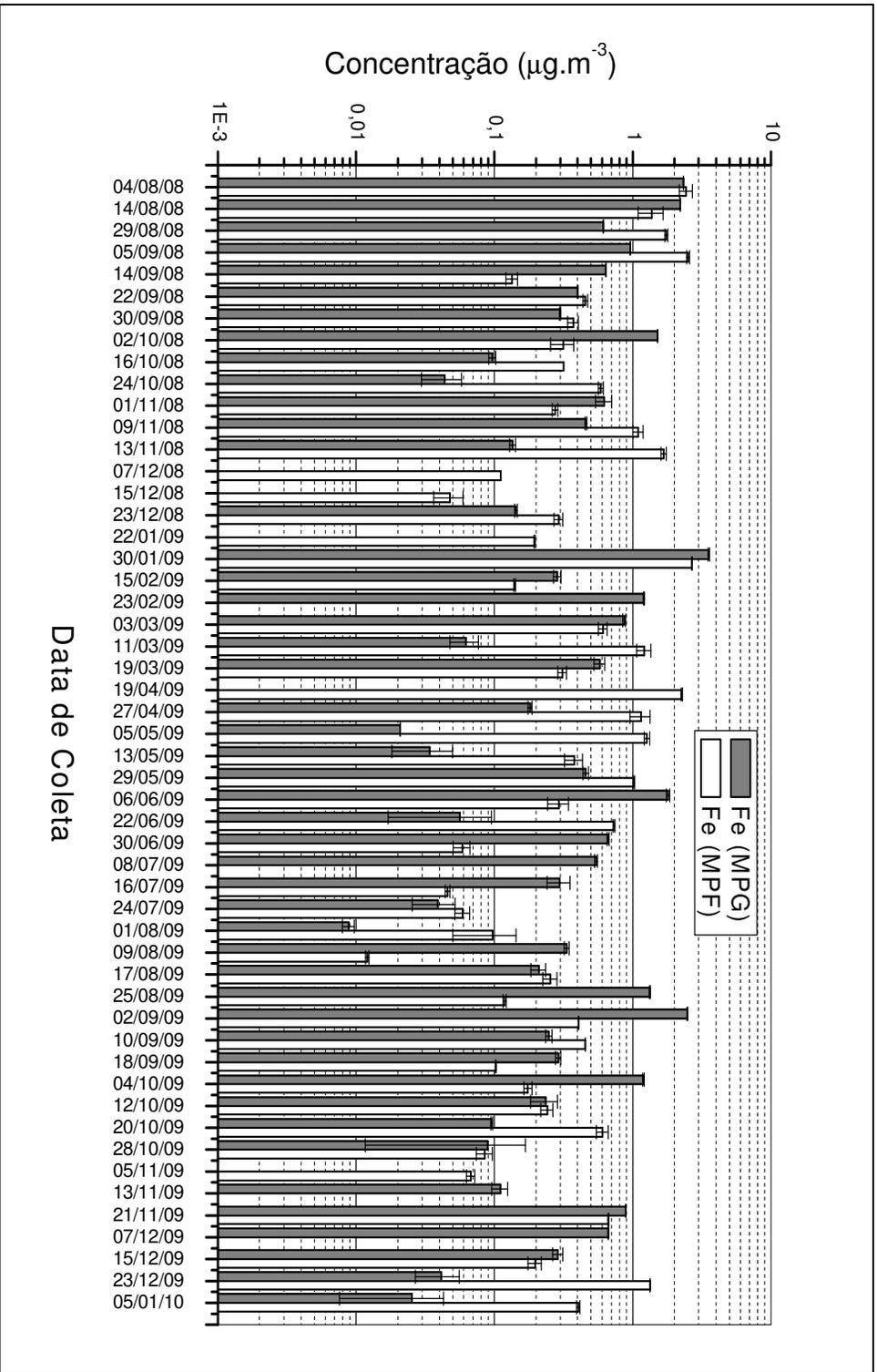


Figura A7 – Concentração de Manganês ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.

