

**Caracterização química do material particulado suspenso na
atmosfera empregando a fluorescência de
raios X dispersiva em energia (EDXRF)**

Fabio Lopes

Dissertação apresentada ao Centro de
Energia Nuclear na Agricultura,
Universidade de São Paulo, como parte
dos requisitos para a obtenção do título
de Mestre em Ciências, Área de
Concentração: Energia Nuclear na
Agricultura.

PIRACICABA
Estado de São Paulo – Brasil
Agosto - 2003

**Caracterização química do material particulado suspenso na
atmosfera empregando a fluorescência de
raios X dispersiva em energia (EDXRF)**

Fabio Lopes

Físico

Orientador: Dr. **Carlos Roberto Appoloni**

Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências, Área de Concentração: Energia Nuclear na Agricultura.

PIRACICABA

Estado de São Paulo – Brasil

Agosto - 2003

Ofereço

À minha família, em especial
a minha mãe, Maria, pelo apoio
incondicional e amor.

À minha esposa Adriana pela
ajuda e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni pela oportunidade, orientação, incentivo e amizade.

Agradeço ao Prof. Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho pela orientação, idéias, discussões, sugestões e motivação durante todo processo de desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Instrumentação Nuclear, Alfredo José Ferraz de Mello, Amauri A. Menegário, Ana Carla F. Gomes, Daniel C. Peligrinotti, Eduardo de Almeida, Liz Mary B. Moraes, Luis A. Senicato e Richard M. da Cunha e Silva pela ajuda, discussão essenciais ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos Ana Célia Santos Pikina, Luis Fernandes de Souza Carvalho e Lucélia Vieira Dutra, Dioniso dos Santos, Pedro S. Rosa e Sérgio Pikina pelo incentivo, amizade e momentos de descontração proporcionados ao longo deste trabalho.

Ao aluno Lúcio César de Almeida ao Físico Paulo Sérgio Parreira e a aluna Viviane Scheibel pela cooperação nos trabalhos de campo.

À professora Silvana Moreira por permitir a utilização dos equipamentos de coleta.

A todo o pessoal da oficina mecânica do CENA pela ajuda na confecção e instalação dos equipamentos.

Ao IAPAR, na pessoa do Sr. Edmirson Borrozzino por fornecer os dados relativos a meteorologia da cidade de Londrina.

À CETESB por ceder espaço junto à estação de coleta localizada na praça central de Piracicaba.

Ao Físico e Microscopista Sérgio L. de Jesus do Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera – NUPEGEL/USP pelo auxílio nas análises das imagens apresentadas nesse trabalho.

Ao Sr. Antonio Luiz Bragato e Luicila Calheiros por permitir a instalação do equipamento de coleta localizado na cobertura do prédio da biblioteca central em Piracicaba.

À Secretaria de Cultura por fornecer as condições necessárias para a instalação do equipamento de coleta em Londrina.

À Universidade Estadual de Londrina (UEL), pela formação.

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP) aqui representado pelo Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN) por fornecer a infra-estrutura e condições técnicas necessárias à realização deste trabalho.

Laboratório de Física Nuclear Aplicada/UEL

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

A DEUS pela vida

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XII
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. Meio Ambiente e Legislação	03
2.2. Aerossol	04
2.3. Particulado Atmosférico	05
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
3.1. Análise por Fluorescência de Raios X	13
3.2. Equação Fundamental	14
3.3. Limite de Detecção	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS	17
4.1. Locais de Coleta	17
4.2. Amostrador de Particulado Fino e Grosso - AFG	18
5. METODOLOGIA ANALÍTICA.....	21
5.1. Gravimetria	21
5.2. Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF)	21
5.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDS)	23
5.4. Análise Multivariada	24
5.4.1. Análise de agrupamento (Clusters Anaysis)	24
6. SENSIBILIDADE ELEMENTAR	26
6.1. Ar	26

6.2.	Vácuo	27
6.3.	Amostra de Referência Certificada	28
6.4.	Límite de Detecção (LD)	29
7.	CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM.....	32
7.1.	Caracterização Média da Composição Elementar do Particulado	36
7.2.	Piracicaba	37
7.3.	Londrina	44
8.	ANÁLISE MULTIVARIADA	52
8.1.	Análise de agrupamento - Piracicaba	52
8.2.	Análise de agrupamento - Londrina	57
9.	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA	61
9.1.	Material Particulado Grosso - Piracicaba	61
9.1.1.	Aglomerados	62
9.1.2.	Esféricas	63
9.1.3.	Chapa	65
9.1.4.	Fibras	66
9.2.	Material Particulado Fino Coletado em Piracicaba	67
9.2.1.	Aglomerados	68
9.2.2.	Esféricas	69
9.3.	Material Particulado Grosso Coletado em Londrina	71
9.3.1.	Aglomerados	71
9.3.2.	Esféricas	73
9.4.	Material Particulado Fino Coletado em Londrina	74
9.4.1.	Aglomerados	75
9.4.2.	Esféricas	76
10.	CONCLUSÕES.....	78
11.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1	Fotografia do amostrador de particulado fino e grosso – AFG... 19
Figura 2	Fotografia do equipamento completo utilizado para a coleta do Material Particulado..... 20
Figura 3	Fotografia do sistema EDXRF do Laboratório de Instrumentação Nuclear do CENA/USP..... 22
Figura 4	Fotografia do microscópio eletrônico de varredura com sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia do NUPEGEL..... 24
Figura 5	Sensibilidade elementar versus o número atômico para a linha K em ambiente de ar..... 27
Figura 6	Sensibilidade elementar versus o número atômico para a linha K em ambiente de vácuo..... 28
Figura 7	Limite de detecção para a linha K dos elementos 13 (Al) a 35 (Br), para um tempo de excitação de 1000 s..... 31
Figura 8	Concentração de massa para o material particulado de Piracicaba, dado pela soma do particulado fino e grosso para o período de inverno de 2002..... 32
Figura 9	Concentração de massa para o material particulado de Piracicaba, dado pela soma do particulado fino e grosso para o período de verão de 2003..... 33
Figura 10	Concentração de massa para o material particulado de Londrina, dado pela soma do particulado fino e grosso para o período de inverno de 2002..... 34
Figura 11	Concentração de massa para o material particulado de Londrina, dado pela soma do particulado fino e grosso para o período de verão de 2003..... 35

