



Instituto de Química  
Universidade Estadual de Campinas  
Laboratório de Química Ambiental



1150055288



T/UNICAMP F448c

# CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO INALÁVEL (MP<sub>10</sub>) NA ATMOSFERA DE PAULÍNIA E REGIÃO

Aluno: **Carlos Henrique de Vasconcelos Fidelis**

Orientador: **Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim**

**Dissertação de Mestrado – Área de Química Analítica**

Campinas, 17 de fevereiro de 2003

UNIDADE	IQ.
Nº CHAMADA	UNICAMP
	F448c
V.	24
W. 100	55288
PROC.	16.124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	15/08/03
Nº CPD	

CM00187018-1

BIBID 300680

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNICAMP

F448c

Fidelis, Carlos Henrique de Vasconcelos  
Caracterização do material particulado inalável  
(MP<sub>10</sub>) na atmosfera de Paulínia e região / Carlos  
Henrique de Vasconcelos Fidelis. -- Campinas, SP:  
[s.n], 2003.

Orientador: Wilson de Figueiredo Jardim.

Dissertação (mestrado) – Universidade  
Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. MP<sub>10</sub>. 2. Elemento traçador. 3. Corpo receptor.  
I. Jardim, Wilson de Figueiredo. II. Universidade  
Estadual de Campinas. III. Título.

---

**“Em tudo que a natureza opera,  
ela nada faz bruscamente”  
LAMARCK**

---

## **AGRADECIMENTOS**

---

**A Deus, por ter iluminado o meu caminho.**

**Aos meus pais Severino Fidelis e Alzenilda, e aos meus irmãos, pelo amor e dedicação; pelo alicerce que constituem em minha vida. Aos meus padrinhos Antônio e Adalice e meus primos, pelo carinho e apoio.**

---

---

Ao Wilson, pela oportunidade, orientação e dedicação.

Aos colegas do LQA/GIA: Cláudia, Fernanda Vasconcelos, Patrícia, Márcia Bisinoti, Gislaíne, Carlos Furtado, Gilberto, Gilmar, Efigênia, Lorena, Marco, Andrea, Isadora, João, Ivo, Jarbas, Fernandinho, Emerson, Ismael, Bitão, Shaolin, Fernandão, Eliane, Flávia, Claudete, Fabiano, Márcia Breikreitz, Fernanda Crivelari, Silvia, Heron, Jackson. À Profa. Maria do Carmo pelo trabalho de microscopia eletrônica. Ao Prof. Célio Pasquini pela assessoria nas análises quimiométricas. À Daniela Rosa, pela dedicação e colaboração incansáveis no projeto; por sua participação direta e importantíssima no andamento dos trabalhos.

À Celeste, pelo carinho, compreensão e amizade, e pelos inúmeros momentos que trouxeram felicidade a períodos difíceis.

Ao pessoal da Replan, Jorge Mercanti e Plínio, pelo apoio constante ao projeto.

À CPG, Solange, Bel, Rodrigo e André, pela atenção e eficiência na organização do curso de química.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química, em especial à Helena, sempre prestativa.

Ao Instituto de Química e à Unicamp, pela infra-estrutura oferecida.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao Prof. Joachim Strähle da Universidade de Tübingen pela acolhida durante a minha permanência na Alemanha, antes de iniciar este projeto.

À *todos* os meus familiares.

Aos amigos: Prof. Gilberto e Célia Leite Braga, Rogéria e Otávio Ometo, Mateus, Tiago, Gustavo, Myuki, Paula, Marco, Vítor, Luciene (e Demétrius) e Mariano. E o pessoal da L3: Gustavo, Robson, Evandro e Jamil.

Ao amigo Felício Bombonato Júnior, e todos os seus discípulos.

Aos amigos do Departamento de Química da USP-RP, em especial a minha orientadora de iniciação científica, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Adalgisa Rodrigues de Andrade, a Gisa.

E a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a minha formação profissional.

---

## RESUMO

---

### **Caracterização do Material Particulado Inalável em Paulínia e Região**

**Aluno:** Carlos Henrique de Vasconcelos Fidelis; **Orientador:** Wilson F. Jardim

Neste trabalho foi avaliada a contribuição das emissões de material particulado (MP) das unidades de craqueamento catalítico da refinaria de Paulínia, Replan, no material particulado inalável (MP<sub>10</sub>) da região sob sua influência. Para desagregar a contribuição da fonte fixa sob estudo de outras fontes que contribuem para a massa total de MP em suspensão, foi empregado o modelo do corpo receptor. Na forma em que foi aplicado, o modelo utiliza o balanço químico de massa para ligar fonte e receptor por meio de um elemento traçador, substância considerada oriunda de fonte única e conhecida. Parte-se da premissa da conservação da massa e integridade físico-química da partícula entre a fonte e o receptor. Primeiramente foi realizada a caracterização química do material emitido pela fonte, um catalisador à base de alumina e óxidos de ETR, elementos terras raras, escolhidos como traçadores químicos da fonte. Prosseguiu-se coletando em campo o MP<sub>10</sub> em filtros de quartzo, por meio de um amostrador de grande volume (Hi-Vol). Os locais de amostragem escolhidos foram: em Paulínia a Replan e o bairro João Aranha, Cosmópolis e condomínio Jardim do Sol em Barão Geraldo. Na digestão das amostras, tanto de catalisador quanto de filtros coletados em campo, foi utilizado o método 3050B da EPA. A técnica analítica empregada foi a espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES). Apesar da constatação de que o solo é uma importante fonte de MP por meio da ressuspensão, foi avaliada a contribuição da Replan no material coletado sob o pior cenário, ou seja, desconsiderando outras fontes, revelando uma participação menor que 1% da fonte estudada, no MP<sub>10</sub> da região sob sua influência. Nesta avaliação foram também utilizadas as relações entre as concentrações dos ETR bem como a quimiometria como forma de identificar semelhanças ou padrões entre as amostras com base nas variáveis utilizadas. Ambos recursos evitam a análise de dados sujeitos a erros sistemáticos que afetam os resultados, e evidenciaram a importância da distância entre o ponto amostral e a fonte na contribuição desta para o material coletado no receptor. A aplicação do modelo do corpo receptor com os ETR como traçadores químicos mostrou-se viável se utilizado juntamente com o auxílio de ferramentas estatísticas (quimiometria).

---

## ABSTRACT

---

### **Characterization of Inhalable Particulate Matter (PM<sub>10</sub>) in Atmosphere over Paulínia**

**Author:** Carlos Henrique de Vasconcelos Fidelis; **Advisor:** Wilson F. Jardim

The present work evaluated the particulate matter (PM<sub>10</sub>) emission contributions of the Replan catalytic cracking plant in the inhalable particulate matter (PM<sub>10</sub>) of the region affected by the refinery. To separate the contribution of the source under investigation from other sources that contribute to the particulate matter in suspension, the receptor model was used. In the way in which it was applied, this model makes use of the chemical mass balance to link source and receptor using a tracer element, a substance considered to originate from a single known source. The mass conservation and the physical-chemistry integrity of the particle between source and receptor were considered. The starting point was the chemical characterization of the material emitted by the source, a catalyst of alumina and Rare Earth Elements (REE) oxides, which were chosen as the source tracer. For the PM<sub>10</sub> collections by quartz filters and a high volume sampler (Hi-Vol) were used. The sampling sites chosen were: Replan in Paulínia, the city district of João Aranha, Cosmópolis and the residential Jardim do Sol in Barão Geraldo. For the catalyst and filters digestion the EPA 3050B method was applied. The analytical technique used was inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP OES). Although the soil is an important PM<sub>10</sub> source by resuspension, the refinery's contribution was evaluated in the collected material under the worse situation, i.e., without the contribution of other sources, revealing a smaller than 1% participation of the investigated source in the PM<sub>10</sub> of the region under the refinery influence. In this evaluation the REE ratios were studied and multivariate analysis was employed to identify similarity or patterns between the samples, based on the variable utilized. This is in the order to avoid data analysis exposed to systematic errors that affect the entire sample. The treatment showed the importance of the distance between sampling place and the source in the contribution of the source to the collected material. The use of the receptor model with REE as tracers was feasible if employed with the aid of statistical tools (chemometrics).

---

# CURRICULUM VITAE

---

***Carlos Henrique de Vasconcelos Fidelis***

## **Formação Acadêmica**

**Superior:** Universidade de São Paulo – USP  
Departamento de Química – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – FFCLRP  
Bacharelado e Licenciatura em Química  
Período: 1994-1998

**Pós-Graduação:** Universidade de Campinas – UNICAMP  
Instituto de Química – Laboratório de Química Ambiental  
Mestrado em Química Analítica  
Período: 2001-2002

## **Atividades de Pesquisa**

### **Projeto de iniciação científica, FFCLRP-USP**

“Novos materiais para a eletrooxidação de compostos orgânicos-oxidação do etanol em anodos dimensionalmente estáveis”. Desenvolvido no departamento de Química da FFCLRP sob orientação da Profa. Dra. Adalgisa Rodrigues de Andrade. Projeto financiado pela FAPESP de junho/1997 a janeiro/1999.

### **Projeto de Mestrado – Instituto de Química - UNICAMP**

“Caracterização do material particulado inalável (MP<sub>10</sub>) em suspensão na atmosfera de Paulínia e região”, desenvolvido no Departamento de Química Analítica, Laboratório de Química Ambiental e financiado pela Capes. Período: março/2001 a fevereiro/2003

## **Experiência no Exterior**

Participação no programa de intercâmbio USP-RP / Universidade de Tübingen. Estágio prático no Instituto de Química Inorgânica da Universidade de Tübingen (Estado de Baden-Württemberg, Alemanha). Grupo do Prof. Dr. Joachim Strähle; Síntese e determinação da estrutura de compostos inorgânicos através das técnicas de Raio-X e Infravermelho. Período: abril/1999 a março/2000.

---

# CURRICULUM VITAE

---

## Resumos em Congressos

Donate, P.M.; Fidelis, Carlos Henrique de V.; Andrade, A. R. de; Boodts, J.F.C.; Alves, P.D. "Novos materiais para eletroxidação de Compostos Orgânicos: Oxidação do etanol em meio ácido usando Eletrodos de Ti/RiO<sub>2</sub>", 20<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG; 24 a 27 de maio de 1997.

Fidelis, C.H.V.; J.F.C. Boodts; P.M.Donate; A.R. de Andrade (orientadora) "Novos Materiais para a eletroxidação de Composto Orgânicos: Oxidação do etanol em meio ácido usando Eletrodos de Rutênio e Titânio (Ti/Ru<sub>0,3</sub> Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub>)"; 5<sup>o</sup> Simpósio de Iniciação Científica da USP. Exatas e Engenharia - São Paulo 3 a 5 de novembro de 1997.

Andrade de, A. R.; Fidelis, Carlos Henrique de V.; Boodts, J.F.C. "Efeito da Composição do Material Eletródico na Eletroxidação do Etanol: Eletrodos de Composição Nominal Ru<sub>0,3</sub>Ti<sub>0,7</sub>O<sub>2</sub> e RuO<sub>2</sub>"; 21<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG; 25 a 28 de maio de 1998.

Carlos Henrique de V. Fidelis (PG), Daniela Rosa (IC), Wilson F. Jardim (PQ), Caracterização do material particulado inalável (PM<sub>10</sub>) em suspensão na atmosfera de Paulínia e região, 25<sup>a</sup> Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas-MG; 20 a 23 de maio de 2002.

## Publicações

Adalgisa R. de Andrade; Paulo M. Donate; Paula P. D. Alves, and Carlos H. V. Fidelis, "Ethanol Electro-oxidation in Ruthenium-Oxide-Coated Titanium Electrodes", *J. Electrochem. Soc.*, (145) 3839-3843, 1998.

Carlos H. V. Fidelis; Paulo M. Donate e Adalgisa R.de Andrade. "Eletroxidação do Etanol em Eletrodos de TiO<sub>2</sub>". *Química Nova*, (24) 42-46, 2001.

---

# ÍNDICE

---

GLOSSÁRIO	xix
ÍNDICE DE FIGURAS	xxi
ÍNDICE DE TABELAS	xxv
1 – INTRODUÇÃO	01
2 – OBJETIVOS	03
3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	05
3.1 - Poluição Atmosférica	05
3.1.1 - Fontes de Poluição e Parâmetros de Qualidade do Ar	07
3.1.2 - Poluição do Ar e Condições Meteorológicas	13
3.1.3 - Material Particulado Atmosférico	15
3.1.4 - Modelos de Dispersão e o Modelo de Corpo Receptor	16
3.1.5 - Os Elementos Terras Raras	18
4 – ÁREA DE ESTUDO	23
4.1 - Localização e Importância Econômica	23
4.2 - Caracterização Climática do Município de Paulínia	24
4.3 - A Fonte Emissora	26
5 – MATERIAIS E MÉTODOS	29
5.1 - Amostragem	29
5.1.1 - Pontos de Amostragem e Amostras Coletadas	29
5.1.2 - Datas de Coleta	32
5.1.3 - Equipamento utilizado na Coleta do MP <sub>10</sub>	32
5.2 - Procedimentos Analíticos	35
5.2.1 - Caracterização Química do Material Particulado emitido pela Fonte Fixa – Digestão das Amostras	35

---

# ÍNDICE

---

5.2.2 - Técnica Analítica	36
5.2.3 - Microscopia Eletrônica	37
5.2.4 - Tamanho das Partículas – Tamização	37
5.2.5 - Curvas Analíticas, Quantificação e Recuperação	38
5.2.6 - Análise Multivariada dos Dados	42
6 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
6.1 - Caracterização do Material emitido pela Fonte Fixa	44
6.1.1 - Caracterização Física - Microscopia Eletrônica	44
6.1.2 - Análise Granulométrica	47
6.1.3 - Caracterização Química Parcial	49
6.2 - Análise Química do Material Particulado em Suspensão	51
6.3 - Variação na Concentração dos Metais e Massa de Material Particulado nas Amostras Coletadas	60
6.4 - Avaliação da Contribuição da Fonte Fixa sob Estudo, no Material Particulado Coletado	70
6.4.1 - As Relações entre as Concentrações dos Metais de Terras Raras	70
6.4.2 - Análise de Componentes Principais da Composição do Catalisador	92
6.4.3 - Análise de Componentes Principais das Amostras de Catalisador e Material Particulado amostrados pela CETESB (PTS)	94
6.4.4 - Análise de Componentes Principais das Amostras de Catalisador e Material Particulado amostrados pelo LQA (MP <sub>10</sub> e PTS)	96
6.4.5 - Análise de Componentes Principais das Amostras de Catalisador e de Solo	97
7 – CONCLUSÕES E DISCUSSÃO FINAL	100
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	101

---

## GLOSSÁRIO

---

<b>ABNT</b>	Associação Brasileira de Normas Técnicas
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>BEC</b>	Background Equivalent Concentration
<b>CFC</b>	Clorofluorocarbonetos
<b>CETESB</b>	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
<b>ETR</b>	Elementos Terras Raras (ou Lantanídeos)
<b>EIA</b>	Estudo de Impacto Ambiental
<b>EPA</b>	Environmental Protection Agency
<b>Hi-Vol</b>	Abreviação de “High Volume Sampler”, amostrador de grande volume
<b>IAC</b>	Instituto Agronômico de Campinas
<b>ICP OES</b>	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
<b>MP</b>	Material Particulado
<b>MP<sub>10</sub></b>	Material Particulado Inalável (partículas com diâmetro inferior ou igual a 10µm, cuja sigla inglesa é PM <sub>10</sub> )
<b>MP<sub>2,5</sub></b>	Material Particulado de diâmetro inferior ou igual a 2,5µm, cuja sigla inglesa é PM <sub>2,5</sub> )

---

## GLOSSÁRIO

---

**MPA** Material Particulado Atmosférico

**PCB** Bifenilas Policloradas

**PTS** Material Particulado Total em Suspensão

**SD** Desvio Padrão

**TR** Terras Raras

**VOC** Compostos Orgânicos Voláteis

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 1:</b>	Fluxograma do caminho percorrido pelo catalisador	28
<b>Figura 2:</b>	Fonte emissora e região de influência; 1 e 2: Paulínia; 4: Barão Geraldo	30
<b>Figura 3:</b>	Rosa dos ventos para o ano de 1999 válida para a área de influência da Replan.	31
<b>Figura 4:</b>	Amostrador de grande volume e componentes	33-34
<b>Figura 5:</b>	Curva analítica padrão dos 5 ETR determinados nas amostras	38
<b>Figura 6:</b>	Filtro utilizado no amostrador Hi-Vol	44
<b>Figura 7:</b>	A, B, C e D: partículas de catalisador; E e F: filtro	45
<b>Figura 8 a:</b>	Microscopia eletrônica de partículas de catalisador exausto retirado da chaminé da refinaria	46
<b>Figura 8 b:</b>	Microscopia eletrônica de partículas de catalisador exausto retirado do processo	46
<b>Figura 9:</b>	Dados percentuais da análise granulométrica de 4 lotes de catalisador exausto	47-48
<b>Figura 10:</b>	<i>Variações nas concentrações dos ETR no Jd. do Sol</i>	61
<b>Figura 11:</b>	<i>Variações nas concentrações dos ETR em Cosmópolis</i>	62
<b>Figura 12:</b>	<i>Variações nas concentrações dos ETR no J. Aranha</i>	63
<b>Figura 13:</b>	<i>Variações nas concentrações dos ETR na amostra de chaminé, coletadas pela CETESB</i>	64

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 14:</b>	Variação mensal da concentração de $PM_{10}$ nos quatro locais de amostragem	65
<b>Figura 15:</b>	Médias mensais da quantidade de material particulado, PTS e $PM_{10}$ , coletado na Replan em $mg.kg^{-1}$	67
<b>Figura 16:</b>	Médias mensais em $mg.kg^{-1}$ da quantidade de material particulado $PM_{10}$ coletado em Cosmópolis	68
<b>Figura 17:</b>	Médias mensais em $mg.kg^{-1}$ da quantidade de material particulado $PM_{10}$ coletado no Jardim do Sol	68
<b>Figura 18:</b>	Médias mensais em $mg.kg^{-1}$ da quantidade de material particulado $PM_{10}$ coletado no bairro João Aranha, em Paulínia	69
<b>Figura 19:</b>	Comparação entre as relações La/Pr nos locais de amostragem (a, b, c e d) com o catalisador exausto total (não peneirado)	79-80
<b>Figura 20:</b>	Comparação entre as relações La/Pr encontradas para os quatro locais de amostragem (a, b, c e d)	80-81
<b>Figura 21:</b>	Comparação entre as relações La/Nd nos locais de amostragem (a, b, c e d) e o Catalisador exausto total	82-83
<b>Figura 22:</b>	Comparação entre as relações Pr/Nd nos locais de amostragem (a, b, c e d) e o Catalisador exausto peneirado (PM 20 e 20-44)	83-84
<b>Figura 23:</b>	Comparação entre as relações Pr/Nd nos locais de amostragem (a, b, c e d) e o Catalisador exausto total	85-86

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Figura 24:</b>	Comparação entre as relações Pr/Nd nos locais de amostragem (a, b,c e d) e a amostra de chaminé	86-87
<b>Figura 25:</b>	Distribuição dos scores no primeiro e segundo componentes principais para as diferentes amostras de catalisador	92
<b>Figura 26:</b>	Distribuição dos scores para as concentrações de metais normalizadas pela maior concentração (La)	93
<b>Figura 27:</b>	Distribuição dos scores mostrando duas classes distintas de amostras sendo aquelas mostradas no interior do quadrado as amostras de particulados coletados pela CETESB	94
<b>Figura 28:</b>	Distribuição dos scores para o primeiro e segundo componentes principais das amostras de particulados amostrados pelo IQ e as amostras de catalisador exausto	96
<b>Figura 29:</b>	Distribuição dos loadings para as variáveis de concentração após normalização pelo valor máximo para as amostras de filtro e de catalisador	97
<b>Figura 30:</b>	Distribuição dos scores nos dois primeiros componentes principais para as amostras de catalisadores, particulado da chaminé e amostras de solo dos diferentes locais de amostragem	98
<b>Figura 31:</b>	Distribuição dos scores para as amostras normalizadas de solo e de material particulado em suspensão	99
<b>Figura 32:</b>	Scores para amostras de solo e particulados amostrados pela CETESB	99

---

## ÍNDICE DE TABELAS

---

<b>Tabela 1:</b>	Fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera	11-12
<b>Tabela 2:</b>	Localização dos pontos de coleta de material particulado atmosférico	29
<b>Tabela 3:</b>	Cronograma com datas de amostragem de março de 2001 a fevereiro de 2002	32
<b>Tabela 4:</b>	Concentrações (mg/kg) de metais Terras Raras encontradas no catalisador usado (emitido) utilizando-se o método 3050B-EPA	36
<b>Tabela 5:</b>	Concentração média (mg/kg) e estimativa dos desvios padrão (S) e do desvio padrão relativo (Sr)	36
<b>Tabela 6:</b>	Recuperação do método (% recuperado de padrão adicionado - 0,03 a 3,0 mg/L)	39
<b>Tabela 7:</b>	BEC para os 5 elementos terra rara determinados nas amostras do estudo	40
<b>Tabela 8:</b>	Comprimento de onda das linhas de emissão espectrais de 48 dos principais elementos determinados por meio da ICP OES	41
<b>Tabela 9:</b>	Catalisador exausto total	49
<b>Tabela 10:</b>	Catalisador exausto peneirado MP <sub>20</sub> (1) e MP <sub>20-44</sub>	49-50
<b>Tabela 11:</b>	Concentrações em mg/kg dos metais de Terras Raras obtidas nas amostras da chaminé coletadas pela CETESB	50

---

## ÍNDICE DE TABELAS

---

<b>Tabela 12:</b> Concentrações em mg/kg dos ETR determinados em 45 amostras de PTS coletadas em Paulínia e Cosmópolis	52
<b>Tabela 13:</b> Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de MP <sub>10</sub> coletadas de abril a agosto em Paulínia no bairro J. Aranha	53-54
<b>Tabela 14:</b> Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de MP <sub>10</sub> coletadas de abril a Agosto em Cosmópolis	54-55
<b>Tabela 15:</b> Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de MP <sub>10</sub> coletadas de março a agosto Jd. do Sol	55-56
<b>Tabela 16:</b> Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de MP <sub>10</sub> coletadas de Abril a Agosto na Replan	57-58
<b>Tabela 17:</b> Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de PTS coletadas de Março a Agosto na Replan	58-59
<b>Tabela 18:</b> Relações entre as concentrações dos metais de TR encontradas no MP <sub>10</sub> do Jardim do Sol	71
<b>Tabela 19:</b> Relações entre as concentrações dos metais de TR encontradas no MP <sub>10</sub> do João Aranha	71-72
<b>Tabela 20:</b> Relações entre as concentrações dos metais de TR encontradas no MP <sub>10</sub> de Cosmópolis	72-73
<b>Tabela 21:</b> Relações entre as concentrações dos metais de TR encontradas no PTS e no MP <sub>10</sub> da Replan	73-75

---

## ÍNDICE DE TABELAS

---

<b>Tabela 22:</b> Relações entre as concentrações dos metais de TR encontradas nas amostras: de solo dos locais de amostragem, de catalisador virgem, de catalisador exausto, exausto peneirado e da chaminé	75-76
<b>Tabela 23:</b> Relações La/Pr, La/Nd e Pr/Nd nas amostras de catalisador e solo e nos quatro locais de amostragem	77-78
<b>Tabela 24:</b> Contribuição percentual média do catalisador no MP <sub>10</sub> coletado	88-89
<b>Tabela 25:</b> Quadro comparativo das relações entre as concentrações de metais TR determinadas nas amostras de catalisador, solo e material particulado coletado	90-91

## 1. INTRODUÇÃO.

O interesse de pesquisadores bem como dos órgãos de controle de poluição ambiental pelo estudo da poluição atmosférica vem aumentando nas últimas décadas. A poluição do ar afeta os ecossistemas, os materiais, prejudica a visibilidade; mas atenção especial tem sido dada aos danos causados pela degradação da qualidade do ar à saúde humana.

Diversos estudos conduzidos durante os anos 90 mostraram que a poluição urbana do ar é responsável por sérios prejuízos à nossa saúde. A longa exposição aos poluentes atmosféricos, especialmente ao material particulado, causa aumento da mortalidade (Woodruff et alii 1997), aumento do risco de doenças crônicas respiratórias (Dockery et alii, 1993), e desenvolvimento de vários tipos de câncer (Knox e Gilman, 1997). Estes efeitos estão ligados a vários agentes estressantes, incluindo o material particulado inalável ou  $MP_{10}$ , que são partículas em suspensão com diâmetro aerodinâmico inferior ou igual a  $10\mu m$  e que penetram no aparelho respiratório.

Um estudo recente relatou um aumento médio de 0,5% na taxa de mortalidade para cada  $10\mu g/m^3$  de aumento na concentração de  $MP_{10}$  (Samet et al, 2000). Este efeito é associado principalmente à fração  $MP_{2,5}$ , cuja infiltração nas vias aéreas ocorre em maior extensão devido ao seu diâmetro reduzido (Schwartz et alii 1996, Schwartz et. alii 2000, Harrison et alii 2000). No entanto, uma investigação baseada somente na medida do  $MP_{2,5}$  não é adequada para o monitoramento do impacto de emissões de particulado primário na qualidade do ar, uma vez que a maior parte das partículas oriundas dessas emissões estão principalmente na faixa 2,5- $10\mu m$  (Xavier et alii 2001; Seigneur et alii, 1999).

Na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), as principais fontes de material particulado encontradas foram as emissões veiculares, contribuindo com 40%, reações secundárias, isto é conversão gás-partícula, processos fotoquímicos, coagulação, etc com 25%, ressuspensões 25% e outros 10% devido a emissões industriais (CETESB 1999, Jaecker e Pelt 2000). A constituição do material particulado pode ser bastante complexa podendo o mesmo ter diversas origens

(Miranda et alii 2002) e o desafio torna-se identificar e quantificar um poluente específico oriundo de uma certa fonte, dentre outros presentes no ar. Para isto, é empregado o modelo do corpo receptor. Este modelo tem como premissa fundamental a conservação da massa ou integridade físico-química da partícula entre a fonte emissora e o receptor (Seigneur et alii, 1999) e uma análise de balanço de massa pode ser usada. Uma das categorias deste modelo utiliza dados sobre a composição química do material particulado e da fonte. Na caracterização das fontes que contribuem para o material particulado atmosférico é utilizado o balanço químico de massa, que em sua forma mais simples é auxiliado pelo uso de um *elemento traçador* (Cooper e Watson 1980). Considera-se como elemento traçador uma substância emitida por uma fonte única e conhecida, fazendo o elo entre o corpo receptor e a fonte emissora. Pode-se, portanto, inferir por meio do balanço químico de massa, a contribuição desta fonte fixa na massa total de particulado retida no filtro (receptor).

Amostragens de material particulado em suspensão são usualmente realizadas utilizando-se amostradores de pequeno (Marcazzan et alii 2001) ou de grande volume (Xavier et alii 2001). Alguns modelos separam tanto a fração  $MP_{10}$  quanto a  $MP_{2,5}$  e são denominados dicotômicos. O material é coletado em filtros de fibra de vidro ou quartzo e a massa determinada gravimetricamente. Os filtros de quartzo são os mais indicados para análise de traços por sua maior pureza e baixíssima higroscopicidade. Geralmente recomenda-se o condicionamento do filtro em ambiente com temperatura e umidade controladas antes de cada pesagem.

A Replan, a maior refinaria de petróleo da América Latina, localizada em Paulínia, região de Campinas, utiliza em suas unidades de craqueamento catalítico do gasóleo, U220 e U220A, um catalisador à base de alumina e óxido de elementos terras raras (ETR). As unidades operam desde 1973 e 1993, respectivamente, e liberam diariamente na atmosfera cerca de cinco toneladas de material particulado.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo avaliar a contribuição das emissões de material particulado oriundas das unidades catalíticas de craqueamento da refinaria de Paulínia, a Replan, no teor de  $MP_{10}$  da atmosfera sob a influência desta fonte fixa com ênfase nos centros urbanos de Paulínia e Cosmópolis, utilizando o modelo do corpo receptor. Os dados gerados neste estudo servem de subsídio para o Termo de Ajustamento de Conduta (TAC) assinado entre a Refinaria de Paulínia e o Ministério Público, o qual estabelece, dentre outros aspectos de interesse ambiental, que seja avaliada a contribuição destas emissões em áreas de maior densidade populacional no entorno da fonte emissora.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Poluição Atmosférica

A evolução do nível de vida, decorrente do avanço econômico e tecnológico das últimas décadas, aliado ao crescimento populacional, originou uma produção industrial e um consumo energético nunca antes atingido. Associado a este desenvolvimento encontra-se o aumento dos níveis de poluição ambiental, em particular a poluição atmosférica (Piauí, 1972).

O ar é um dos compartimentos do ecossistema que mais tem sofrido com os poluentes oriundos das atividades antrópicas, principalmente nas aglomerações urbanas. Assim, enormes danos à natureza têm se verificado ao longo dos últimos anos, atingindo fortemente o ar que respiramos e atualmente, a poluição do ar é um dos problemas mais preocupantes a ser resolvido ou, ao menos, amenizado com urgência para que se possa continuar com uma razoável qualidade de vida na Terra. As conferências de Quioto (1997) e Haia (2000), revelam a importância e atualidade deste tema, e da evolução das sociedades de forma sustentável em harmonia com o ambiente.

Num dos volumes do periódico inglês *Nature*, de 1872, há uma minuciosa análise da qualidade do ar nas cidades de Londres e Manchester, inclusive apontando para o perigo das altas concentrações de SO<sub>2</sub> observadas na atmosfera urbana local. Isto mostra que a química voltada para os processos ambientais, em especial os que ocorrem na atmosfera, não é algo novo (Jardim, 2001). A Organização Mundial de Saúde divulgou que 3 milhões de pessoas morrem anualmente devido à poluição atmosférica. Isto representa o triplo das mortes anuais em acidentes automobilísticos ([www.who.int/inf-fs/en/](http://www.who.int/inf-fs/en/)).

A poluição atmosférica está deixando de ser considerada apenas um problema ambiental, para integrar também a lista dos graves problemas médicos, podendo causar crises cardíacas e abortos espontâneos. Já se sabe que o efeito crônico da poluição é, sem dúvida, a redução da expectativa de vida. Estudos realizados na cidade de São Paulo revelaram que após um dia poluído a mortalidade aumenta 12% e sobe em 10% o registro de internações por problemas

cardiovasculares, sendo os idosos as vítimas preferenciais (Costa, 2000). Ocorre também um incremento da mortalidade de idosos (maiores de 65 anos) e crianças (menores de 13) de cerca de 15% e uma entre cada nove mortes de fetos ocorridas na cidade de São Paulo é resultado dos efeitos da poluição, segundo estudo realizado por Paulo Saldiva (<http://quimica.fe.usp.br/>).

A poluição do ar pode ser vista como composta por três componentes básicos: a atmosfera, as fontes emissoras e os receptores (Seinfeld, 1986). No Brasil, a Lei Federal que trata especificamente de poluentes atmosféricos é a resolução CONAMA nº 3, de 28 de junho de 1990, a qual dispõe sobre a qualidade do ar, definições e padrões. Ela estabelece que a poluição atmosférica é caracterizada pelas alterações na composição e nas propriedades do ar, tornando-o nocivo, impróprio ou ainda inconveniente à saúde humana, à vida animal e também aos vegetais, danoso aos materiais, prejudicial à segurança ou às atividades normais da comunidade. Considera-se poluente qualquer substância presente no ar e que, dependendo de sua concentração, pode causar algum destes efeitos aos receptores citados (CONAMA, 1990).

Os efeitos da poluição atmosférica ocorrem nos níveis regional e global. No primeiro caso os poluentes são compostos orgânicos voláteis (VOC), dioxinas e PCB que, sendo substâncias cancerígenas, provocam uma natural preocupação com o seu nível de concentração na troposfera.

No nível global alterações climáticas, como o efeito estufa e a destruição da camada de ozônio, estão intimamente ligados à poluição atmosférica da estratosfera sendo provocadas principalmente pela emissão de CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e CFC (no caso da destruição da camada de ozônio).

No regulamento da Lei Estadual nº 997, de 31 de maio de 1976, que versa sobre prevenção e controle da poluição, consta que “considera-se poluente toda e qualquer forma de matéria ou energia lançada ou liberada nas águas, no ar ou solo:

- I. Com intensidade, em quantidade e de concentração, em desacordo com os padrões de emissão estabelecidos neste Regulamento e normas dele decorrentes;

- II. Com características e condições de lançamento ou liberação, em desacordo com os padrões de condicionamento e projeto estabelecido nas mesmas prescrições;
- III. Por fontes de poluição com características de localização e utilização em desacordo com os referidos padrões de condicionamento e projeto;
- IV. Com intensidade, em quantidade e de concentração ou com características que, direta ou indiretamente tomem ou possam tornar ultrapassáveis os padrões de qualidade do Meio-Ambiente estabelecidos neste Regulamento e normas dele decorrentes;
- V. Que, independentemente de estarem enquadrados nos incisos anteriores, tornem ou possam tornar as águas, o ar ou o solo impróprios, nocivos ou ofensivos à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danosos aos materiais, à fauna e à flora, prejudiciais à segurança, ao uso e gozo da propriedade, bem como às atividades normais da comunidade” ([www.ambiente.sp.gov.br](http://www.ambiente.sp.gov.br)).

### **3.1.1 Fontes de Poluição e Parâmetros de Qualidade do Ar**

A grande variedade de substâncias que podem estar presentes na atmosfera pode ser classificada segundo a sua origem em:

- a) Poluentes primários, aqueles emitidos diretamente pelas fontes emissoras;
- b) Poluentes secundários, aqueles formados na atmosfera por meio de reações químicas entre poluentes primários e/ou constituintes naturais na atmosfera.

O grupo de poluentes, aceito internacionalmente como indicadores da qualidade do ar, devido à sua frequência de episódios de ultrapassagem dos padrões de concentração aceitos e aos efeitos adversos que causam ao meio ambiente, inclui o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), material particulado, monóxido de carbono (CO), oxidantes fotoquímicos como o ozônio (O<sub>3</sub>), hidrocarbonetos e NO<sub>x</sub>, os óxidos de nitrogênio ([www.who.int/inf-fs/en/](http://www.who.int/inf-fs/en/)).

Dentre as fontes de poluição do ar pode-se destacar:

- a) Os veículos automotores, que liberam grandes volumes de monóxido de carbono, chumbo, partículas sólidas, óxido de nitrogênio e outros;

b) Os grandes empreendimentos industriais, que normalmente têm localização pontual, o que permitiria um controle adequado da emissão de poluentes. O que se observa, no entanto, é que mesmo aplicando medidas preventivas, os complexos industriais ainda causam intensa poluição da atmosfera.

c) As reações secundárias, processos que ocorrem na atmosfera como reações fotoquímicas, conversão gás-partícula.

Outras fontes também importantes são: a trituração das rochas, especialmente as fosfáticas, para a produção de fertilizantes, quando é eliminado o flúor, muito tóxico quando em altas concentrações. As emissões de partículas liberadas pelas queimas de qualquer natureza contribuem para a alteração da composição do ar, entre as quais destacam-se as poeiras, a fumaça e o vapor d'água, emitidos pelas chaminés, e as fuligens, resultantes da deficiente combustão da lenha, carvão ou do gás, que são eliminados pelos complexos industriais. As residências e as pequenas indústrias que usam lenha ou carvão para suas atividades, ao emitirem fumaça, poeiras e óxido de enxofre. A prática permanente de queimadas de florestas e campos, resíduos agrícolas e os incêndios, em geral, além de contribuírem para a diminuição da fertilidade do solo, causam grande poluição do ar. A utilização de clorofluorcarbonetos através de *sprays*, refrigeradores e aparelhos de ar condicionado contribuem fortemente com a poluição, atingindo principalmente a camada de ozônio da atmosfera. Os vulcões são considerados a maior fonte natural de emissão de material particulado atmosférico particulado ([www.rondonia.ro.gov](http://www.rondonia.ro.gov)).

A principal fonte de poluentes encontrada em São Paulo foi o grande número de veículos, responsável por 40% das emissões de  $PM_{10}$ . As fontes secundárias contribuindo com 25%, as ressuspensões com 25% e 10% são provenientes de emissões industriais (CETESB, 1999).

Diariamente, a CETESB divulga os dados de qualidade do ar juntamente com a previsão meteorológica da dispersão dos poluentes para as 24 horas seguintes. Para simplificar o processo de divulgação dessa informação, os técnicos desenvolveram um *índice de qualidade* do ar. Esse índice é utilizado desde 1981, e

foi criado usando como base uma longa experiência desenvolvida no Canadá e EUA.

Os parâmetros contemplados pelo índice são:

- dióxido de enxofre
- partículas totais em suspensão
- partículas inaláveis
- fumaça
- monóxido de carbono
- ozônio
- dióxido de nitrogênio

Para cada um desses poluentes é calculado um índice e a qualidade do ar de uma estação medidora é determinada pelo índice mais elevado. O índice é obtido através de uma função linear segmentada, onde os pontos de inflexão são os padrões de qualidade do ar e os níveis de atenção, alerta e emergência. Para cada concentração gravimétrica ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) a função atribui um valor índice, que é um número adimensional. Por definição ao nível do padrão primário é atribuído um índice de 100, o nível Atenção equivale a um índice de 200, o nível de Alerta equivale a um índice de 300 e o nível de Emergência a um índice de 400. Por exemplo se analisarmos uma média diária de  $\text{MP}_{10}$  de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (exatamente o padrão primário), equivale a um índice 100. Caso o resultado fosse a metade ( $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) o índice correspondente seria 50 (<http://www.pr.gov.br/iap/>). Depois de calculado o valor do índice, o ar recebe uma qualificação, que é uma espécie de nota, feita conforme a escala a seguir:

ÍNDICE	QUALIDADE DO AR	ESTADO
0 - 50	BOA	
51 - 100	REGULAR	
101 - 199	INADEQUADA	
200 - 299	MÁ	ATENÇÃO
300 - 399	PÉSSIMA	ALERTA
> 400	CRÍTICA	EMERGÊNCIA

Os *padrões de qualidade* do ar definem legalmente o limite máximo para a concentração de um poluente na atmosfera, que garanta a proteção da saúde e o bem estar das pessoas. Os padrões nacionais foram estabelecidos pelo IBAMA - Instituto Brasileiro de Meio Ambiente, e aprovados pelo CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente.