Figura A8 – Concentração de Ferro ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.



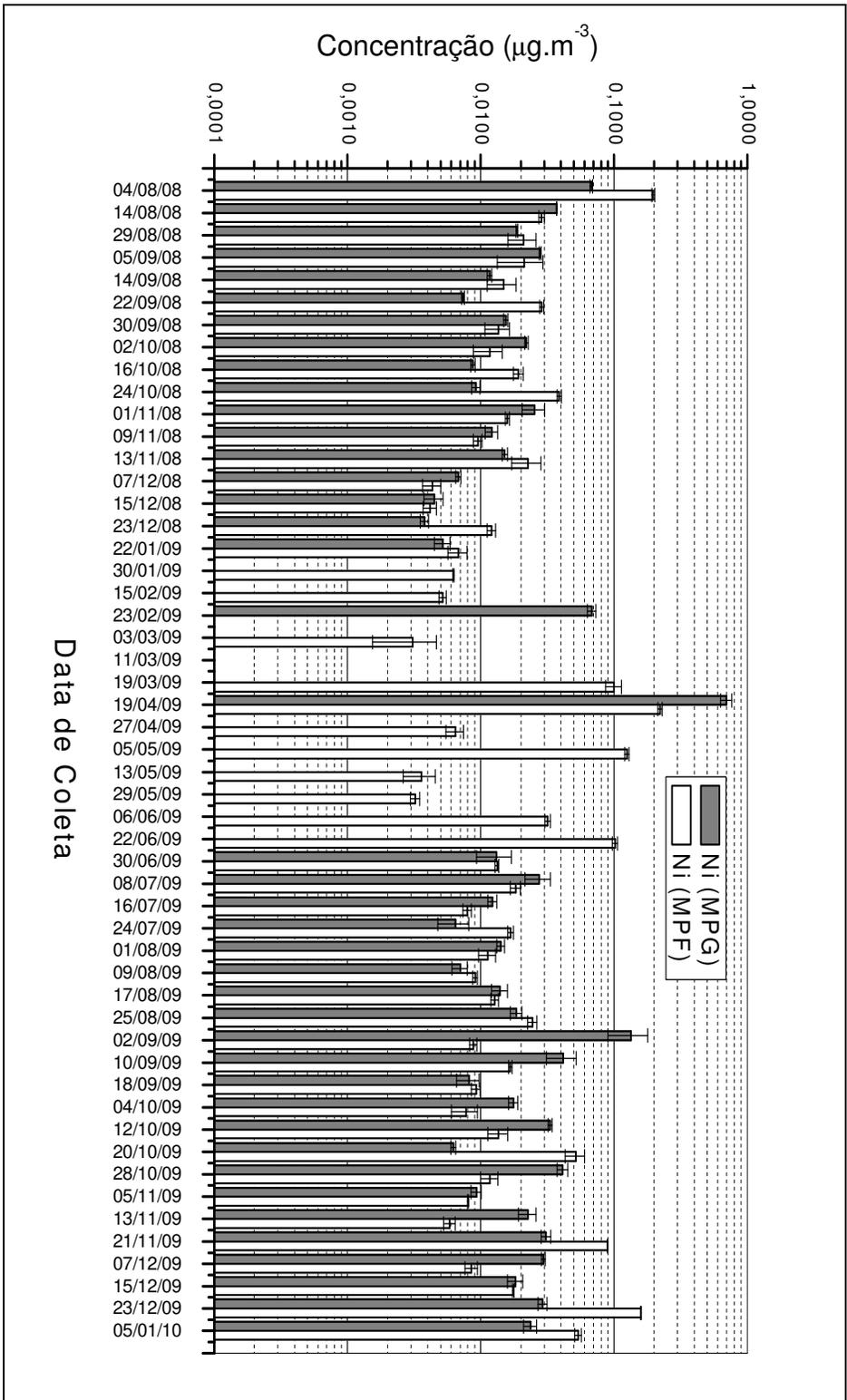
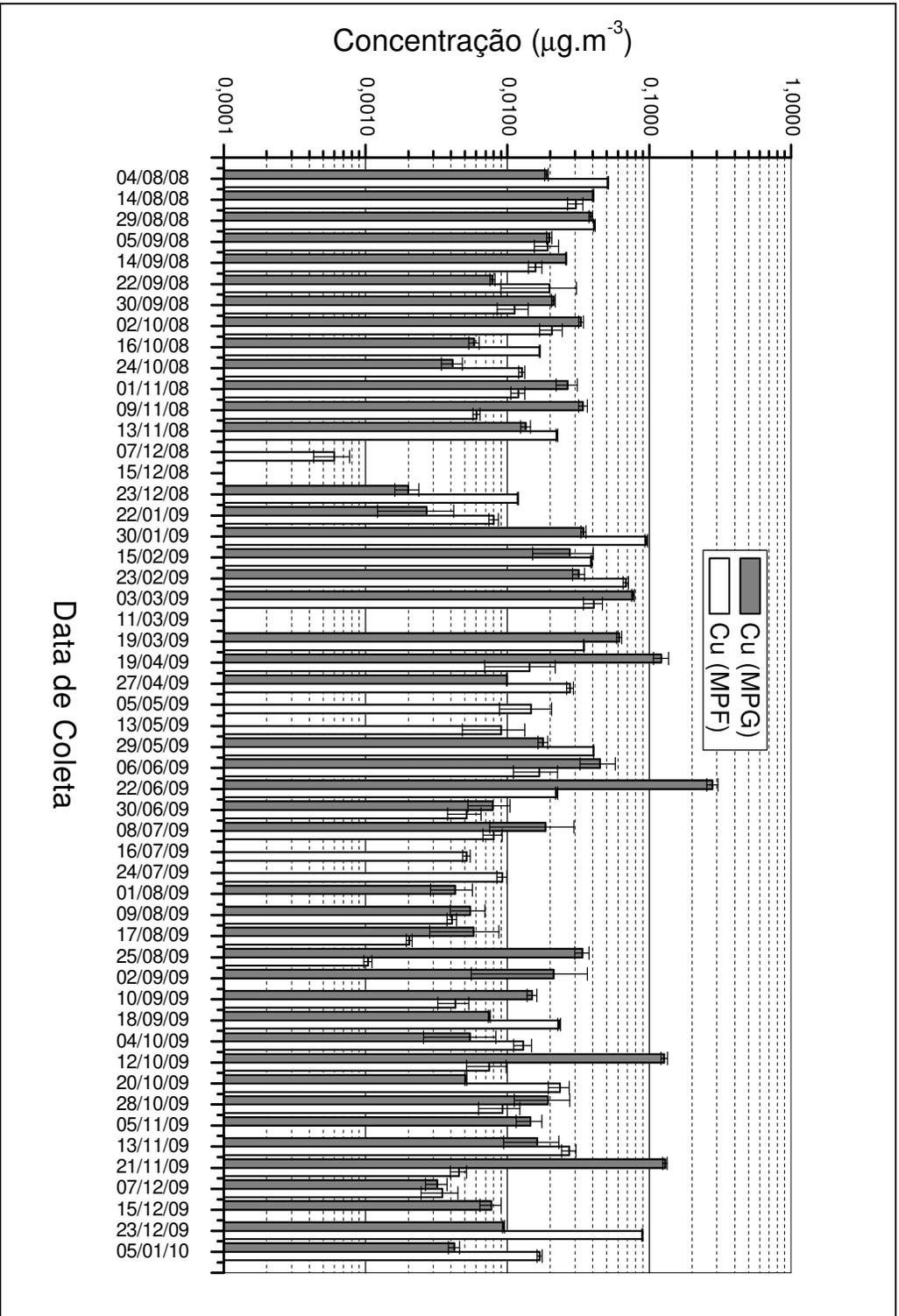
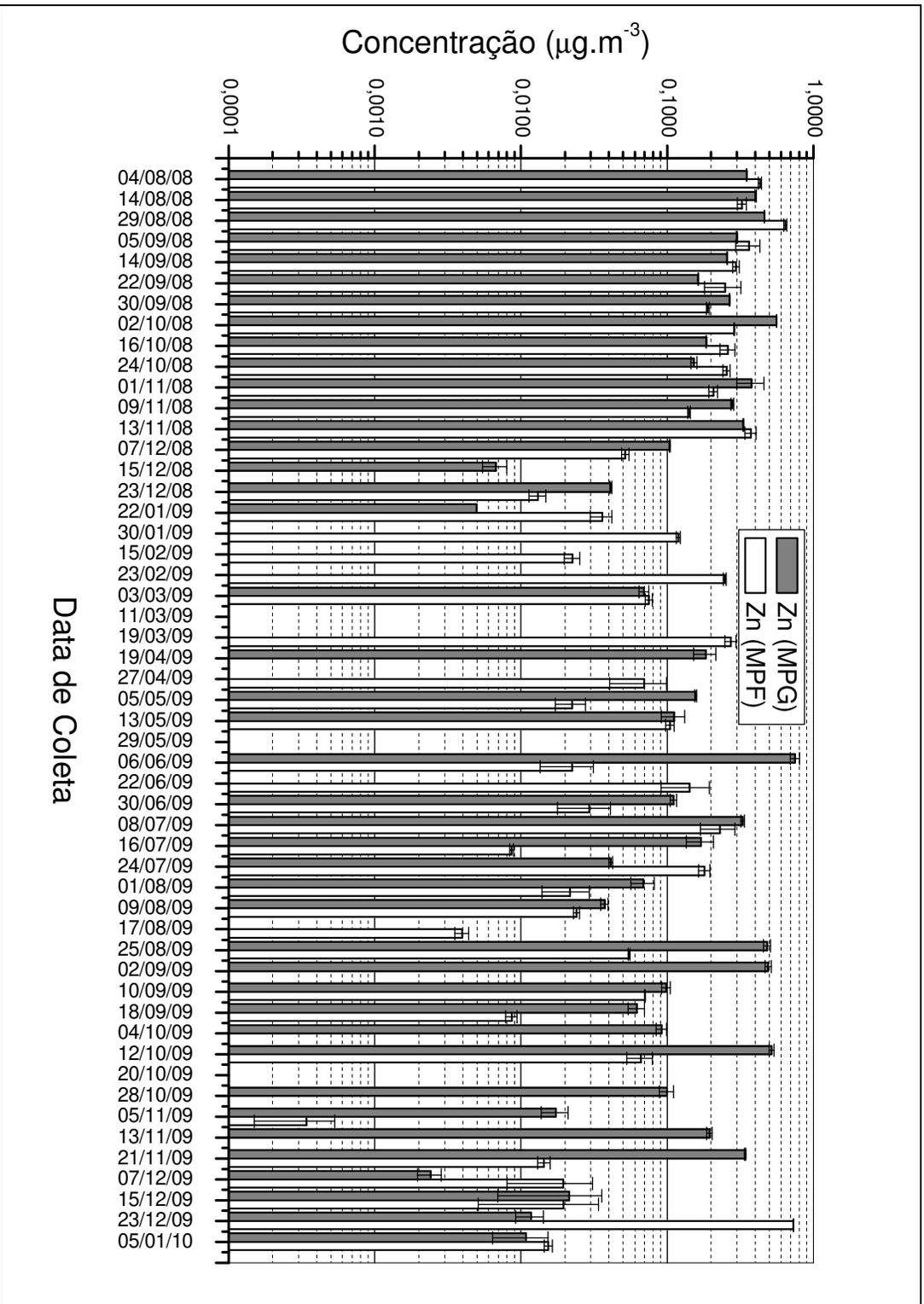


Figura A9 – Concentração de Níquel ($\mu\text{g.m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.