Figura 12	Espectro de raios X característicos da amostra LG-18, irradiada no ar para um tempo de 500 s.....	36
Figura 13	Espectro de raios X característicos da amostra PG-41, irradiada no vácuo para um tempo de 300 s.....	37
Figura 14	Dendograma do material particulado fino, coletado no inverno de 2002 na cidade de Piracicaba.....	39
Figura 15	Dendograma do material particulado grosso, coletado no inverno de 2002 na cidade de Piracicaba.....	40
Figura 16	Dendograma do material particulado fino, coletado no verão de 2003 na cidade de Piracicaba.....	42
Figura 17	Dendograma do material particulado grosso, coletado no verão de 2003 na cidade de Piracicaba.....	43
Figura 18	Dendograma do material particulado fino, coletado no inverno de 2002 na cidade de Londrina.....	46
Figura 19	Dendograma do material particulado grosso, coletado no inverno de 2002 na cidade de Londrina.....	47
Figura 20	Dendograma do material particulado fino, coletado no verão de 2003 na cidade de Londrina.....	49
Figura 21	Dendograma do material particulado grosso, coletado no verão de 2003 na cidade de Londrina.....	50
Figura 22	Dendograma do material particulado fino, coletado no inverno de 2002 na cidade de Piracicaba.....	53
Figura 23	Dendograma do material particulado grosso, coletado no inverno de 2002 na cidade de Piracicaba.....	54
Figura 24	Dendograma do material particulado fino, coletado no verão de 2003 na cidade de Piracicaba.....	55
Figura 25	Dendograma do material particulado grosso, coletado no verão de 2003 na cidade de Piracicaba.....	56

Figura 26	Dendograma do material particulado fino, coletado no inverno de 2002 na cidade de Londrina.....	57
Figura 27	Dendograma do material particulado grosso, coletado no inverno de 2002 na cidade de Londrina.....	58
Figura 28	Dendograma do material particulado fino, coletado no verão de 2003 na cidade de Londrina.....	59
Figura 29	Dendograma do material particulado grosso, coletado no verão de 2003 na cidade de Londrina.....	60
Figura 30	Vista geral de um filtro com poros de 8 μm com partículas coletada durante o inverno de 2002 em Piracicaba.....	61
Figura 31	Aglomerado coletado no inverno de 2002.....	62
Figura 32	Aglomerado coletado no inverno de 2002.....	62
Figura 33	Aglomerado coletado no verão de 2003.....	62
Figura 34	Aglomerado coletado no verão de 2002.....	62
Figura 35	Espectro de raios X da partícula mostrada na figura 32.....	63
Figura 36	Esfera coletada no inverno de 2002.....	64
Figura 37	Esfera coletada no inverno de 2002.....	64
Figura 38	Esfera coletada no verão de 2003.....	64
Figura 39	Esfera coletada no inverno de 2002.....	64
Figura 40	Espectro de raios X da partícula esférica mostrada na figura 38.....	64
Figura 41	Chapas coletadas no inverno de 2002.....	65
Figura 42	Chapa coletada no inverno de 2002.....	65
Figura 43	Chapa coletada no inverno de 2002.....	65
Figura 44	Chapa coletada no inverno de 2002.....	65
Figura 45	Espectro de raios X da partícula mostrada na figura 43.....	66
Figura 46	Fibra coletada no inverno de 2002.....	66
Figura 47	Fibra coletada no verão de 2003.....	66
Figura 48	Espectro de raios X da fibra mostrada na figura 46.....	67

Figura 49	Vista geral de um filtro com poros de 0,4 μm com partículas coletadas durante o verão de 2003 em Piracicaba.....	67
Figura 50	Aglomerado coletado no inverno de 2002.....	68
Figura 51	Aglomerado coletado no verão de 2003.....	68
Figura 52	Aglomerados coletados no inverno de 2002.....	68
Figura 53	Aglomerado coletado no verão de 2003.....	68
Figura 54	Espectro de raios X da partícula mostrada na figura 51.....	69
Figura 55	Esferas e aglomerados coletados no inverno de 2002.....	69
Figura 56	Esfera e aglomerado coletado no verão de 2003.....	69
Figura 57	Esferas e aglomerados coletado no inverno de 2002.....	70
Figura 58	Esfera e aglomerados coletado no verão de 2003.....	70
Figura 59	Espectro de raios X da partícula esférica mostrada na figura 56.....	70
Figura 60	Vista geral de um filtro com poros de 8 μm com partículas coletadas durante o inverno de 2002 em Londrina.....	71
Figura 61	Aglomerado coletado no verão de 2003.....	72
Figura 62	Aglomerado coletado no verão de 2003.....	72
Figura 63	Aglomerado coletado no inverno de 2002.....	72
Figura 64	Aglomerado coletado no inverno de 2002.....	72
Figura 65	Espectro de raios X da partícula esférica mostrada na figura 60.....	72
Figura 66	Esfera coletada no inverno de 2002.....	73
Figura 67	Esfera coletada no inverno de 2002.....	73
Figura 68	Esfera coletada no inverno de 2002.....	73
Figura 69	Esferas coletadas no inverno de 2002.....	73
Figura 70	Espectro de raios X da partícula esférica mostrada na figura 69.....	73
Figura 71	Vista geral de um filtro com poros de 0,4 μm com partículas coletadas durante o verão de 2003 em Londrina.....	74

Figura 72	Aglomerados coletado no inverno de 2003.....	75
Figura 73	Aglomerado coletado no verão de 2003.....	75
Figura 74	Aglomerado coletado no inverno de 2003.....	75
Figura 75	Aglomerado coletado no verão de 2003.....	75
Figura 76	Espectro de raios X da partícula mostrada na figura 72.....	76
Figura 77	Esfera coletada no verão de 2003.....	77
Figura 78	Esfera coletada no inverno de 2003.....	77
Figura 79	Espectro de raios X da partícula mostrada na figura 77.....	77