Os principais objetivos do monitoramento da qualidade do ar são: (i) fornecer dados para ativar ações de emergência durante períodos de estagnação atmosférica (falta de vento e chuva), quando os níveis de poluentes na atmosfera possam representar risco à saúde pública; (ii) avaliar a qualidade do ar à luz de limites estabelecidos para proteger a saúde e o bem estar das pessoas; (iii) acompanhar as tendências e mudanças na qualidade do ar devidas a alterações nas emissões dos poluentes ([www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br)).

A resolução CONAMA nº 3 estabelece em  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  o padrão nacional para partículas inaláveis em amostragens de 24 horas, como as realizadas no presente estudo (CONAMA, 1990).

A Tabela 1 mostra um panorama dos principais poluentes indicadores da qualidade do ar, bem como suas características, fontes e efeitos sobre a saúde e o meio ambiente.

**TABELA 1 - Fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera – relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo, CETESB 2001**

<b>Poluente</b>	<b>Características</b>	<b>Fontes principais</b>	<b>Efeitos gerais sobre a saúde</b>	<b>Efeitos gerais ao meio ambiente</b>
<p><b>Material particulado (MP) e partículas inaláveis (PI) ou MP<sub>10</sub></b></p>	<p>Poluentes constituídos de poeiras, fumaças e todo o tipo de material sólido e líquido que se mantêm suspenso na atmosfera por causa de seu tamanho &lt;100µm. Serve de meio de transporte para outras substâncias, como hidrocarbonetos e metais, que se agregam às partículas.</p>	<p>Queima incompleta de combustíveis e seus aditivos, processos industriais, desgaste de pneus e freios, veículos movidos a óleo diesel, chaminés das indústrias, queimadas; poeira depositada nas ruas, resíduos de processos industriais que utilizam material granulado, obras viárias ou que movimentam terra, areia, etc.</p>	<p>Entre as PI, as maiores (2,5-10µm) são reidas na parte superior do sistema respiratório; as menores que 2,5 µm podem atingir os alvéolos pulmonares, região mais profunda do sistema respiratório. Alergias, asma e bronquite crônica. Irritação nos olhos e garganta, reduzindo a resistência às infecções.</p>	<p>Danos à fauna, flora, deterioração da visibilidade, contaminação do solo</p>
<p><b>Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>)</b></p>	<p>Gás incolor, com forte odor, semelhante ao gás produzido na queima de palitos de fósforo. Pode ser transformado a SO<sub>3</sub>, que na presença de vapor de água passa a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Importante precursor de sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis.</p>	<p>Queima de combustíveis que contém enxofre, especialmente o óleo diesel. Em combinação com a água e o oxigênio do ar transforma-se em ácido sulfúrico e é um dos principais formadores da chuva ácida.</p>	<p>Agrava doenças respiratórias preexistentes e contribui para seu desenvolvimento. Provoca irritação do sistema respiratório, tosse, sensação de falta de ar, respiração curta, rinfaringites, diminuição da resistência orgânica às infecções, bronquite crônica e enfisema pulmonar.</p>	<p>Ajuda na formação da chuva ácida, causando corrosão aos materiais e danos à vegetação (folhas e colheitas)</p>
<p><b>Monóxido de Carbono (CO)</b></p>	<p>Gás incolor, inodoro e insípido</p>	<p>Combustão incompleta de combustíveis</p>	<p>Altos níveis de carboxihemoglobina no sangue, afetando a capacidade de trabalho, de exercício físico e a de estimar intervalos de tempo, reflexos e acuidade visual.</p>	

**TABELA 1 – Fontes, características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera – relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo, CETESB 2001 (continuação)**

<b>Poluente</b>	<b>Características</b>	<b>Fontes principais</b>	<b>Efeitos gerais sobre a saúde</b>	<b>Efeitos gerais ao meio ambiente</b>
<b>Oxidantes Fotoquímicos</b>	Mistura de determinados poluentes que, combinados com O <sub>2</sub> e forte incidência de luz solar, sofrem uma reação fotoquímica e produzem poluentes secundários.	Reações na atmosfera envolvendo hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio secundários	Redução da capacidade respiratória, diminuição da resistência a infecções, tosse, asma, irritação do trato respiratório e nos olhos.	Formam o O <sub>3</sub> , principal poluente secundário, utilizado como parâmetro indicador da presença de oxidantes fotoquímicos na atmosfera. Forma a névoa fotoquímica que reduz a visibilidade na atmosfera
<b>Ozônio (O<sub>3</sub>)</b>	Classificado como poluente secundário, é um gás incolor, inodoro nas concentrações ambientais e o principal componente da névoa fotoquímica É sempre bom ressaltar que o ozônio é tóxico quando está na faixa de ar próxima do solo, onde vivemos.	Formado pela incidência de luz solar que promove a quebra das moléculas dos hidrocarbonetos liberados na combustão de gasolina, diesel e outros combustíveis.	Irritação dos olhos, nariz e garganta, envelhecimento precoce da pele, náusea, dor de cabeça, tosse, fadiga, aumento do muco, diminuição da resistência orgânica às infecções e agravamento de doenças respiratórias.	Tem forte ação corrosiva e reduz a vida útil dos materiais. Na estratosfera tem a importante função de proteger a Terra, como um filtro, dos raios ultravioletas emitidos pelo sol.
<b>Hidrocarbonetos (HC)</b>	São gases e vapores constituídos basicamente por átomos de carbono e hidrogênio	Resultam da queima incompleta e evaporação de combustíveis e de outros produtos voláteis.	São irritantes dos olhos, nariz, pele e trato respiratório superior.	Participam ativamente das reações de formação da névoa fotoquímica que, além da geração de oxidantes, como ozônio, reduz a visibilidade ambiente.
<b>Óxido de Nitrogênio (NO) e Dióxido de Nitrogênio (NO<sub>2</sub>)</b>	Gás marrom avermelhado, de odor forte e irritante. Pode levar a formação de ácido nítrico, nitratos (que contribui para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera) e compostos orgânicos tóxicos.	Tráfego de veículos automotores, setor industrial, em geral, dado que é o resultado da queima de combustíveis a temperaturas mais ou menos elevadas	É um gás extremamente irritante, capaz de produzir irritação dos olhos e nariz, além de provocar enfisema pulmonar.	O óxido de nitrogênio tem a capacidade de se oxidar rapidamente, formando o dióxido de nitrogênio na cadeia fotoquímica e provocando a névoa oxidante.

### 3.1.2 Poluição do Ar e Condições Meteorológicas

A concentração de poluentes está fortemente relacionada às condições meteorológicas. Alguns dos parâmetros que favorecem elevados índices de poluição são: a alta incidência de calmaria, os ventos fracos e as inversões térmicas a baixa altitude. Este fenômeno é particularmente comum no inverno paulista, quando as noites são frias e a temperatura tende a se elevar rapidamente durante o dia, provocando alteração no resfriamento natural do ar. A inversão térmica é a condição climática que ocorre quando uma camada de ar frio se sobrepõe a uma camada de ar quente, impedindo o movimento ascendente do ar atmosférico. Em ambiente industrializado, ou grandes centros urbanos, a inversão térmica leva à retenção dos poluentes nas camadas mais baixas, próximas ao solo, podendo ocasionar problemas de saúde em casos de alta concentração e período de duração excessivo. É um fenômeno que ocorre durante o ano todo, porém no inverno se apresenta em baixa altitude (CETESB, 2001).

A inversão térmica e um outro fenômeno chamado dispersão estão bastante interligados e estão relacionados com o agravamento ou o abrandamento da poluição atmosférica. O ar no nível do chão tende a subir passando de um local de mais alta pressão para outro de mais baixa pressão podendo carregar consigo, para o alto, todas as impurezas que forem leves o suficiente para isso. Poeiras, por exemplo. A velocidade de subida do ar será tanto maior quanto mais quente ele for. Isso explica porque nos climas quentes as poeiras ou material particulado, sobem mais rápido, se dispersando mais. A conclusão lógica que se tira é que nos climas mais frios esse material sobe mais devagar ficando próximo ao solo por mais tempo. Não precisa ser um especialista para reparar que, no inverno, os problemas respiratórios, pioram e que tal fato se associa à poluição atmosférica. O fato é conhecido da população e amplamente discutido na literatura científica (Daubenmire, 1974).

É também no inverno que se agrava a inversão térmica. Na ascensão do ar, por ele estar sujeito a pressões cada vez menores em sua trajetória para cima, ele vai se expandindo e, com isso, se esfriando. Em condições normais, a temperatura do ar cai 1°C a cada 100 metros de altitude (Daubenmire, 1974).

Se por algum motivo, como topografia favorável, por exemplo, uma massa de ar quente venha a se posicionar sobre o ar frio, o peso dessa massa tenderá a "bloquear" a massa fria, que já está pouco densa pelo aumento de volume e impedir que as impurezas que essa massa fria carregava para cima continuem a subir, acumulando-as sob o bloqueio e fazendo-as até retornar, pelo peso, para a superfície. O fenômeno faz, então, com que a concentração de poeiras aumente próximo ao solo.

A chuva se comporta como um fator atenuante, seja no verão, no inverno, com inversão térmica ou não, mas infelizmente é menos freqüente no inverno. A chuva tende a umedecer as partículas, tornando-as mais pesadas e fazendo com que caiam, diminuindo, com isso, a concentração dessas impurezas no ar junto ao solo. Quanto mais quente for o ar, maior sua capacidade de conter água, logo, em geral, uma massa de ar quente é mais úmida que uma massa de ar frio. Pode-se assim deduzir por que nos climas frios chove menos. A teoria não vale para regiões desérticas, onde sendo o clima frio ou quente, terá seu ar com umidade relativa baixa, simplesmente pela ausência de vegetações, mares, rios, charcos e lagos, fundamentais para fornecerem, por evaporação, constantemente, a água que irá umidificar o ar. Como algumas substâncias químicas são solúveis no vapor de água, sua tendência tende a ser reduzida na atmosfera, quanto maior for a umidade desta. Como conclusão, o inverno sempre favorece condições de agravamento da qualidade do ar ([www.gpca.com.br](http://www.gpca.com.br)).

Miranda et alii (2002) e Marcazzan et alii (2001) relatam que as concentrações de aerossol são maiores no inverno que no verão; detectou-se a presença de compostos metálicos, partículas ricas em silício, sulfatos, carbonatos, cloretos, partículas de compostos de carbono (principalmente da queima de combustíveis) e biogênicas (como fungos, bactérias, pólen, fragmentos de animais e plantas) no material particulado coletado. Os estudos detectaram médias anuais para temperatura, precipitação e umidade relativa de 19,3°C, 1455mm e 78% respectivamente. No inverno foram registradas médias de 19,4°C, 71% de umidade relativa e velocidade do vento relativamente baixa. No verão 26,7°C e 68% com velocidade do vento maior que no inverno. O vento e a ocorrência de precipitação

têm o efeito de dispersar e diluir o aerossol fazendo com que as concentrações fossem menores no verão. Quanto à origem do material em função da estação, foi encontrado que no verão as partículas em suspensão são predominantemente as biogênicas e as ricas em Si. Já no inverno predominam os sulfatos, com formas arredondadas, sendo as demais de forma irregular (Miranda et alii, 2002).

### 3.1.3 Material Particulado Atmosférico

Em se tratando de estudos relacionados com poluição atmosférica, um dos parâmetros mais importantes é o material particulado atmosférico, ou aerossol atmosférico, ou seja, as partículas que ficam em suspensão na atmosfera.

O material particulado atmosférico (MPA) é composto de uma grande variedade de compostos, orgânicos e inorgânicos, provenientes de fontes naturais e/ou antrópicas.

O MPA pode ser diferenciado não só pela sua composição química, mas também pelo tamanho e morfologia das partículas que o compõe. Estas propriedades são importantes na determinação dos efeitos na atmosfera e na saúde humana; por exemplo, os efeitos nocivos ao homem estão relacionados com as partículas inaláveis e dependem da região do trato respiratório onde ocorrem as deposições e da composição química da partícula, sendo que partículas menores penetram mais profundamente, podendo até atingir os alvéolos pulmonares (Daisey et alii, 1987).

As fontes de material particulado podem ser classificadas como primárias ou secundárias. Aerossóis primários são aqueles emitidos na forma de partículas diretamente da fonte de emissão, tais como poeiras trazidas pelos ventos ou partículas oriundas de chaminés. Já os aerossóis secundários referem-se às partículas produzidas *'in situ'* na atmosfera por reações químicas (Zannetti, 1990).

Com relação ao tamanho da partícula, que é um dos mais importantes parâmetros que afetam o transporte, a deposição e dispersão no meio ambiente, o aerossol atmosférico pode ser classificado como material particulado total suspenso (PTS ou TSP, do inglês "total suspended particulate"), partículas com diâmetro

aerodinâmico igual ou menor que  $10\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$  ou  $\text{PM}_{10}$ ), consideradas inaláveis, e igual ou menor que  $2,5\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$  ou  $\text{PM}_{2,5}$ ). A fração composta pelas partículas com diâmetro entre  $2,5$  e  $10\mu\text{m}$  é denominada fração grossa e aquelas de até  $2,5\mu\text{m}$ , fração fina. Apesar de ter crescido internacionalmente nos últimos anos a atenção dispensada aos índices de  $\text{MP}_{2,5}$ , Querol et alii, (2001) destacam em seu trabalho que apenas a medida do  $\text{MP}_{2,5}$  não é adequada para monitorar o impacto de emissões de particulado primário na qualidade do ar, uma vez que a maior parte das partículas em suspensão oriundas dessas emissões encontram-se principalmente na faixa de  $2,5$  a  $10\mu\text{m}$ . Em áreas com maior emissão de fontes antrópicas deve-se portanto aplicar medições de  $\text{MP}_{10}$ .

O MPA inorgânico secundário consiste basicamente de compostos de nitrato e sulfato, formados por oxidação do  $\text{SO}_2$  e  $(\text{NO})_x$ , e a fração orgânica é formada por oxidação fotoquímica dos compostos orgânicos voláteis (Seigneur et alii, 1999).

Marcazzan et alii, (2001) utilizam a Fluorescência de Raio-x para determinação da composição elementar. Os autores apontam dois principais componentes atmosféricos: os sulfatos de origem principalmente secundária e partículas originárias da crosta terrestre constituindo a fração fina do particulado. O estudo utilizou a análise multivariada dos dados para identificação da contribuição das fontes: emissão de veículos, poeira ressuspensa do solo, fontes secundárias e emissões industriais.

#### **3.1.4 Modelos de Dispersão e o Modelo de Corpo Receptor**

Um modelo de dispersão descreve matematicamente o processo de transporte e dispersão que é quantificado em função dos parâmetros das fontes emissoras e meteorológicos. O resultado do cálculo numérico produz uma estimativa da concentração de um poluente particular para uma localização. Os modelos são geralmente usados nas seguintes circunstâncias.

- Para estimar a concentração de poluentes quando a amostragem é impraticável, como em rios e lagos ou a grandes distâncias do solo;

- Para estimar as reduções das emissões necessárias em situação de alerta em episódios de poluição;
- Para estimar a localização mais provável de eventos de altas concentrações no nível do solo e de curta duração para a escolha da localização para instalação de equipamento de monitorização do ar;
- Para avaliar o impacto de novas fontes de poluição (Zannetti, 1990).

A utilização dos modelos de dispersão como ferramenta na estimativa do impacto de uma fonte particular em um sítio receptor já é há décadas relatada na literatura (Cooper e Watson, 1980). Alguns modelos propõem até mesmo revelar a contribuição de fontes ao tamanho e distribuição de composição do complexo particulado atmosférico (Kleeman e Cass, 1998). No entanto a aplicação destes modelos está condicionada à necessidade de muitas das variáveis, como meteorológicas, inconstantes na natureza e que variam com tempo e espaço, podendo se combinar com outras variáveis de um modo não linear. Por este motivo justifica-se muitas vezes o emprego do denominado modelo de receptor (Henry et alii 1984, Moro et alii, 1997). O método químico do modelo requer conhecimento da composição química do material particulado da fonte e do ambiente em estudo. Diversos trabalhos têm sido realizados aplicando simultaneamente balanço químico de massa (BQM) e análise multivariada de dados (Cooper e Watson, 1980). O BQM assume que a massa de aerossol é conservada do momento em que a espécie química é emitida de sua fonte ao momento em que é coletada no receptor. Se  $p$  fontes estão emitindo  $M_j$  massa de particulado,  $m = \sum_{j=1}^p M_j$ , onde  $m$  é a massa total do particulado coletado em um sítio receptor. A massa de uma espécie química específica,  $m_i$ , é dada pela seguinte equação:

$$m_i = \sum_{j=1}^p M_{ij} = \sum_{j=1}^p F'_{ij} M_j \quad (1)$$

onde  $M_{ij}$  é a massa do elemento  $i$  da fonte  $j$  e  $F'_{ij}$  é a fração da espécie química  $i$  na massa da fonte  $j$  coletada no receptor. Assumido que a massa de cada componente química individual é conservada, segue que  $F'_{ij} = F_{ij}$ , onde  $F_{ij}$  é a fração da

substância química  $i$ , emitida pela fonte  $j$ . O grau de validade dessas considerações depende das propriedades físico-químicas das espécies e seu potencial para modificações atmosféricas como condensação, volatilização, reações químicas, sedimentações, etc. Da equação (1), temos:

$$C_i = \sum_{j=1}^p F_{ij} S_j \quad (2)$$

onde  $C_i$  é a concentração da componente química  $i$ , coletada no receptor (filtro de ar) e  $S_j$  é a contribuição da fonte, ou seja, o quanto da massa total coletada é oriunda da fonte  $j$ .

O método mais simples para resolver a equação (2) é do traçador químico, um caso particular do BQM e que só é aplicável quando:

- (a) A fonte emissora investigada possui uma característica única, não comum a nenhuma outra,
- (b) Se o elemento dito traçador mantém a integridade físico-química entre a fonte da qual foi emitido e o receptor onde será coletado,
- (c) Se a concentração do traçador puder ser medida de forma segura e precisa no receptor, e se a fonte da qual ele é oriundo, for conhecida.

A maior limitação deste método é a de nem sempre se poder atribuir uma variável, característica ou propriedade de um receptor a uma única fonte (Cooper e Watson, 1980).

### 3.1.5 Os Elementos Terras Raras

São chamadas de terras-raras ou elementos terras-raras, abreviadamente TR ou ETR, ou ainda lantanídeos, um conjunto de 15 elementos químicos cujos números atômicos vão de 57 (La) até 71 (Lu). Segundo a IUPAC a designação de Terras-Raras inclui os lantanídeos e os elementos ítrio e escândio. Terras-Raras não é uma designação adequada. A primeira palavra foi utilizada, de forma imprecisa, porque os seus óxidos insolúveis tinham aspecto terroso; a segunda, porque foram

erradamente consideradas raras na natureza pelos químicos que iniciaram os seus estudos no final do século XVIII. Como se apresentam muito dispersas, a sua abundância relativa só foi reconhecida após aperfeiçoamento dos métodos de análise, progresso no conhecimento da sua geoquímica e avanço da prospecção e pesquisa dos seus minerais (Loureiro, 1994).

Na crosta terrestre, as TR em conjunto (128ppm) são mais abundantes que vários elementos comuns, como o Cu (70 ppm), Sn (40 ppm), Co(23 ppm), Pb(16 ppm), Mo (9 ppm), onde os números entre parênteses são as concentrações médias dos elementos em partes por milhão (Loureiro, 1994).

A primeira aplicação das terras-raras surgiu em 1883, com o desenvolvimento da iluminação a gás, que utilizava os seus óxidos e os de zircônio nas camisas dos lampiões. Hoje, as terras-raras são aplicadas em numerosos produtos industriais de alta tecnologia, como agentes catalíticos, na metalurgia, na eletrônica etc., e até na própria agricultura, como nutrientes, domínio que começa a abrir-se um vastíssimo e promissor campo (Loureiro, 1994).

Embora no Brasil toda a produção de terras-raras seja oriunda de depósitos aluvionares marinhos, as maiores reservas e os mais altos teores detectados situam-se em solos ferralíticos ou crostas de alteração, com enriquecimento residual, constituindo concentrações específicas ou associando-se a outros bens minerais, nomeadamente a minérios de apatita, anatásio, pirocloro, cassiterita e fluorita (Loureiro, 1994).

O uso industrial destes elementos, bem como na agricultura cresceram rapidamente. Mesmo que venham sendo considerados de baixa toxicidade, a poluição ambiental por ETR tem sido observada em algumas áreas mineralizadas e solos afetados pela utilização dos lantanídeos por longos períodos.

Há uma intensa busca por traçadores resistentes a modificações como reações químicas, deposição úmida e seca, e processos em nuvens e fog aos quais está sujeito ao longo do trajeto fonte-receptor. Os ETR incluem-se entre os denominados traçadores robustos, uma vez que são quimicamente tão similares uns aos outros e a outros elementos litófilos que não se espera que sejam fracionados pela maioria dos processos ambientais e de combustão (Olmez e Gordon, 1985).

Os ETR são absorvidos por plantas. A concentração desses elementos na maioria das plantas investigadas por Wyttenbach et alii, (1996) está em geral na ordem de ng/g, mas em algumas atinge a faixa de  $\mu\text{g/g}$  (em torno de  $18 \mu\text{g/g}$  para La,  $15 \mu\text{g/g}$  de Nd e  $2,8 \mu\text{g/g}$  de Sm nos solos estudados). No referido trabalho, assim como na presente dissertação, é relatada a utilização da razão entre concentrações dos elementos, resultando numa medida de maior precisão que a esperada para a medida direta dos elementos individuais. Isto resulta do cancelamento de erros sistemáticos que afetam a amostra inteira. Os autores, no entanto encontraram valores semelhantes de razões dessas concentrações em solos e árvores, diferentemente do encontrado nesta dissertação entre solo e  $\text{MP}_{10}$  (seção 6.4).

O modo como os ETR afetam a saúde humana, via cadeia alimentar ou diretamente por meio da água ou ar, ainda não está claro, conforme relatam Zhang et alii, (1997) e Gorbunov et alii, (1993). Estes autores descrevem a aplicação dos ETR na agricultura e citam as principais fontes de poluição por ETR como sendo: a mineração e fábricas que processam matérias primas de fosfato, particularmente os fertilizantes fosforados. Segundo o trabalho, a toxicidade dos ETR não está bem estabelecida. No entanto, Kümmerer e Helmers, (2000) descrevem em seu estudo a alta toxicidade do cátion  $\text{Gd}^{3+}$  quando não complexado. Gorbunov et alii associaram a introdução dos ETR no meio ambiente à utilização de grandes quantidades de fertilizantes contendo fósforo, bem como às fábricas que extraem e processam a apatita e outras matérias primas fosfóricas. A concentração encontrada no ar para o La foi de até  $8,0 \cdot 10^{-2}$  ppm e para o Sm  $0,6 \cdot 10^{-2}$  ppm.

Assim como Olmez e Gordon, (1985), Gorbunov et alii, (1993) observaram nas amostras a acumulação dos elementos mais leves, do começo da série dos Lantanídeos, de forma similar ao encontrado para os dados obtidos na presente dissertação. As ocorrências dos ETR no Brasil são numerosas e as reservas geológicas, importantes, no entanto, a China é muito rica em fontes de ETR, sendo estimado ser 5 vezes o total dos outros países. Wen et alii (2001) relata que os ETR em baixos níveis agem como nutrientes, com toxicidade ocorrendo em altas concentrações. Em seus experimentos foram utilizados  $0,100\text{g}$  de solo para digestão e análise.

Olmez e Gordon, (1985) estudaram a chamada fração fina do material particulado, o  $MP_{2,5}$ . Eles relatam que muita evidência sugere que os ETR em catalisadores afetam o padrão atmosférico de ETR e que o padrão de concentração desses elementos encontrado no MP era distorcido do padrão de abundância da crosta terrestre em áreas influenciadas por emissões de fábricas movidas a, ou que utilizam óleo como combustível e por emissões de refinarias. O estudo menciona que trabalhar com os valores das razões entre concentrações dos ETR é melhor que com os valores de concentrações em si, porque as razões entre ETR no particulado fino não são provavelmente influenciadas pela deposição e outros processos de fracionamento. O trabalho relata que os ETR mais leves são mais abundantes, principalmente no MP fino, do que no padrão encontrado na crosta. O estudo constatou ainda que os ETR se constituem em excelentes elementos traçadores para emissões de material particulado de refinarias.

O estudo de Olmez cita como fonte de ETR de craqueamento de zeólitas, também objeto de estudo deste projeto de mestrado, e largamente utilizados por refinarias e fábricas movidas a óleo a partir dos anos 70, contendo de 1 a 3 % de óxidos de ETR. Cerca de 2000 toneladas de catalisador eram perdidas por dia nos EUA por refinarias de óleo quando da realização do estudo (1980). Cerca de 7600 toneladas de ETR é utilizada pela indústria norte-americana anualmente, 43% do total usado pelo país. No estudo a concentração de La variou de 50 (fevereiro a julho) a 370 ppm no particulado  $MP_{2,5}$ , observado para um período de 8 semanas durante a primavera de 1980 (Olmez e Gordon, 1985).

Rahn *Apud* Olmez e Gordon, (1985), perceberam que concentrações anormais de ETR na atmosfera podem vir do fracionamento durante processos a altas temperaturas (como combustão do carvão). Relata que padrões incomuns de emissões de ETR por refinarias resultam não do fracionamento durante o processo, mas da composição do material fonte dos ETR. O exame dos dados para ETR revelou que concentrações anormais encontradas podem ser usadas como uma prova de emissões de indústrias movidas a óleo.

## **4. ÁREA DE ESTUDO**

### **4.1 Localização e Importância Econômica**

A área de estudo inclui os municípios de Paulínia, Cosmópolis e Campinas. O município de Paulínia, onde está situada a fonte emissora estudada, localiza-se a nordeste do Estado de São Paulo, dista 118 km da Capital, 18 km de Campinas e possui cerca de 50 mil habitantes. Com a instalação de um dos maiores pólos petroquímicos da América Latina, a partir da década de 70, Paulínia teve seu desenvolvimento acelerado e hoje possui um imenso distrito industrial.

A região de Campinas, com mais de 2 milhões de habitantes, é geradora de 9% do Produto Interno Bruto Nacional (PIB). No nível estadual, este valor representa 18%, sendo a terceira maior região industrial do País ultrapassada pela Grande São Paulo e pelo Estado do Rio de Janeiro ([www.paulinia.sp.gov.br](http://www.paulinia.sp.gov.br)).

A implantação do pólo industrial de Paulínia foi viabilizada por facilidades logísticas, como a localização e o acesso. Além do município se situar próximo aos grandes centros consumidores, a região tem facilidade de escoamento de produtos, pois é servida por rodovias como a Via Anhanguera e a Rodovia dos Bandeirantes, com acesso através da rodovia José Lozano de Araújo na altura do km 118 da Via Anhanguera, ligação com Campinas, e a Rodovia D. Pedro I, através da SP 332, interligando estas às rodovias Castelo Branco, Regis Bittencourt, Fernão Dias, Dutra e Imigrantes. Além das rodovias, o entroncamento ferroviário de Campinas propicia à Paulínia, o acesso a todas as regiões do Estado e do País. Por meio das interligações existentes no sistema de estradas de ferro, é possível ter acesso até a Bolívia e Argentina. Há também a hidrovia Tietê - Paraná que, já permite a navegação comercial desde o interior de São Paulo até Guaíra e Foz do Iguaçu no Paraná, fronteira com o Paraguai e Argentina, transportando um relevante volume de produtos. A região de Paulínia tem a ligação internacional realizada pelos aeroportos internacionais de Viracopos (situado em Campinas), Guarulhos e Congonhas (grande São Paulo), e também pelos portos de Santos e São Sebastião (litoral de São Paulo). Outro fator que privilegia a região é a mão de obra especializada, gerada

pela presença de instituições de pesquisa como a UNICAMP, o centro de Pesquisa e Desenvolvimento (CPqD) da Telebrás, a Fundação Centro Tecnológico para Informática (CTI), o Instituto Tecnológico de Alimentos (ITAL), o Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) e o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

O gás natural é uma fonte de energia limpa, pouco poluente e de queima uniforme. Pesquisas apontaram uma significativa redução da poluição do ar nos grandes centros urbanos devido à sua utilização, que surge como uma alternativa para a redução dos índices de poluição atmosférica. Em um estudo na região metropolitana de São Paulo, por exemplo, detectou-se uma redução de 20% na emissão de óxido de nitrogênio, 40% na emissão de material particulado e isenção de compostos de enxofre. Implantado recentemente, com a primeira etapa inaugurada no início de 1999, o projeto do gasoduto Brasil-Bolívia (GASBOL) valorizou ainda mais esta região do interior de São Paulo. O gasoduto tem início na localidade de Rio Grande, 40 quilômetros ao sul de Santa Cruz de la Sierra, na Bolívia e o ponto final da viagem de 3.150 quilômetros, é a Refinaria Alberto Pasqualini, em Canoas, Rio Grande do Sul. Atualmente, o parque petroquímico brasileiro moderno e competitivo, fatura mais de US\$ 12 bilhões por ano e sua produção está entre as 10 maiores do mundo. Assegura o abastecimento interno a todos os outros setores industriais e ainda exporta parte de sua produção, desempenhando um relevante papel estratégico no desenvolvimento econômico do país ([www.br.com.br](http://www.br.com.br)).

#### **4.2 Caracterização Climática do Município de Paulínia**

O município de Paulínia está localizado no setor sudeste do Estado de São Paulo e distante quase 260 km do litoral. De acordo com a classificação de Köppen a região está sob o domínio climático do tipo Cw (clima subtropical com inverno seco e verão úmido), e do tipo mesotérmico médio, sendo que a temperatura do mês mais frio varia entre 3 e 18 °C (classificação de Köppen, cf. Trewartha, 1954). Por ser uma região seca de pouca cobertura vegetal, o clima da área reflete o intercâmbio preferencial de massas de ar tropical atlântica (MTA), polar atlântica (MPA) e a sua

faixa de convergência (FPA), com incursões da massa tropical continental (MTC) e equatorial continental (MEC).

A dispersão atmosférica de poluentes é função de um conjunto de parâmetros meteorológicos que atuam simultaneamente no sentido de transportar, dispersar e concentrar os níveis de poluição em uma determinada região. Os principais processos atmosféricos que determinam o potencial de dispersão atmosférica dependem das condições meteorológicas acionadas a partir da interação entre as diversas escalas do movimento que atuam simultaneamente.

A região de Paulínia possui clima bastante peculiar no que se refere à dispersão turbulenta do ar quando comparada com outras regiões industrializadas de São Paulo. Por não ocorrer a presença de topografia complexa na área de influência da refinaria, é favorecida uma condição permanente de boa dispersão de poluentes (Jaako Poyry, 1999).

O efeito das condições atmosféricas sobre a dispersão de poluentes é iniciado a partir da ação dos sistemas de larga escala como os anticiclones, as baixas pressões e os sistemas frontais, que se propagam sobre as escalas menores. Cada sistema tem uma atuação maior ou menor sobre os continentes e oceanos, dependendo da época do ano, onde o seu deslocamento sazonal atua no sentido de concentrar ou dispersar os níveis de poluição sobre regiões industrializadas. A presença de anticiclones, que ocupam a região após a passagem dos sistemas frontais, provocam um movimento lento vertical descendente (subsistência), que tende a reduzir significativamente o teor de umidade da atmosfera nos níveis mais elevados, enfraquecendo o gradiente de pressão horizontal e a velocidade do vento na superfície. Como consequência, dependendo da condição sinótica dominante, ocorre aumento da porcentagem de calmaria que contribui para formação de inversões térmicas de baixa altitude. Essas condições em determinados períodos dos meses de inverno tornam a atmosfera local desfavorável à dispersão de poluentes, principalmente em épocas de anomalia climática como a que ocorreu em 1997 com a presença do fenômeno El-Niño (Jaako Poyry, 1999).

Em um estudo realizado com os dados de direção predominante do vento em Paulínia de 1986 a 1994, verificou-se que, independente da época do ano o vento predominante sopra com maior frequência na direção Sudeste afetando o setor Noroeste da Replan, portanto em direção à cidade de Cosmópolis (Jaako Poyry, 1999). A mesma constatação foi feita por meio da observação das rosas dos ventos para os anos de 1997, 1998 e 1999 (Clemente, 2000).

As outras predominâncias são as direções leste e nordeste. Os meses de inverno apresentam as menores velocidades. Os períodos de setembro/outubro e março/abril apresentaram as maiores velocidades máximas ou rajadas de vento. Apesar de favorável à dispersão de poluentes, uma velocidade alta dos ventos pode eventualmente causar a ressuspensão da poeira sobre o solo, contribuindo para o aumento da concentração de material particulado e uma falsa contribuição da fonte sob estudo dependendo da composição desse material ressuspenso (Jaako Poyry, 1999).

O período entre abril e setembro é considerado seco e crítico no que se refere à dispersão atmosférica de poluentes, com ênfase no mês de agosto. Em outubro apesar do déficit hídrico, a dispersão é favorecida por uma maior média de velocidade dos ventos, tendo em vista que, quanto maior a instabilidade da atmosfera, maior sua capacidade de dispersão dos poluentes. De modo geral, quanto à precipitação a região caracteriza-se como pouco favorável à dispersão, pois foi comprovada a pouca disponibilidade de chuva na região, aferida por meio da Normal de chuva do IAC, cem anos de dados (Jaako Poyry, 1999).

### **4.3 A Fonte Emissora**

A Replan, maior refinaria de Petróleo da América Latina, foi implantada em maio de 1972 e atraiu novas indústrias para a região. Iniciou suas atividades com uma torre de destilação e uma unidade de craqueamento para o processamento do petróleo. Atualmente possui duas torres de destilação, duas unidades de craqueamento catalítico e uma unidade de coque, que processam diariamente 56

milhões de litros de petróleo por dia, o que representa 22% de todo o petróleo processado no Brasil.

A refinaria produz diariamente 13 milhões de litros de gasolina e 21 milhões de litros de óleo diesel, além de outros derivados do petróleo como GLP, querosene, aguarraz, nafta, enxofre do petróleo e coque. A enorme produção da Replan chamou a atenção do ministério público, que por meio da Cetesb, exigiu da refinaria um estudo que determinasse o quanto essa produção, por meio das unidades catalíticas de craqueamento, estaria gerando de material particulado que poderia atingir os centros urbanos sob sua influência.

Alguns derivados do petróleo são usados como matéria-prima em indústrias petroquímicas, ou como fonte de energia, como é o caso do coque. A partir do craqueamento da nafta são gerados eteno e propeno, principais insumos da petroquímica, e a partir destes são fabricados plásticos, fibras, borrachas e outros materiais.