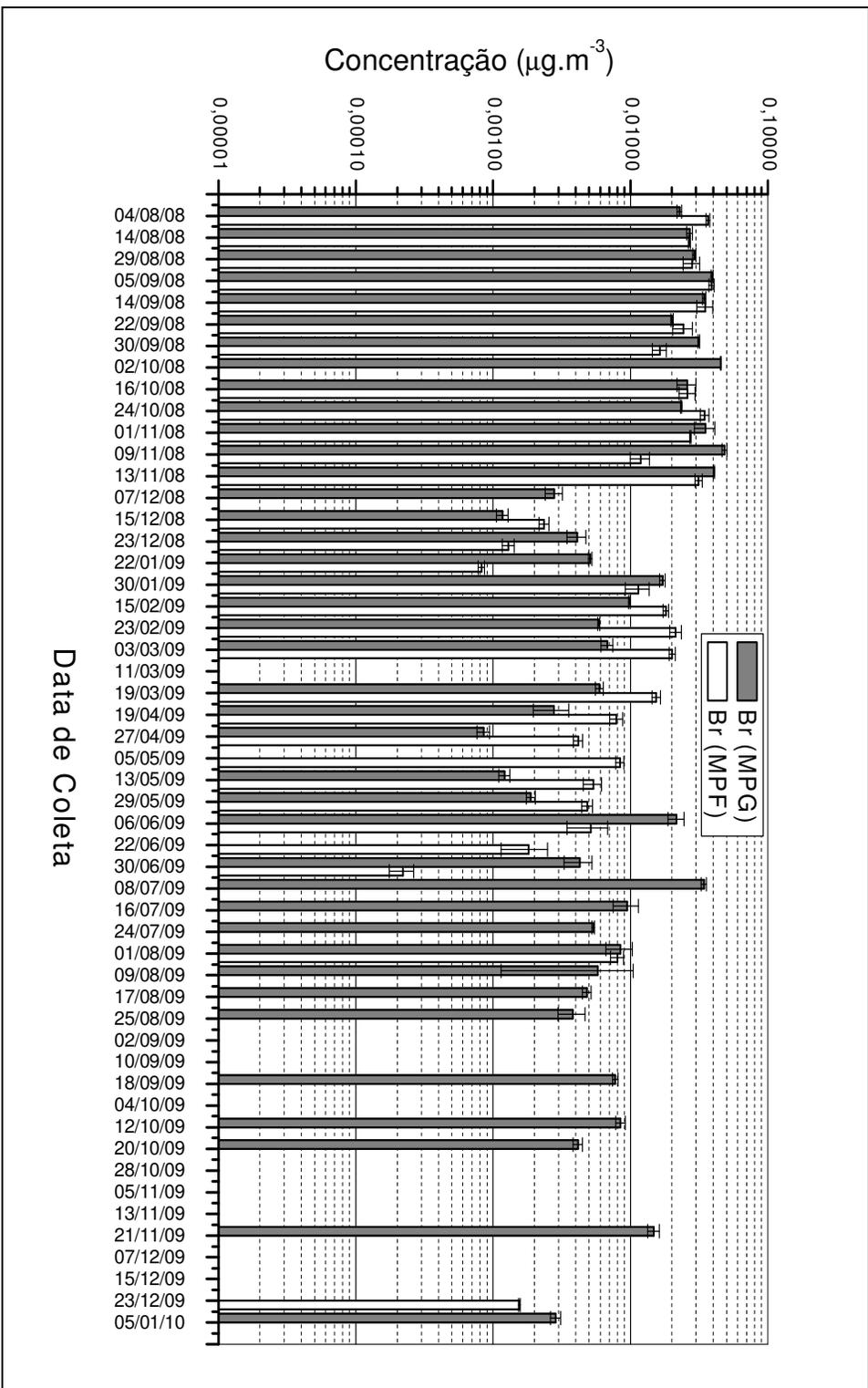
A10 – Concentração de Cobre ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.