LISTA DE TABELAS

	página
Tabela 1 Resolução CONAMA nº 003 de 28/06/90 (CETESB, 2000).....	04
Tabela 2 Classificação das partículas de acordo com seus diâmetros.....	07
Tabela 3 Locais de coletas do material particulado.....	20
Tabela 4 Valores certificados e medidos das concentrações químicas nas amostras de referência certificadas, e respectivos intervalos de confiança.....	29
Tabela 5 Valores do limite de detecção para as linhas K e L.....	30
Tabela 6 Concentrações elementares médias e desvio padrão (DP) obtidas para o particulado fino e grosso na Campanha de Amostragem realizada em Piracicaba (SP), no inverno de 2002..	38
Tabela 7 Concentrações elementares médias e desvio padrão (DP) obtidas para o particulado fino e grosso na Campanha de Amostragem realizada em Piracicaba (SP), no verão de 2003....	41
Tabela 8 Concentrações elementares médias e desvio padrão (DP) obtidas para o particulado fino e grosso na Campanha de Amostragem realizada em Londrina (PR), no inverno de 2002....	44
Tabela 9 Concentrações elementares médias e desvio padrão (DP) obtidas para o particulado fino e grosso na Campanha de Amostragem realizada em Londrina (PR), no verão de 2003.....	48

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A = fator de absorção do raio X característico pela matriz (adimensional);

A = fator de absorção do raio X característico pela matriz ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$).

C = concentração do elemento na matriz (g g^{-1});

c = concentração do elemento na matriz (g cm^{-2});

I = intensidade líquida (cps) do raio X característico do elemento de interesse;

BG = Back Ground (cps);

LD = limite de detecção (ng/m^3);

S_i = sensibilidade elementar ($\text{cps g}^{-1} \text{cm}^2$) para o raio X do elemento de interesse;

S = Sensibilidade Elementar do Analito ($\text{cps g}^{-1} \text{cm}^2$);

T = tempo (s) de excitação\ detecção;

AAS (*Atomic Absorption Spectrometry*) = Espectrometria de Absorção Atômica;

AFG (*Amostrador Fino e Grosso*) = amostrador de particulado fino e grosso;

AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting*)

EDS (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence System*) = fluorescência de raios X por dispersão de energia;

CENA = *Centro de Energia Nuclear na Agricultura*

CONAMA = *Conselho Nacional de Meio Ambiente*

EDXRF (*Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*) = fluorescência de raios X por dispersão de energia;

IAPAR = *Instituto Agrônomo do Paraná*;

IBAMA = *Instituto Brasileiro Meio do Ambiente*);

ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) = espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado intuitivamente;

INAA (*Instrumental Neutron Activation Analysis*) = análise por ativação neutrônica instrumental;

NIST-USA (*National Institute of Standard and Technology*) = instituto nacional de padrões e tecnologia;

LFS (*Low-Flow Rate Sampler*);

LIN (*Laboratório de Instrumentação Nuclear*);

NUPEGEL (*Núcleo de Pesquisa em Geoquímica e Geofísica da Litosfera*);

PIXE (*Proton Induced X-Ray Emission*) = fluorescência de raios X induzida por próton;

PML/SEPLAN (*Prefeitura Municipal de Londrina/Secretária de Planejamento*);

SEM (*Scanning Electronic Microscopy*) = microscopia eletrônica de varredura;

SFU (*Stacker Filter Units*);

TXRF (*Total Reflection X-Ray Fluorescence*) = fluorescência de raios X por reflexão total;

WDXRF (*Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*) = fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda;

XRF (*X-Ray Fluorescence*) = fluorescência de raios X;

UEL (*Universidade Estadual de Londrina*)

USP (*Universidade de São Paulo*)

Caracterização química do material particulado suspenso na atmosfera empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF)

Autor: Fabio Lopes

Orientador: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni

RESUMO

O objetivo principal do trabalho foi a avaliação da composição química do material particulado em suspensão na atmosfera em Londrina/PR e Piracicaba/SP. A amostragem foi realizada nas estações de verão e inverno, utilizando-se um amostrador tipo *stacker*, permitindo a coleta simultânea de particulados fino (partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μm) e grosso (entre 2,5 e 10 μm), utilizando filtros com 47 mm de diâmetro e diâmetros de poros de 0,4 e 8 μm , respectivamente. Para a análise das amostras, foi utilizada a técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF). As excitações e detecções dos raios X característicos foram realizadas sob atmosfera de ar e vácuo, quantificando-se os elementos químicos na faixa do Al ao Zr. Os espectros de raios X obtidos foram interpretados com o auxílio do programa AXIL. A quantificação dos elementos químicos foi realizada pela metodologia dos parâmetros fundamentais. Foi utilizado também um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema de fluorescência de raios X por dispersão em energia para a caracterização química e morfológica dos principais grupos de partículas existentes no material particulado. A metodologia de análise de agrupamento foi usada para identificar as possíveis fontes de emissão ou de formação do material particulado.

Chemical characterization of the particulate matter suspended in the atmosphere using the energy dispersive x-ray fluorescence (EDXRF)

Author: Fabio Lopes

Adviser: Prof. Dr. Carlos Roberto Appoloni

SUMMARY

The main objective of this work was the chemical composition evaluation of the suspended particulate matter in the Londrina/PR and Piracicaba/SP atmospheres. The sampling was accomplished in the summer and winter seasons, with a stacker filter holder, which allowed the simultaneous collection of fine particulates (particles with aerodynamic diameter smaller than 2,5 μm) and gross particulates (particles between 2,5 and 10 μm), using filters of 47 mm diameter and pore diameters of 0,4 and 8 μm , respectively. The samples analysis was accomplished with the energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) technique. The excitation and detection of the characteristic X-rays were done in air atmosphere and vacuum, quantifying the chemical elements in the range from Al to Zr. The obtained X-rays spectra were interpreted with the aid of the AXIL software. The chemical elements quantification was accomplished by the fundamental parameters methodology. It was also employed a scanning electronic microscope (SEM/EDS) connected to an energy dispersive X-ray fluorescence system for the chemical and morphologic characterization of the main groups of existent particles in the particulate matter. The grouping analysis methodology was used to identify the possible emission or formation sources of the particulate matter.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Segundo Fellenberg (1980), desde os primórdios das civilizações os resíduos dos sistemas de produção artesanais ou semi-industrializados, são lançados no meio ambiente, principalmente nos cursos d'água e no ar atmosférico.