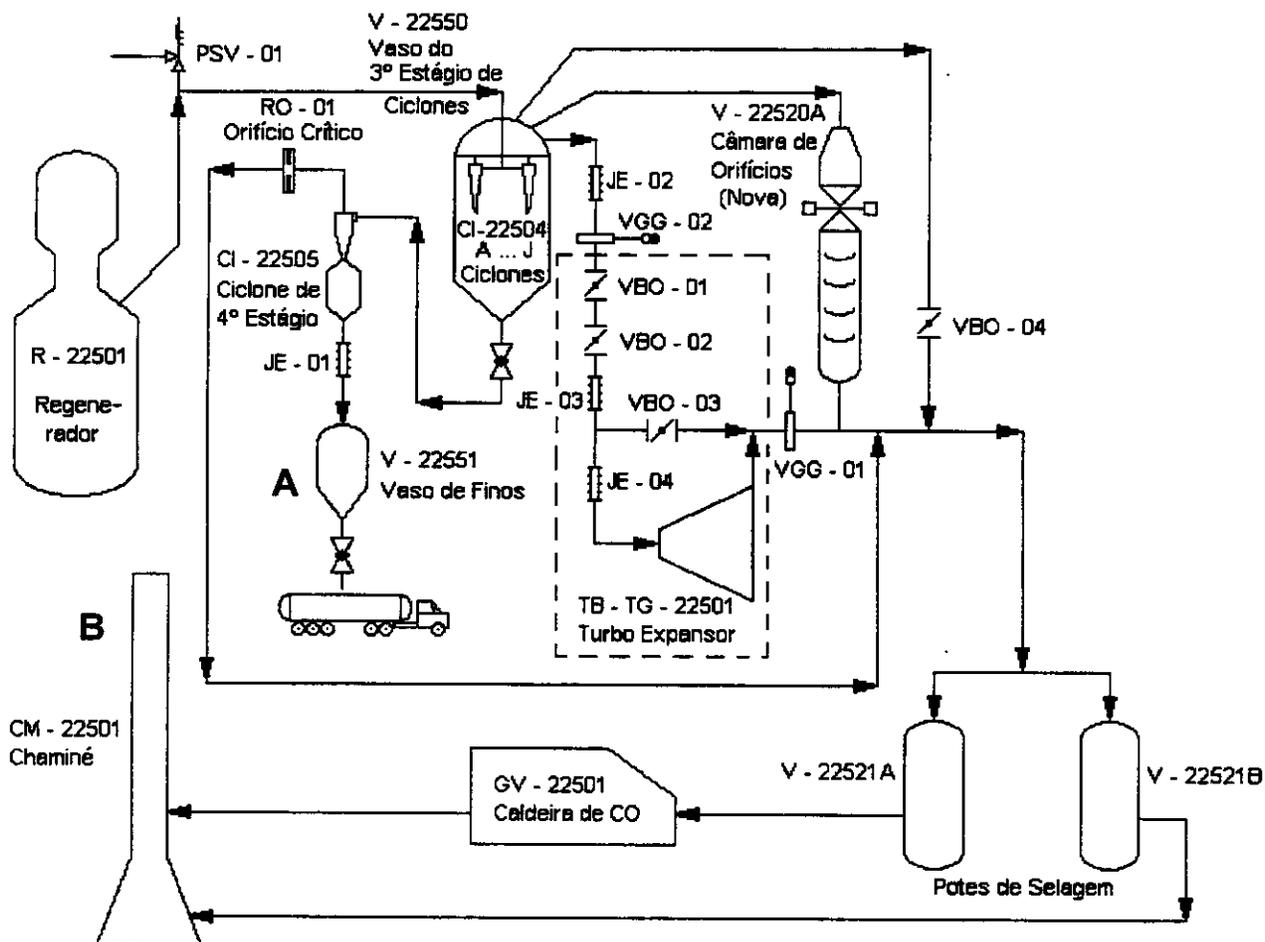
Um EIA (Estudo de Impacto Ambiental) elaborado em 1999 (Jaako Pöyry, 1999) identifica entre os receptores discretos mais vulneráveis à poluição, gerada pela Replan, os seguintes:

- À sudoeste, o centro urbano de Paulínia
- À noroeste, o município de Cosmópolis
- À oeste, o bairro João Aranha, em Paulínia

Na Figura 1 encontra-se o fluxograma da planta de uma unidade catalítica de craqueamento da refinaria. Nela podem-se observar os dois pontos de coleta do catalisador utilizado pela unidade. O ponto 'A' indica o local onde foram coletadas as amostras de "catalisador exausto", o catalisador já utilizado no processo e que por este motivo perdeu parte de sua atividade e é continuamente repostado pelo catalisador chamado virgem ou novo. As amostragens foram realizadas em diferentes datas com a intenção de coletar amostras de lotes distintos, que chegam periodicamente para realizar o "make up", a reposição do catalisador perdido no

processo. O ponto 'B' é a chaminé, onde foram realizadas amostragens por meio de sonda.

A Tabela 2 e a Figura 2, (Capítulo 5, "Materiais e Métodos"), mostram respectivamente as coordenadas e a localização geográfica da Replan, a fonte emissora.



**Figura 1** – Fluxograma do caminho percorrido pelo catalisador até a chaminé, onde é emitido para a atmosfera. O ponto A refere-se ao local onde o catalisador exausto foi amostrado para caracterização química; no ponto B (chaminé), foram feitas amostragens por meio de sonda.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Amostragem

#### 5.1.1 Pontos de Amostragem e Amostras Coletadas

São quatro os pontos de amostragem escolhidos:

- Replan
- Cosmópolis
- Paulínia
- Campinas

As localizações geográficas dos pontos onde foram coletadas as amostras de material particulado são mostradas na Tabela 2, onde se encontram também as distâncias entre os locais de amostragem e a fonte emissora. Na Figura 2 é apresentado o mapa da região sob influência da fonte fixa.

**Tabela 2:** Localização dos pontos de coleta de material particulado atmosférico

Ponto de Coleta	Localização	Distância aproximada da fonte emissora (km)
Cosmópolis Guarita 1	S 22 <sup>o</sup> 39,178 W 47 <sup>o</sup> 10,991'	9,7
Jardim do Sol	S 22 <sup>o</sup> 47,574' W 47 <sup>o</sup> 05,141'	8,9
João Aranha	S 22 <sup>o</sup> 44,155' W 47 <sup>o</sup> 10,421'	3,6
Replan – Est. Meteorológica	S 22 <sup>o</sup> 43,807' W 47 <sup>o</sup> 08,353'	1,9

Em Cosmópolis, o ponto escolhido foi na entrada da cidade, próximo à guarita 1, tendo em vista as facilidades logísticas oferecidas, tais como energia elétrica e vigilância 24h por dia. Em Paulínia, as amostragens foram realizadas no bairro João Aranha, e em Campinas, no condomínio Jardim do Sol, em Barão Geraldo.

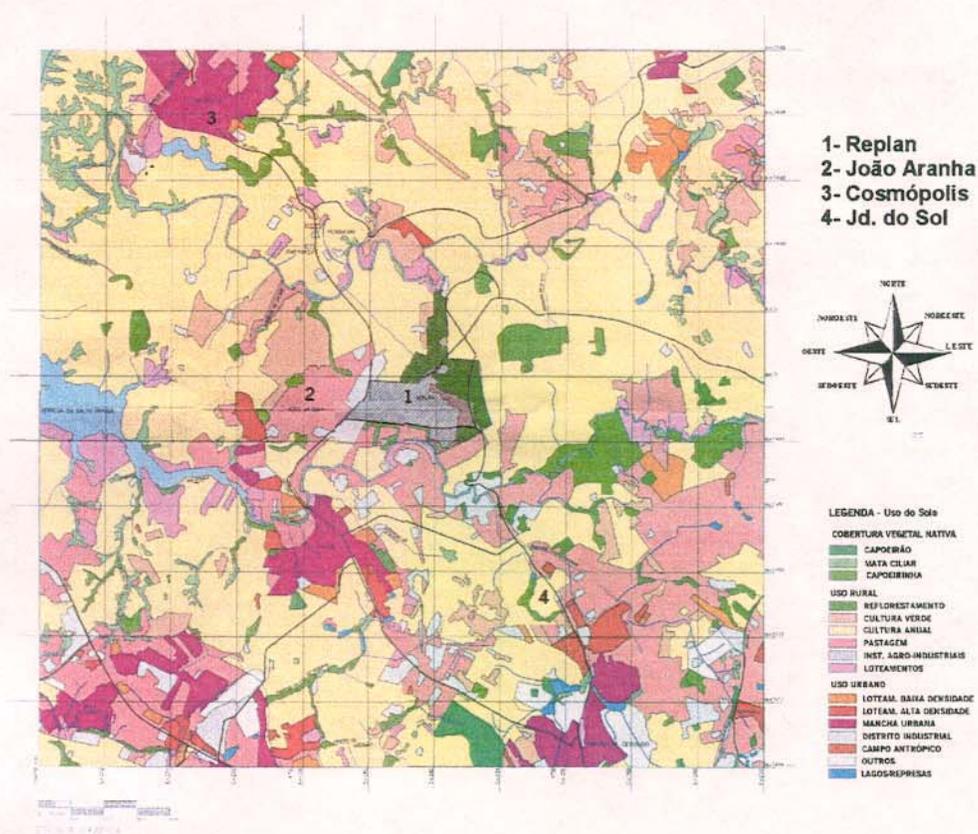
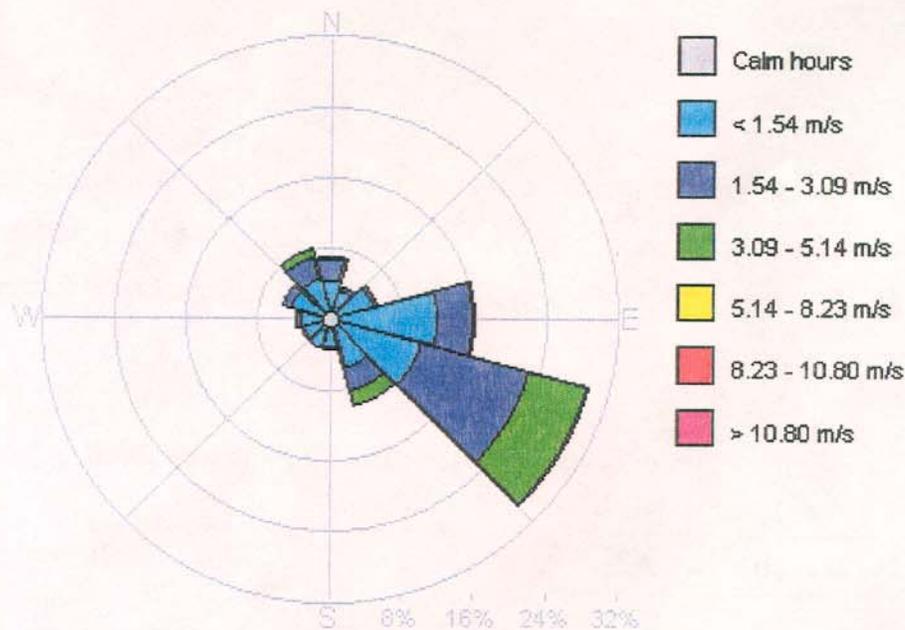


Figura 2 - Fonte emissora e região de influência; 1 e 2: Paulínia; 4: Barão Geraldo

A escolha dos pontos levou em consideração, além da densidade populacional, aspectos logísticos necessários para o funcionamento do Hi-Vol, e também a distância entre o ponto amostral e a fonte emissora, a direção predominante e a velocidade dos ventos na área sob investigação. A direção predominante do vento apontada pelos dados meteorológicos é sudeste, sendo a pluma carregada no sentido da cidade de Cosmópolis, situada a Noroeste da fonte. A Figura 3 mostra a rosa dos ventos da área de influência da fonte emissora sob estudo.

Na Replan, a amostragem foi feita mensalmente pelo setor responsável, sendo que os filtros contendo o material particulado foram recolhidos periodicamente pelo laboratório de química ambiental - LQA. Nos demais, a coleta mensal foi planejada de uma forma tal que, para cada local, não fossem repetidos os mesmos

dias da semana nas coletas sucessivas, ou seja, estas foram feitas em intervalos de 6 dias. Este procedimento visa evitar a análise de dados decorrentes de eventos sistemáticos e/ou repetitivos, em função de atividades industriais ou outras fontes antrópicas. Na seção 5.1.2 encontra-se o cronograma de coletas utilizado nos meses de março/2001 a fevereiro/2002.



**Figura 3** – Rosa dos ventos para o ano de 1999 válida para a área de influência da Replan.  
Fonte: FEQ- Unicamp

No estudo foram utilizadas quatro diferentes amostras: a) amostras de catalisador exausto para caracterização (incluem as coletadas na chaminé), b) filtros contendo MP<sub>10</sub>, c) filtros contendo PTS, d) amostras de solo para avaliar a contribuição de ressuspensão, as quais foram coletadas varrendo-se com um pincel limpo, a superfície do solo. As coletas não foram simultâneas.

Durante o período de amostragens, no mês de agosto, houve um acordo com a CETESB que realizou várias coletas de Material Particulado Total em Suspensão (PTS) em Paulínia e Cosmópolis visando obter dados para possível calibração do modelo de dispersão. As amostras de chaminé (Figura 1- Fluxograma) também

foram coletadas pela CETESB. Este material é de interesse nas análises por ser o resíduo do processo ainda sem contato com a atmosfera externa, podendo-se investigar e comparar sua composição frente às amostras de material particulado, coletadas no campo. As amostras (filtros) foram analisadas no LQA-IQ Unicamp e constituíram então um terceiro grupo, o de material coletado no interior das chaminés.

### 5.1.2 Datas de Coleta

As datas das amostragens realizadas durante os 12 meses do estudo encontram-se na Tabela 3, onde estão relacionadas as coletas realizadas de março de 2001 a fevereiro de 2002. Em cada local, foram realizadas de três a quatro amostragens por mês.

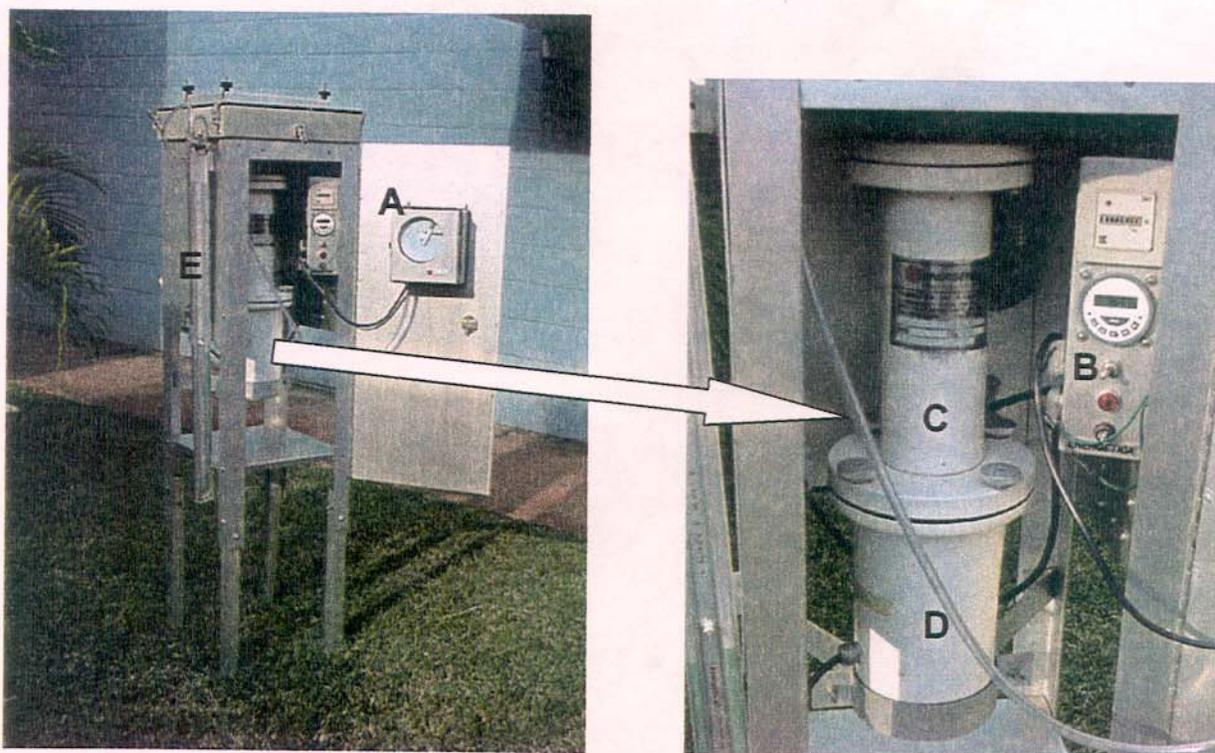
**Tabela 3** - Cronograma com datas de amostragem de março de 2001 a fevereiro de 2002.

<b>Locais</b>	<b>Março</b>	<b>Abril</b>	<b>Maió</b>	<b>Junho</b>	<b>Julho</b>	<b>Agosto</b>
Paulínia	-	16-18	08-11	05-08	02-06	01-03
Cosmópolis	-	20-22	12-15	18-21	16 -19	10-14
Jd. do Sol	21-23	24-26	17-23	22 -28	20 -23	16-21
<b>Locais</b>	<b>Setembro</b>	<b>Outubro</b>	<b>Novembro</b>	<b>Dezembro</b>	<b>Janeiro</b>	<b>Fevereiro</b>
Paulínia	03-06	01-05	01-05	17-18	07-10	01-04
Cosmópolis	11-14	05 -08	10-14	10-12	10-13	04-07
Jd. do Sol	14 -17	08 -11	14-18	20-21	13-16	07-10

### 5.1.3 Equipamento utilizado na Coleta do MP<sub>10</sub>

O equipamento largamente empregado em amostragens de material particulado atmosférico é o amostrador de grande volume ou "Hi-Vol". Foi utilizado um amostrador marca Energética, modelo AGV MP<sub>10</sub> (1,13 m<sup>3</sup>/min) como ilustrado na Figura 4, projetado para coletar apenas partículas com diâmetro igual ou inferior a

10 $\mu$ m. Para a validação dos resultados, os procedimentos de amostragem seguiram as normas da ABNT ou da US-EPA, conforme constam no manual de operação do equipamento. Dentre as principais normas, está o tempo de coleta. O equipamento permaneceu ligado durante 24h em cada amostragem. Vários materiais podem ser utilizados para filtro de coleta de MP tais como, fibra de vidro, Teflon, quartzo, policarbonato e ésteres de celulose. Foram utilizados neste trabalho filtros de quartzo, por apresentar baixíssimos valores de branco e de higroscopicidade. A massa coletada foi determinada gravimetricamente.



**Figura 4a** – (A) horâmetro, por meio do qual verifica-se, durante o tempo de amostragem, se houve descontinuidade no funcionamento do equipamento; (B) timer digital, que controla o início e o final da amostragem, bem como o seu tempo de duração; (C) controlador de vazão volumétrica, no qual o controle da vazão é obtido por estrangulamento (aceleração do fluxo de ar através do tubo Venturi); (D) porta motor, dentro do qual encontra-se o moto-aspirador que provém o vácuo no controlador de vazão; (E) manômetro.



F



G



H

**Figura 4b** – (F) porta filtro. Nele é instalado o filtro onde fica impregnado o material particulado amostrado; (G) cabeça de separação, principal componente do amostrador, onde o ar aspirado é evacuado de uma zona de amortecimento e direcionado, através de boqueras de aceleração para uma câmara de impactação na qual partículas maiores que  $10\ \mu\text{m}$  são impactadas contra uma película untada com spray de silicone; (H) equipamento completo.

## 5.2 Procedimentos Analíticos

### 5.2.1 Caracterização Química do Material emitido pela Fonte Fixa – Digestão das Amostras

A primeira etapa do trabalho envolveu principalmente a caracterização das amostras de catalisador emitido pela fonte, as unidades de craqueamento catalítico da Replan, bem como a amostragem do material particulado inalável. Para esta abertura via úmida das amostras tanto de catalisador, fornecidas pela Replan, quanto dos filtros coletados em campo foi utilizado o método 3050B da EPA, uma digestão ácida. Para proceder a lixiviação das amostras, no entanto, pequenas adaptações ao método foram necessárias. Para a digestão dos filtros, originalmente de 500cm<sup>2</sup> (20x25), que foram cortados em pedaços de aproximadamente 4 cm<sup>2</sup>, o volume de reagentes utilizado foi cerca de 3 vezes maior que o recomendado pelo método, para que todo o material pudesse estar em contato com os reagentes. Para todas as amostras, o volume final não foi de 100mL, como no procedimento original, mas de 25 mL para que se pudesse obter melhores limites de detecção. A vidraria utilizada, como erlenmeyers de 125 mL, vidros de relógio, balões volumétricos de 100 mL e funis analíticos, foi previamente descontaminada em banho de ácido nítrico 10 % e lavada adequadamente com H<sub>2</sub>O ultrapura (sistema MilliQ). Os reagentes utilizados na lixiviação foram de grau P.A.

Para a caracterização química do catalisador, foram realizadas 5 digestões (abertura de amostra, ou ainda lixiviação) utilizando-se o mesmo lote de catalisador, com o objetivo de investigar e determinar a reprodutibilidade dos resultados analíticos e sua variância, em outras palavras, a precisão do método. Foram determinadas as concentrações dos metais terras raras La, Nd, Gd, Pr e Sm, conforme visto nas Tabelas 4 e 5, onde se encontram os valores de concentração encontrados numa amostra de catalisador usado (ou seja, já utilizado no processo) fornecida pela Replan.

A técnica padrão de abertura de amostra de material particulado em suspensão coletada em filtro escolhida por um estudo descrito por Boumans é justamente uma digestão com ácido nítrico/peróxido de hidrogênio, como o método EPA 3050B utilizado (Boumans, 1987).

**Tabela 4** - Concentrações (mg/kg) de metais Terras Raras encontradas no catalisador usado (emitido) utilizando-se o método 3050B-EPA

Metal	Digestão 1	Digestão 2	Digestão 3	Digestão 4	Digestão 5
La	20219	17707	18356	19953	15749
Pr	343	393	312	380	301
Nd	169	194	156	190	149
Gd	4,9	5,9	4,3	5,7	4,2
Sm	1,5	2,6	1,6	1,8	1,6

**Tabela 5** - Concentração média (mg/kg) e estimativa dos desvios padrão (S) e do desvio padrão relativo (Sr)

Metal	Concentração	S	Sr
La	18397	1818,7	9,89%
Pr	346	0040,5	11,71%
Nd	171	0020,1	11,73%
Gd	4,9	0,795	15,95%
Sm	1,8	0,45	25,00%

A análise dos resultados permite observar que os valores de concentração dos metais Terra Rara encontrados apresentam um desvio padrão relativamente pequeno e que as concentrações de La encontradas são bem superiores àquelas encontradas para os outros elementos. O método mostrou-se, portanto, eficiente e satisfatoriamente reprodutível.

### 5.2.2 Técnica Analítica

A técnica analítica empregada na determinação da concentração dos ETR foi a espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (do inglês ICP OES). Usada na determinação da concentração dos constituintes dos materiais estudados, a ICP OES constitui-se uma técnica analítica espectroscópica fundamentada na emissão de radiação eletromagnética por átomos ou íons elementares excitados. Esta técnica tem sido muito utilizada na determinação quantitativa de diversos elementos metálicos e não metálicos, por apresentar uma série de vantagens em relação a outros que se utilizam fontes de chama e eletrotérmica: (a) baixa interferência interelemento (conseqüência de sua alta temperatura de trabalho); (b) capacidade de analisar vários elementos

simultaneamente, importante na análise multielementar de amostras pequenas; (c) permite a determinação de baixas concentrações de elementos refratários; (d) alta reprodutibilidade das condições de atomização; (e) aplicável a uma ampla faixa de concentrações. Neste trabalho foi utilizado o espectrômetro Perkin Elmer Optima 3000 DV, seguindo as especificações para cada metal de acordo com o fabricante, nas seguintes condições de operação:

- Potência (RF): 13 kW;
- No plasma: 15 L/min;
- Vazão de gás nitrogênio auxiliar: 0,5 L/min;
- Vazão de gás argônio no nebulizador: 0,80 L/min;
- Vazão de nebulização: 1,0 mL/min.

### 5.2.3 Microscopia Eletrônica

Foram registradas, por meio de microscopia eletrônica, várias fotos, tanto do catalisador quanto do filtro utilizado no amostrador Hi-Vol antes e após amostragem. Os microscópios utilizados foram o JEOL JSM T-300 e o JEOL JSM 6340OF, do Instituto de Química da UNICAMP. Registraram-se imagens com ampliações de 400 a 8000 vezes. As amostras foram fixadas com cola de carbono em porta amostra metálico e metalizadas para formação de uma camada fina de carbono e ouro sobre a superfície. Utilizou-se um metalizador modelo BAL-TEC MED 020.

### 5.2.4 Tamanho das Partículas –Tamização

A tamização ou análise granulométrica consiste na separação das partículas de uma amostra onde os componentes estão na forma de grãos de diferentes tamanhos, através da utilização de peneiras de diferentes aberturas. Foram utilizadas peneiras com abertura de 20 a 75 $\mu$ m. 20 $\mu$ m ou mesh 635 corresponde à peneira com a menor abertura comercialmente disponível. O intuito foi o de separar a fração do catalisador exausto fisicamente mais semelhante ao material particulado inalável coletado em campo.

### 5.2.5 Curvas Analíticas, Quantificação e Recuperação

A curva padrão dos metais determinados apresentou boa linearidade na faixa de concentração de trabalho tanto para as leituras dos ETR no catalisador, quanto para amostras de material particulado coletadas em campo. Na Figura 5 encontram-se as curvas padrão típicas obtidas.

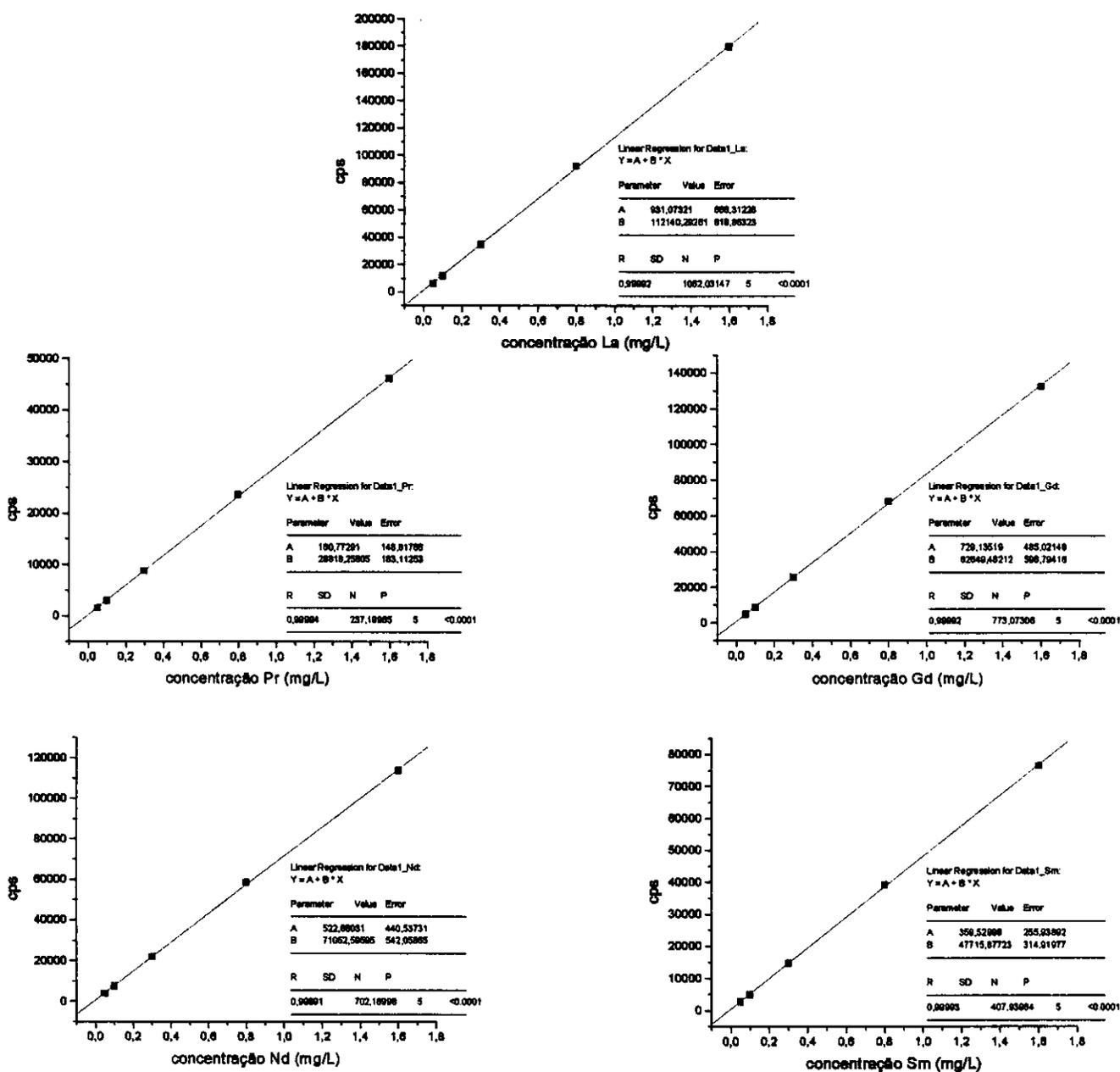


Figura 5 - Curvas analíticas padrão dos 5 ETR determinados nas amostras. O eixo y é a intensidade do sinal da emissão em "counts per second" (cps).

Para obtenção das curvas da Figura 5, soluções estoque 1000mg/L dos ETR foram preparadas dissolvendo-se 0,1g de padrões primários de óxidos dos ETR em ácido nítrico e clorídrico (os mesmos utilizados na digestão do método EPA 3050B) e completando o volume a 100mL com água deionizada. As soluções estoque foram então diluídas de 0,03 a 3,0 mg/L, e o intervalo de concentração utilizado, foi escolhido de acordo com a concentração da amostra. As soluções foram preparadas em ácido nítrico e clorídrico, os mesmos utilizados nas digestões das amostras, e acidez final controlada em aproximadamente 2%, a mesma das amostras antes da leitura no ICP OES.

A Tabela 6 apresenta os valores percentuais de recuperação do método, ou seja, os valores recuperados obtidos após aplicar o processo de digestão em padrões contendo os ETR. Observa-se que a recuperação foi de 80 a 94,5%.

**Tabela 6** - Recuperação do método (% recuperado de padrão adicionado - 0,03 a 3,0 mg/L)

mg/L	0,03	0,05	0,1	0,3	0,5	1,0	2,0	3,0
<b>La</b>	83,3	86,0	91,0	90,7	92,8	94,4	93,0	92,7
<b>Pr</b>	80,0	86,0	90,0	90,7	92,4	94,1	91,0	92,6
<b>Nd</b>	83,3	87,0	93,0	91,0	93,0	94,3	91,0	92,7
<b>Gd</b>	83,3	86,0	91,0	91,3	93,0	94,5	89,0	92,6
<b>Sm</b>	80,0	89,0	91,0	91,7	93,0	94,1	91,5	92,7

Nas temperaturas do plasma envolvidas na excitação por ICP, há radiação de fundo (luz) em todos os comprimentos de onda de interesse analítico. É necessário então utilizar o conceito de BEC ou "background equivalent concentration", definida como a concentração de analito que produz um sinal líquido (altura de pico) igual ao background, isto é, uma concentração de analito para a qual a razão sinal-background seja igual a 1. O BEC tem valor aproximadamente igual a 30 vezes o limite de detecção (LD) para o elemento de interesse:  $BEC \sim 30 \times LD$ . (Thomsen et alii, 2000). Na Tabela 7 estão listados os valores de BEC determinados para os 5 ETR utilizados no estudo.

**Tabela 7** - BEC para os 5 elementos terra rara determinados nas amostras do estudo

	BEC - mg/L
<b>La</b>	$4,62 \cdot 10^{-3}$
<b>Pr</b>	$5,25 \cdot 10^{-3}$
<b>Nd</b>	$5,13 \cdot 10^{-2}$
<b>Gd</b>	$2,40 \cdot 10^{-2}$
<b>Sm</b>	0,477

Quantos às interferências, devemos notar que radiação de fundo pode também ser causada pelos flancos de linhas espectrais vizinhas, especialmente da matriz. Geralmente encontram-se altos níveis de background para matrizes ricas em espectros como ferro quando comparado com elementos que têm 10 vezes menos linhas espectrais, como o alumínio (Thomsen et alii, 2000).

As linhas de emissão dos ETR determinados nas amostras deste estudo foram escolhidas de forma a minimizar sobreposições com linhas espectrais de outros elementos. Os comprimentos de onda utilizados nas leituras foram:

La: 379.478                      Nd: 401.225                      Sm: 359.260  
 Pr: 390.844                      Gd: 342.247

Observa-se que não há sobreposição de valores de  $\lambda$  entre estes e os valores da Tabela 8. Estas linhas foram as escolhidas porque são livres de interferência espectral causadas por linhas secundárias do mesmo ou de outro elemento.

A Tabela 8 mostra as principais linhas de emissão de 48 elementos freqüentemente determinados por meio da ICP OES (EPA/625/R-96/010a, 1999).

**Tabela 8** – Comprimento de onda das linhas de emissão espectrais de 51 dos principais elementos determinados por meio da ICP OES

<b>Elemento</b>	$\lambda$	<b>Elemento</b>	$\lambda$
<b>Al</b>	308.22	<b>Nd</b>	401.22
<b>As</b>	193.76	<b>Ni</b>	231.60
<b>Au</b>	242.80	<b>P</b>	214.91
<b>B</b>	249.77	<b>Pb</b>	220.35
<b>Ba</b>	493.41	<b>Pd</b>	363.47
<b>Be</b>	313.04	<b>Pr</b>	390.84
<b>Bi</b>	195.33	<b>Pt</b>	265.95
<b>Ca</b>	395.85	<b>Re</b>	209.24
<b>Cd</b>	226.50	<b>Rh</b>	343.49
<b>Ce</b>	445.02	<b>Ru</b>	297.66
<b>Co</b>	228.62	<b>Sb</b>	206.84
<b>Cr</b>	357.87	<b>Se</b>	196.84
<b>Cu</b>	324.75	<b>Si</b>	288.16
<b>Fe</b>	259.94	<b>Sm</b>	442.43
<b>Ge</b>	199.82	<b>Sn</b>	189.99
<b>Gd</b>	342.25	<b>Sr</b>	407.77
<b>Hg</b>	253.65	<b>Ta</b>	240.06
<b>In</b>	230.69	<b>Te</b>	214.28
<b>K</b>	765.49	<b>Ti</b>	334.90
<b>La</b>	379.48	<b>Tl</b>	351.92
<b>Li</b>	670.78	<b>V</b>	292.40
<b>Mg</b>	279.55	<b>W</b>	202.99
<b>Mn</b>	257.61	<b>Y</b>	371.93
<b>Mo</b>	202.03	<b>Zn</b>	206.19
<b>Na</b>	589.00	<b>Zr</b>	339.20
<b>Nb</b>	316.34	-	-

Poucas interferências foram encontradas no estudo descrito por Boumans nas análises por ICP OES, com exceção das interferências espectroscópicas por Fe em Be(I) 234.861nm e Cr (II) 283.563nm, e por Mg no Zn (II) 202.598nm. O mesmo autor destaca a utilidade da aplicação da ICP OES para o monitoramento da qualidade do ar, principalmente na área de particulado atmosférico (Boumans, 1987).

### 5.2.6 Análise Multivariada dos Dados

Tendo em vista o elevado número de variáveis que foram utilizadas para estabelecer a influência da fonte fixa nos vários receptores usados, decidiu-se ampliar a análise dos dados por meio da aplicação da análise multivariada, em química denominada quimiometria. A análise multivariada tem sido amplamente empregada para ajudar a esclarecer problemas analíticos (Ferreira et alii, 1999), (Martens, 1999) e se constitui em uma ferramenta de grande potencial para investigar semelhanças, diferenças e extrair informações relevantes de dados multivariados. No presente caso, estes dados se referem aos teores de metais terras raras (La, Pr, Nd, Gd e Sm) cuja concentração apresenta potencial correlação com a contaminação ambiental proveniente da planta industrial estudada, que emprega um catalisador com estes metais em sua formulação. As variáveis são as concentrações expressas em  $\text{mg.kg}^{-1}$  destes metais nas diversas matrizes ambientais.

A análise multivariada tem por objetivo construir gráficos informativos que mostram a relação entre as amostras e as variáveis e procurar por regularidades ou padrões entre as amostras com base nas variáveis utilizadas. Empregou-se nesta avaliação a técnica denominada Análise de Componentes Principais ou PCA, Principal Component Analysis (Martens, 1999). Nesta análise, os dados multivariados são reduzidos em sua dimensionalidade através da sua projeção em vetores que descrevem a máxima variabilidade dos dados. Estes vetores são denominados Componentes Principais e, usualmente, os dois primeiros deles conseguem explicar a maior parte da variabilidade útil presente nos dados. Como resultado principal da PCA, obtêm-se gráficos bidimensionais de "scores" e "loadings". Os "scores" representam a coordenada de cada amostra no Componente Principal (PC). Um valor de "score" é então obtido para cada PC. Amostras com valores de "scores" semelhantes em cada PC, ou nos PCs que explicam a maior variabilidade dos dados podem ser consideradas semelhantes entre si pois possuem as mesmas coordenadas no espaço multivariado. Os valores de "loadings" por sua vez, são calculados como o co-seno do ângulo formado entre o vetor da variável e o PC. Valores de "loadings"

para cada variável situam-se, portanto, entre 0 e 1. Quanto mais próximo da unidade, maior é a influência desta variável em explicar a variabilidade das amostras.

O programa aplicativo Unscrambler 7.5 foi empregado para se efetuar a Análise de Componentes Principais. Empregou-se como pré-tratamento dos dados a centralização na média e a padronização através da divisão dos valores da variável pelo seu desvio padrão. Esta última operação permite distribuir igualmente o potencial de influir na análise entre todas as variáveis mesmo que elas apresentem valores com ordens de grandeza bastante diferentes entre si.

Os dados de concentração foram avaliados na sua forma original, após terem sofrido os processamentos de pré-tratamento descrito acima ou normalizados antes de serem submetidos às operações de pré-tratamento. Esta normalização consistiu em dividir todos os dados de concentração pelo maior valor. Na maioria dos casos, a normalização efetuada desta forma gera uma nova série de variáveis que mostra a proporção entre as concentrações das terras raras. Com este artifício, pode-se analisar se as relações de concentração destes metais nas diversas matrizes analisadas apresentam ou não semelhanças, o que pode auxiliar na identificação de possíveis contaminações causadas por uma determinada fonte suspeita. No presente caso, a emissão proveniente de chaminés exaustoras de processos que empregam os catalisadores baseados em terras raras pode ser avaliada como possível causa de contaminação através de particulados transportados na atmosfera e do solo em regiões limítrofes com a fonte suspeita.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Caracterização do material emitido pela fonte fixa

#### 6.1.1 Caracterização Física – Microscopia Eletrônica

De maneira semelhante a Carvalho et alii, (1999) a microscopia eletrônica foi utilizada para avaliar as características físicas das partículas das amostras coletadas no estudo. A Figura 6 mostra a fotografia de um filtro antes e após amostragem de 24h com o Hi-Vol. Comparando-se as mesmas, pode-se notar com clareza a morfologia e o tamanho médio das partículas impregnadas no material filtrante. Fotografias de microscopia eletrônica do catalisador e do filtro recolhido do Hi-Vol após uma amostragem foram dispostas lado a lado para efeito de comparação das partículas inaláveis em suspensão com aquelas encontradas no catalisador (Figura 7). Observando-se a escala, pode-se notar que no catalisador exausto é difícil visualizar partículas de tamanho inferior a  $10\mu\text{m}$ . Já nos filtros, a simples comparação morfológica do material particulado com o catalisador, não é conclusiva quanto à presença deste último na atmosfera. Observa-se ainda nas figuras a seguir, a morfologia do catalisador amostrado na chaminé, cujas partículas são claramente menores que as do catalisador exausto retirado do processo, sendo esta em princípio a única característica que diferencia os dois materiais (Figura 1).