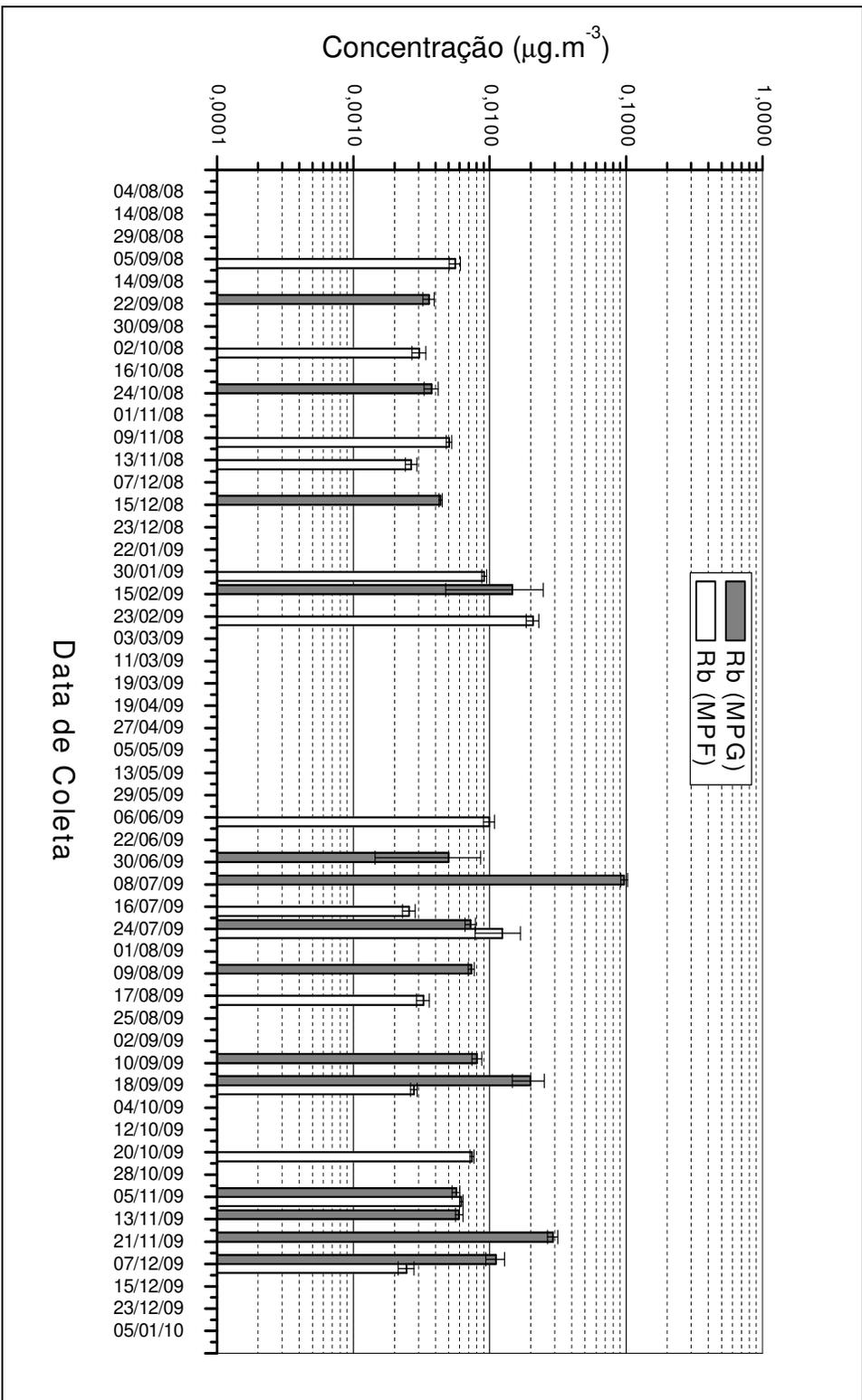
A11 – Concentração de Zinco ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.