Com certeza naquela época havia uma preocupação com o mau cheiro e as fumaças agressivas que tais sistemas exalavam, de tal forma que, tanto na Grécia quanto na Roma Antiga, as fundições de cobre e prata, e as fábricas de azeite eram localizadas em zonas desabitadas e longe das cidades.

No entanto, com o crescimento das cidades, tais sistemas ficavam mais próximos e a agressividade e o desconforto com o mau cheiro voltavam a incomodar; então, transferiam-se novamente os corpos poluidores. Assim o problema ambiental continuava sendo apenas deslocado para pontos mais distantes.

A evolução sócio-econômica do sistema, que compreende a agricultura, a indústria e o transporte têm mostrado sua influência no meio ambiente. Desta forma bilhões de toneladas de produtos tóxicos têm sido lançados ao ar e acabam fechando, de uma forma ou de outra, o circuito de uma cadeia alimentar danosa à saúde.

Assim se faz necessário um melhor entendimento quanto à importância das substâncias presentes no aerossol contido na troposfera

(camada de ar que se encontra até 12 km acima da crosta terrestre), onde o homem desenvolve suas atividades (Derísio, 1992).

Estes aerossóis, constituídos de partículas sólidas e líquidas em suspensão no ar, contribuem para a poluição atmosférica de um ambiente urbano e podem ser prejudiciais à saúde da população, influenciando diretamente em sua morbidade e mortalidade.

Desta forma, elementos como arsênio, cromo, cádmio, chumbo, cobre, zinco, manganês e compostos orgânicos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes no aerossol podem causar males à saúde, pois possuem propriedades cancerígenas.

No entanto, para compreendermos os danos causados pelas partículas que constituem o aerossol é necessário conhecermos os parâmetros que as caracterizam, tais como: tamanho, forma, composição química e principalmente a maneira como elas se depositam no sistema respiratório humano.

Sistema esse, que em um adulto normal processa 10-25 m³ (12-30 kg) de ar por dia, possuindo uma área superficial (onde ocorre a troca dos gases) de aproximadamente 75 m², composta de mais de 2000 km de capilares.

Assim com a finalidade de caracterizar o material particulado suspenso na atmosfera foi escolhido Piracicaba (SP) e Londrina (PR), duas cidades com características climáticas e sócio-econômicas bem distintas.

Piracicaba (SP), situada na região sudeste do Estado de São Paulo, é uma das mais desenvolvidas do Estado, havendo, uma grande concentração de indústrias. Além disto, é uma zona canavieira, onde é tradicional a queima de cana-de-açúcar antes do seu corte manual, introduzindo na atmosfera grande quantidade de material particulado.

Londrina, situado na região norte do Paraná, hoje com uma população de aproximadamente 450.000 habitantes, é a segunda maior

cidade do Estado e a terceira do sul do País sendo pólo de uma região agrícola e industrial.

Outra motivação do estudo na região de Londrina deve-se ao fato da cidade, a exceção deste estudo, pertencer ao grupo de regiões de nosso território desfavorecidas de um monitoramento consciente e regular.

Como a análise de material particulado presente na atmosfera de Londrina nunca foi realizada, justifica-se a importância do monitoramento da qualidade atmosférica.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Meio Ambiente e Legislação

Os padrões nacionais de qualidade do ar foram definidos pela portaria normativa nº 348 de 14/03/1990 do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente - (IBAMA) e de Recursos Naturais Renováveis e transformados na resolução CONAMA nº 003, de 28 de junho de 1990.

A tabela 1 expõe a resolução 003/90 apresentado os valores dos padrões nacionais para particulado total em suspensão, particulado inalável, dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, monóxido de carbono e ozônio (CETESB, 2000).

O padrão primário estabelece o limite máximo tolerável para a saúde da população e secundário constitui os nível máximo desejado de concentração dos poluentes. Nas áreas urbanas aplicam-se somente padrões primários, os secundários são aplicados em áreas de preservação (Castanho, 2000).

Tabela 1 - Resolução CONAMA nº 003 de 28/06/90 (CETESB, 2000).

POLUENTES	TEMPO DE AMOSTRAGEM	PADRÃO PRIMÁRIO (mg/m³)	PADRÃO SECUNDÁRIO (mg/m³)	MÉTODODE MEDIÇÃO
Partículas Totais em Suspensão	24 horas (1)	240	150	Amostrador de Grande Volume
	MGA (2)	80	60	
Dióxido de Enxofre	24 horas (1)	365	100	Pararosanilina
	MAA (3)	80	40	
Monóxido de Carbono	1 hora (1)	4000 (35 ppm)	40000 (35 ppm)	Infravermelho não dispersivo
	8 horas (1)	10000 (9 ppm)	10000 (9 ppm)	
Ozônio	1 hora (1)	160	160	Qumiluminescência
Fumaça	24 horas (1)	150	100	Refletância
	MAA (3)	60	40	
Partículas Inaláveis	24 horas (1)	150	150	Separação Inercial Filtração
	MAA (3)	50	50	
Dióxido de Nitrogênio	1 hora (1)	320	190	Qumiluminescência
	MAA (3)	100	100	

1- Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano.

2 - Média geométrica anual.

3 - Média aritmética anual.

2.2. Aerossol

Aerossol pode ser definido como partículas sólidas e líquidas suspensas em um meio gasoso; assim, a atmosfera está repleta de partículas sólidas e líquidas em suspensão, com tamanhos variando de 0,001 – 100 µm (Willke & Baron 1993).