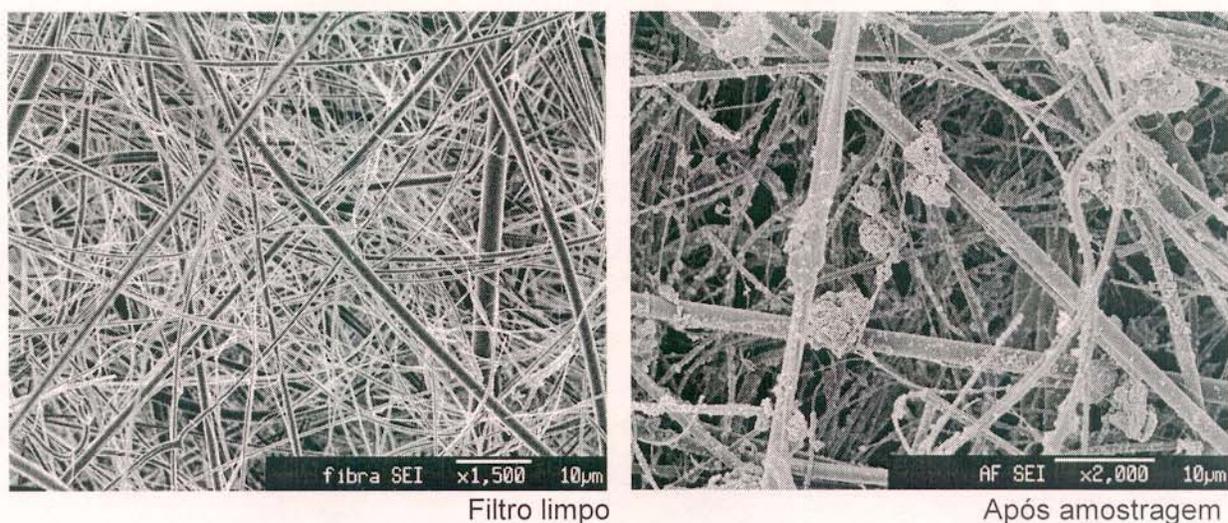


Figura 6 – Filtro utilizado no amostrador Hi-Vol

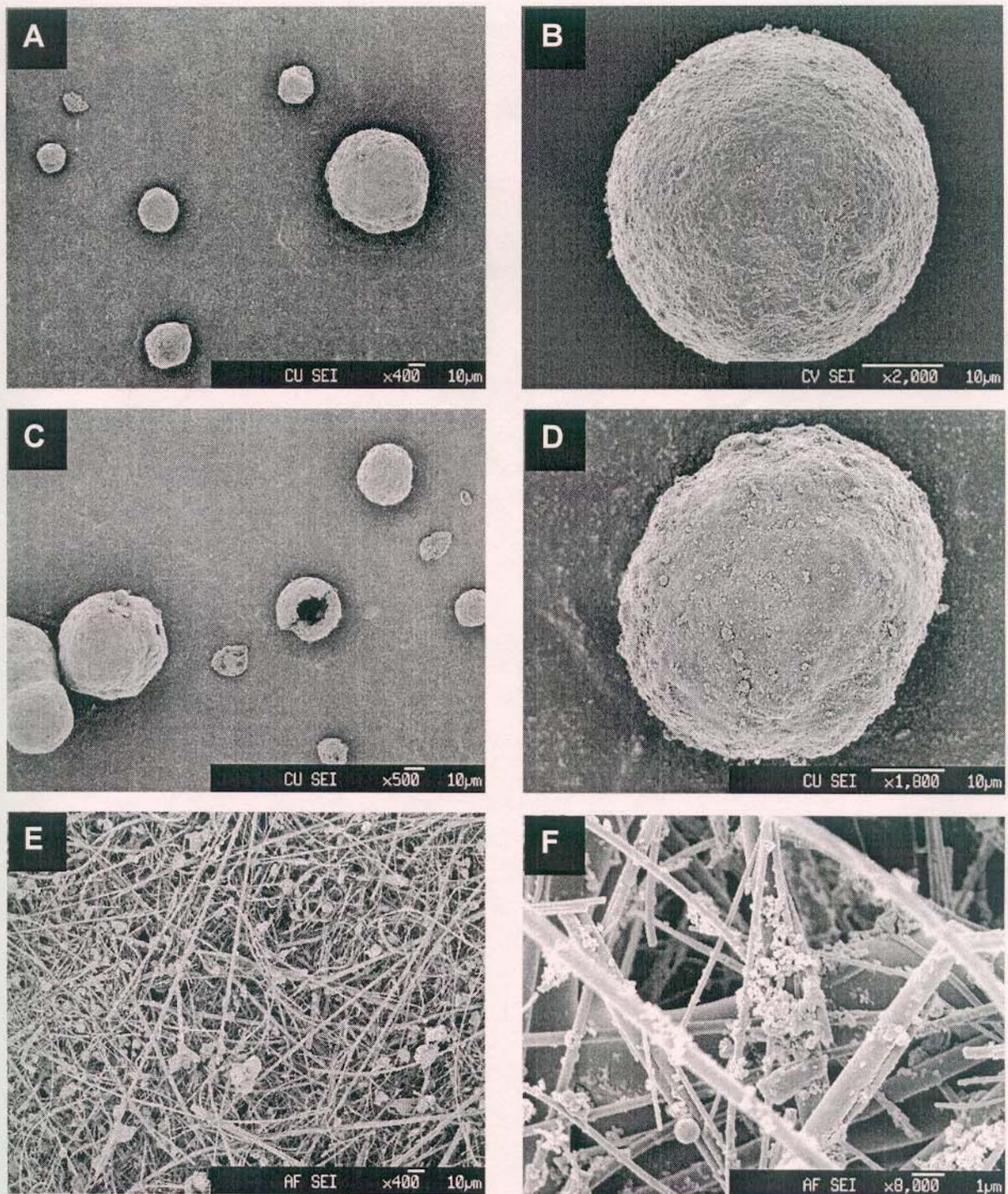
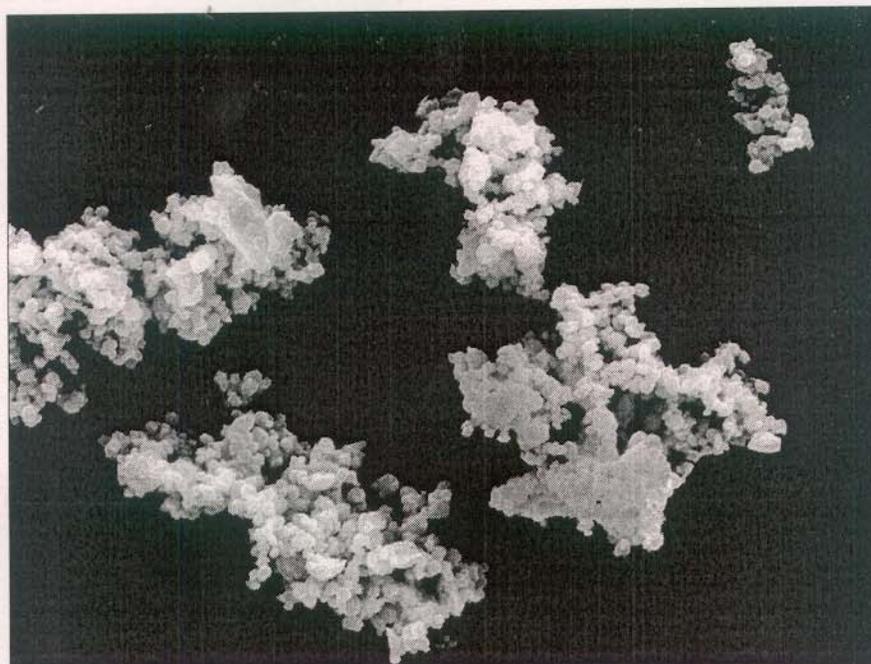


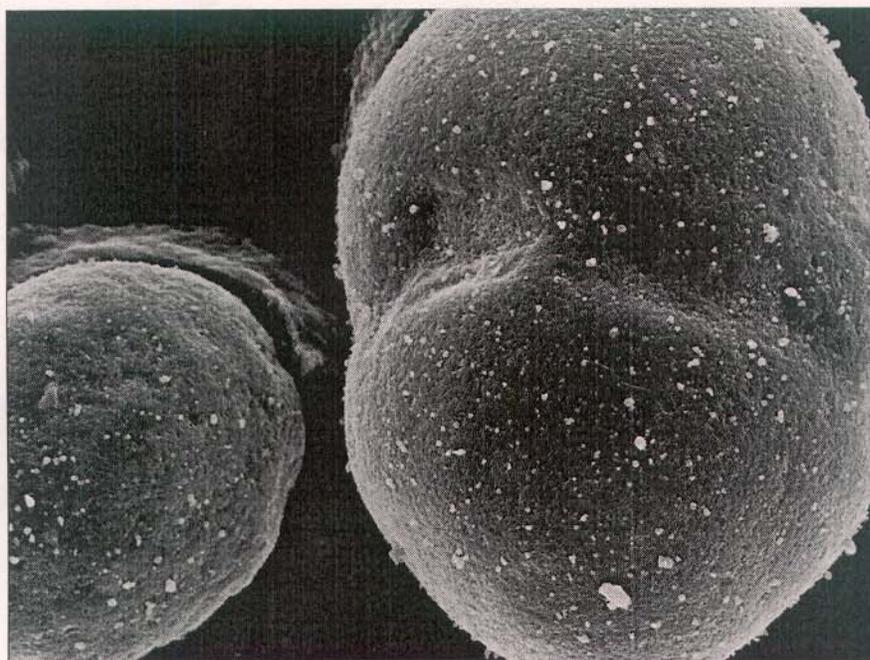
Figura 7 – A, B, C e D: partículas do catalisador utilizado pela fonte emissora (Refinaria de Paulínia); E e F: filtro após coleta de material particulado com amostrador de grande volume (Hi-Vol)



Amostra da chaminé - Aumento: 2000x

10 $\mu$ m

**Figura 8 a** – Microscopia eletrônica de partículas de catalisador exausto coletado na chaminé da refinaria de Paulínia



Catalisador exausto - Aumento: 1000x

10 $\mu$ m

**Figura 8 b** – Microscopia eletrônica de partículas de catalisador exausto coletado do processo (vide Figura 1)

Na Figura 8a nota-se que as partículas que formam o material coletado na chaminé das unidades emissoras estudadas são bem menores que  $10\mu\text{m}$ , mas sofrem nucleação ou se aglomeram em estruturas maiores, cujo mecanismo de dispersão na atmosfera é desconhecido e estava fora do escopo deste trabalho.

### 6.1.2 Análise Granulométrica

Como parte da avaliação da contribuição real do catalisador exausto para a fração inalável do material particulado presente na atmosfera e, com o intuito de caracterizar partículas com a morfologia mais próxima possível daquelas coletadas no Hi-Vol, foram feitos também ensaios de tamização com diferentes lotes de catalisador. Procurou-se então comparar os resultados da análise química com os obtidos para o catalisador exausto total (não peneirado). Para isto foram utilizadas peneiras para análise granulométrica de diferentes aberturas ( $20$  a  $75\mu\text{m}$ ). Os dados percentuais da análise granulométrica de 4 diferentes lotes de catalisador encontram-se na Figura 9, que mostra os resultados da análise granulométrica de quatro diferentes lotes de catalisador exausto.

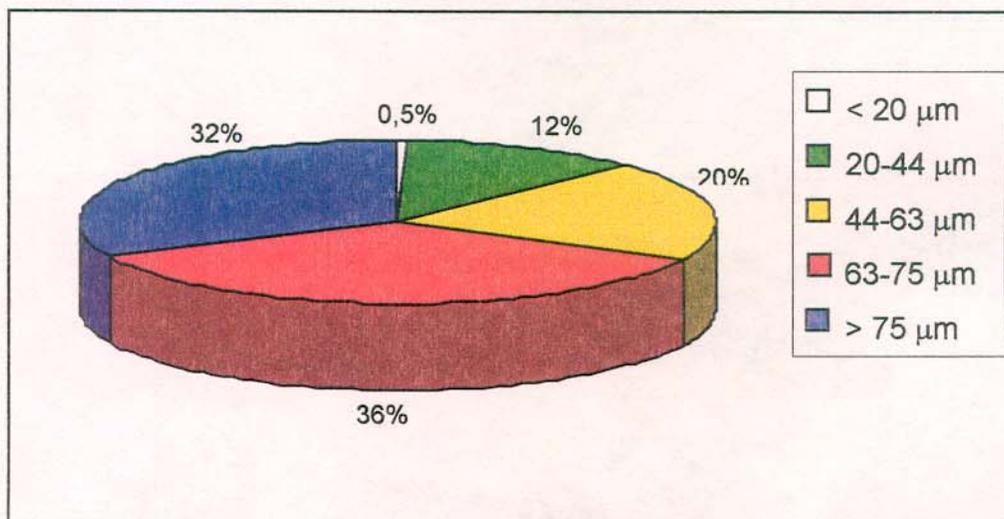


Figura 9 - Percentuais de massa após análise granulométrica de 4 lotes de catalisador exausto (continua)

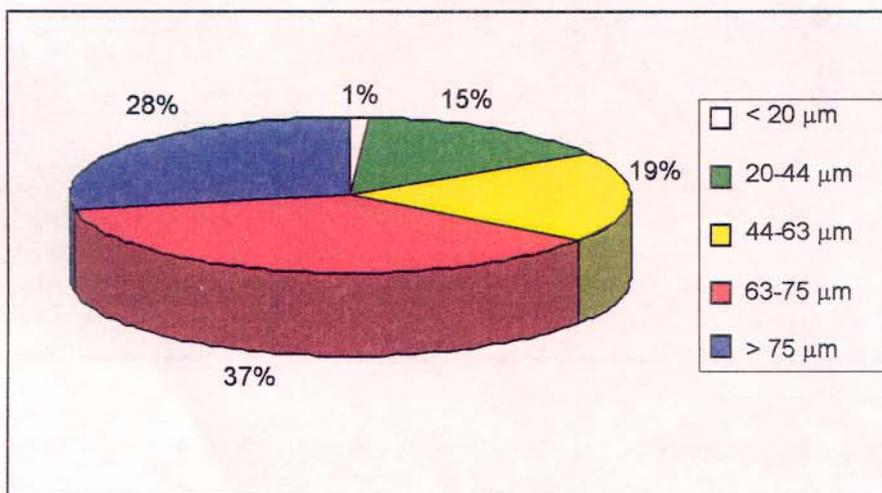
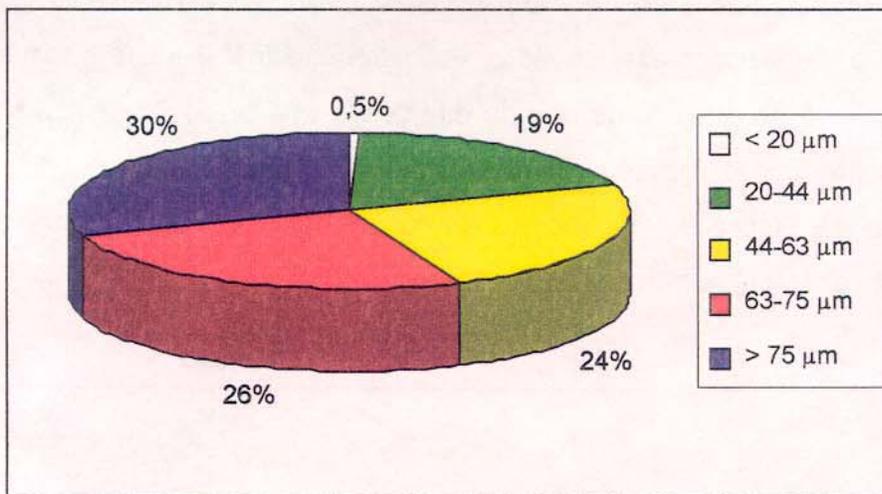
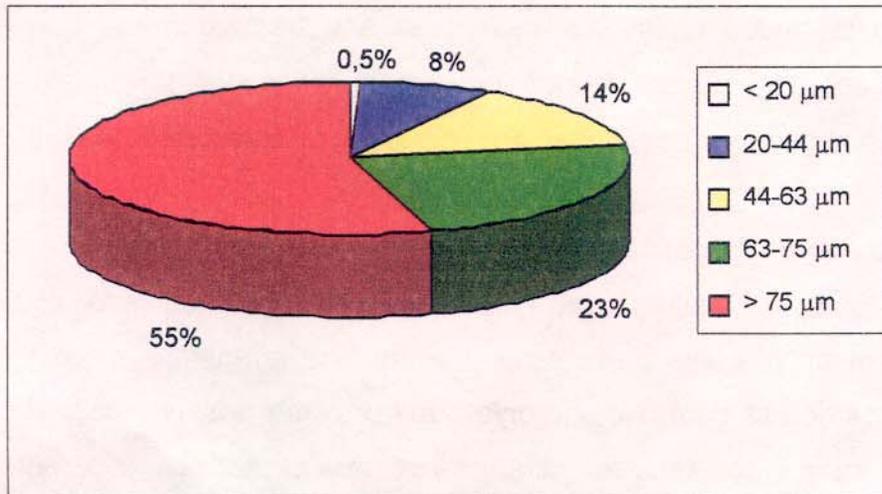


Figura 9 - Percentuais de massa após análise granulométrica de 4 lotes de catalisador exausto

Nota-se da observação Figura 9 que a menor fração separada na tamização do catalisador já utilizado no processo de craqueamento catalítico, 20 $\mu$ m, constitui de 0,5 a 1,0% do mesmo.

### 6.1.3 Caracterização Química Parcial

Nas Tabelas 9 e 10 encontram-se respectivamente os valores de concentração de catalisador exausto total (que não sofreu a tamização) e peneirado; os números de 1 a 9 correspondem às diferentes amostras ou lotes analisados. Para os lotes dos quais não obteve-se quantidade suficiente da fração MP<sub>20</sub> foi utilizada a fração 20 a 44 $\mu$ m.

**Tabela 9** - Catalisador exausto total - concentrações em mg/kg

	Datas	La	Pr	Nd	Gd	Sm	Ti	V	Fe	Al
1	31.01.2001	18 397	345,0	171,4	5,0	1,8	---	---	---	---
2	31.01.2001	26 370	396,7	207,3	6,3	2,2	43,2	1 662	1775	103 300
3	27.04.2001	12 617	861,8	293,7	9,0	7,1	21,2	703,2	1785	90 187
4	23.04.2001	12 909	966,0	325,0	10,2	7,7	17,0	752,6	2023	98 605
5	03.05.2001	11 572	891,9	287,8	8,7	5,9	13,7	683,4	1791	92 699
6	09.05.2001	14 586	880,2	179,7	5,6	ND	23,0	1 932	1707	81 562
7	07.05.2001	12 325	1 028	327,8	10,4	6,0	54,2	718,6	1976	95 231
8	02.05.2001	14 682	705,8	218,0	5,9	ND	56,5	2 011	1921	94 984

	La	Pr	Nd	Gd	Sm	Ti	V	Fe	Al
<b>Média total</b>	<b>15432</b>	<b>759</b>	<b>251,3</b>	<b>7,6</b>	<b>5,1</b>	<b>32,7</b>	<b>1209,0</b>	<b>1854</b>	<b>93795</b>
<b>SD</b>	$\pm 4907$	$\pm 257$	$\pm 64$	$\pm 2,2$	$\pm 2,5$	$\pm 18,1$	$\pm 626$	$\pm 119$	$\pm 6841$
Média 1 - 2	22384	370,8	189,3	5,6	2,0	43,2	1662	1775	103300
Média 3 - 9	13134	918,4	279,9	8,6	6,4	31,9	1069	1870	92085

**Tabela 10** - Catalisador exausto peneirado [MP<sub>20</sub> (1) e MP<sub>20-44</sub> (2)]; concentrações das amostras analisadas e médias em mg/kg.

	Datas	La	Pr	Nd	Gd	Sm	Ti	V	Fe	Al
1A (2)	30.01.2001	14 058	284,6	105,7	3,5	ND	89,2	1 490,5	1 494,1	88 163
2A (2)	30.01.2001	7 186	226,0	85,3	2,5	ND	4,4	1 202,6	1 226,2	72 782
3 (1)	2000	10 878	364,6	233	5,4	5,4	98,9	1 093,9	2 229,4	93 854
3A (2)	2000	11 284	240,2	183,7	4,4	3,3	30,4	1 178,4	1 506,5	93 297
4 (1)	Abril 2001	8 844	589,6	266,8	6,3	5,3	43,6	648,6	2 050,0	89 846
5 (1)	03.05.2001	11 626	781,6	272,1	7,7	4,4	58,1	669,2	2 094,3	91 762
6 (1)	09.05.2001	9 528	651,7	120,9	4,5	ND	18,9	1 525,8	1 983,2	84 842
7 (2)	07.05.2001	8 715	776,9	184,3	5,6	ND	46,3	400,9	1 303,4	71 641
8 (1)	02.05.2001	10 425	618,5	174,6	5,6	ND	80,3	1 775,7	2 013,8	98 691
9 (1)	17.05.2001	10 065	758,6	268,7	7,4	3,8	71,9	644,6	2 115,8	97 112

**Tabela 10** - Catalisador exausto peneirado [MP<sub>20</sub> (1) e MP<sub>20-44</sub> (2)]; concentrações das amostras analisadas e médias em mg/kg (*continuação*)

	La	Pr	Nd	Gd	Sm	Ti	V	Fe	Al
<b>Média total</b>	<b>10 261</b>	<b>529,2</b>	<b>189,5</b>	<b>5,3</b>	<b>4,4</b>	<b>54,2</b>	<b>1 062,9</b>	<b>1 801,7</b>	<b>88 199</b>
<b>SD</b>	<b>± 1890</b>	<b>± 228</b>	<b>± 69,8</b>	<b>± 1,6</b>	<b>± 0,92</b>	<b>± 31,1</b>	<b>± 457</b>	<b>± 375,3</b>	<b>± 9345</b>
Média 1A-3A	10 852	278,9	151,9	4,0	4,4	55,7	1 241,4	1 614,1	87 024
Média 4-9	9 867	696,2	214,6	6,2	4,5	53,2	944,1	1 926,8	88 982

Nos dados da Tabela 10, observa-se uma discrepância entre os valores de concentração encontrados para os lotes de 1A a 3A (peneirado) e 1 e 2 (não peneirado), que são menores que os demais. Por este motivo foram calculadas médias distintas para cada caso. Os primeiros possuem valores discordantes da tendência seguida pelos demais, no entanto sem um motivo aparente. A única característica que diferencia os lotes 1A a 3A é o fato destes pertencerem a amostras de lotes de catalisador mais antigos que os demais.

A observação dos dados das duas últimas tabelas mostra ainda que a fração menor que 20 $\mu$ m é empobrecida com relação ao La (25%) e Pr (30%) e enriquecida em relação ao Ti (67%), quando comparado ao catalisador exausto total.

Os resultados das análises das amostras de catalisador amostrado na chaminé são apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11** - Concentrações em mg/kg dos metais de Terras Raras obtidos nas amostras da chaminé coletadas pela CETESB.

Data	03.08.2001	04.08.2001	06.08.2001	07.08.2001	08.08.2001	Médias
PM <sub>10(g)</sub> Elemento	<b>0,5011</b>	<b>0,5060</b>	<b>0,4700</b>	<b>0,5002</b>	<b>0,4205</b>	<b>0,4796</b>
<b>La</b>	7583,3	7905,1	9148,9	8096,8	7193,8	7985,6 ± 735
<b>Pr</b>	513,9	563,2	595,7	544,8	482,2	540,0 ± 43,8
<b>Nd</b>	100,8	114,6	165,4	156,9	137,9	135,1 ± 27,4
<b>Gd</b>	3,0	4,1	5,6	4,8	4,8	4,5 ± 0,97
<b>Sm</b>	ND	ND	ND	7,8	ND	7,8

A sigla ND significa 'não detectado' e corresponde às concentrações abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado (ICP OES).

Os valores de concentração de Pr e Nd disponíveis na Tabela 11 apresentam uma variância pequena, demonstrando novamente a boa reprodutibilidade do método analítico. As amostras de 03 e 04/08 foram coletadas da chaminé de uma das unidades de craqueamento catalítico e as de 06 a 08/08, foram amostradas na outra unidade.

Comparando-se os valores médios de concentração de Pr, Nd e Gd das Tabelas 09, 10 e 11, verifica-se que a amostra de catalisador total contém concentrações respectivamente 32, 31 e 38,7% maiores que a amostra peneirada e esta concentrações de Pr e Nd, 29% e 58% respectivamente maiores que a amostra da chaminé. Por outro lado Sm apresentou teores 22 e 77,3 % respectivamente menores nas amostras de catalisador total e peneirado que nas amostras da chaminé.

## **6.2 Análise Química do Material Particulado em Suspensão**

Após a caracterização das amostras do material emitido pela fonte, as unidades de craqueamento catalítico da Replan, e as amostragens do material particulado, foram realizadas digestões dos filtros contendo as partículas inaláveis e totais. Os mesmos métodos de abertura de amostra e analítico, utilizados respectivamente no tratamento e na determinação da composição química do catalisador, foram aplicados aos filtros coletados contendo o material particulado. Os filtros utilizados que inicialmente eram de fibra de vidro, foram substituídos por filtros de quartzo, de maior pureza, aumentando a sensibilidade do método pela diminuição da presença de interferentes ou contaminantes. Os valores de branco obtidos estiveram sempre abaixo do limite de detecção para todos os elementos investigados.

A Tabela 12 mostra os valores de concentração em mg/kg dos ETR determinados no material particulado total em suspensão coletado pela CETESB em 45 amostragens (45 filtros) em Paulínia e Cosmópolis.

**Tabela 12** - Concentrações em mg/kg dos ETR determinados em 45 amostras de PTS coletadas em Paulínia e Cosmópolis

Amostra	MP <sub>10</sub> (g)	La	Pr	Nd	Gd	Sm
1	0,1333	33,2	9,8	38,4	1,9	1,9
2	0,2469	50,4	10,6	39,6	5,1	1,1
3	0,2124	100	31,5	99,6	10,6	6,2
4	0,2210	41,4	9,6	39,2	6,8	2,6
5	0,2787	52,7	10	39,9	6,3	1,0
6	0,2426	117	43,7	136	13,7	8,2
7	0,2325	12,0	3,5	14,6	ND	1,9
8	0,3012	37,5	7,7	26,5	2,7	0,9
9	0,1939	45,4	17,5	43,3	0,8	5,4
10	0,1979	18,2	4,7	18,8	ND	2,1
11	0,2271	85,5	24,5	53,7	2,2	ND
12	0,2154	182	47,1	101,1	4,8	9,1
13	0,1992	36,3	5,5	14,2	ND	2,5
14	0,3234	84,3	10,3	19,9	1,9	1,5
15	0,2029	65	9,2	18,4	ND	3,1
16	0,2706	21,8	5,3	15,1	0,8	2,4
17	0,4353	85,6	12,7	22,3	5,1	ND
18	0,2856	102,9	13,9	22,4	2,5	2,4
19	0,3082	22,1	6,7	27,4	4,1	2,4
20	0,4878	70,7	11,5	48,7	13,6	2,9
21	0,2864	88,2	12,7	36,5	12	3,8
22	0,3008	63	9,1	41,9	11,1	2,9
23	0,3173	77,5	10,5	33,6	10,4	2,5
24	0,2829	95,3	12,5	35,1	10,7	3,8
25	0,3706	56,7	8,3	31,8	10,1	2,8
26	0,4277	73,2	10,3	43,7	11,9	2,7
27	0,2846	81,6	11,7	36,6	12,0	4,0
28	0,2020	61,1	9,3	47	10,9	3,0
29	0,1633	73	11	48,7	12,2	3,5
30	0,2359	73,1	12,9	44,1	12	4,6
31	0,1327	72,9	11,5	46,9	11,9	3,6
32	0,1547	76,8	15	34,7	2,3	3,1
33	0,1704	64,3	11,4	40,2	11,2	4,3
34	0,1447	48,2	12,3	37,7	5,5	3,5
35	0,1562	68,9	9,9	40,9	9,6	1,8
36	0,1487	40,2	15,1	44,4	2,7	4,2
37	0,2425	52,4	8,6	44,9	11,5	3,1
38	0,2874	71,2	11	58,4	12	1,6
39	0,1635	73,7	11,8	51,1	13,1	3,5
40	0,2883	64,9	10,8	50,9	13,8	3,7
41	0,3504	72,8	10,7	42,1	12,9	2,8
42	0,2317	77,1	11,4	42,7	13,6	4,0
43	0,2422	51,8	8,4	34,7	10,7	3,3
44	0,2387	85,7	13,1	47,4	14,3	2,9
45	0,2185	81,2	14	69,8	12,6	3,9
Média	0,2515	66,9 ± 29,1	12,8 ± 8,5	42,8 ± 22,7	8,63 ± 4,45	3,27 ± 1,63

Observa-se que os valores de concentrações de ETR determinados nos filtros 12 e 18 coletados pela CETESB (na Tabela 12, realçados pela cor cinza) são mais elevados que os demais. Analisando-se o relatório meteorológico horário dos dias de coleta desses dois filtros verifica-se que os ventos predominaram na direção de Cosmópolis nos dias das amostragens em questão, região na qual foram feitas as coletas, justificando em princípio os altos valores de concentração encontrados.

Nas Tabelas de 13 a 17 encontram-se os valores de concentração em mg/kg determinados nos filtros contendo MP<sub>10</sub> coletados em Paulínia, Cosmópolis, Barão Geraldo (condomínio Jardim do Sol) e Replan, onde além do material particulado inalável foram feitas amostragens de particulado total em suspensão (PTS).

**Tabela 13** - Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de MP<sub>10</sub> coletadas de abril a agosto em Paulínia no bairro J. Aranha.

coleta	16.04.2001	18.04.2001	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,0392	0,1148	0,077
Elemento			
La	237	136	187 ± 71,4
Pr	81,0	32,9	56,9 ± 34,0
Nd	348	170	258 ± 125,9
Gd	60,0	34,8	47,5 ± 17,8
Sm	17,0	9,2	13,2 ± 5,52

coleta	08.05.2001	09.05.2001	10.05.2001	11.05.2001	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,1286	0,2626	0,2452	0,0686	0,1763
Elemento					
La	90,6	53,3	36,2	51,8	58,0 ± 945
Pr	16,7	11,1	9,4	15,7	13,2 ± 3,53
Nd	75,8	57,5	65,9	72,9	68,0 ± 8,15
Gd	21,4	17,7	19,5	20,4	19,7 ± 1,57
Sm	7,6	4,0	4,9	7,3	5,9 ± 1,77

coleta	05.06.01	06.06.01	07.06.01	08.06.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,1420	0,1670	0,0923	0,1190	0,1301
Elemento					
La	ND	18,7	9,5	7,4	11,9 ± 6,01
Pr	ND	3,1	ND	ND	3,1 ± 0,0
Nd	ND	20,1	2,7	8,0	10,3 ± 8,92
Gd	ND	7,5	1,9	4,2	4,5 ± 2,81
Sm	ND	ND	ND	ND	ND

**Tabela 13** - Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de MP<sub>10</sub> coletadas de abril a agosto em Paulínia no bairro J. Aranha – (continuação)

coleta	02.07.01	03.07.01	05.07.01	06.07.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g) Elemento	<b>0,1610</b>	<b>0,2104</b>	<b>0,1130</b>	<b>0,0818</b>	<b>0,1416</b>
<b>La</b>	50,6	45,0	71,2	96,9	<b>65,9 ± 23,5</b>
<b>Pr</b>	10,4	10,1	13,9	17,4	<b>12,9 ± 3,43</b>
<b>Nd</b>	45,7	43,5	71,9	88,0	<b>62,3 ± 21,4</b>
<b>Gd</b>	2,6	6,8	5,8	3,1	<b>4,6 ± 2,04</b>
<b>Sm</b>	8,2	6,1	ND	ND	<b>7,2 ± 1,48</b>

coleta	01.08.01	02.08.01	03.08.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g) Elemento	<b>0,116</b>	<b>0,1145</b>	<b>0,1331</b>	<b>0,1212</b>
<b>La</b>	21,6	16,8	28,4	<b>22,2 ± 5,83</b>
<b>Pr</b>	6,9	6,8	8,1	<b>7,3 ± 0,72</b>
<b>Nd</b>	24,1	15,2	24,4	<b>21,2 ± 5,23</b>
<b>Gd</b>	7,8	1,7	8,5	<b>6,0 ± 3,74</b>
<b>Sm</b>	0,9	0,7	1,3	<b>1,0 ± 0,30</b>

**Tabela 14** - Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de MP<sub>10</sub> coletadas de abril a Agosto em Cosmópolis.

coleta	20.04.2001	21.04.2001	22.04.2001	Médias
MP <sub>10</sub> (g) Elemento	<b>0,1169</b>	<b>0,0715</b>	<b>0,0583</b>	<b>0,0822</b>
<b>La</b>	83,2	160	169	<b>137 ± 47,2</b>
<b>Pr</b>	27,2	43,4	49,7	<b>40,1 ± 11,6</b>
<b>Nd</b>	135	217	246	<b>199 ± 57,6</b>
<b>Gd</b>	38,1	55,6	63	<b>52,2 ± 17,6</b>
<b>Sm</b>	9,6	14,7	15,9	<b>13,4 ± 3,34</b>

coleta	12.05.01	13.05.01	14.05.01	15.05.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g) Elemento	<b>0,0624</b>	<b>0,0647</b>	<b>0,0620</b>	<b>0,0590</b>	<b>0,0620</b>
<b>La</b>	32,9	60,3	43,2	ND	<b>45,4 ± 13,8</b>
<b>Pr</b>	5,2	9,3	3,2	ND	<b>5,9 ± 3,11</b>
<b>Nd</b>	24,8	34,0	6,9	ND	<b>21,9 ± 13,7</b>
<b>Gd</b>	11,2	13,5	7,7	ND	<b>10,8 ± 2,92</b>
<b>Sm</b>	ND	ND	ND	ND	<b>ND</b>

**Tabela 14** - Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de MP<sub>10</sub> coletadas de abril a Agosto em Cosmópolis (continuação)

Coleta	18.06.01	19.06.01	20.06.01	21.06.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	<b>0,0654</b>	<b>0,1307</b>	<b>0,0796</b>	<b>0,1458</b>	<b>0,1054</b>
Elemento					
La	90,2	26,4	20,7	26,1	<b>40,9 ± 33,0</b>
Pr	7,7	3,6	2,8	1,0	<b>3,8 ± 2,8</b>
Nd	22,9	17,0	15,1	4,3	<b>14,8 ± 7,7</b>
Gd	8,8	8,6	9,4	4,8	<b>7,9 ± 2,1</b>
Sm	ND	ND	ND	ND	<b>ND</b>

coleta	16.07.01	17.07.01	18.07.01	19.07.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	<b>0,1171</b>	<b>0,1446</b>	<b>0,151</b>	<b>0,148</b>	<b>0,1402</b>
Elemento					
La	55,3	43,7	58,6	45,9	<b>50,8 ± 7,2</b>
Pr	19,4	14,7	16,4	14,9	<b>16,4 ± 2,2</b>
Nd	53,2	45,5	52,2	46,8	<b>49,4 ± 3,84</b>
Gd	18,1	14,9	17,7	14,9	<b>16,4 ± 1,74</b>
Sm	4,5	3,5	4,3	3,7	<b>4,0 ± 0,47</b>

coleta	10.08.01	12.08.01	13.08.01	15.08.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	<b>0,0936</b>	<b>0,1745</b>	<b>0,0159</b>	<b>0,1609</b>	<b>0,1112</b>
Elemento					
La	17,9	20,9	ND	7,9	<b>15,6 ± 7,1</b>
Pr	5,9	6,4	3,1	5,1	<b>5,1 ± 1,4</b>
Nd	19,2	17,9	26,7	17,1	<b>20,2 ± 4,4</b>
Gd	6,7	6,9	6,3	7,5	<b>6,9 ± 0,5</b>
Sm	1,1	1,3	ND	1,6	<b>1,3 ± 0,25</b>

**Tabela 15** - Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de MP<sub>10</sub> coletadas de março a agosto Jd. do Sol

coleta	21.03.2001	22.03.2001	23.03.2001	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	<b>0,0424</b>	<b>0,0486</b>	<b>0,0621</b>	<b>0,0510</b>
Elemento				
La	72,5	185	145	<b>134 ± 57,0</b>
Pr	8,3	50,9	44,7	<b>34,6 ± 23,0</b>
Nd	96,7	277	200	<b>191 ± 90,5</b>
Gd	10,6	49,9	37,8	<b>32,8 ± 20,1</b>
Sm	4,7	12,9	9,3	<b>9,0 ± 4,1</b>

**Tabela 15 - Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de MP<sub>10</sub> coletadas de março a agosto Jd. do Sol – (continuação)**

coleta	24.04.2001	25.04.2001	26.04.2001	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	<b>0,0765</b>	<b>0,0639</b>	<b>0,0785</b>	<b>0,0730</b>
Elemento				
La	99	108	70,1	<b>92,2 ± 19,8</b>
Pr	29,1	30,9	24,2	<b>28,1 ± 3,5</b>
Nd	120	162	112	<b>131 ± 26,8</b>
Gd	34,3	49,3	34,4	<b>39,3 ± 8,6</b>
Sm	10,8	14,1	13,1	<b>12,6 ± 1,7</b>

coleta	17.05.01	21.05.01	22.05.01	23.05.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	<b>0,0452</b>	<b>0,0580</b>	<b>0,0928</b>	<b>0,0496</b>	<b>0,0614</b>
Elemento					
La	120,0	ND	7,5	ND	<b>63,8 ± 79,5</b>
Pr	10,0	ND	ND	ND	<b>10,0</b>
Nd	36,0	ND	ND	ND	<b>36,0</b>
Gd	10,5	ND	1,9	ND	<b>6,2 ± 6,1</b>
Sm	ND	ND	ND	ND	<b>ND</b>

coleta	22.06.01	27.06.01	28.06.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	<b>0,0840</b>	<b>0,0433</b>	<b>0,0312</b>	<b>0,0528</b>
Elemento				
La	39,9	ND	ND	<b>39,9</b>
Pr	6,3	ND	ND	<b>6,3</b>
Nd	26,2	ND	ND	<b>26,2</b>
Gd	9,2	ND	ND	<b>9,2</b>
Sm	ND	ND	ND	<b>ND</b>

coleta	20.07.01	21.07.01	22/07/01	23/07/01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	<b>0,1278</b>	<b>0,0816</b>	<b>0,0159</b>	<b>0,0251</b>	<b>0,0626</b>
Elemento					
La	52,6	104,8	512,6	19,9	<b>172,5 ± 229</b>
Pr	10,6	28,5	161,9	1,0	<b>50,5 ± 75,1</b>
Nd	21,3	107,8	542,5	21,9	<b>173,4 ± 249</b>
Gd	5,1	30	138,4	7,0	<b>45,1 ± 63,2</b>
Sm	1,6	6,1	33	ND	<b>13,6 ± 17</b>

coleta	18.08.01	17.08.01	20.08.01	21.08.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	<b>0,0816</b>	<b>0,0792</b>	<b>0,0871</b>	<b>0,0720</b>	<b>0,0799</b>
Elemento					
La	13,2	25,6	21,5	21,9	<b>20,6 ± 5,2</b>
Pr	7,4	12	8,0	6,6	<b>8,5 ± 2,4</b>
Nd	29,7	37,9	23,2	19,1	<b>27,5 ± 8,2</b>
Gd	7,7	12,3	7,7	6,9	<b>8,7 ± 2,5</b>
Sm	0,6	3,8	1,4	1,0	<b>1,7 ± 1,4</b>

Na Tabela 15, os valores encontrados no Jardim do Sol também são muito altos no dia 22/07/01, e não encontram respaldo nas condições do vento, que predominava na direção SE.