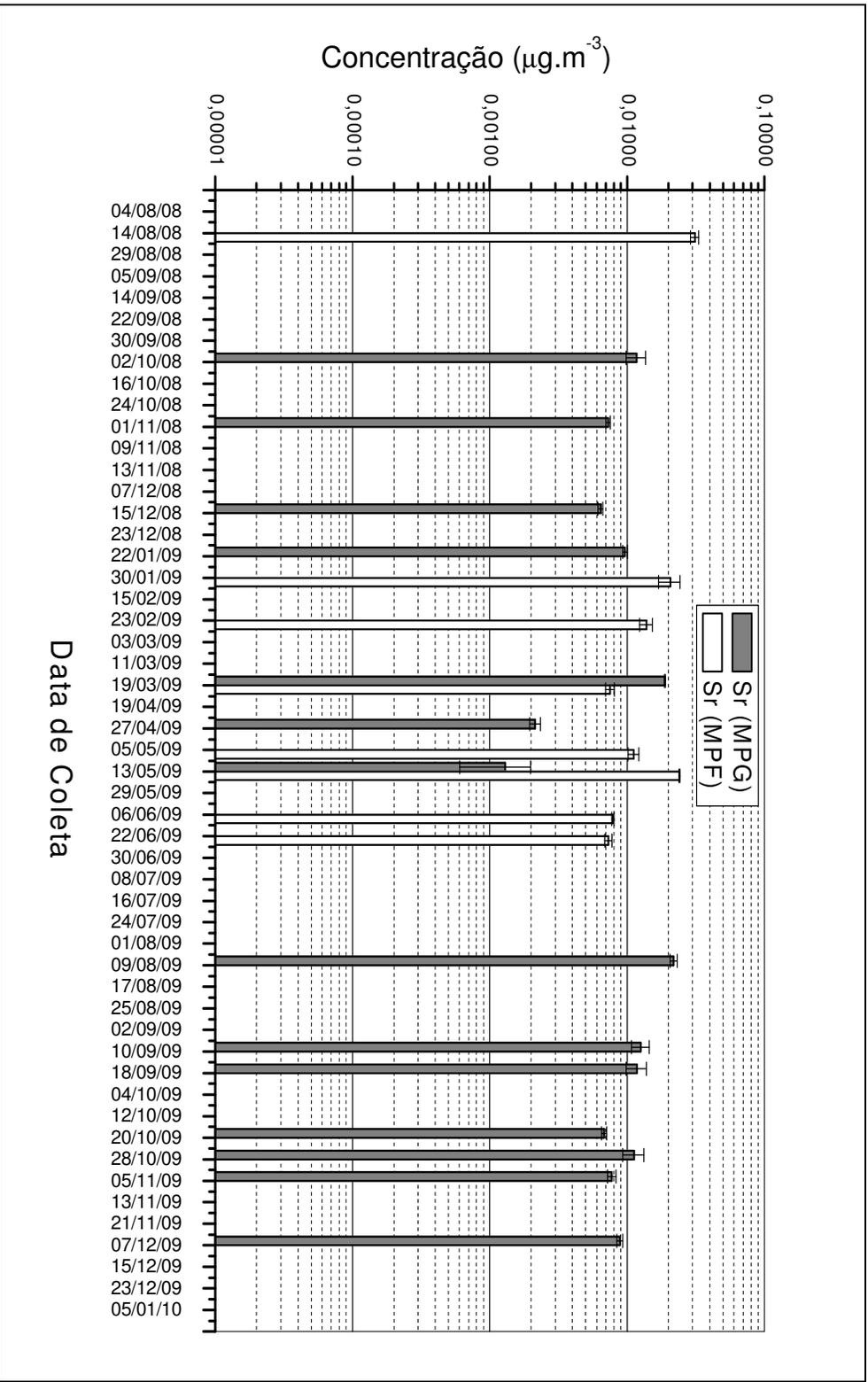


A12 – Concentração de Bromo ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.