Assim, o parâmetro mais importante para a caracterização do comportamento dos aerossóis é o tamanho das partículas, estas partículas podem ser manufaturadas ou produzidas naturalmente e apresentam grande variedade de tamanho, forma, densidade e composição química.

Deste modo o aerossol atmosférico possui características diferentes quanto às suas origens, processos de formação, transformação e remoção que sofrem e, principalmente, quanto às suas composições químicas.

Portanto, o estudo das partículas presente no aerossol pode ajudar a solucionar vários problemas em ciência atmosférica. As partículas do aerossol são importantes para a compreensão da eletricidade presente na atmosfera, estas partículas suspensas absorvem e espalham radiação, e possuem importante papel na formação núcleos de condensação para vapor d'água (Mészáros,1981).

2.3. Particulado Atmosférico

O material particulado pode se melhor definido como somente sólidos em suspensão. A origem destas partículas pode ser naturais ou antropogênicas, sendo classificadas como inorgânicas e orgânicas (Manahan,1994).

As partículas inorgânicas são compostas por vários elementos, alguns emitidos por fontes naturais como: Al, K, I, Na, Si, Fe e Cl, e outros introduzidos pelas atividades humanas, como Br, Cu, Mn, Ba, Zn, Mg, Pb, Fe, Ca, V, Ti, Be, Sn, Se, Bi, Li, Cs, Cd, Co, Ni, Hg (Manahan, 1994).

As partículas orgânicas são produzidas por combustão, esfoliação de materiais poliméricos, materiais biológicos e transformações químicas em diferentes processos, envolvendo vários compostos orgânicos de classes e estruturas diferentes. Estas partículas são as mais preocupantes, pois em contato com a atmosfera, envolvendo processos fotoquímicos ou de catálises por metais, podem sofrer várias transformações físico-químicas, tornando-se radicais livres e comprometendo seriamente a qualidade de vida na Terra, (Manahan, 1994).

Assim, as relações do material particulado com o meio ambiente são bastante complexas, e, para melhor descrever seu comportamento, é necessário, além de se determinar a sua concentração, tamanho e composição química, a fase e morfologia dessas partículas.

Essas partículas em suspensão no ar atmosférico espalham e absorvem radiação. O espalhamento da radiação solar por partículas de aerossol causa um dos efeitos mais imediatos da poluição do ar, que é degradação da visibilidade. Além disso, estas partículas atuam como núcleos de condensação para a formação de nuvens. O material particulado também participa ativamente dos mecanismos de remoção de sulfatos ou de nitratos da atmosfera, produzindo a chamada chuva ácida (Seinfeld, 1986).

Além disso, o material particulado presente no aerossol também pode ser inalado pelos seres vivos, e neste caso, o dano causado depende fundamentalmente de suas características físicas e químicas. A fração fina do particulado é particularmente importante, pois esta pode chegar até os alvéolos pulmonares e, dependendo de sua composição química, causar grandes danos à saúde (Hinds, 1999).

A capacidade do material particulado fino de aumentar os efeitos fisiológicos dos gases presentes no ar é um dos aspectos mais graves da poluição do ar, no entanto também existe a possibilidade destes gases serem catalisados e transformados quimicamente em espécies mais danosas à saúde. Gases, como o dióxido de enxofre, por exemplo, são adsorvidos ao particulado apresentando efeitos mais danosos à saúde que a presença isolada de cada um deles (Derísio, 1992).

Assim, o perigo causado pela inalação de partículas depende não só da forma e tamanho como também da composição química e do lugar no qual elas foram depositadas no sistema respiratório, (Hinds, 1999).

Deste modo as partículas podem ser classificadas de acordo com o seu diâmetro em três classes como mostra a tabela 2 (Hinds, 1999).

Tabela 2- Classificação das partículas de acordo com seus diâmetros.

Inaláveis	Afeta todo o sistema respiratório
Torácicas	Afeta a região traqueobronquial
Respiráveis	Afeta a região alveolar

Logo, os efeitos adversos do material particulado sobre a saúde podem ser associados à

- capacidade de o sistema respiratório remover as partículas no ar inalado, retendo-as no pulmão;
- presença nas partículas de substâncias minerais que possuem propriedades tóxicas;
- presença nas partículas de compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos policíclicos, que possuem propriedades carcinogênicas;
- capacidade das partículas finas de aumentar os efeitos fisiológicos de gases irritantes também presentes no ar ou de catalisar e transformar quimicamente esses gases, criando espécies mais nocivas.

Assim é necessário que as técnicas existentes para amostragem de aerossóis permitam a separação do mesmo em duas frações: inalável ($PM_{2,5}$) e não inalável (PM_{10}), fina e grossa respectivamente.

Deste modo Puskin et al, (1987) realizaram estudos para avaliar os aspectos da saúde relacionados às partículas suspensas na atmosfera, e concluíram que é imprescindível o conhecimento da massa e da composição química das partículas presentes em seus vários tamanhos.

Monitoramento do material particulado

A partir da década de 50, avanços nas metodologias de medição e monitoramento de aerossóis, aliados ao desenvolvimento de técnicas de amostragem e análise, motivaram a realização de investigações sobre o efeito maléfico de aerossóis no meio ambiente.

Assim, em 1972 no Instituto de Física e Técnicas Nucleares, Cracóvia, Polônia, iniciou-se a aplicação da técnica de EDXRF para

controle da poluição ambiental. Atualmente sistemas analíticos usando fluorescência de raios X são largamente utilizados em ciências ambientais (Van Grieken et al. 1990, Fatoki 1996, Nascimento Filho et al. 1991)

Hammerle, (1975), realizou um estudo para identificar fontes de material particulado no aerossol da cidade de Pasadena, Califórnia, USA. As amostras foram analisadas pela técnica de EDXRF, sendo determinado simultaneamente nove elementos.