**Tabela 16** - Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de MP<sub>10</sub> coletadas de Abril a Agosto na Replan

Coleta	05.04.2001	09.04.2001	18.04.2001	25.04.2001	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,0186	0,0602	0,0367	0,0262	0,0354
Elemento					
La	65,9	134,1	28,6	40,1	67,2 ± 47,3
Pr	8,1	13,3	1,4	5,7	7,1 ± 4,9
Nd	48,4	45,3	27,3	54,4	43,9 ± 11,6
Gd	5,4	9,6	1,4	7,6	6,0 ± 3,5
Sm	17,4	6,2	8,9	13,4	11,5 ± 4,9

coleta	03.05.01	09.05.01	18.05.01	23.05.01	28.05.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,0519	0,1500	0,0493	0,0554	0,0132	0,0640
Elemento						
La	28,9	90	22,3	18,5	58,7	43,7 ± 30,6
Pr	7,7	10,7	6,6	0,9	5,7	6,3 ± 4,1
Nd	30,8	18,7	8,1	4,5	68,2	26,1 ± 25,7
Gd	ND	1,2	ND	ND	ND	1,2
Sm	ND	ND	ND	ND	ND	ND

coleta	07.06.01	13.06.01.	19.06.01	28.06.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,1136	0,0643	0,1131	0,0437	0,0837
Elemento					
La	53,5	55,2	64,3	45,2	54,6 ± 22
Pr	11,2	12,8	6,0	6,9	9,2 ± 3,0
Nd	35,2	36,2	8,4	18,3	24,5 ± 12
Gd	2,0	ND	ND	ND	2,0
Sm	ND	ND	ND	ND	ND

coleta	04.07.01	11.07.01.	24.07.01	31.07.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,1145	0,1006	0,1185	0,056	0,0974
Elemento					
La	44,5	50,2	42,0	38,8	43,9 ± 4,8
Pr	7,0	6,21	3,80	5,80	5,70 ± 1,3
Nd	24,9	26,8	10,1	30,7	23,1 ± 9,0
Gd	8,7	9,94	6,12	10,7	8,86 ± 2,0
Sm	1,97	2,0	1,05	1,34	1,59 ± 0,47

**Tabela 16** - Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de MP<sub>10</sub> coletadas de Abril a Agosto na Replan - (continuação)

coleta	15.08.01	22.08.01	30.08.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,0631	0,086	0,022	0,057
Elemento				
La	25,8	16,0	26,1	22,6 ± 0,21
Pr	3,96	1,45	1,14	2,18 ± 1,5
Nd	19,8	6,40	13,6	13,3 ± 6,7
Gd	28,1	2,32	6,82	12,4 ± 13,8
Sm	1,20	ND	1,14	7,02 ± 0,04

**Tabela 17** - Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de PTS coletadas de Março a Agosto na Replan

coleta	13.03.2001	22.03.2001	30.03.2001	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,0719	0,0597	0,0827	0,0714
Elemento				
La	56,3	63,2	71	63,5 ± 7,3
Pr	7,7	7,5	7,3	7,5 ± 0,2
Nd	52,2	51,5	41,1	48,3 ± 6,2
Gd	2,8	9,6	8,2	6,9 ± 3,6
Sm	6,6	6,3	4,2	5,7 ± 1,3

coleta	05.04.2001	09.04.2001	18.04.2001	25.04.2001	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,0410	0,1008	0,0569	0,0469	0,0614
Elemento					
La	50,6	120,8	26,8	32,5	57,7 ± 43,3
Pr	11	14,6	7,5	7,5	10,2 ± 3,4
Nd	51,8	44,2	35,6	38,9	42,6 ± 7,0
Gd	9,8	9,4	2,6	10	8,0 ± 3,6
Sm	8,5	4,0	7,9	9,1	7,4 ± 2,3

coleta	03.05.01	09.05.01	18.05.01	23.05.01	28.05.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,1054	0,2179	0,0752	0,0763	0,0408	0,1031
Elemento						
La	46,7	172,0	41,9	43,3	19,0	64,6 ± 61,0
Pr	11,2	19,3	7,7	11,8	4,3	10,8 ± 5,6
Nd	37,2	31,0	20,9	33,8	13,5	27,3 ± 9,8
Gd	8,8	8,8	ND	1,3	ND	6,3 ± 4,3
Sm	ND	ND	ND	ND	ND	ND

**Tabela 17** - Concentrações em mg/kg dos ETR obtidos nas amostras de PTS coletadas de Março a Agosto na Replan - (continuação)

coleta	07.06.01	13.06.01.	19.06.01	28.06.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,2322	0,0944	0,1961	0,1222	0,1612
Elemento					
La	57,5	51,9	143,9	46,0	74,8 ± 46,3
Pr	12,0	11,7	15,7	6,8	11,5 ± 3,6
Nd	40,9	41,6	36,6	32,9	38 ± 4,0
Gd	7,0	ND	6,5	3,5	5,7 ± 1,9
Sm	ND	ND	ND	ND	ND

coleta	04.07.01	11.07.01.	24.07.01	31.07.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,1716	0,1969	0,1111	0,0922	0,1430
Elemento					
La	48,8	48,6	70,0	42,6	52,5 ± 12,0
Pr	6,70	11,9	6,53	7,05	8,05 ± 2,6
Nd	23,8	22,0	16,2	35,0	24,3 ± 7,9
Gd	9,03	2,03	7,88	11,7	7,66 ± 4,1
Sm	2,04	2,41	0,90	1,90	1,81 ± 0,64

coleta	07.08.01	15.08.01.	22.08.01	30.08.01	Médias
MP <sub>10</sub> (g)	0,1439	0,1004	0,1181	0,0417	0,1010
Elemento					
La	94,2	42,1	29,7	13,7	44,9 ± 34,8
Pr	11,1	7,97	3,39	3,0	6,37 ± 3,9
Nd	28,0	36,1	15,0	1,80	20,2 ± 15,0
Gd	11,1	12,2	5,29	ND	7,15 ± 3,7
Sm	2,95	2,74	0,64	ND	1,58 ± 1,3

Apesar da grande variação nos valores de concentração das Tabelas de 09 a 17 para cada elemento, nas diferentes amostragens, o número de dados disponíveis referentes às concentrações dos metais na atmosfera e também referentes à composição química de diferentes lotes de catalisador, permitiram observar um valor aproximadamente constante de algumas relações entre concentrações como as de Nd e Gd (~35) nas amostras de catalisador peneirado e da relação Pr/Nd (~0,3) nas amostras de catalisador não peneirado. Isto sugere que estas relações sejam possíveis traçadores químicos da fonte emissora. Uma análise mais criteriosa para

investigar esta possibilidade foi realizada (sessão 6.4.1), incluindo estudos de quimiometria com os dados disponíveis referentes a todas as amostras (sessão 6.4.2 - 6.4.5).

As concentrações dos elementos encontradas nos filtros onde se coletou partículas totais (PTS) são maiores que as encontradas nos filtros contendo  $MP_{10}$ , conforme esperado. Este fato é em princípio facilmente explicado apenas lembrando-se que o material PTS contém as partículas  $MP_{10}$  e todas as demais, de maior tamanho. A comparação direta, no entanto é possível somente quando as amostragens são feitas no mesmo dia e horário, como foi o caso das amostras da Replan.

Nota-se nos valores de concentração das Tabelas 13 a 17 a acumulação nas amostras dos elementos mais leves, do começo da série dos Lantanídeos, tal como observaram Gorbunov et alii, (1993) e Olmez e Gordon, (1985).

### **6.3 Variação na Concentração dos Metais e Massa de Material Particulado nas Amostras Coletadas**

As Figuras 10 a 13 apresentam graficamente a variação da concentração média relativa dos metais de terras raras do material particulado coletado. Observa-se que em todos os locais houve grande variação dos valores, mantendo-se uma tendência de queda, principalmente no Jardim do Sol. Como era de se esperar, os índices de concentração de  $MP_{10}$  observados no verão, influenciados pelas condições de dispersão que se acentuam nesta época do ano, conforme discutem Miranda et alii, (2002) e Marcazzan et alii, (2001), foram menores que no inverno.

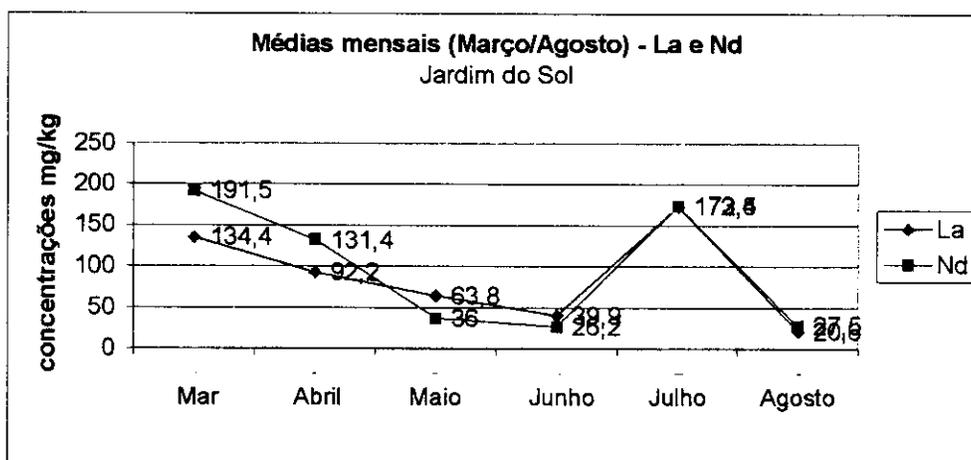
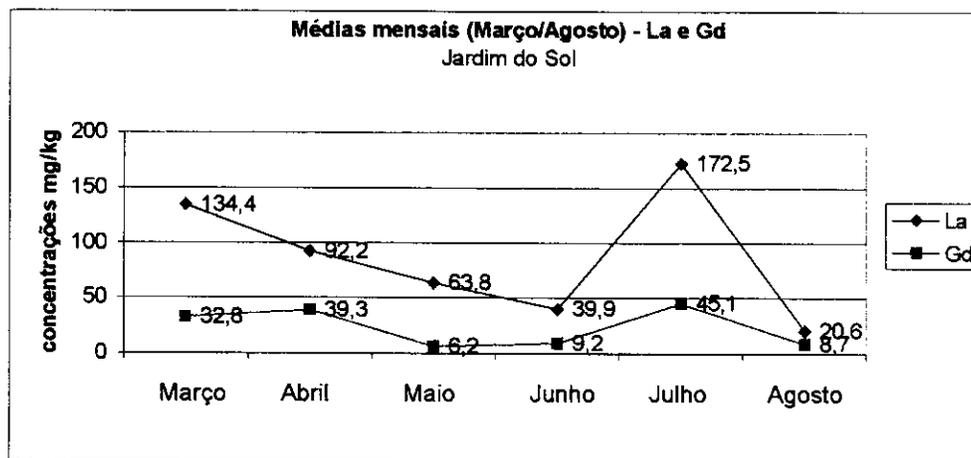
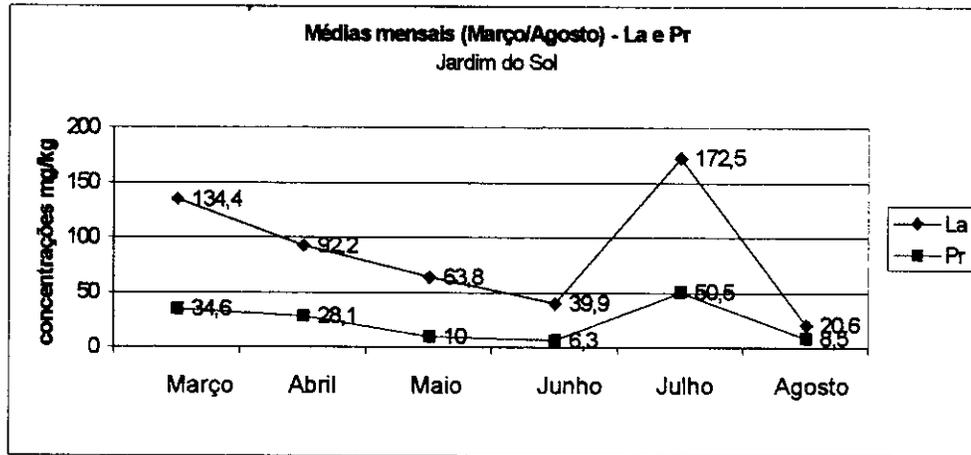


Figura 10 - Variações nas concentrações dos ETR obtidas no MP<sub>10</sub> das amostras coletadas no Jd. do Sol

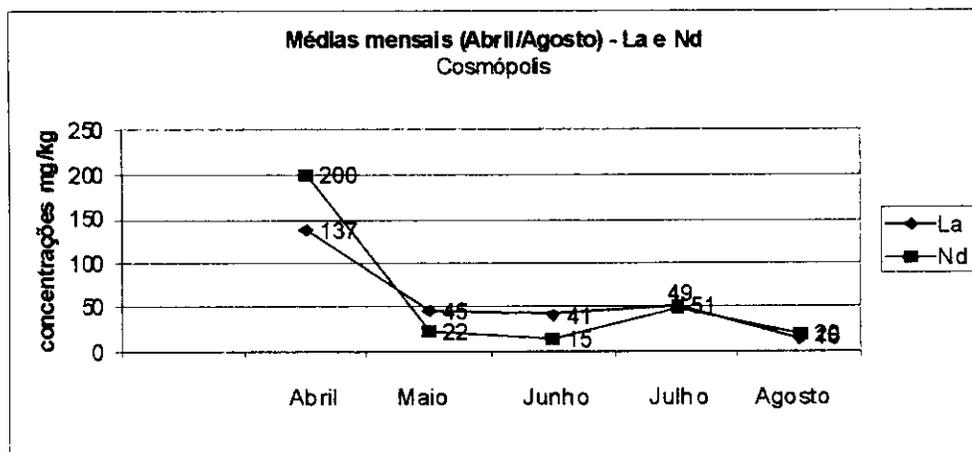
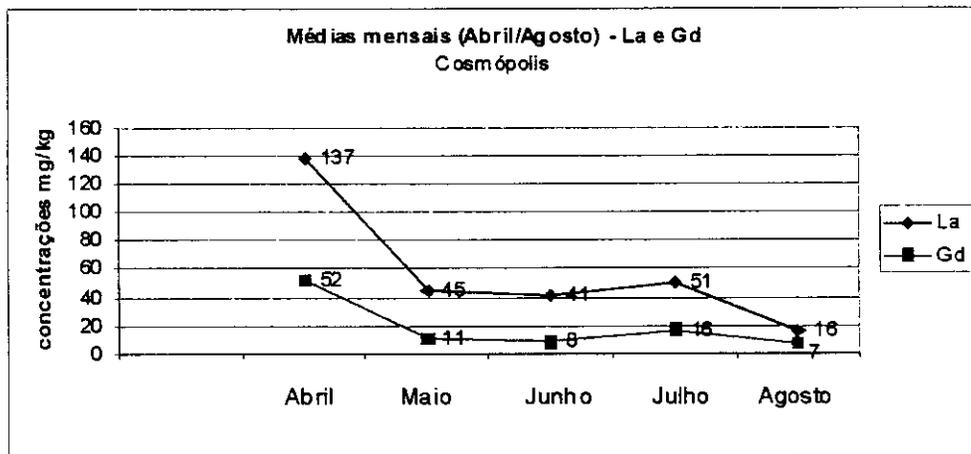
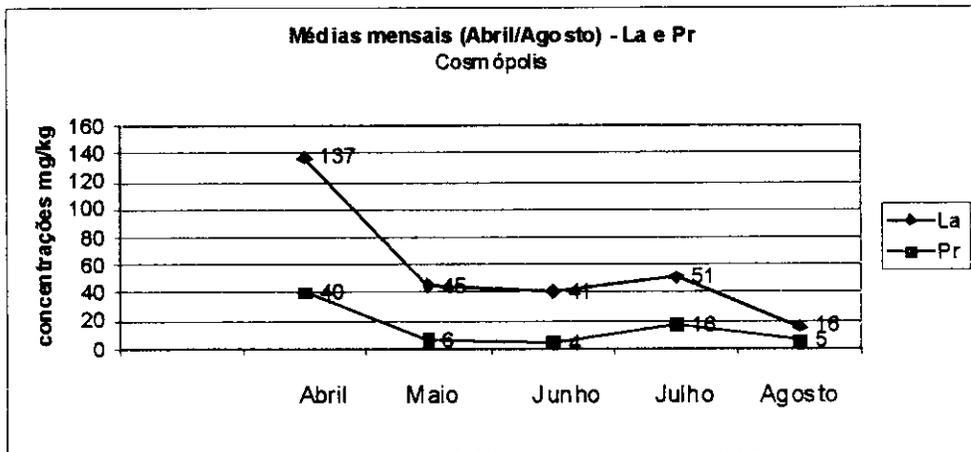


Figura 11- Variações nas concentrações dos ETR obtidas no MP<sub>10</sub> das amostras coletadas em Cosmópolis

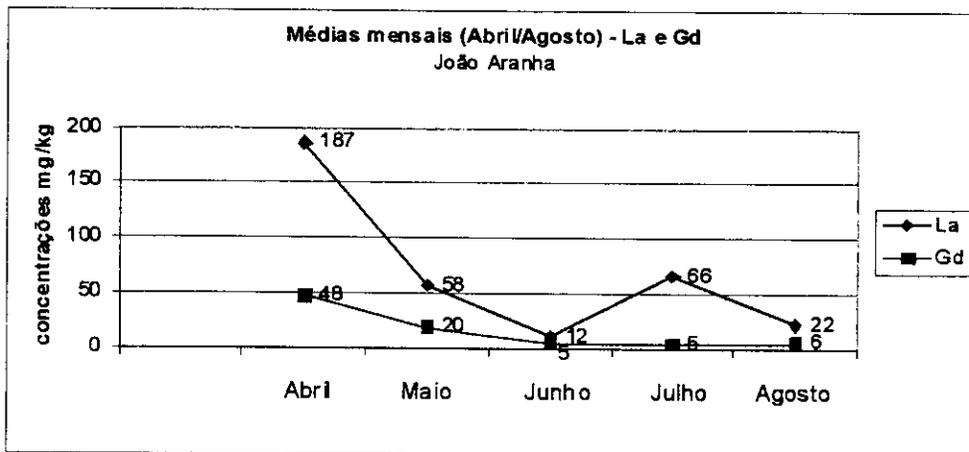
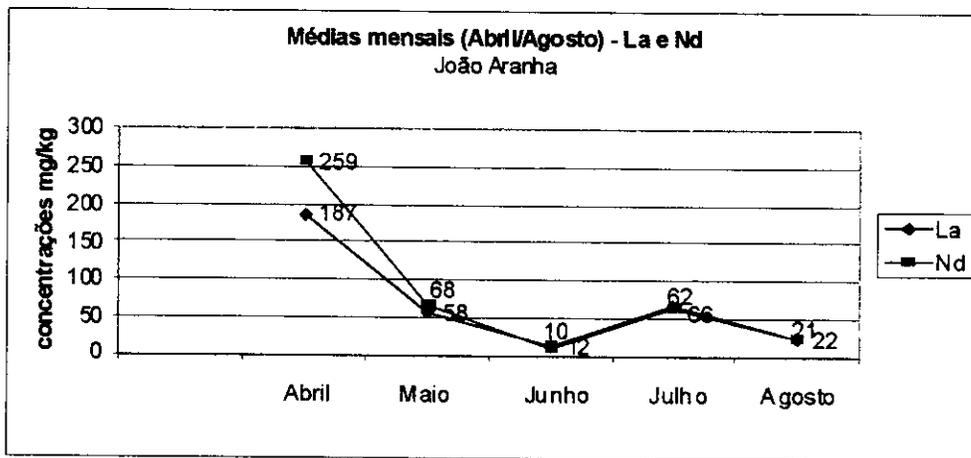
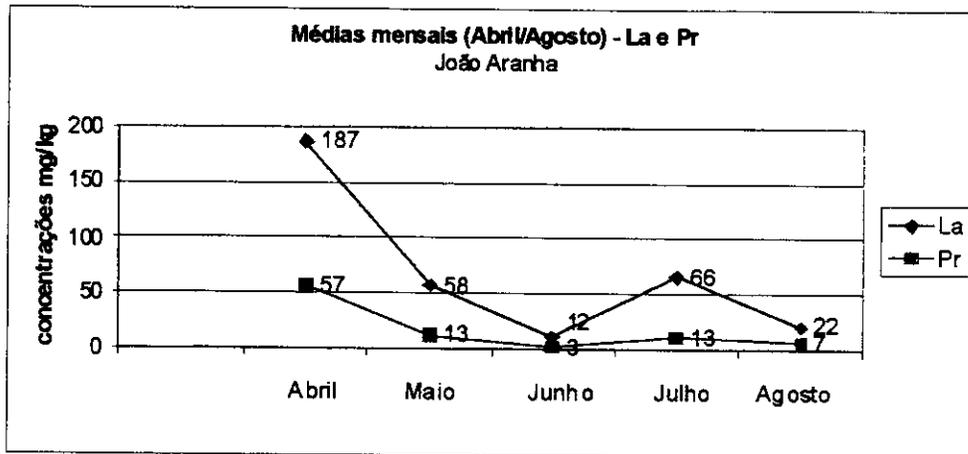


Figura 12 - Variações nas concentrações dos ETR obtidas no MP<sub>10</sub> das amostras coletadas no bairro J. Aranha em Paulínia

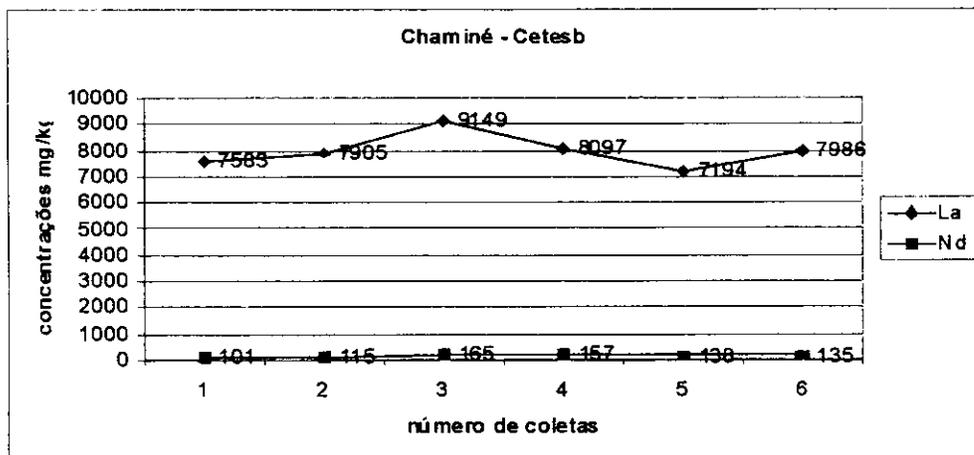
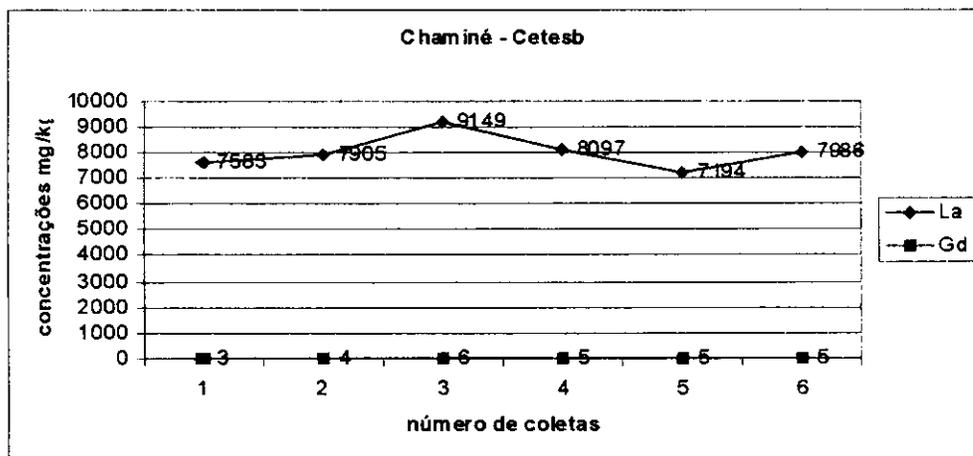
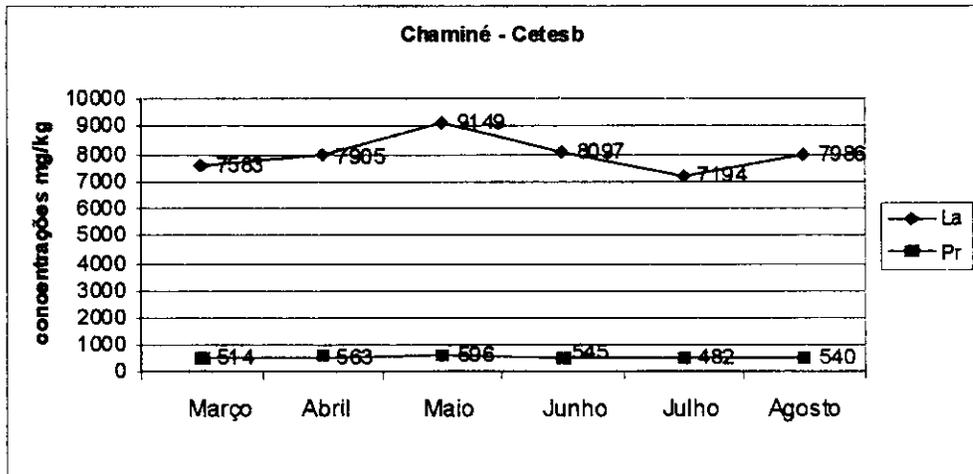
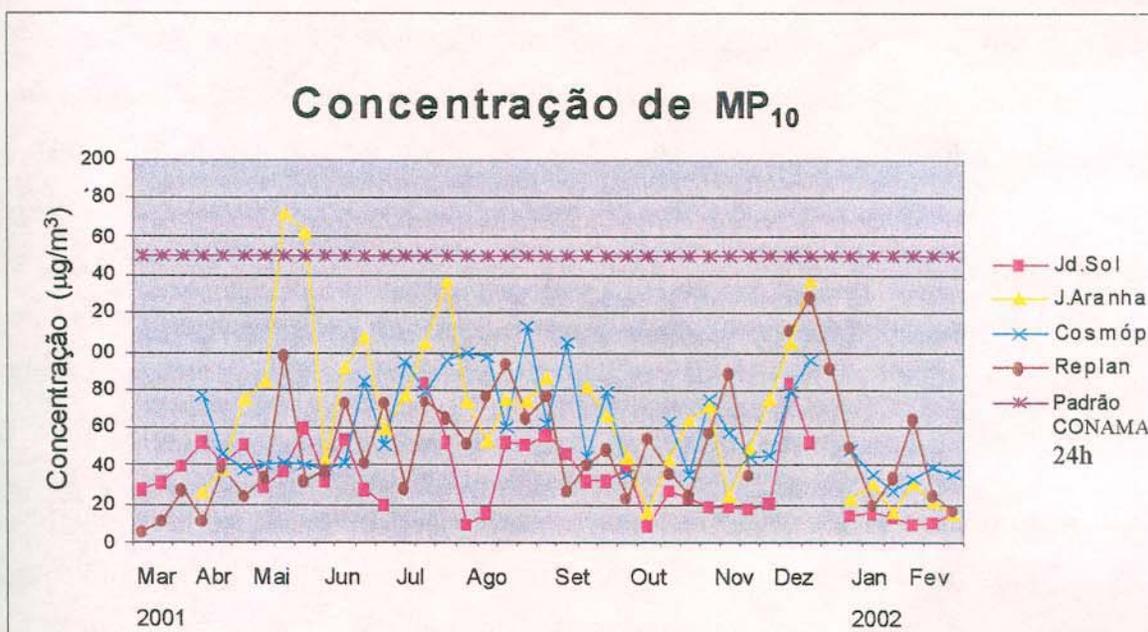


Figura 13 - Variações nas concentrações dos ETR obtidas nas amostras coletadas pela CETESB, na chaminé da refinaria

O gráfico da Figura 14 contém os dados de concentração de  $MP_{10}$  obtidos nos meses de março/2001 a fevereiro/2002. Pode-se ver que o padrão nacional de qualidade do ar de partículas inaláveis, para amostragens de 24h, fixado na resolução CONAMA nº 3 de 28/06/90, foi por duas vezes ultrapassado, sendo que as duas ocorrências foram observadas no bairro João Aranha, em Paulínia, no mês de maio.



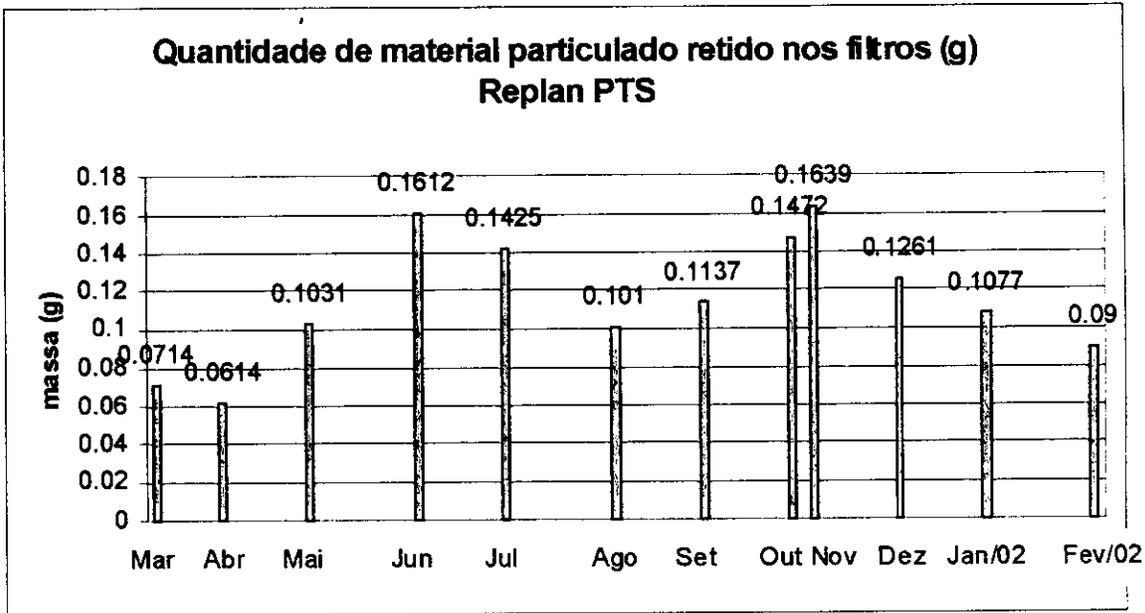
**Figura 14** – Variação mensal da concentração de  $MP_{10}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de março/2001 a fevereiro/2002, nos quatro locais de amostragem durante todo o estudo; o valor de concentração do padrão nacional de  $MP_{10}$  em amostragens de 24h (fixado na resolução CONAMA Nº 003, de 28 junho de 1990 - seção 3.1.1, páginas 8 e 9) foi inserido para efeito de comparação com os valores obtidos.

Pode-se constatar que as amostragens referentes aos dois eventos acima citados são plenamente justificadas pela direção predominante dos ventos nos períodos de amostragem (09 e 10 de maio), que atingiram valores médios de 1,5 m/s na direção ENE-NE e 1,7 m/s na direção SW/SSW, e 1,9 m/s na direção N-NNE respectivamente nestas datas, favorecendo assim um acúmulo destas partículas na

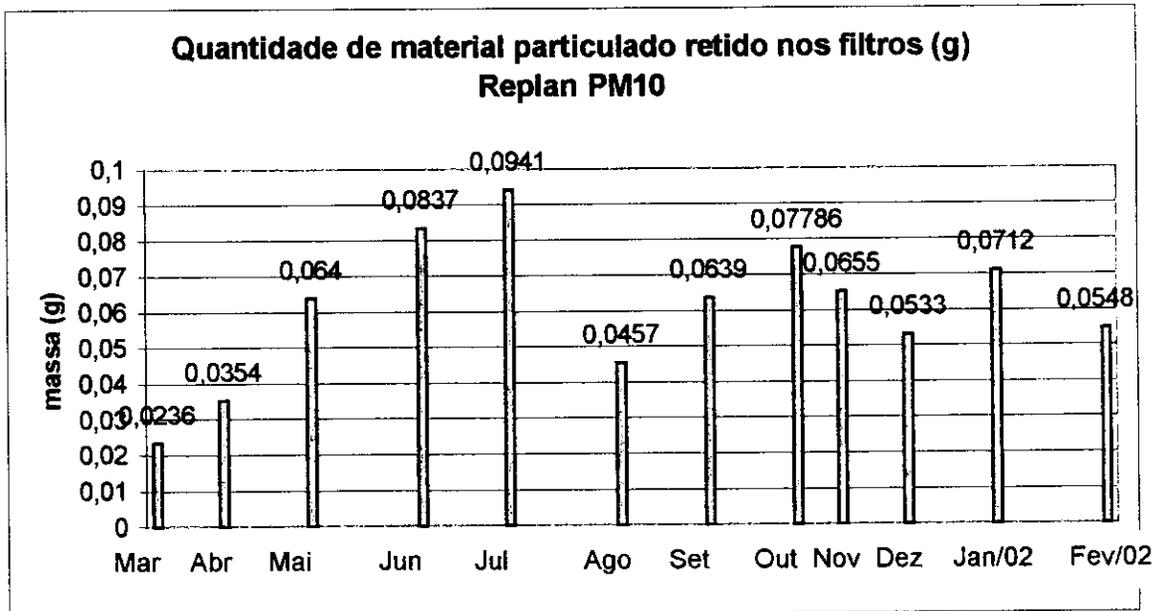
região amostral (Paulínia). Como era de se esperar, pelo mesmo motivo, o valor encontrado na amostragem feita também no dia 09/05 na Replan foi alto: cerca de  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

A falta de chuvas no período é outro fator importante a considerar, contribuindo para o aumento das concentrações de material particulado em suspensão. Atribui-se principalmente à situação oposta, ocorrência de chuva esporádicas, as baixas concentrações detectadas no dia 22/04 em Cosmópolis ( $38\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), e nos dias 17 e 23/05 no Jardim do Sol ( $29\mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $32\mu\text{g}/\text{m}^3$  respectivamente). Em Cosmópolis, o valor próximo aos  $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (20/04) deve-se provavelmente aos ventos na direção NE-ENE, direção esta oposta à localização do ponto amostral frente à fonte emissora. Já o resultado do segundo dia (21/04), que foi bem inferior,  $47\mu\text{g}/\text{m}^3$ , decorre da predominância do vento SW-SSW e NW, novamente fazendo com que o material particulado fosse levado para um quadrante diferente daquele onde se encontrava o coletor. No último dia de amostragem neste local, a concentração menor ainda,  $38\mu\text{g}/\text{m}^3$ , é facilmente explicada devido à chuva que ocorreu na região.