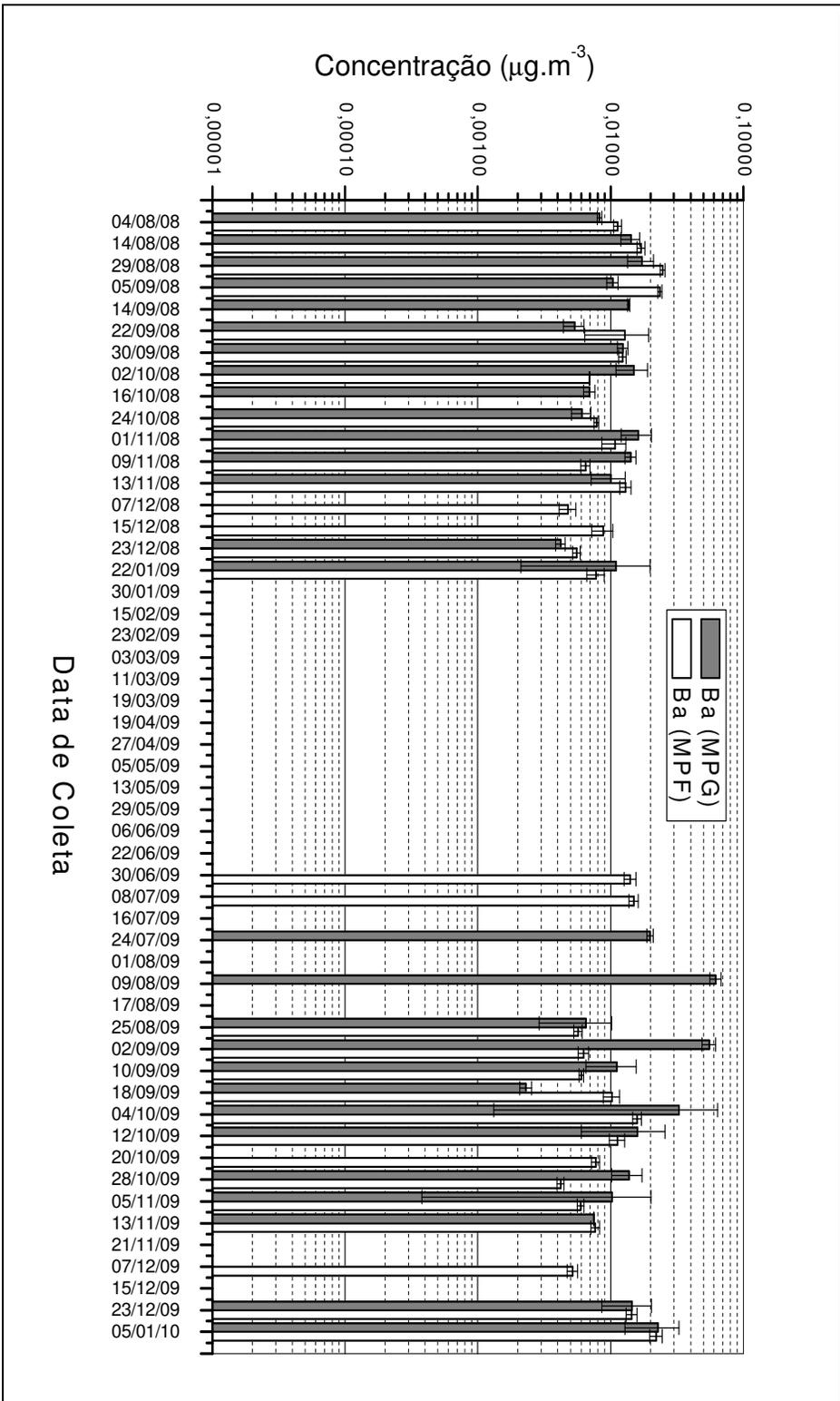
A13 – Concentração de Rubídio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.





A14 – Concentração de Estrôncio ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.

A15 – Concentração de Bário ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.



A16 – Concentração de Chumbo ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nas frações grossa e fina do material particulado em todas as coletas.