Van Espen & Adams (1974), também fizeram uso da técnica de fluorescência de raios X por dispersão por energia para analisar o material particulado do ar. As amostras foram coletadas durante 24 horas e a instrumentação utilizada consistia em um tubo de raios X com alvo de W com alvo secundário de Mo, operando com as condições de tensão e corrente de 40 kV e 40 mA, respectivamente, para um tempo de 2000 segundos de irradiação.

Com o objetivo de coletar o material particulado da atmosfera, (Parker et al. 1977), fez uso de um amostrador de dois estágios em série para o aerossol respirável. Esse sistema era constituído de dois filtros de policarbonato montados em série, o primeiro filtro, com poros de 12 μm , coletava a fração não respirável do particulado e o segundo filtro, com poros de 2 μm , era depositado a fração respirável.

Piórek (1980) analisou alguns problemas de poluição ambiental por EDXRF. Amostras de particulados atmosféricos foram coletadas em filtros de papel Whatman 41, usando um amostrador de grande volume de ar. O estudo foi realizado para determinar o grau de poluição do ar local pelos elementos Fe, Zn, Pb, e Se, provenientes de possíveis fontes industriais.

O material particulado em suspensão na atmosfera é de extrema importância entre os contaminantes do ar, devido à sua complexidade em termos de composição química e propriedades físicas.

Assim, nos últimos anos, as pesquisas sobre aerossóis atmosféricos têm progredido de determinações relativamente simples de

carregamento de massa total para classificação do tamanho de partículas e determinação da composição química (Schroeder et al 1987).

Antes da guerra do Golfo, Raouf & Al-Sahhaf (1992), coletaram amostras durante duas semanas, no período de verão, na cidade de Riade, Arábia Saudita para estudar poluentes particulados. A parte experimental foi realizada pela técnica de EDXRF, que consistia de um tubo de raios X, detector de Si(Li) com resolução de 154 eV para a energia de 5,9 keV acoplado a um analisador multicanal.

Leenanupan & Srichom (1996), realizaram análises de material particulado no aerossol ao longo de uma auto-estrada na cidade de Bancoc. O material particulado foi coletado com um amostrador de grande volume e separado em duas frações menores que 10 μm . O filtro utilizado foi de acetato de celulose Whatman 41 e a técnica utilizada para a determinação e quantificação dos elementos, foi EDXRF. Os limites de detecção obtidos para Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Br, Sr e Pb variaram de 0,1 a 0,9 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Ali & Bascó (1996), realizaram um estudo de investigação de diferentes tipos de filtros para análises de elementos traços na atmosfera. Várias amostras de aerossol foram coletadas em três tipos de filtros e investigado por XRF, PIXE e SEM. Os autores chegaram a conclusão que membranas Nuclepore são mais adequadas para análises de elementos traços, pois, seus valores de branco são inferiores aos demais filtros comparados.

Testa & Mosello (1996), realizou a determinação de elementos traços na matéria insolúvel do aerossol ao norte da Itália. A matéria insolúvel foi extraída por filtração em membranas de Ester celulose e os elementos traços foram analisados por EDXRF. Esta metodologia permitiu a identificação simultânea de mais de 11 elementos.

Segundo Ellis et al. (1997) e Braga-Marcazzan (1998), a análise elementar de partículas de poluição depositadas sobre a superfície de filtros finos pode ser realizada por EDXRF, obtendo-se resultados comparáveis aos de outras técnicas, tais como PIXE, Artaxo & Orsini (1987) e análise

instrumental por ativação neutrônica (INAA, *instrumental neutron activation analysis*) (Cruvinel et al,1996).

Bandhu et al. (1998) utilizou a técnica de EDXRF para monitorar a poluição do ar urbano na cidade de Chandigarh na Índia. Neste trabalho ele utilizou filtros de 47 mm de diâmetro de nitrato de celulose, onde foram determinados mais de 15 elementos, com concentrações variando de 14 ng/m³ a 35 ng/m³.

Marquês (2000), caracterizou o material particulado em suspensão na atmosfera da cidade de São Carlos (SP), utilizando as técnicas de EDXRF determinando a concentração mássica de 15 elementos. Nesse trabalho foi também utilizada a microscopia eletrônica de varredura e análise de cluster para poder identificar similaridades entre os elementos.

Matsumoto (2000), realizou em Campinas (SP) um estudo, pela técnica TXRF, da contaminação ambiental por material particulado. Em seu trabalho ficou claro que houve uma grande variabilidade temporal nas concentrações do particulado inalável, principalmente para amostras coletadas no período do outono/inverno, e com o auxílio de metodologias estatísticas como análise de cluster, foi possível identificar quatro principais fontes de emissão do material particulado.

Querol et al.(2000), monitorou os níveis de material particulado atmosférico na região de Castelló (oeste da Espanha), onde se encontra um grande número de indústrias cerâmicas. Para isto foi utilizado um impactador em cascata dividido em 6 estágios (PM_{0,8}, PM_{0,1}, PM_{2,5}, PM₅, PM_{7,5} e PM₁₀) e um amostrador de grande volume. As amostras coletadas foram analisadas pela técnica ICP-MS, chegando a conclusão que o maior impacto para a qualidade do ar, na área costeira, ocorre no período noturno, devido ao transporte de massas de ar poluído da praia.

Recentemente, Castanho et al. (2000) realizou estudos na área metropolitana de São Paulo para estudar a divisão do aerossol no verão e

inverno. O material particulado foi amostrado usando um “stacked filter units” (SFU), (Hopke et al. 1997) com filtros de policarbonato de 47 mm de diâmetro.

A composição elementar foi determinada usando a técnica de PIXE (Partical Induced X-ray Emission) no Laboratório de Análises de Materiais por Feixes Iônicos da Universidade de São Paulo.

Utilizando esta técnica foi possível determinar a concentração elementar de mais de 20 elementos (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sn, Zr e Pb) com precisões nas concentrações variando de 4 % a 8% e a análise de clusters foi uma das metodologias estatísticas utilizada para a determinação das possíveis fontes de emissão destes elementos.