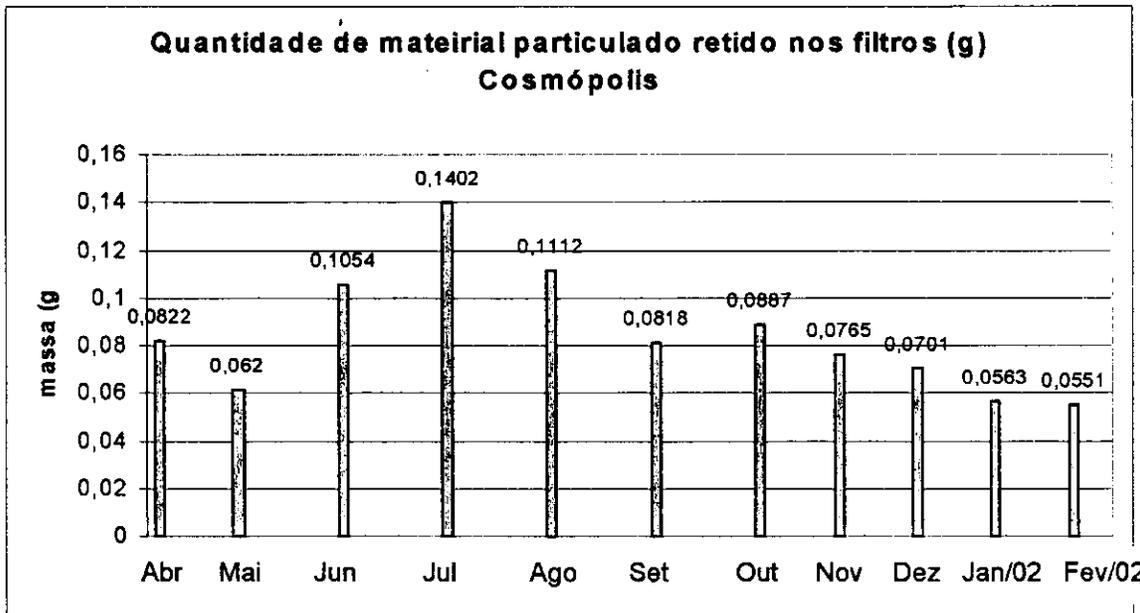
De forma semelhante a esta, acima discutida, pode-se explicar as demais concentrações de  $\text{MP}_{10}$  atmosférico encontradas, e cujos valores encontram-se na Figura 14. Uma alternativa à visualização da variação de material particulado coletado encontra-se nas Figuras de 15 a 18. Nelas apresenta-se também como variou a quantidade de material particulado coletado na Replan.



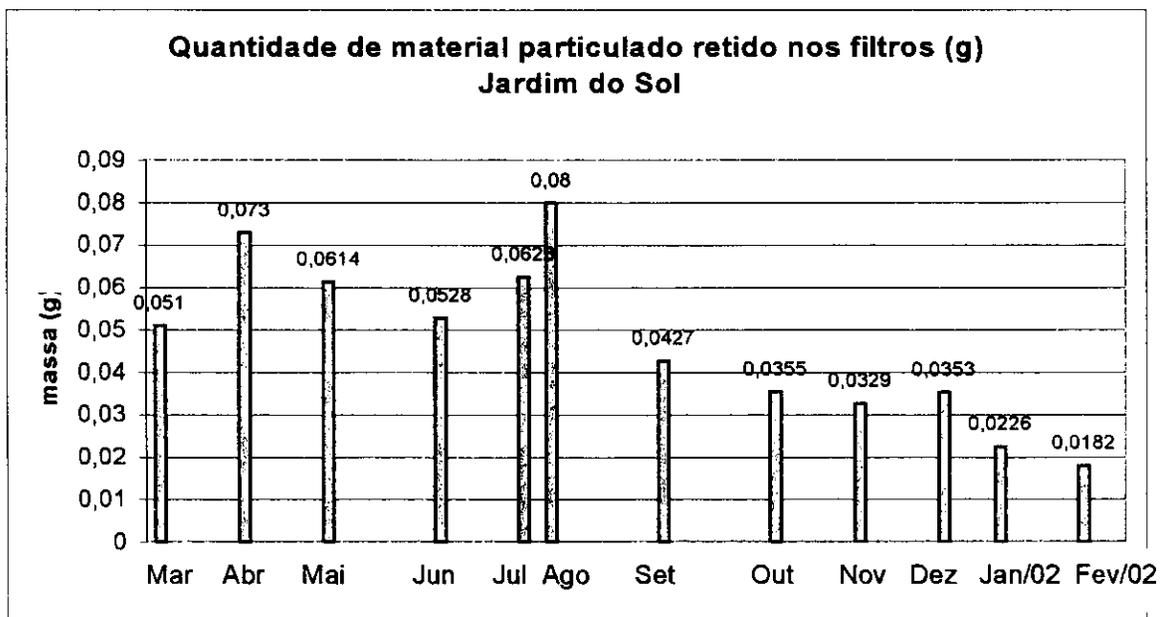
**Figura 15a** - Médias mensais, em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , da quantidade de material particulado total em suspensão (PTS) coletado na Replan de março de 2001 a fevereiro de 2002



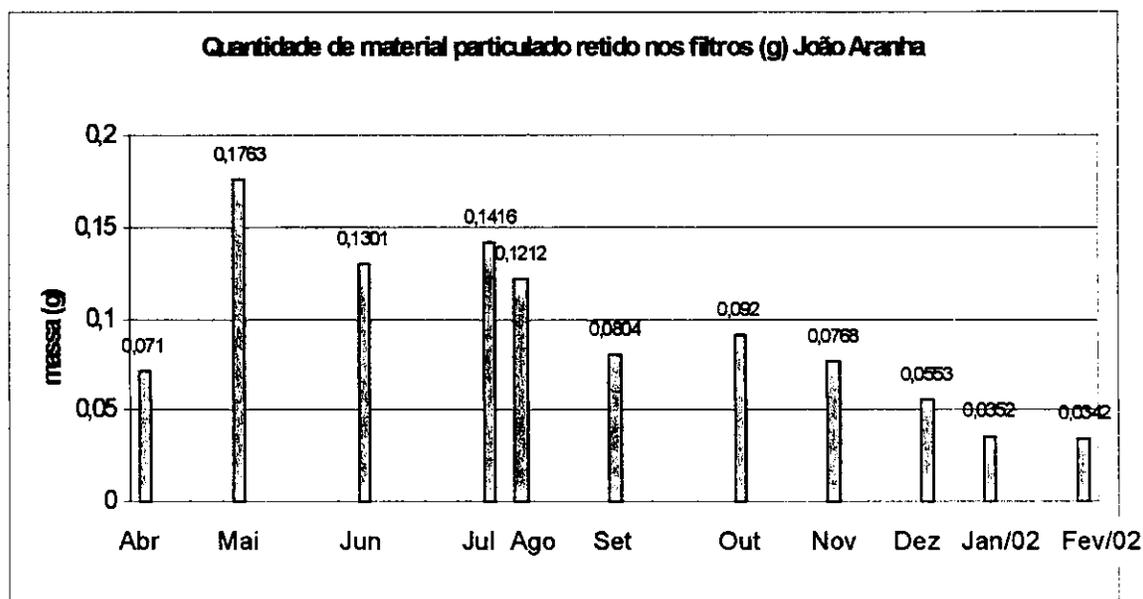
**Figura 15b** - Médias mensais, em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , da quantidade de material particulado inalável ( $\text{MP}_{10}$ ), coletado na Replan de março de 2001 a fevereiro de 2002



**Figura 16** - Médias mensais, em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , da quantidade de material particulado inalável ( $\text{MP}_{10}$ ) coletado em Cosmópolis de abril de 2001 a fevereiro de 2002.



**Figura 17** - Médias mensais, em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , da quantidade de material particulado inalável ( $\text{MP}_{10}$ ) coletado no Jardim do Sol de março de 2001 a fevereiro de 2002



**Figura 18** - Médias mensais, em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , da quantidade de material particulado inalável ( $\text{MP}_{10}$ ) coletado no bairro JoãoAranha, em Paulínia.

Nota-se nas Figuras de 15 a 18 uma característica comum a todos os gráficos; nos meses de março/abril, e janeiro/fevereiro, portanto nas extremidades dos gráficos, as médias de material particulado coletado são em geral menores que nos demais meses. Isto está em concordância com a ocorrência mais freqüente de chuvas no início do ano, principalmente nos dois primeiros meses.

O Jardim do Sol foi o local que apresentou as menores médias de quantidade de material particulado durante todo o estudo.

A média aritmética anual de concentração de material inalável ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) obtida nos locais monitorados foi de:

<i>Jd. do Sol</i>	<i>João Aranha</i>	<i>Cosmópolis</i>	<i>Replan</i>
$34,4 \pm 16,5$	$67,5 \pm 33,2$	$59,8 \pm 20,3$	$50,2 \pm 24,8$

## 6.4 Avaliação da Contribuição da Fonte Fixa sob Estudo, no Material Particulado Coletado

### 6.4.1 *As Relações entre as Concentrações dos Metais de Terras Raras.*

Foi realizada uma análise abrangente dos dados de concentração disponíveis, utilizando-se para isto primeiramente as relações entre as concentrações dos ETR encontradas nos filtros. Observou-se que, apesar de haver variação nos valores de concentração determinados nas diferentes amostras coletadas, há uma tendência à manutenção de alguns valores de relações entre as concentrações desses elementos que podem servir de parâmetro para a obtenção de informações acerca da composição e origem do material particulado em suspensão nos locais sob estudo. Optou-se então por trabalhar com estas relações paralelamente à utilização direta dos valores de concentração, procedimento também utilizado entre outros por Wytttenbach e Furrer, (1996) e Olmez e Gordon, (1985)

Foram calculadas e comparadas as relações La/Pr, La/Nd e Pr/Nd no MP<sub>10</sub> coletado nos diferentes locais, e estes valores foram confrontados com as relações encontradas no catalisador exausto total e peneirado (< 20 µm), e também com a amostra de chaminé. Foram ainda coletadas e analisadas amostras do solo de cada um dos locais de amostragem, com o intuito de avaliar a contribuição desta fonte nos respectivos locais de coleta. Este procedimento fez parte da avaliação da contribuição real do catalisador exausto para a fração inalável do material particulado presente na atmosfera, complementando os estudos realizados com o catalisador peneirado. Nas Tabelas de 18 a 22 encontram-se as diferentes relações obtidas.

As relações que envolvem os elementos Gd e Sm não foram consideradas por apresentarem valores muito variáveis, causados pela menor sensibilidade na quantificação destes metais pela técnica de emissão atômica, principalmente Sm que não foi detectado em várias amostras. Sendo assim, os valores obtidos a partir das concentrações determinadas para estes elementos representam parâmetros menos confiáveis para a análise de dados pretendida.

**Tabela 18 -** Relações entre as concentrações dos metais TR encontradas no MP<sub>10</sub> do Jardim do Sol:

Data de coleta	La/Pr	La/Nd	La/Gd	Pr/Nd	Pr/Gd	Nd/Gd
<b>Março</b>						
21.03	8,73	0,750	6,84	0,0858	0,783	9,12
22.03	3,64	0,668	3,71	0,184	1,02	5,56
23.03	3,25	0,725	3,84	0,223	1,18	5,30
<b>Abril</b>						
24.04	3,40	0,828	2,90	0,243	0,848	3,50
25.04	3,48	0,663	2,18	0,190	0,627	3,29
26.04	2,90	0,625	2,04	0,216	0,703	3,26
<b>Mai</b>						
17.05	12,0	3,34	11,4	0,280	0,948	3,42
21.05	--	--	--	--	--	--
22.05	--	--	3,99	--	--	--
23.05	--	--	--	--	--	--
<b>Junho</b>						
22.06	6,38	1,52	0,0432	0,240	0,00677	0,0284
27.06	-	-	-	-	-	-
28.06	-	-	-	-	-	-
<b>Julho</b>						
20.07	4,96	2,47	10,3	0,498	2,08	4,18
21.07	3,68	0,972	34,9	0,264	9,50	3,59
22.07	3,17	0,945	0,370	0,298	0,117	3,91
23.07	19,9	0,909	2,84	0,0457	0,143	3,13
<b>Agosto</b>						
17.08	1,78	0,444	1,71	0,249	0,961	3,86
18.08	2,13	0,675	2,08	0,317	0,976	3,08
20.08	2,69	0,927	2,79	0,345	1,04	3,01
21.08	3,31	1,146	3,17	0,345	0,956	2,77
<b>Média</b>	6,53	1,10	5,94	0,261	1,40	3,85

Obs.: As médias da Tabela 16 excluem os valores de 22/06 da 3<sup>a</sup>, 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup> colunas, 23/07 para Pr/Nd e 21/07 para Nd/Gd por diferirem muito da média dos valores da coluna.

**Tabela 19 -** Relações entre as concentrações dos metais TR encontradas no MP<sub>10</sub> do João Aranha:

Data de coleta	La/Pr	La/Nd	La/Gd	Pr/Nd	Pr/Gd	Nd/Gd
<b>Abril</b>						
16.04	2,93	0,682	3,94	0,233	1,34	5,78
18.04	4,15	0,802	3,92	0,193	0,945	4,90
<b>Mai</b>						
08.05	5,42	1,19	4,23	0,220	0,780	3,54
09.05	4,80	0,927	3,01	0,193	0,627	3,25
10.05	3,85	0,549	1,86	0,143	0,482	3,38
11.05	3,30	0,710	2,54	0,215	0,770	3,57

**Tabela 19 -** Relações entre as concentrações dos metais TR encontradas no MP<sub>10</sub> do João Aranha (continuação):

<b>Junho</b>						
05.06	--	--	--	--	--	--
06.06	5,96	0,933	2,50	0,156	0,419	2,68
07.06	--	3,50	4,99	--	--	1,43
08.06	--	0,921	1,75	--	--	1,90
<b>Julho</b>						
02.07	4,86	1,107	19,5	0,228	4,00	17,6
03.07	4,45	1,034	6,62	0,232	1,48	6,40
05.07	5,12	0,990	12,3	0,193	2,40	12,4
06.07	5,57	1,10	3,12	0,198	0,561	2,83
<b>Agosto</b>						
01.08	3,13	0,896	2,77	0,286	0,885	3,09
02.08	2,47	1,10	9,88	0,447	4,00	8,94
03.08	3,51	1,16	3,34	0,332	0,953	2,87
<b>Média</b>	4,25	1,10	5,39	0,233	1,40	5,29

**Tabela 20 -** Relações entre as concentrações dos metais TR encontradas no MP<sub>10</sub> de Cosmópolis

Data de coleta	La/Pr	La/Nd	La/Gd	Pr/Nd	Pr/Gd	Nd/Gd
<b>Abril</b>						
20.04	3,06	0,615	2,18	0,201	0,714	3,55
21.04	3,70	0,738	2,90	0,200	0,780	3,91
22.04	3,39	0,686	2,67	0,202	0,790	3,90
<b>Mai</b>						
12.05	6,30	1,32	2,93	0,210	0,464	2,21
13.05	6,50	1,77	4,46	0,272	0,686	2,51
14.05	13,4	6,30	5,63	0,471	0,422	0,894
15.05	-	-	-	-	-	-
<b>Junho</b>						
18.06	11,8	3,93	10,3	0,333	0,870	2,61
19.06	7,27	1,55	3,07	0,213	0,421	1,98
20.06	7,35	1,37	2,20	0,187	0,300	1,60
21.06	25,3	6,07	5,43	0,240	0,215	0,894
<b>Julho</b>						
16.07	2,85	1,04	3,05	0,365	1,07	2,94
17.07	2,97	0,960	2,93	0,323	0,987	3,05
18.07	3,57	1,12	3,31	0,314	0,926	2,95
19.07	3,08	0,981	3,08	0,318	1,00	31,4

**Tabela 20** - Relações entre as concentrações dos metais TR encontradas no MP<sub>10</sub> de Cosmópolis (continuação)

<b>Agosto</b>						
10.08	3,03	0,932	2,67	0,307	0,881	2,86
12.08	3,26	1,17	3,03	0,357	0,927	2,60
13.08	--	--	--	0,116	0,492	4,24
15.08	1,55	0,462	1,05	0,298	0,680	2,28
<b>Média</b>	6,38	1,77	3,38	0,271	0,701	2,64

Obs. : As médias excluem o valor de 19/07 da 4ª e 5ª colunas, por diferirem muito da média dos valores da coluna.

**Tabela 21** - Relações entre as concentrações dos metais TR encontradas no PTS e no MP<sub>10</sub> da Replan:

PTS

	<b>La/Pr</b>	<b>La/Nd</b>	<b>La/Gd</b>	<b>Pr/Nd</b>	<b>Pr/Gd</b>	<b>Nd/Gd</b>
<b>Março</b>						
13.03	7,31	1,08	20,1	0,147	2,75	18,6
22.03	8,43	1,23	6,58	0,146	0,781	5,36
30.03	9,73	1,73	8,66	0,178	0,890	5,01
<b>Abril</b>						
05.04	4,60	0,978	5,16	0,212	1,12	5,28
09.04	8,27	2,73	12,8	0,330	1,55	4,70
18.04	3,57	0,753	10,3	0,210	2,90	13,7
25.04	4,33	0,835	3,25	0,193	0,750	3,89
<b>Maio</b>						
03.05	4,19	9,49	5,32	0,299	1,27	4,24
09.05	8,92	141	19,5	0,622	2,18	3,51
18.05	5,48	20,9	--	0,365	--	--
23.05	3,66	9,50	33,0	0,350	9,00	25,8
28.05	4,43	5,51	--	0,318	--	--
<b>Junho</b>						
07.06	4,81	1,40	8,22	0,292	1,71	5,85
13.06	4,45	1,25	-	0,280	-	-
19.06	9,18	3,93	22,1	0,428	2,41	5,63
28.06	6,82	1,40	13,2	0,205	1,94	9,46
<b>Julho</b>						
04.07	7,28	2,06	5,40	0,283	0,742	2,62
11.07	4,08	2,21	23,9	0,541	5,86	10,8
18.07	5,23	1,37	3,35	0,262	0,641	2,44
24.07	10,7	4,32	8,88	0,403	0,830	2,05
31.07	6,04	1,22	3,64	0,201	0,603	2,99

**Tabela 21 - Relações entre as concentrações dos metais de TR encontradas no PTS e no MP<sub>10</sub> da Replan - (continuação):**

<b>Agosto</b>						
07.08	8,50	3,36	8,50	0,396	1,00	2,52
15.08	5,28	1,17	3,45	0,221	0,653	2,96
22.08	8,76	1,98	5,61	0,226	0,641	2,83
30.08	4,60	7,67	--	1,67	--	--
<b>Setembro</b>						
05.09	5,84	1,53	4,90	0,262	0,838	3,19
12.09	5,23	1,36	4,12	0,259	0,787	3,03
19.09	6,33	1,61	3,80	0,254	0,600	2,36
26.09	8,87	2,18	7,63	0,245	0,860	3,50
<b>Média</b>	<b>6,38</b>	<b>3,75</b>	<b>10,0</b>	<b>0,338</b>	<b>1,73</b>	<b>6,10</b>

MP<sub>10</sub>

	<b>La/Pr</b>	<b>La/Nd</b>	<b>La/Gd</b>	<b>Pr/Nd</b>	<b>Pr/Gd</b>	<b>Nd/Gd</b>
<b>Abril</b>						
05.04	8,14	1,36	12,2	0,167	1,50	8,96
09.04	10,1	2,96	14,0	0,294	1,38	4,72
18.04	20,4	1,05	20,4	0,0513	1,00	19,5
25.04	7,03	0,737	5,3	0,105	0,75	7,16
<b>Maio</b>						
03.05	3,74	0,937	-	0,250	-	-
09.05	8,43	4,82	76,9	0,571	9,12	15,9
18.05	3,38	2,75	-	0,812	-	-
23.05	20,6	4,10	-	0,199	-	-
28.05	10,3	0,861	-	0,0833	-	-
<b>Junho</b>						
07.06	4,77	1,52	0,270	0,320	0,0567	0,178
13.06	4,30	1,52	--	0,355	-	--
19.06	10,8	7,66	--	0,711	-	--
28.06	6,60	2,47	--	0,375	-	--
<b>Julho</b>						
04.07	6,36	1,80	5,01	0,281	0,802	2,85
11.07	8,08	1,87	5,05	0,232	0,624	2,70
18.07	--	--	--	--	--	--
24.07	11,0	2,32	6,86	0,210	0,621	2,96
31.07	6,70	1,28	3,63	0,191	0,542	2,84
<b>Agosto</b>						
07.08	8,62	2,38	7,62	0,277	0,884	3,20
15.08	6,50	1,30	0,914	0,200	0,141	0,705
22.08	11,0	2,50	6,90	0,226	0,625	2,76
30.08	22,9	1,92	3,83	0,0838	0,167	2,00

**Tabela 21** - Relações entre as concentrações dos metais de TR encontradas no PTS e no MP<sub>10</sub> da Replan - (continuação):

	La/Pr	La/Nd	La/Gd	Pr/Nd	Pr/Gd	Nd/Gd
<b>Setembro</b>						
05.09	8,10	2,52	6,64	0,311	0,819	2,63
12.09	6,36	0,862	3,39	0,135	0,533	3,93
19.09	4,87	1,35	3,55	0,277	0,728	2,63
26.09	9,86	3,45	7,78	0,350	0,790	2,25
<b>Média</b>	9,16	2,07	6,67	0,283	0,750	4,23

Obs.: As médias anteriores excluem os valores de maio da 3<sup>a</sup>, 5<sup>a</sup> e 6<sup>a</sup> colunas, por diferirem muito da média dos valores da coluna.

**Tabela 22** - Relações entre as concentrações dos metais TR encontradas nas amostras: de solo dos locais de amostragem, de catalisador virgem, de catalisador exausto, exausto peneirado e da chaminé.

Amostras de Solo

Local	La/Pr	La/Nd	La/Gd	Pr/Nd	Pr/Gd	Nd/Gd
Replan	4,48	1,21	3,49	0,271	0,779	2,87
Cosm.	5,34	1,08	2,71	0,202	0,508	2,51
Jd. Sol	14,7	2,36	2,01	0,160	0,136	0,85
J.A.	4,32	0,654	2,81	0,151	0,649	4,29

Catalisador Virgem

	La/Pr	La/Nd	La/Gd	Pr/Nd	Pr/Gd	Nd/Gd
1	7,12	2,82	300,2	0,396	42,2	106
2	9,20	85,0	1551	9,24	168	18,2
3	8,44	53,4	1343	6,33	159	25,2
4	8,78	101	1553	11,5	177	15,3
5	56,2	136	2206	2,42	39,2	16,2

Catalisador Exausto - sem segregação de tamanho de partícula

	La/Pr	La/Nd	La/Gd	Pr/Nd	Pr/Gd	Nd/Gd
1	53,3	107	3679	2,01	69,0	34,3
2	66,5	127	4185	1,91	63,0	32,9
3	14,6	42,9	1405	2,93	96,0	32,7
4	13,4	39,7	1269	2,97	95,0	32,0
5	13,0	40,2	1333	3,10	103	33,1
6	16,6	81,2	2614	4,90	158	32,2
7	12,0	37,6	1187	3,13	99,0	31,6
8	20,8	67,3	2480	3,24	119	36,8
9	12,1	40,5	1266	3,34	105	31,3

**Tabela 22** - Relações entre as concentrações dos metais TR encontradas nas amostras: de solo dos locais de amostragem, de catalisador virgem, de catalisador exausto, exausto peneirado e da chaminé - (continuação)

Catalisador Exausto Peneirado (1: < 20 $\mu$ m; 2: 20-44 $\mu$ m)

	La/Pr	La/Nd	La/Gd	Pr/Nd	Pr/Gd	Nd/Gd
4 (1)	14,9	33,1	1406	2,21	93,7	42,4
5 (1)	14,9	42,7	1506	2,87	101	35,2
6 (1)	14,6	78,8	2098	5,38	143	26,6
7 (2)	11,2	47,3	1562	4,22	139	33,0
8 (1)	16,8	59,7	1865	3,54	110	31,2
9 (1)	13,3	37,4	1362	2,82	103	36,4

Chaminé (amostra coletada por meio de sonda pela CETESB)

	La/Pr	La/Nd	La/Gd	Pr/Nd	Pr/Gd	Nd/Gd
03.08	14,7	75,2	2528	5,10	171	33,6
04.08	14,0	69,0	1928	4,91	137	28,0
06.08	15,4	55,3	1634	3,60	106	29,5
07.08	14,9	51,6	1687	3,47	113	32,7
08.08	14,9	52,2	1498	3,50	100	28,7

As razões das concentrações de ETR no material particulado não são provavelmente influenciadas por deposição e outros processos de fracionamento (Olmez & Gordon, 1985) e podem auxiliar na avaliação da participação da fonte fixa estudada na constituição do MP<sub>10</sub> coletado. Os valores obtidos para as amostras de solo, (primeiro quadro da Tabela 22) são muito semelhantes a valores calculados a partir de dados da concentração média dos ETR na crosta terrestre, encontrados na literatura (Handbook of Chemistry and Physics, 1964-1965). Isto evidencia que a contribuição do solo por meio da ressuspensão, é real e deve ser considerada.

Os dados das Tabelas 18 a 22 foram então reorganizados com o intuito de facilitar a comparação entre as relações de concentrações dos ETR nas amostras de catalisador e de filtros contendo material particulado coletado. Na Tabela 23, encontram-se os dados confrontados. As amostras de solo foram coletadas em período de escassez de chuvas. Os valores da Tabela 23 representam as médias daqueles encontrados nas Tabelas 18 a 22.

**Tabela 23 - Relações entre as concentrações La/Pr, La/Nd e Pr/Nd obtidas nas amostras de catalisador e solo e nos quatro locais de amostragem**

- 1 : Catalisador < 20 µm  
 2 : Catalisadores exaustos -total  
 3 : Amostra da chaminé

**Jd. do Sol - MP<sub>10</sub>**

La/Pr									
1	2	3	Solo	Março	Abril	Mai	Jun	Jul	Ago
6,88	24,7	14,8	14,7	5,20	3,26	12,0	6,38	3,94	2,59
La/Nd									
1	2	3	Solo	Março	Abril	Mai	Jun	Jul	Ago
49,8	64,8	60,7	2,36	0,714	0,705	3,34	1,52	1,32	0,800
Pr/Nd									
1	2	3	Solo	Março	Abril	Mai	Jun	Jul	Ago
3,51	3,06	4,12	0,160	0,164	0,216	0,280	0,240	0,276	0,243

**João Aranha - MP<sub>10</sub>**

La/Pr									
1	2	3	Solo	Abril	Mai	Jun	Jul	Ago	
6,88	24,7	14,8	4,32	3,54	4,34	5,96	5,00	3,04	
La/Nd									
1	2	3	Solo	Abril	Mai	Jun	Jul	Ago	
49,8	64,8	60,7	0,654	0,742	0,844	1,78	1,06	1,05	
Pr/Nd									
1	2	3	Solo	Abril	Mai	Jun	Jul	Ago	
3,51	3,06	4,12	0,151	0,213	0,193	0,156	0,213	0,355	

**Cosmópolis - MP<sub>10</sub>**

La/Pr									
1	2	3	Solo	Abril	Mai	Jun	Jul	Ago	
6,88	24,7	14,8	5,34	3,38	8,73	12,9	3,12	2,61	
La/Nd									
1	2	3	Solo	Abril	Mai	Jun	Jul	Ago	
49,8	64,8	60,7	1,08	0,680	3,13	3,23	0,804	0,855	
Pr/Nd									
1	2	3	Solo	Abril	Mai	Jun	Jul	Ago	
3,51	3,06	4,12	0,202	0,201	0,318	0,243	0,258	0,270	

**Tabela 23** - Relações La/Pr, La/Nd e Pr/Nd nas amostras de catalisador e solo e nos quatro locais de amostragem - (continuação)

- 1 : Catalisador < 20 µm  
 2 : Catalisadores exaustos –total  
 3 : Amostra da chaminé

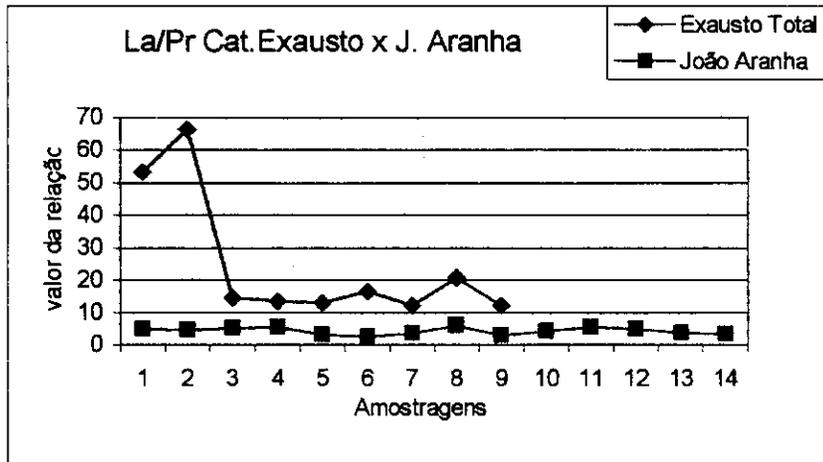
**Replan PTS**

La/Pr										
1	2	3	Solo	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set
6,88	24,7	14,8	4,48	8,50	5,20	5,34	6,32	6,67	6,78	6,57
La/Nd										
1	2	3	Solo	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set
49,8	64,8	60,7	1,21	1,35	1,32	11,35	2,00	2,34	3,54	1,67
Pr/Nd										
1	2	3	Solo	Mar	Abr	Mai	Jun	Jul	Ago	Set
3,51	3,06	4,12	0,271	0,157	0,236	0,391	0,301	0,338	0,628	0,255

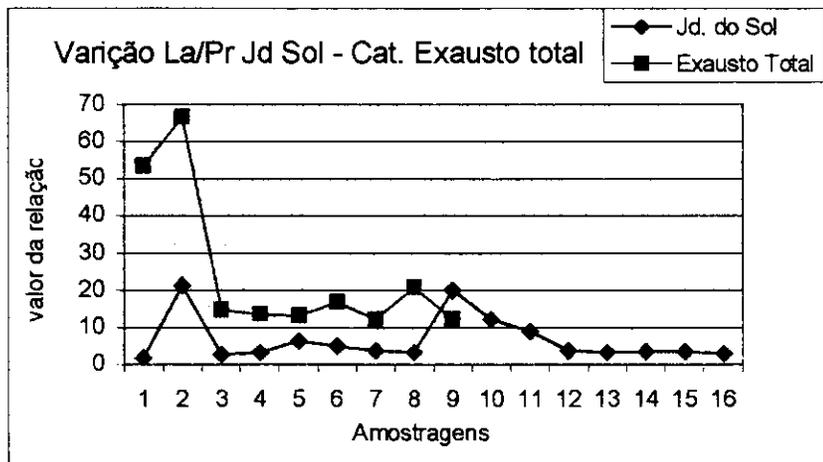
**Replan MP<sub>10</sub>**

La/Pr										
1	2	3	Solo	Abril	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	
6,88	24,7	14,8	4,48	11,4	9,27	6,62	8,04	12,6	7,30	
La/Nd										
1	2	3	Solo	Abril	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	
49,8	64,8	60,7	1,21	1,53	2,69	3,29	1,82	2,03	2,61	
Pr/Nd										
1	2	3	Solo	Abril	Mai	Jun	Jul	Ago	Set	
3,51	3,06	4,12	0,271	0,154	0,383	0,440	0,228	0,197	0,268	

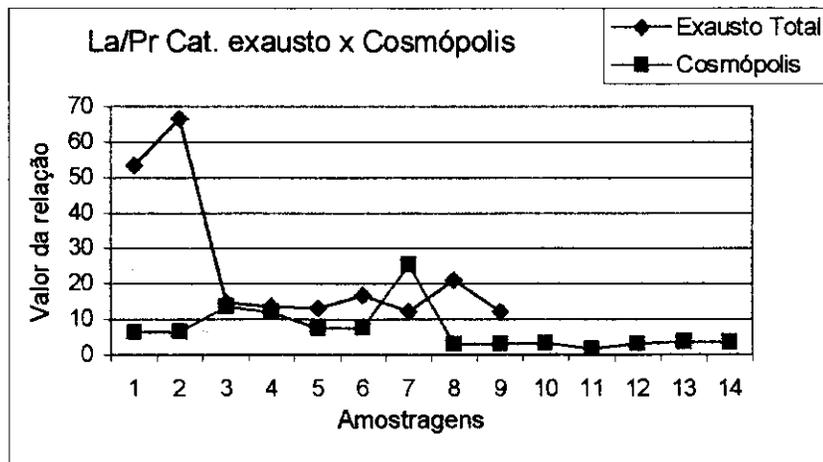
Nas Figuras 19 a 24 encontram-se os gráficos ilustrativos de algumas das tabelas acima. Neles podem-se observar mais claramente as variações entre as diferentes relações de concentrações dos ETR determinados nos filtros e os valores encontrados no catalisador.