Ebert, et al (2000), realizou a caracterização química do aerossol do mar do norte, para tanto, utilizou a TXRF como técnica para a determinação da concentração dos seguintes elementos: Na, Mg, Al, Si, P,S, Cl,K,Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr e Pb. Foi também estudado a morfologia e caracterizado quimicamente mais de 3000 partículas com auxílio de um microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema de fluorescência de raios X (SEM/EDS).

Kebin Há et al (2001), estudou as características do PM_{2,5} em duas localidades na cidade de Beijing, China, durante os meses de julho de 1999 a setembro de 2000. As concentrações mássicas medidas semanalmente variaram de 37 a 357 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, com pequenas diferenças entre as duas localidades.

O equipamento usado para a coleta do material particulado foi um amostrador de baixa taxa de fluxo (low-flow rate sampler, LFS). O filtro utilizado foi uma membrana de teflon e a fluorescência de raios X foi a técnica utilizada para determinar a concentração dos mais de 40 elementos encontrados.

Cercasov et al (1998), usou a XRF para avaliar comparativamente alguns poluentes presente no material particulado de

Bucareste e Estutigard, onde foram encontrados 17 elementos. Foi também utilizado a análises de cluster que mostrou uma forte correlação entre e os elementos V-Ni, provavelmente de queima de óleo, e Ca-Fe, como provenientes de partículas de solo.

Em 2003, Ho, et. al. estudou o perfil de emissão do particulado grosso e fino em estradas pavimentadas na cidade de Hong Kong, a técnica utilizada foi a EDXRF. O particulado grosso representou a maior fração da concentração total do particulado inalável, e os elementos Al e Si foram os que apresentaram as maiores concentrações em ambas as frações. Nessas análises foram determinados também os elementos Ti, K, Ca, Fe, característicos do solo e Zn e Pb devido a veículos automotores.

Vanz, A et al, (2003) avaliou a poluição do ar por chumbo em áreas urbanas e de assentamentos industriais e da lagoa dos Patos no Rio Grande do Sul. Foi utilizado um equipamento onde partículas entre 0,45 μ m e 500 μ m eram coletadas e os níveis de Pb foram determinados por AAS.

Nos últimos anos, o estudo da composição elementar os aerossóis atmosféricos por métodos analíticos modernos de alta sensibilidade tem aumentado significativamente. Este fato se deve, principalmente, ao crescimento da poluição ambiental e da influência dos aerossóis no organismo (Pushkin et al.1987).

Elementos traço estão presentes nos aerossóis, e estes são provenientes das mais diversas fontes naturais ou antropogênicas, dentre as quais podemos destacar: poeiras terrestres, líquidos pulverizados do mar, emissões vulcânicas, incêndio em florestas, emissões biogênicas, geradores de energia elétrica, fundições primárias e secundárias de metais não ferrosos, incineradores, fábricas de cimento, escapamento de veículos, etc, (Thurston & lioy,1987).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Análise por Fluorescência de Raios X

A análise multielementar instrumental por fluorescência de raios X é baseada na medida da intensidade dos raios X característicos (número de raios X detectados por unidade de tempo) emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada Nascimento Filho (1999).

As técnicas de espectrometria de raios X podem ser classificadas segundo os seus modos de excitação em quatro principais categorias: (1) excitação por tubos de raios X, (2) excitação por partículas - PIXE (*particle induced X-ray emission*, ou seja, emissão de raios X induzida por partículas), sendo normalmente utilizadas prótons acelerados), e elétrons (SEM, *scanning electron microscopy*, ou seja, microscópio de varredura eletrônica), (3) excitação por fontes radioativas e (4) excitação por luz síncrotron.

Quando um elemento de uma amostra é devidamente excitado, este tende a ejetar os elétrons dos níveis mais internos, realizando um salto quântico para preencher a vaga. Esta transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X por dispersão em

energia consiste em cinco etapas: (1) excitação dos elementos que constituem a amostra, (2) emissão dos raios X característicos, (3) dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra, (4) detecção e medida da intensidade dos raios X característicos e (5) conversão das intensidades em concentração de elementos (Nascimento Filho 1999).

3.2. Equação Fundamental

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

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

$$I = G \cdot \epsilon \cdot K \cdot r \cdot \frac{1 - e^{-c \cdot r_0 \cdot D}}{c \cdot r_0} \quad \dots(1)$$

onde:

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

ρ_0 = densidade da matriz ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$),

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

K = constante dos parâmetros fundamentais,

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

G = fator de geometria,

D = espessura total da amostra (cm) e

ϵ = eficiência do detector (fração).

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

$$I = G.\varepsilon.K.C.\frac{1 - e^{-\chi.\rho_0.D}}{\chi} \quad \dots(2)$$

A constante dos parâmetros fundamentais K corresponde à

$$K = \tau.w.\left(1 - \frac{1}{j}\right)f \quad \dots(3)$$

onde:

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

w = rendimento de fluorescência da camada K ,

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

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

Tomando-se:

$$S = G.\varepsilon.K \quad \dots(4)$$

e onde, S representa a sensibilidade do espectrômetro de raios X para o elemento de interesse, a equação 2 pode ser re-escrita como:

$$I = S.C.\frac{1 - e^{-\chi.\rho_0.D}}{\chi} \quad \dots(5)$$

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

$$c = \frac{C}{\rho_o \cdot D} \quad \dots(6)$$

e portanto pode-se reescrever a equação 2 na forma:

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

A razão apresentada na equação 7 é denominada de fator de absorção A para o elemento de interesse:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_o \cdot D}}{\chi \cdot \rho_o \cdot D} \quad \dots(8)$$

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

Desse modo, a equação 7 pode ser rescrita na forma:

$$I = S.c.A \quad \dots(9)$$

onde o fator de absorção A vale 1 para nossas amostras de filtros de aerossóis.