(a) Catalisador sem segregação de tamanho de partículas x J. Aranha

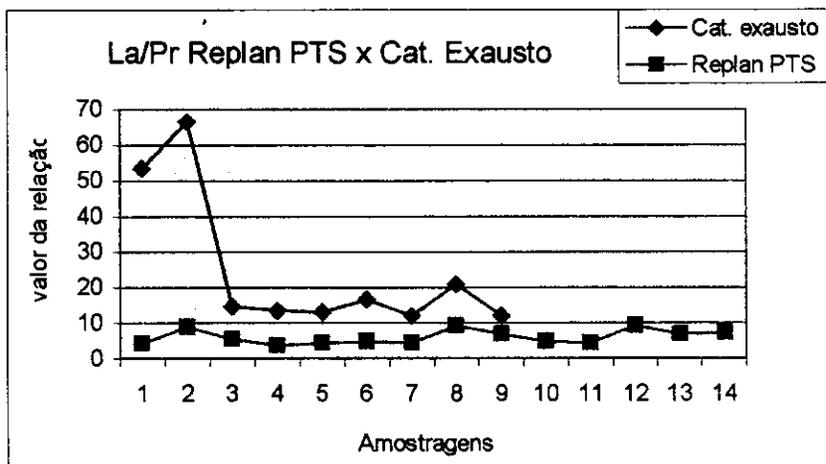


(b) Catalisador sem segregação de tamanho de partículas x Jd. do Sol



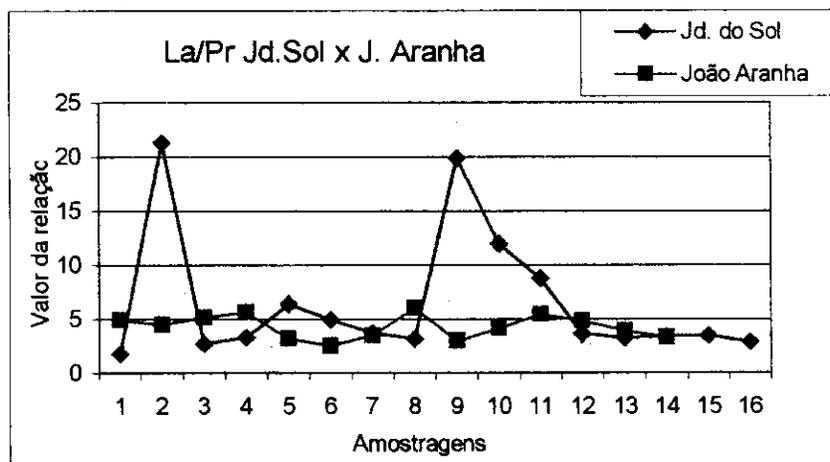
(c) Catalisador sem segregação de tamanho de partículas x Cosmópolis

**Figura 19** - Comparação entre as relações La/Pr nos locais de amostragem (a, b, c e d) com o catalisador exausto total (não peneirado)

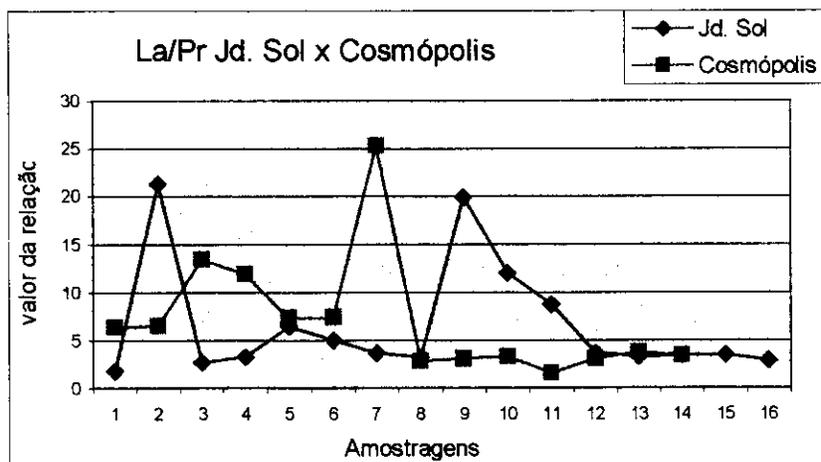


(d) Catalisador sem segregação de tamanho de partículas x Replan PTS

Figura 19 - Comparação entre as relações La/Pr nos locais de amostragem (a, b, c e d) com o catalisador exausto total (não peneirado) – *continuação*

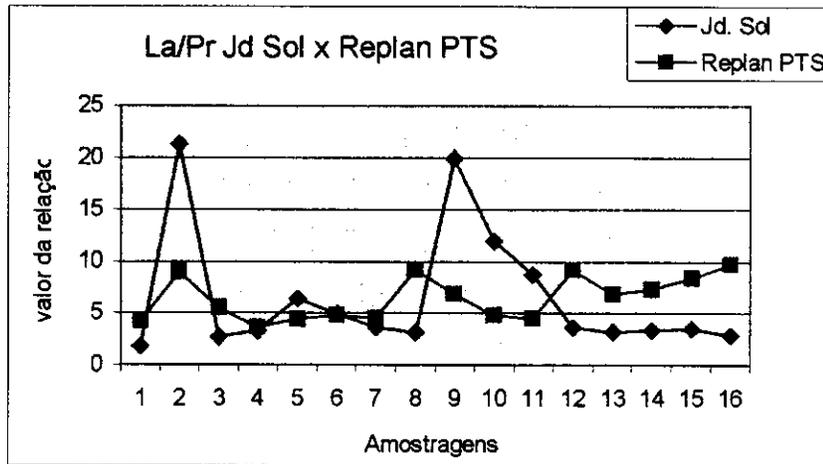


(a) Jd. do Sol x J. Aranha

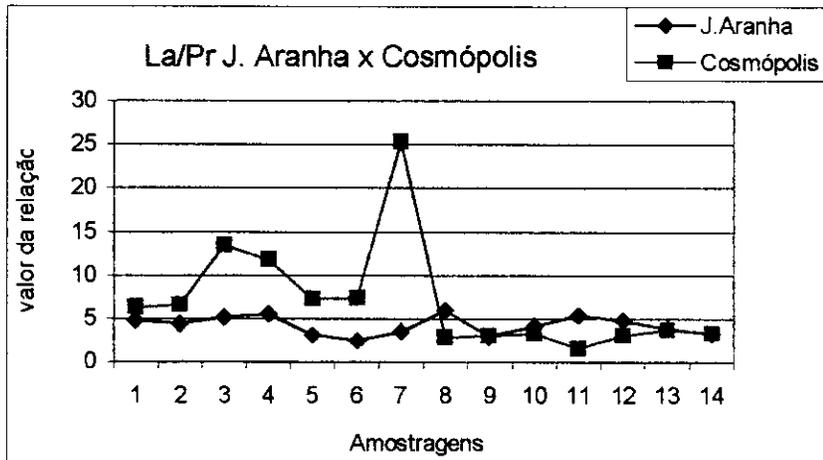


(b) Jd. do Sol x Cosmópolis

Figura 20- Comparação entre as relações La/Pr encontradas para os quatro locais de amostragem (a, b, c e d)

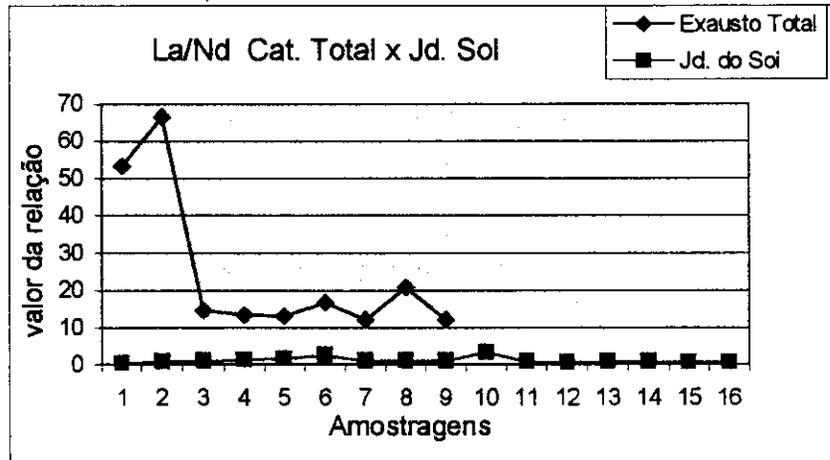


(c) Jd. do Sol x Replan PTS

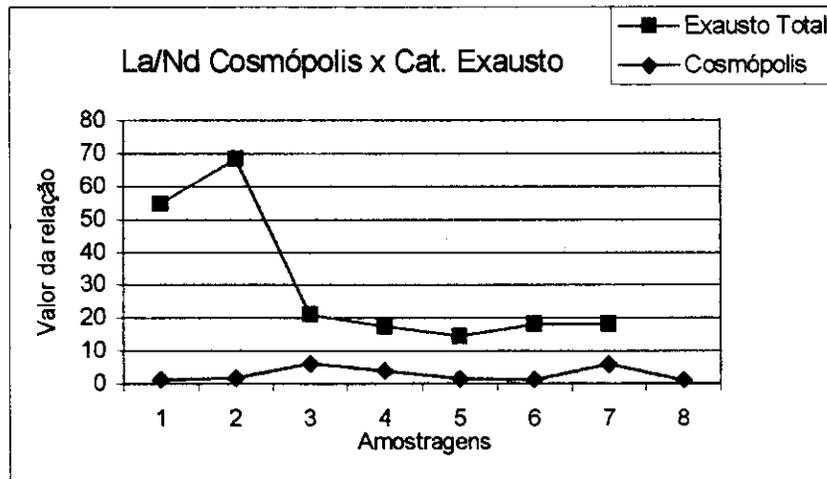


(d) J. Aranha x Cosmópolis

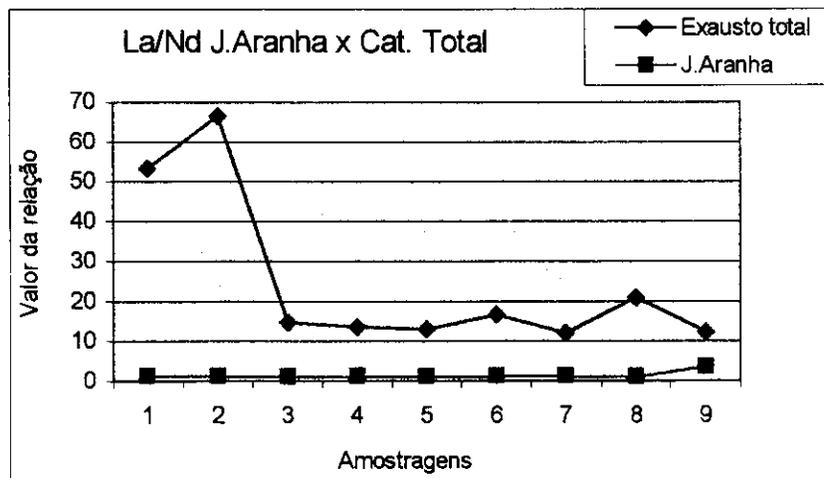
**Figura 20** - Comparação entre as relações La/Pr encontradas para os quatro locais de amostragem (a, b, c e d) - *continuação*



(a) Jd. do Sol x Catalisador sem segregação de tamanho de partículas

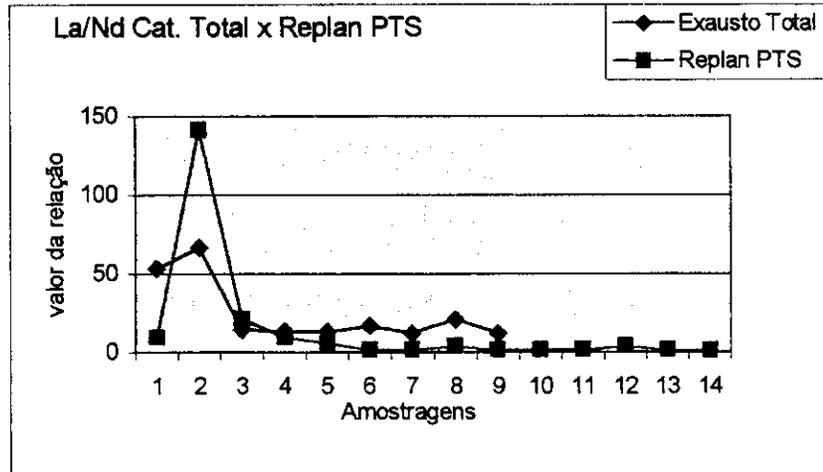


(b) Cosmópolis x Catalisador sem segregação de tamanho de partículas



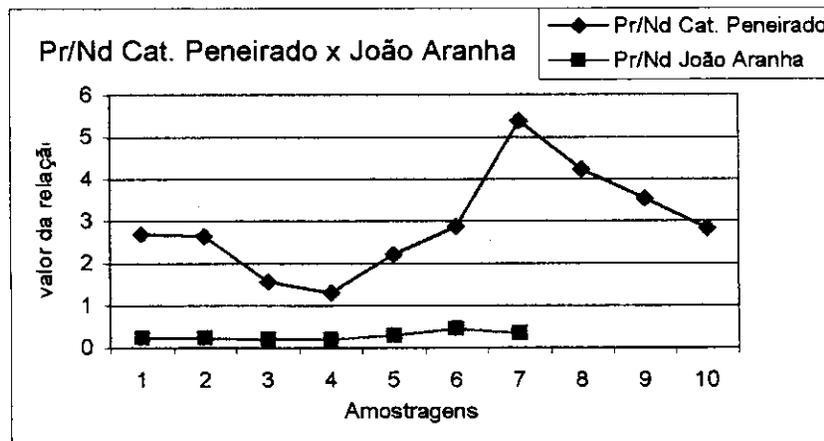
(c) J. Aranha x Catalisador sem segregação de tamanho de partículas

Figura 21- Comparação entre as relações La/Nd nos locais de amostragem (a, b, c e d) e o Catalisador exausto total



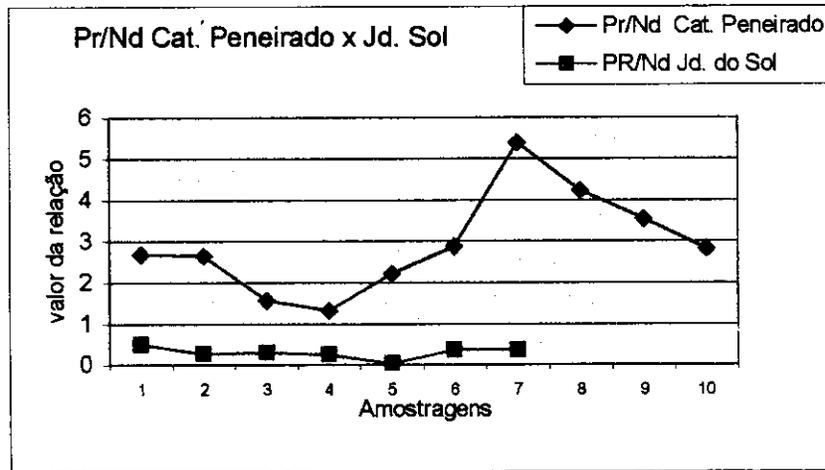
(d) Replan x Catalisador sem segregação de tamanho de partículas

Figura 21 - Comparação entre as relações La/Nd nos locais de amostragem (a, b, c e d) e o Catalisador exausto total (continuação)

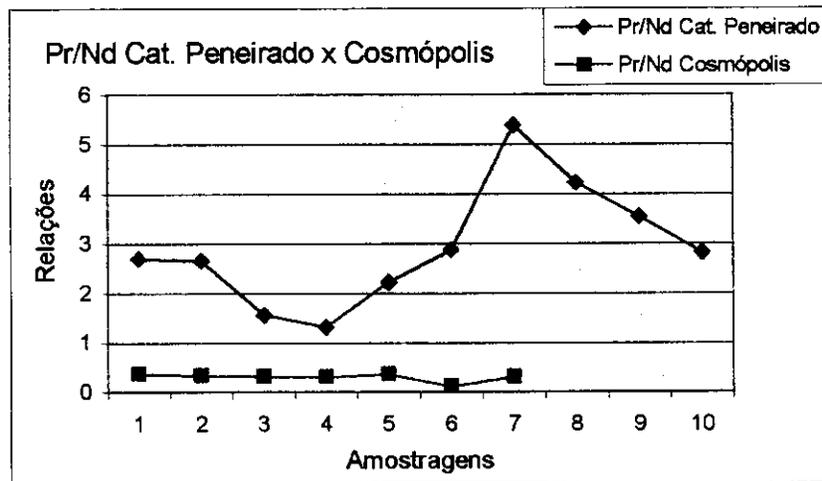


(a) Catalisador exausto peneirado x J. Aranha

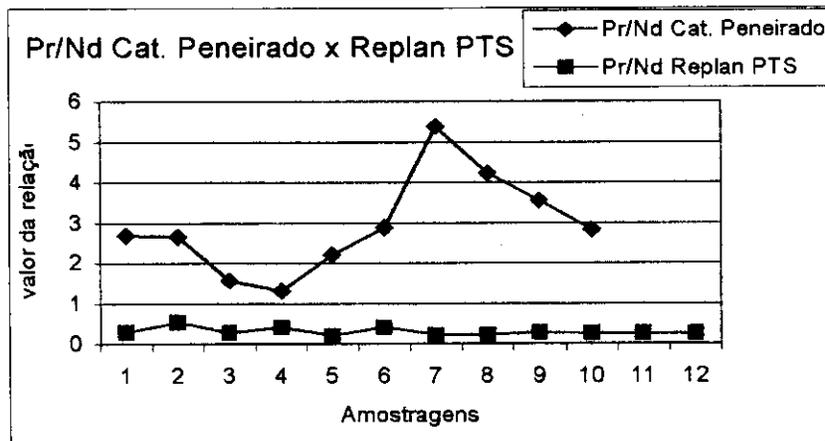
Figura 22 - Comparação entre as relações Pr/Nd nos locais de amostragem (a, b, c e d) e o Catalisador exausto peneirado (MP<sub>20</sub> e MP<sub>20-44</sub>)



(b) Catalisador exausto peneirado x Jd. Sol

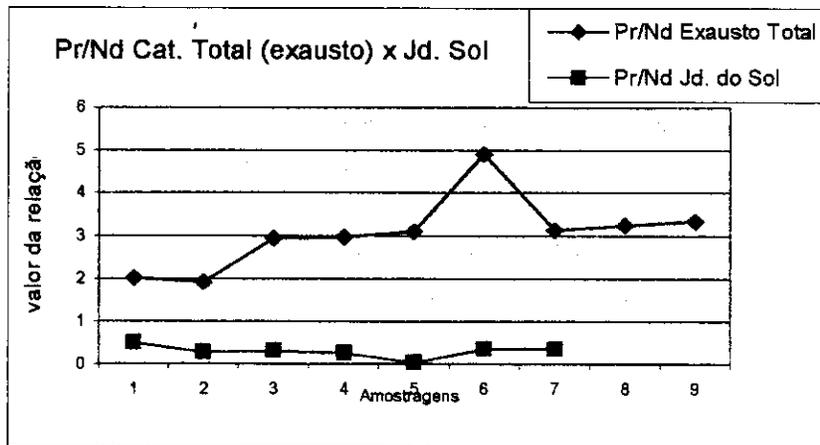


(c) Catalisador exausto peneirado x Jd. do Sol

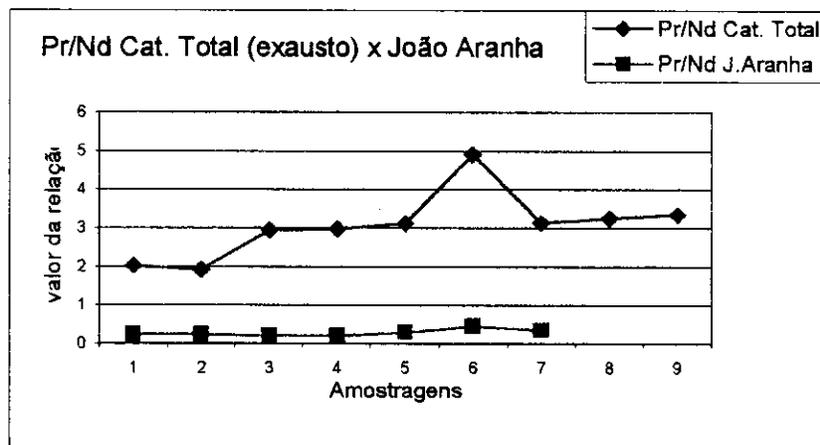


(d) Catalisador exausto peneirado x Replan PTS

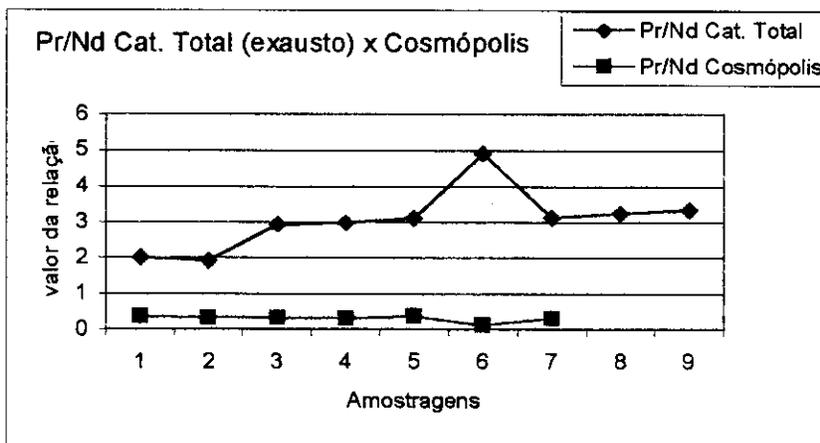
**Figura 22** - Comparação entre as relações Pr/Nd nos locais de amostragem (a, b, c e d) e o Catalisador exausto peneirado (MP 20 e 20-44) – *continuação*



(a) Catalisador sem segregação de tamanho de partículas x Jd. Sol

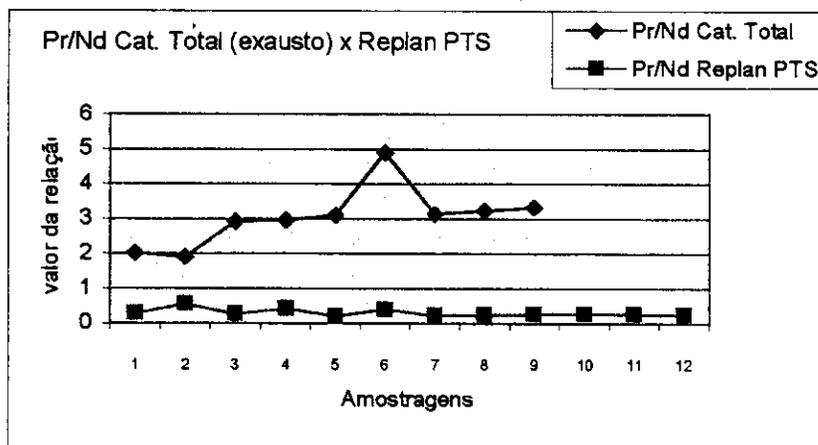


(b) Catalisador sem segregação de tamanho de partículas x J. Aranha



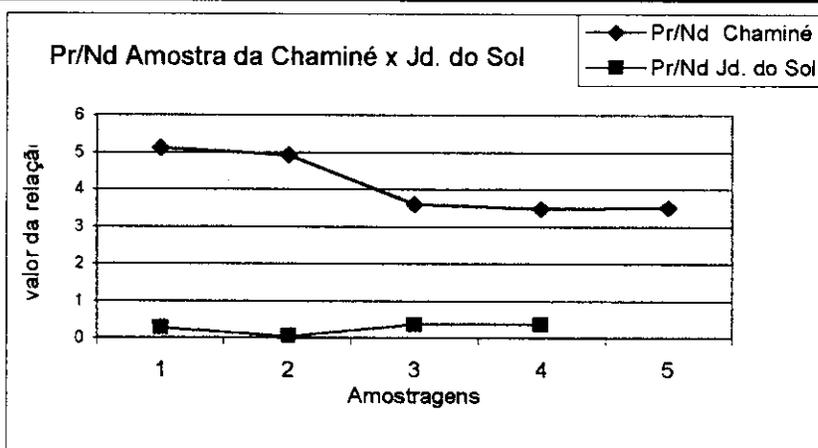
(c) Catalisador sem segregação de tamanho de partículas x Cosmópolis

Figura 23 - Comparação entre as relações Pr/Nd nos locais de amostragem (a, b, c e d) e o Catalisador exausto total

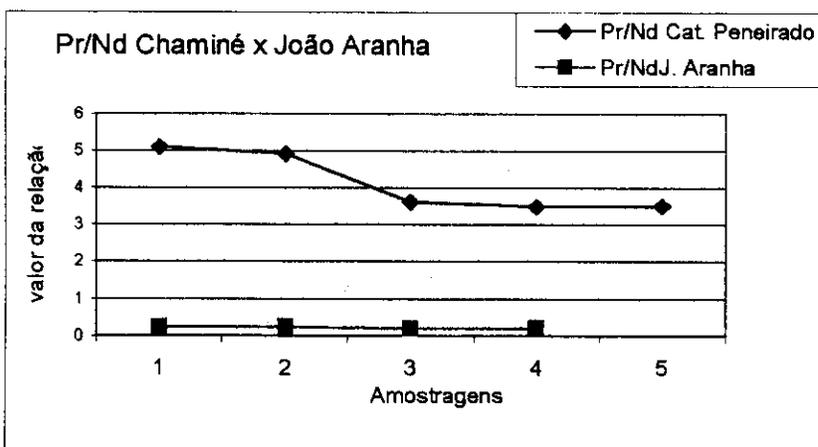


(d) Catalisador sem segregação de tamanho de partículas x Replan

Figura 23 - Comparação entre as relações Pr/Nd nos locais de amostragem (a, b, c e d) e o Catalisador exausto total - *continuação*

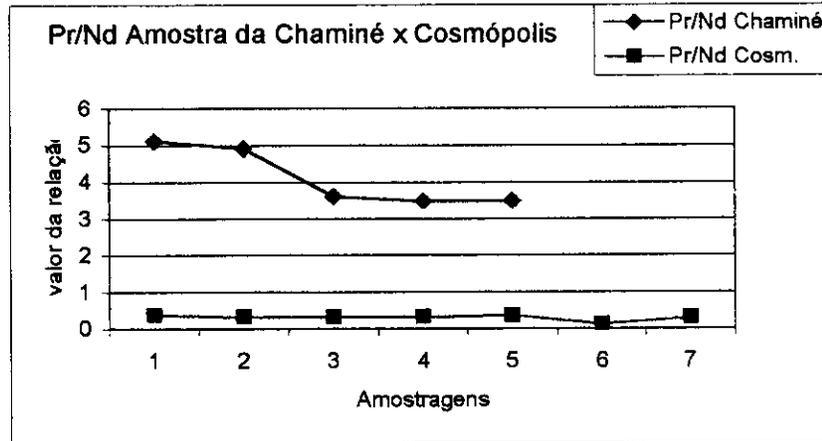


(a) Amostra da Chaminé x Jd. do Sol

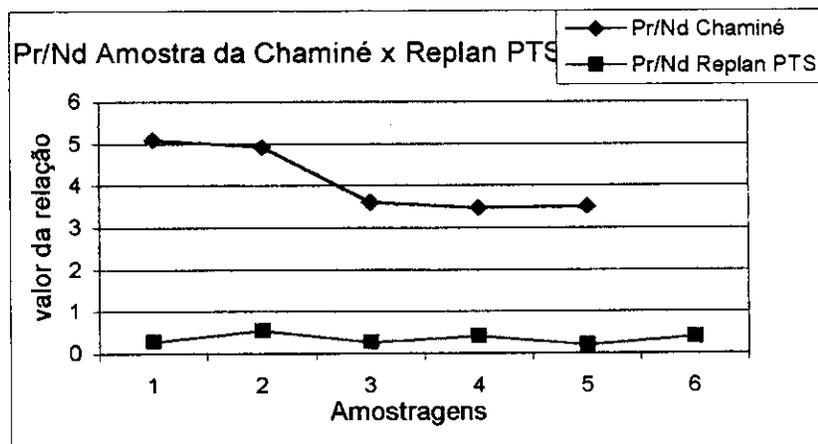


(b) Amostra da Chaminé x J. Aranha

Figura 24 - Comparação entre as relações Pr/Nd nos locais de amostragem (a, b, c e d) e a amostra de chaminé



(c) Amostra da Chaminé x Cosmópolis



(d) Amostra da Chaminé x Replan

**Figura 24 - Comparação entre as relações Pr/Nd nos locais de amostragem (a, b, c e d) e a amostra de chaminé - continuação**

A contribuição do catalisador no material particulado coletado foi avaliada, utilizando-se para isso a concentração encontrada no catalisador peneirado, cuja morfologia está mais próxima à do material emitido pela fonte. Nesta avaliação foram utilizados somente os elementos La, Pr e Nd como elementos traçadores e foi aplicado o balanço químico de massa. Calculou-se a contribuição relativa de cada elemento, formando assim uma impressão digital dos mesmos, como procedeu Cohen (1999) em seu trabalho. Os altos percentuais encontrados para o Nd podem estar associados ao maior valor de BEC (capítulo 5) para este elemento, o que determina menor sensibilidade e aumento no erro analítico. Os valores para Gd e Sm resultaram em contribuições do catalisador acima de 100%, o que está associado à baixíssima concentração desses elementos no MP, e conseqüente aumento no erro analítico. A Tabela 24 contém os dados percentuais médios dos quatro locais onde foram realizadas as coletas.

**Tabela 24** - Contribuição percentual média do catalisador no MP<sub>10</sub> coletado:

No Jardim do Sol

Elemento	Março	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto
<b>La</b>	1,36	0,93	0,65	0,40	0,60	0,21
<b>Pr</b>	4,97	4,04	1,43	0,90	1,92	1,22
<b>Nd</b>	82,2	61,2	16,7	12,2	23,4	12,8

Em Paulínia (bairro João Aranha)

Elemento	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto
<b>La</b>	1,89	0,59	0,12	0,67	0,22
<b>Pr</b>	8,2	1,9	0,45	1,85	1,05
<b>Nd</b>	120	31,7	1,47	29,0	9,9

Em Cosmópolis

Elemento	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto
<b>La</b>	1,4	0,46	0,41	0,51	0,16
<b>Pr</b>	5,8	0,85	0,54	2,4	0,73
<b>Nd</b>	93	10,2	6,9	23	9,4

Na Replan / MP<sub>10</sub>

Elemento	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto
<b>La</b>	0,68	0,44	0,55	0,44	0,23
<b>Pr</b>	1,02	0,91	1,32	0,82	0,31
<b>Nd</b>	20,5	12,1	11,4	10,8	6,2

**Tabela 24** - Contribuição percentual média do catalisador no MP<sub>10</sub> coletado  
(continuação)

Na Replan / PTS

Elemento	Março	Abril	Maio	Junho	Julho	Agosto
<b>La</b>	0,64	0,58	0,65	0,76	0,53	0,46
<b>Pr</b>	1,08	1,46	1,55	1,65	1,16	0,91
<b>Nd</b>	22,5	19,8	12,7	17,7	11,3	9,41

Além do material particulado atmosférico, a ressuspensão do MP do solo constitui outra importante fonte de partículas inaláveis, como relatam Voirol e Pelt, (2000), CETESB (1999) e de fato foi constatada a presença dos ETR no solo dos locais de amostragem (sessão 6.4) tornando este uma fonte real e potencial de MP<sub>10</sub>. No cálculo realizado para a obtenção dos dados apresentados na Tabela 24, no entanto, assumiu-se a fonte fixa sob estudo como única fonte de ETR presentes no MP<sub>10</sub> coletado nos filtros. Desconsiderando-se a contribuição da ressuspensão, bem como de outras possíveis fontes, e utilizando-se os valores encontrados para o traçador La (presente em maior concentração dentre os ETR – Tabelas 9 e 10), configurando assim o pior cenário, pode-se inferir que a contribuição do material particulado emitido pela refinaria no MP<sub>10</sub> coletado tem a mesma magnitude daquela calculada para o La, ou seja, menor que 1,0%. O resultado indica portanto que o padrão de influência ou contribuição de metais traço na atmosfera não é alterado pela atividade da fonte fixa em questão.

A Tabela 25 apresenta uma síntese das conclusões obtidas das comparações entre os resultados mostrados na tabela anterior, a respeito das relações entre concentrações de ETR determinadas nas diferentes amostras utilizadas no estudo. O intuito é o de comparar os valores de relações encontrados para o material particulado coletado nos quatro locais de amostragem, com os valores calculados para o catalisador, avaliando a contribuição da fonte fixa sob estudo e para o solo, estimando a contribuição da ressuspensão no MP<sub>10</sub> coletado.

**Tabela 25** – Quadro comparativo das relações entre as concentrações de metais TR determinadas nas amostras de catalisador, solo e material particulado coletado.

<i>Local</i>	<i>Relação</i>	<i>Comparação</i>
Jd. do Sol	<i>La/Pr</i>	Tende a um valor entre 3,0 e 4,0, sendo portanto enriquecido em Pr em relação ao catalisador; valores iguais ao encontrado no material da chaminé (catalisador exausto lançado na atmosfera)
	<i>La/Nd</i>	Tende a valor entre 0 e 1,0, sendo então muito enriquecido em Nd comparando-se com o catalisador; é no entanto bem mais próxima à mesma relação no solo.
	<i>Pr/Nd</i>	Aproxima-se de 0,3 e é aproximadamente 10 vezes enriquecido em Nd em relação ao catalisador; aproximadamente 2 vezes enriquecido em Pr em relação ao solo.
J. Aranha	<i>La/Pr</i>	Apresenta valor próximo de 4,0 estando assim o MP* enriquecido em Pr; os valores são muito semelhantes aos encontrados para a amostra de solo do local.
	<i>La/Nd</i>	Tende a 1,0 sendo, como no caso do Jd. do Sol, altamente enriquecido em Nd; aproxima-se também do valor determinado para o solo.
	<i>Pr/Nd</i>	A relação é próxima de 0,2 tornando-a mais de 10 vezes enriquecida quanto a Nd; valor muito próximo ao do solo no local.
Cosmópolis	<i>La/Pr</i>	Tende a 3,0 para metade dos valores e a 7,0 para a outra metade sugerindo que o MP esteja enriquecido em Pr; assemelha-se, no entanto à mesma relação encontrada no solo.
	<i>La/Nd</i>	Aproxima-se de 1,0 na maioria das amostragens, à exemplo de J. Aranha indicando estarem as amostras muito enriquecidas em Nd; valores próximos ao solo em vários casos.
	<i>Pr/Nd</i>	Os números ficam entre 0,3 e 0,4 o que torna o MP aproximadamente 10 vezes enriquecido em Nd comparado às amostras de catalisador; concordante com valor para o solo, na maioria dos casos.

\*Material particulado

**Tabela 25** – Quadro comparativo das relações entre as concentrações de metais TR determinadas nas amostras de catalisador, solo e material particulado coletado – (continuação)

Replan PTS	<b>La/Pr</b>	Maior parte dos valores entre 4,0 e 5,0; alguns entre 9,0 e 10,0 indicando menos enriquecimento em Pr que os outros locais; concordante com o valor encontrado no solo em pelo menos 50% das amostras.
	<b>La/Nd</b>	Bastante variável, mas aproxima-se de 1,0 em vários casos => bastante enriquecido em Nd; concorda com valor do solo em quase 50% dos casos.
	<b>Pr/Nd</b>	Entre 0,15 e 0,35 ficando assim próxima a valor 10 vezes maior para Nd, que a observada no catalisador; valores concordantes c/ os determinados na amostra de solo.
Replan MP <sub>10</sub>	<b>La/Pr</b>	Entre 5,0 e 10,0 na maior parte das amostras; esta relação é portanto mais próxima daquelas observadas no catalisador (em torno de 1/2) que as relações encontradas para as amostras dos demais locais. Em poucos casos bem próximas à relação no solo
	<b>La/Nd</b>	Entre 1,0 e 3,0 para maioria das amostras indicando alto enriquecimento em Nd. Relação muito próxima à encontrada no solo na maior parte das amostras
	<b>Pr/Nd</b>	Tende a valor entre 0,1 e 0,3 mantendo tendência de enriquecimento de 10 vezes em Nd, observada nas amostras dos demais locais em relação ao catalisador. Bastante concordante com o valor determinado para o solo do local.

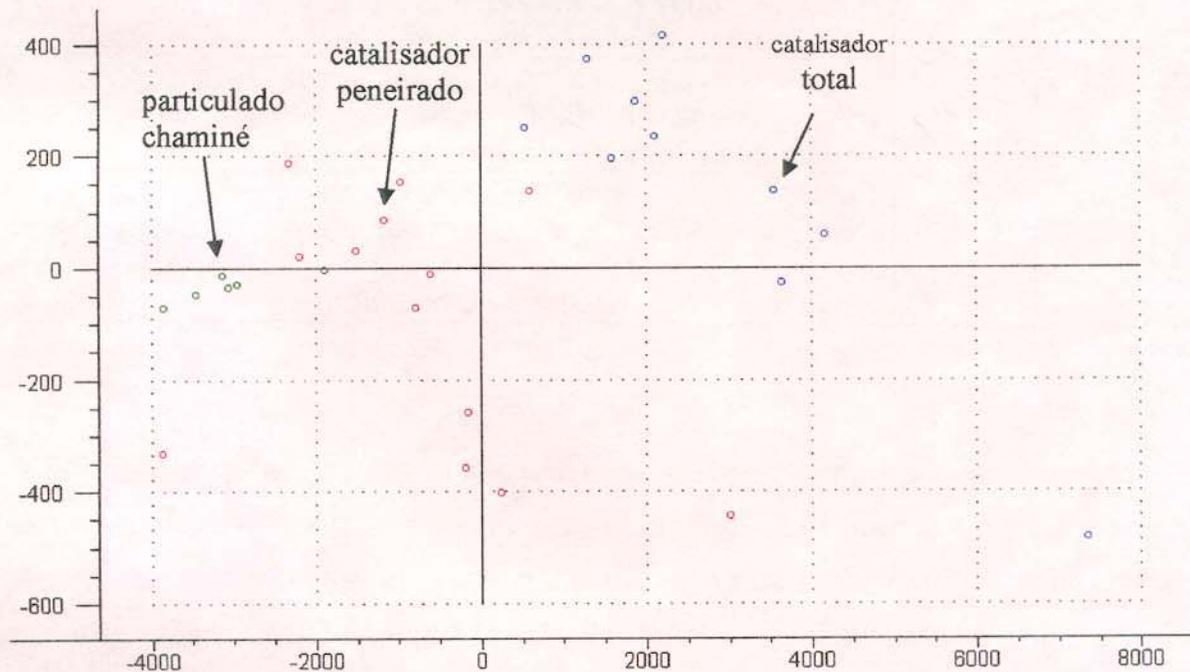
Quanto maior a contribuição de uma fonte no material particulado inalável, seja ela o solo ou o catalisador arrastado pela atmosfera até o amostrador, tanto mais próxima ou semelhante serão as relações entre os elementos determinadas para a amostra coletada e para a fonte analisada. Partindo desta premissa e dos dados disponíveis, avaliou-se a contribuição de cada fonte no material particulado coletado em cada local de amostragem.

Analisando-se os dados do quadro acima, podemos observar que somente as amostras de material particulado total (PTS) e inalável (MP<sub>10</sub>) coletados na Replan apresentaram uma contribuição mensurável do catalisador nas amostras coletadas de material particulado presente na atmosfera, quando avaliada a relação La/Pr. Nos demais casos fica evidente a maior contribuição do solo ou poeira sedimentar (as

amostras foram coletadas na superfície do solo) das proximidades do coletor, levando a concluir que há uma participação ou contribuição muito pequena da fonte emissora sob investigação, as unidades de craqueamento catalítico da Replan, no total do material particulado inalável em suspensão na região amostral investigada.

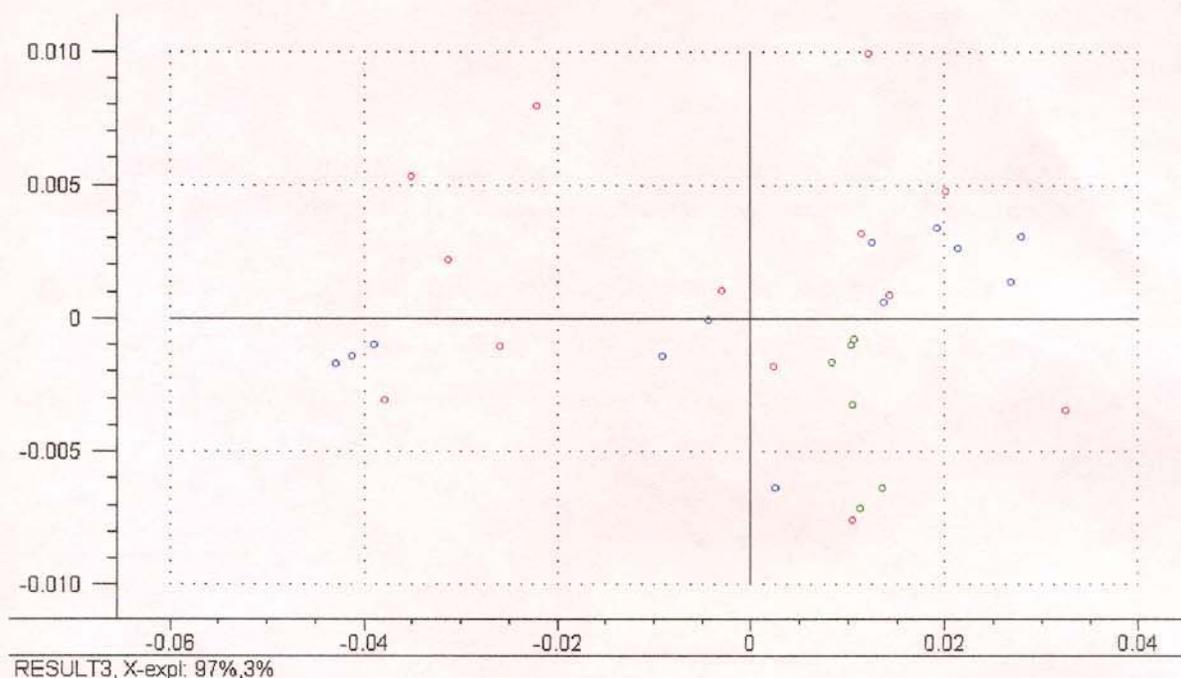
#### 6.4.2 Análise de Componentes Principais da Composição do Catalisador

A Figura 25 mostra a distribuição dos scores para as amostras empregando-se os dados brutos.



**Figura 25.** Distribuição dos scores no primeiro e segundo componentes principais para as diferentes amostras de catalisador.

As variáveis dominantes são a concentração de lantânio e, em segundo lugar a concentração de praseodímio. Este resultado decorre, obviamente do fato de que estes metais estão presentes em concentrações elevadas no catalisador e nos gases de exaustão da chaminé da planta industrial. Após normalização pelo maior valor (concentração de La) os dados se mostram como na Figura 26.



**Figura 26** - Distribuição dos scores para as concentrações de metais normalizadas pela maior concentração (La). Observe que a composição relativa das amostras de catalisador coletadas na chaminé (símbolos em verde) não define um grupo isolado em relação às outras amostras.

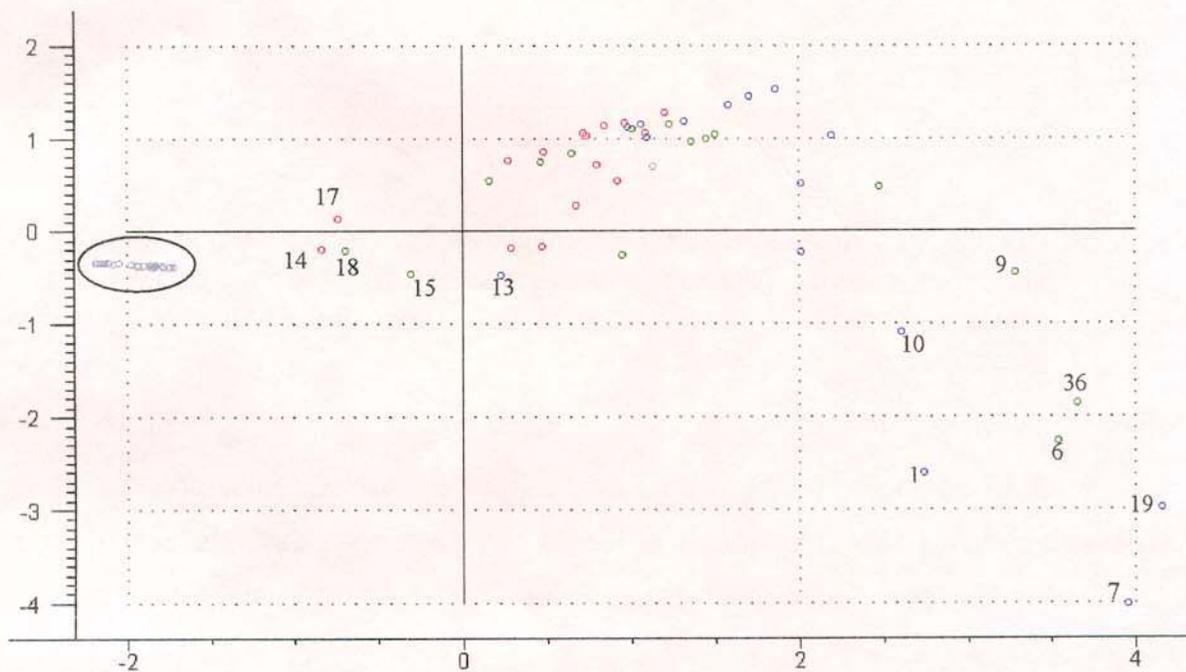
A influência maior é agora do Praseodímio e do Neodímio, pois os valores normalizados de La são todos iguais a 1 e as concentrações de Gd e Sm são muito baixas. Mesmo com a padronização das variáveis, a influência daquelas concentrações é marcante.

O fato relevante, no entanto, é que os scores das amostras de catalisador total e peneirado não diferem significativamente daqueles do particulado coletado na chaminé, como era de se esperar. Este fato mostra a importância da análise dos

scores para estabelecer a semelhança entre amostras. A Figura 26 mostra a mesma distribuição de scores da Figura 25, mas agora com os dados normalizados. Neste caso, como mencionado anteriormente, as proporções entre as concentrações dominam a distribuição dos valores das variáveis. Observa-se, novamente, a não distinção marcante entre os scores para todas as amostras analisadas, que definem uma distribuição aleatória permitindo inferir que a composição relativa das amostras de chaminé (ponto B, Figura 1) não pode ser distinguida daquela do catalisador exausto (ponto A, Figura 1).

#### 6.4.3 Análise de Componentes Principais das Amostras de Catalisador, e Particulados Amostrados pela CETESB (45 filtros contendo PTS)

Esta análise foi feita com o uso das concentrações normalizadas pelo maior valor. A Figura 27 mostra que a distribuição dos scores permite claramente distinguir entre as amostras de catalisador e as amostras de particulados totais em suspensão coletados pela CETESB.



**Figura 27** - Distribuição dos scores mostrando duas classes distintas de amostras sendo aquelas mostradas no interior do retângulo as amostras de particulados coletados pela CETESB e dentro da elipse, as de catalisador.

No último gráfico pode-se destacar a maior similaridade dos filtros de números 14, 15, 17 e 18 em relação à composição do catalisador. Há um grupo intermediário, formado pela maioria das amostras, e um terceiro grupo, de amostras com as características mais distintas em relação ao catalisador, este constituído pelos filtros de números 1, 6, 9, 10, 19 e 36.

Nota-se que a composição química das amostras coletadas em Cosmópolis diferem bastante daquela obtida para o catalisador. Mesmo com a predominância dos ventos S / SE, portanto direção fonte emissora - Cosmópolis, o fator determinante parece ser a distância, visto que as amostras de composição mais similar à da fonte foram aquelas coletadas em Paulínia, em local muito mais próximo à refinaria (Tabela 1). Um respaldo a esta hipótese, são os dados referentes às duas amostras que aparecem muito próximas aos scores do catalisador na Figura 28.

Comparando-se os dados meteorológicos dos dias de coleta dos filtros 1, 7, 10 e 19 (grupo de amostras com composição química mais diferente daquela observada para o catalisador) com os do filtro número 13, todos coletados em Cosmópolis, percebe-se uma justificativa, ainda que parcial, do porque o último é dentre as amostras de Cosmópolis, a que mais se assemelha em composição, ao material emitido pela fonte. Para o filtro número 13 tem-se 42% de ventos SE com média de 1,7m/s, enquanto que para os demais temos Filtro 1: 38% SE e 1,9m/s e predominância de ventos E com 50%. Filtro 10: 21% SE e 1,5m/s; Filtro 7 : predominância de ventos NE e E; Filtro 19: 33%SE e 25% NE com média de 1,3 m/s de velocidade do vento.

Quanto às amostras coletadas em Paulínia com maior semelhança à composição do catalisador (números 14, 15, 17 e 18), os dados de velocidade e direção do vento são os seguintes:

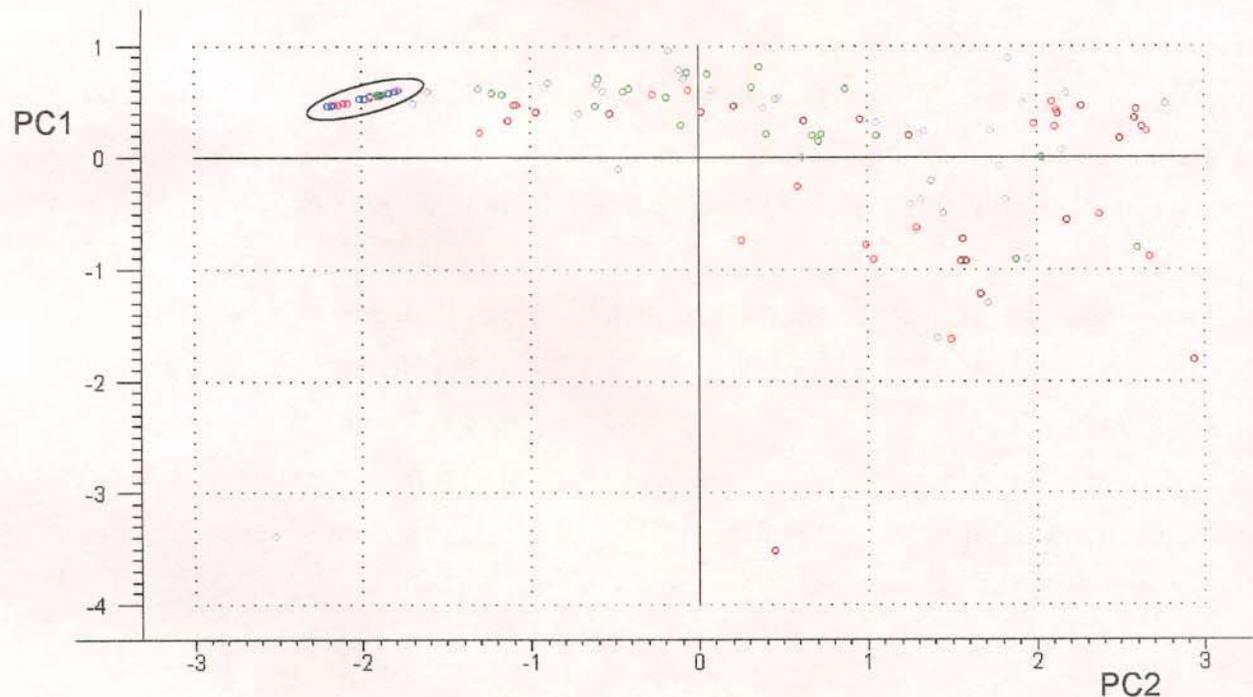
Dir.Vento	Veloc. / m.s <sup>-1</sup>
Filtro 14: 05 a 06/08/02 J.A.	42% SE / 21%E / 17%NE 1,7
Filtro 15: 05 a 06/08/02 Telemétr.	"
Filtro 17: 06 a 07/08/02 J.A.	42% SE / 17%E / 13%N 1,6
Filtro 18: 06 a 07/08/02 Telemétr.	"
Filtro 11: 04 a 05/08/02 J.A.	38% E / 21%SE 1,5
Filtro 13: 05 a 06/08/02 Cosm	42% SE / 21%E / 17%NE 1,7

Filtro 23: 08 a 09/08/02 J.A.	58% SE / 25%E	2,0
Filtro 24: 08 a 09/08/02 Telemétr.		2,0
Filtro 32: 11 a 12/08/02 J.A.	88%SE / 13%S	2,7
Filtro 07: 03 a 04/08/02 Cosm	29%NE / 29%E / 21%SE	1,4
Filtro 19: 07 a 08/08/02 Cosm	33%SE / 25%NE / 21%E	1,3

Nestas amostras, a direção predominante favorável a uma maior contribuição da fonte no material particulado de Paulínia, E, não é um fator determinante, mas sim a distância da fonte emissora em relação ao local de amostragem.

#### 6.4.4 Análise de Componentes Principais das Amostras de Catalisador e Particulados Amostrados LQA (MP<sub>10</sub> e PTS)

Os resultados desta análise foram semelhantes aos obtidos com os filtros coletados pela CETESB e são mostrados na Figura 28.



**Figura 28** - Distribuição dos scores para o primeiro e segundo componentes principais das amostras de particulados amostrados pelo IQ e as amostras de catalisador exausto. Observe que estas últimas amostras definem um grupo à esquerda do qual poucas amostras se aproximam. Estas amostras foram obtidas de filtros coletados próximo à fonte emissora.

Nota-se que as amostras de catalisador, definem claramente um grupo isolado. Pode-se também afirmar, neste caso e no caso da análise anterior, que quanto mais próximo se situar os valores de scores das amostras de particulados coletadas em campo, dos valores de scores do catalisador, mais provável que a sua composição tenha sido determinada pela fonte emissora.

#### 6.4.5 Análise de Componentes Principais das Amostras de Catalisador e de Solo.

Uma questão relevante surge na tentativa de se esclarecer o porque das amostras de particulados coletadas em diversas amostragens não apresentarem composição relativa semelhante às da fonte. Seria a sua composição mais semelhante à do solo e as partículas amostradas teriam ali sua origem? A análise seguinte confronta, inicialmente, as amostras de solo com as amostras de catalisador. A Figura 29 mostra os scores para as amostras obtidos empregando-se a concentração normalizada. Novamente observa-se que a composição das amostras de solo diferem significativamente da composição do catalisador.

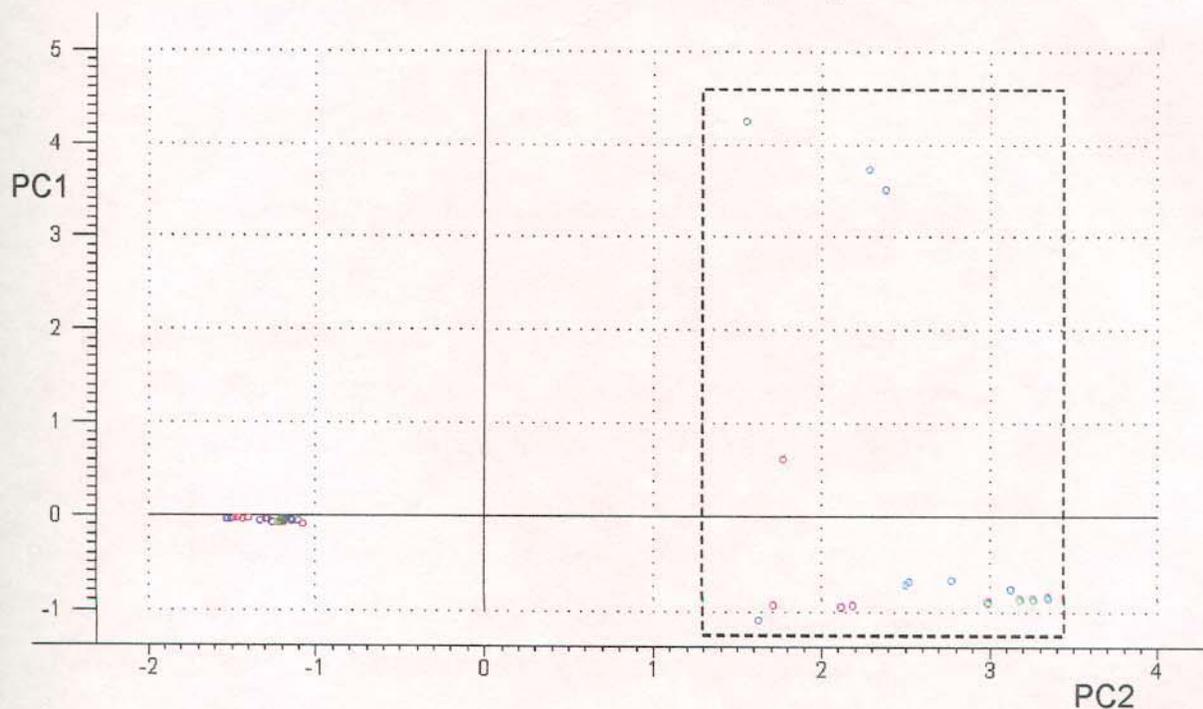
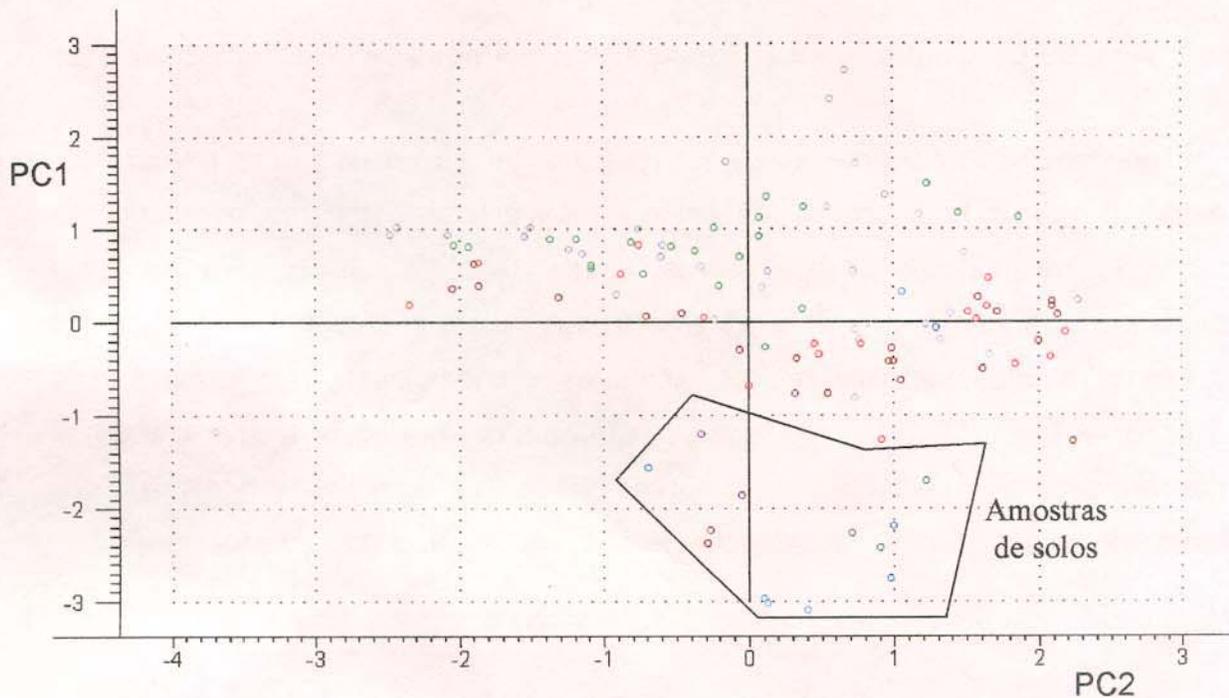


Figura 29 - Distribuição dos scores nos dois primeiros componentes principais para as amostras de catalisadores, particulado da chaminé e amostras de solo dos diferentes locais de amostragem.

A seguir procedeu-se à análise multivariada das amostras de solo e de particulados coletados em filtros coletados pelo LQA e pela CETESB. As Figuras 30 e 31 mostram que a composição do material dos filtros se assemelha mais com a composição do solo do que com aquela do catalisador, o que é corroborado pela comparação com o gráfico da Figura 29.



**Figura 30** - Distribuição dos scores para as amostras normalizadas de solo e de material particulado em suspensão

O gráfico apresentado na Figura 32 reúne os scores de todas as amostras. No gráfico pode-se ver novamente a maior similaridade entre a composição química das amostras coletadas próximo à fonte (amostrador instalado na refinaria) e as do material emitido por esta, refletida na proximidade dos scores dos dois grupos de amostras. Os valores dos scores das amostras de solo não se assemelham aos do material da fonte, mas confundem-se com os scores das amostras de filtro, o que evidencia mais uma vez, a participação da ressuspensão na composição do material particulado coletado.

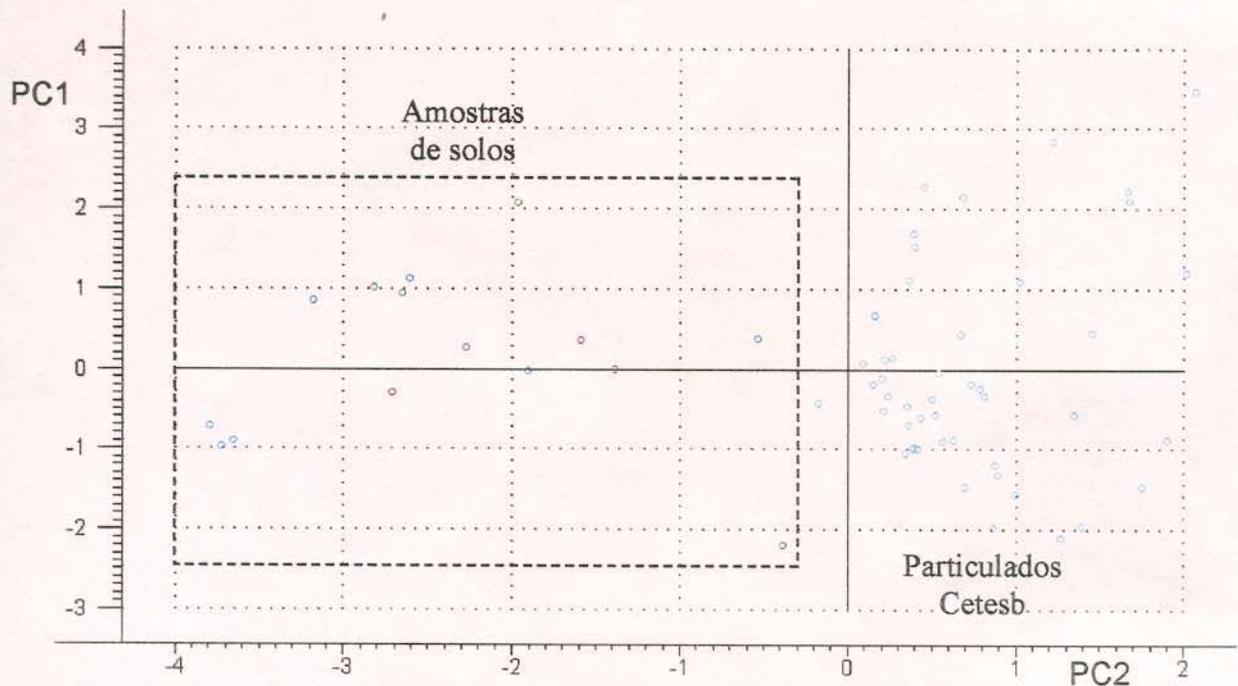


Figura 31 - Scores para amostras de solo e particulados amostrados pela CETESB.

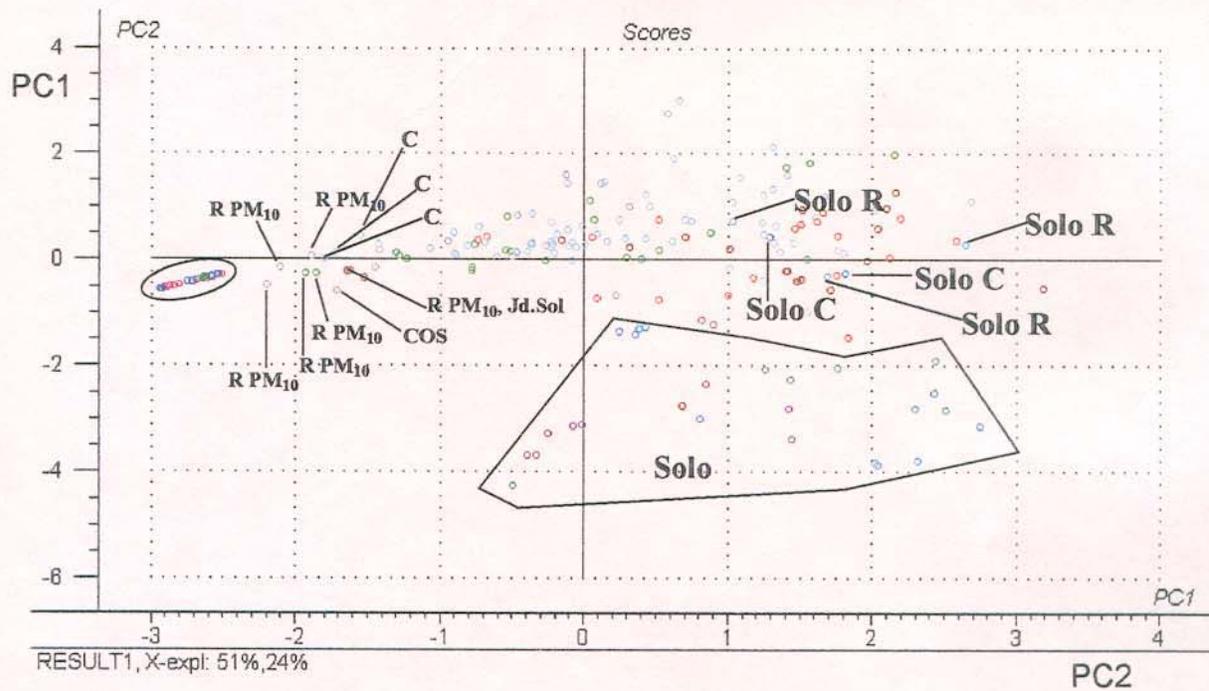


Figura 32 - Scores de todas as amostras; C corresponde às amostras coletadas pela CETESB, R são as amostras coletadas na Replan e COS, em Cosmópolis.

## 7. CONCLUSÕES E DISCUSSÃO FINAL

A principal conclusão deste estudo é a constatação de que a contribuição do catalisador utilizado nas unidades de craqueamento catalítico da Replan no material inalável ( $MP_{10}$ ) na área sob influência desta fonte emissora é inferior a 1% (um) por cento.

O estudo centrado no modelo de corpo receptor usando os elementos de Terras Raras como traçadores químicos mostrou ser viável se avaliado com auxílio de ferramentas estatísticas multivariadas (quimiometria).

Os dados de microscopia eletrônica e de análise de tamanho de partícula mostram que o tamanho médio das partículas do catalisador exausto emitido pela chaminé é menor que  $10\mu\text{m}$  mas parece ocorrer aglomeração ou nucleação formando estruturas maiores, cujo mecanismo de dispersão na atmosfera é desconhecido.

Dados obtidos para a composição química do solo indicam que esta fonte (ressuspensão) pode ser a de maior contribuição dos metais de terras raras coletados no amostrador.

O padrão nacional de qualidade do ar para amostragens de 24 horas ( $150\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), fixado na resolução CONAMA nº 3 de 28/06/90, foi ultrapassado em duas ocasiões no mês de maio, ambas no bairro João Aranha (Paulínia).

É importante destacar que a intensidade ou a forma pela qual a saúde pública pode ser afetada pelo percentual de contribuição da fonte investigada no  $MP_{10}$  da região, não foi estudada. É necessário, portanto, realizar um estudo específico do impacto da fonte fixa estudada, na saúde da população residente nos centros urbanos sob sua influência.

O tempo de residência do material particulado emitido na atmosfera, bem como o mecanismo de dispersão desse poluente não são ainda conhecidos. É evidente que a determinação de ambos parâmetros em um estudo futuro é interessante, podendo ajudar na avaliação e controle do impacto das emissões de material particulado inalável da fonte investigada, no meio-ambiente e na saúde da população da região de Paulínia.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALIC, F. C., OYOLA, P., **Optimización y Montaje de una Metodología Analítica para la Identificación y Selección de Muestras Atmosféricas que Permitan Diagnosticar en Forma Rapida la Calidad del Aire**, *V Encuentro de Química Analítica y Ambiental, IQRN, Universidade de Talca, 02-06 Octubre 2000*

BOER, J. L. M., VERWEIJ, W., KOERTS, T. V. D. V., MENNES, E. W., **Levels of Rare Earth Elements in Dutch Drinking Water and its Sources. Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Toxicological Implications. A Pilot Study**, *Wat. Res.* Vol. 30, N<sup>o</sup> 1, 190-198, 1996

BOUMANS, P. W. J. M., **Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy, Part 2, Applications and Fundamentals**, Jossey-Bass A Willey Company, 1987

CARVALHO, F. G., JABLONSKI, A., TEIXEIRA, E. C., **Estudo das Partículas Atmosféricas no Município de Charqueadas**, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Vol.4 N<sup>o</sup> 3- jul/set 1999 e N<sup>o</sup> 4- out/dez 1999

CARVALHO, F. G., JABLONSKI, A., TEIXEIRA, E. C., **Influência das Condições Meteorológicas na Concentração das Partículas Totais em Suspensão em Áreas Urbanas**, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, Vol.4 N<sup>o</sup> 3- jul/set 1999 e N<sup>o</sup> 4- out/dez 1999

CETESB - **Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo**, 1999/2001. Disponível em [www.cetesb.sp.gov.br](http://www.cetesb.sp.gov.br)

CLAARKE, A. G., BOOGAR, G. A. A., ANDREWS, G. E., **Particle size and chemical composition of urban aerosols**, *The Science of the Total Environment* 236 (1999) 15-24

CLEMENTE, D.A., **Estudo do impacto ambiental das fontes industriais de poluição do ar no município de Paulínia-SP empregando o modelo ISCST3**, Dissertação de mestrado – FEQ UNICAMP, 2000

COHEN, D. D., **Seasonal and Regional Variation in Ambient Fine Particle Concentration and Sources in New South Wales, Australia: A Seven Year Study**, *Int. Conf. On Urban Climatology, Sydney*, 8-12 Nov 1999

CONAMA - RESOLUÇÃO Nº 003, de 28 de junho de 1990, disponível em: <http://www.lei.adv.br/003-90.htm>

COOPER A. J. & WATSON, J.A.J. (1980) **Receptor Oriented Methods of Air Particulate Source Apportionment**, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 30: (10), 1116-1125.

COSTA V.R., **Poluição atmosférica mata**, *Ciência Hoje* Vol 28 Nº 163, pág. 50-52 (2000) - Também disponível em: <http://lqa.iqm.unicamp.br/pdf/evolucao.pdf>

DAISEY, J.M. In: **Toxic air pollution: a comprehensive study of non-criteria air pollutants**. p45-65 (LLOYD, J.P., DAISEY, J.M.,eds.) Lewis Publishers, Michigan, (1987).

DAUBENMIRE, R., F. **Plants and Environment - A Textbook of Antecology**, third edition, John Wiley & Sons, 1974 p.165-167, 247

FERREIRA, M. M. C., ANTUNES, A. M., MELO, M. S., VOLPE, P. L. O., **"Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial"**, *Química Nova*, 22, 724-731 (1999).

GONZÁLEZ, E. B., GARDA, J. M. A., VELASCO, E. S. & MAHÍA, P. L., **Metals in airborne particulate matter in La Coruña (NW Spain)**, *The Science of the Total Environment* 196 (1997) 131-139

GORBUNOVA.V., ONISCHENKO T.L., GUNDORINA ,S.F., FRONTASYEVA M.V., **Peculiarities of rare-earth-element distribution in environmental objects**, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, Vol. 167 N<sup>o</sup> 2 (1993) 399-412

Handbook of Chemistry and Physics, College Edition, 45<sup>th</sup> Edition, *A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, Published by the Chemical Rubber Co. (1964-1965), p F-81.

HARRISON, R. M., SMITH, D. J. T., PIO, C. A. & CASTRO, L. M., **Comparative Receptor Modelling Study of Airborne Particulate Pollutants in Birmingham (United Kingdom), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan)**, *Atmospheric Environment* Vol. 31, N<sup>o</sup> 20, 3309-3321, 1997

HENRY, R. C., LEWIS C. W., HOPKE, P. K. & WILLIAMSON, H. J., **Review of Receptor Model Fundamentals**, *Atmospheric Environment* Vol. 18, N<sup>o</sup> 8, 1507-1515, 1984

HP: <http://www.cetesb.sp.gov.br> (acessada dia 15.03.02)

HP: <http://www.who.int/inf-fs/en/fact187.html> (acessada dia 16.11.02)

HP: <http://www.gpca.com.br/gil/art59.htm> (acessada dia 14.10.02)

HP: [www.rondonia.ro.gov.br/secretarias](http://www.rondonia.ro.gov.br/secretarias) (acessada dia 14.10.02)

HP: <http://www.ambiente.sp.gov.br> (acessada dia 10.11.02)

HP: <http://www.br.com.br/> (acessada dia 17.11.02)

HP: <http://www.paulinia.sp.gov.br> (acessada dia 17.11.02)

HP: <http://quimica.fe.usp.br/global/cc5/estadao-5.html> (acessada dia 03.08.02)

HP: [http://www.pr.gov.br/iap/qda\\_2000\\_010801.pdf](http://www.pr.gov.br/iap/qda_2000_010801.pdf) (acessada dia 03.08.02)

JAAKO PÖYRI ENGENHARIA, **Estudo de Impacto Ambiental – EIA, Companhia Termelétrica do Planalto Paulista**, - V.II / V.III, 1999

JARDIM, W. F., “**A Evolução da Atmosfera Terrestre**”. Química Nova na Escola, Cadernos Temáticos, 1: 5-8 2001

KLEEMAN, M. J. & CASS, G. R., **Source Contributions to the size and composition distribution of urban particulate air pollution**, *Atmospheric Environment* Vol. 32, N<sup>o</sup> 16, 2803-2816, 1998

KÜMMERER, K. & HELMERS, E., **Hospital Effluents as a Source of Gadolinium in the Aquatic Environment**, *Environ. Sci. Technol.* 2000, 34, 573-577

LOUREIRO, F. E. V. L., **Terras-Raras no Brasil, depósitos, recursos identificados, reservas**, CETEM - Centro de Tecnologia Mineral, 1994.

MARTENS, N., Naes, T., **Multivariate Calibration**, *John Willey & Sons, New York*, 1999

MARCAZZAN, G.M., VACCARO, S., VALLI, G. & VECCHI, R. **Characterization of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2,5</sub> particulate matter in the ambient air of Milan (Italy)**, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 4639-4650

McLEAN, J. E. & BLEDSOE, B. E., **Ground Water Issue, Behavior of Metals in Soils- EPA/540/S92/018**, Outubro 1992

METHOD IO3.4 - IO-3 p. 3.4-21 **Compendium of Methods for Inorganic Air Pollutants** EPA/625/R-96/010a junho 1999

MIRANDA, R. M., ANDRADE M.F., WOROBIEC, A. & GRIEKEN, R.V. **Characterisation of aerosol particles in the São Paulo Metropolitan Area**, *Atmospheric Environment* 36 (2002) 345-352

MORO, G., LASAGNI, M., RIGAMONTI, N., COSENTINO, U. & PITEA, D., **Critical Review of the Receptor Model Based on Target Transformation Factor Analysis**, *Chemosphere*, Vol 35, N<sup>o</sup>8, 1847-1865, 1997

OLMEZ, I. & GORDON, G. E., 1985, **Rare earth: atmospheric signatures for oil-fired power plants and refineries**, *Science*, 229, 966-969.

OLMEZ, I. & GORDON, G. E., 1985, **Rare earth: atmospheric signatures for oil-fired power plants and refineries**, *Science*, 229, 966-969. *Apud* Rahn K.A. (1976).

PIAUI, F.S. **Homem e Poluição**, Ed. Palmeiras, 1972

QUEROL, X., ALASTUEY, A., RODRIGUEZ, S., PLANA, F., MANTILLA, E., RUIZ, C. R., **Monitoring of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> around primary particulate anthropogenic emission sources**, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 845-858

SEINFELD, J. H. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**, New York, John Wiley & Sons, 1986.738p

SEIGNEUR, C & PAI, P., **Modeling Atmospheric Particulate Matter**, *Environmental Science & Technology/News*, 1999 p.80-86

SHOLKOVITZ, E. & SZYMCZAK, R., **The estuarine chemistry of rare earth elements: comparison of the Amazon, Fly, Sepik and the Gulf of Papua systems**, *Earth and Planetary Science Letters* 179 (2000) 299-309

SZEFER, P., GLASBY, G.P., STÜBEN, D., KUSAK, A., GELDON, J., BERNER, Z., NEUMANN, T., WARZOCHA, J., **Distribution of Selected Heavy Metals and Rare Earth Elements in Surficial Sediments from the Polish Sector of the Vistula Lagoon**, *Chemosphere*, Vol. 39, N<sup>o</sup> 15, 2785-2798, 1999

THOMSEN, V., ROBERTS, G. & BURGESS, K., **The Concept of Background Equivalent Concentration in Spectrochemistry** *Spectroscopy* 15 (1) 33-36, 2000

U.S.E.P.A., 1998a Handbook of Air Toxics Emission Inventory Development, vol. I: **Stacionary Source**. Office of air quality planning and standards. EPA – 445/B – 98 – 002. Research Triangle Park, N.C. Disponível em <http://www.epa.gov/ttn/chief.html>. Acessado em 23/11/02

WEI, F., TENG, E., WU, G., HU, W., WILSON, W. E., CHAPMAN, R. S., J. C. PAU, & ZHANG, J., **Ambient Concentrations and Elemental Compositions of PM10 and PM2,5 in Four Chinese Cities**, *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33, 4188-4193

WEN, B., YUAN, D., SHAN, X., LI, F. & ZHANG S., **The influence of rare earth elements fertilizer application on the distribution and bioaccumulation of rare earth elements in plants under field conditions**, *Chemical Speciation & Bioavailability*, Vol 13, N<sup>o</sup> 2, 2001

WYTTENBACH, A., TOBLER, L. & FURRER, V. **The Concentration of Rare Earth Elements in Plants and in the Adjacent Soils**, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. V.204, N.2, P.401- 413, 1996

WHO - *World Health Organization*, disponível em [www.who.int/en/](http://www.who.int/en/) - acessado em 13/01/2003.

ZHANG, C., WANG, ZHANG, L. E S., **Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China** *Applied Geochemistry*, Vol 13, N<sup>o</sup> 4, 451-462, 1998

ZANNETTI, P., **Air Pollution Modeling: Theories, Computacional Methods and Available Software**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990. p.444.