3.3. Limite de Detecção

O cálculo do limite de detecção para os filtros foi obtido de acordo com a equação definida por (Bertin, 1975).

$$LD = \frac{3\sqrt{BG/t}}{S} \quad \dots(10)$$

onde **BG** representa a intensidade (cps) do *continuum* sob o pico do analito, **t** o tempo (s) de excitação/detecção e **S** a sensibilidade elementar do analito (cps $g^{-1} cm^2$).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Locais de Coleta

Londrina (PR), situada na região norte do estado do Paraná na latitude 23°08'47"e longitude 50°52'23", ocupa uma área total de:1.724,7Km², hoje com uma população de 470.000 habitantes, é a segunda maior cidade do Estado e a terceira do sul do País, (IBGE, 2000).

O clima de Londrina é classificado como subtropical úmido, com chuvas em todas as estações, podendo ocorrer secas no período de inverno. A temperatura média do mês mais quente é superior a 24° C e a do mês mais frio, inferior a 14,1° C, apresentando temperaturas máximas de 35° C e mínimas de 1 °C negativa com média anual de precipitação é de 1500 mm.

A região norte do estado do Paraná é uma das mais desenvolvidas do Estado, tendo como pólo à cidade de Londrina, que influencia diretamente 66 municípios, contando com mais de 3000 estabelecimentos indústrias, (<http://www.acil.com.br/londnumer/indezIndum.htm>).

A cidade também se destaca pelo seu elevado potencial agrícola e uma frota automotora estimada em mais de 160.000 veículos (PML/SEPLAN, 2002).

Piracicaba (SP), situada na região sudeste do Estado de São Paulo, mais precisamente na latitude S 22° 42'30" e longitude W

47°38'01", ocupa uma área total de: 1.312,30 km²., conta com uma população de 327.000 habitantes, sendo 95% residentes na área urbana. (IBGE, 2000).

O clima de Piracicaba é classificado como temperado, predominante seco, a temperatura apresenta máximas de 35°C, mínimas de 5°C com média anual de precipitação de aproximadamente 1.283 mm. A temperatura média do mês mais quente é a 38° C e a do mês mais frio, inferior a 18° C (http://www.merconet.com.br/piracica/hist_p.htm).

Piracicaba é o 19º Município do Estado de São Paulo em extensão territorial e possui uma frota automotora estimada em mais de 100.000 veículos (<http://www.ciagri.usp.br/piracica/pira-p.htm>). Um importante pólo regional de desenvolvimento industrial e agrícola, o município de Piracicaba está situado em uma das regiões mais industrializadas e produtivas de todo o Estado, onde se concentra uma população de 1,2 milhões de habitantes.

O complexo industrial de Piracicaba é formado por mais de mil indústrias, destacando-se entre as variadas atividades os setores metalúrgico, mecânico, têxtil, alimentício e petroquímico (<http://www.ciagri.usp.br/piracica/pira-p.htm>).

Além disto, é uma zona canavieira, onde é tradicional a queima de cana-de-açúcar antes do seu corte manual, introduzindo na atmosfera grande quantidade de material particulado.

4.2. Amostrador de Particulado Fino e Grosso - AFG

Para a coleta do Material particulado utilizou-se um amostrador seqüencial de pequeno volume- AFG, este equipamento coleta o material particulado por impactação inercial em duas frações separadamente.

A fração fina com partículas menores que $2,5 \mu\text{m}$ (fração fina ou inalável) foi coletada por filtros com diâmetro de poro de $0,4 \mu\text{m}$ e a fração grossa (fração grossa ou respirável) com partículas com diâmetros entre $2,5 < dp < 10 \mu\text{m}$ foi coletada por filtros possuindo diâmetros de poro de $8 \mu\text{m}$, (Parker Et Al., 1977; Casatano, 2000; Matsumoto, 2000).

Neste trabalho foram utilizados filtros de policarbonato da marca Millipore com diâmetros de 47 mm e a eficiência na seleção dos diâmetros de corte para este sistema foi de 50% (Parker et al., 1977; Netto, 1985). O amostrador de particulado fino e grosso- AFG, pode ser visto, com maiores detalhes na figura 1.

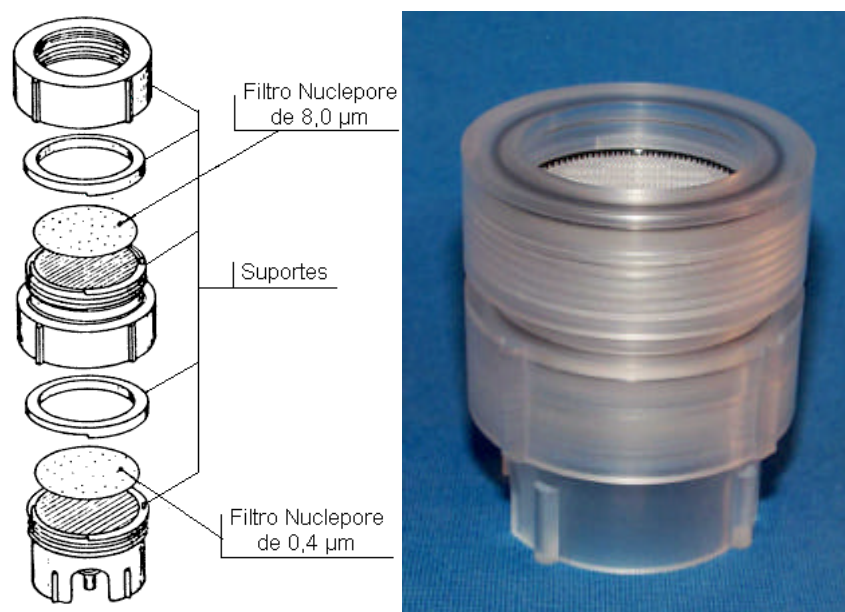


Figura 1 - Fotografia do amostrador de particulado fino e grosso - AFG.

Deste modo o AFG é ligado a uma tubulação de admissão (inlet), que foi projetado para capturar partículas menores que $10 \mu\text{m}$ (Parker et al., 1977). Ambos os equipamento (AFG e Inlet) são ligados a uma bomba de vácuo onde o fluxo de ar é mantido a 25 L/min e a um totalizador de volume. O sistema todo é mostrado na figura 2.

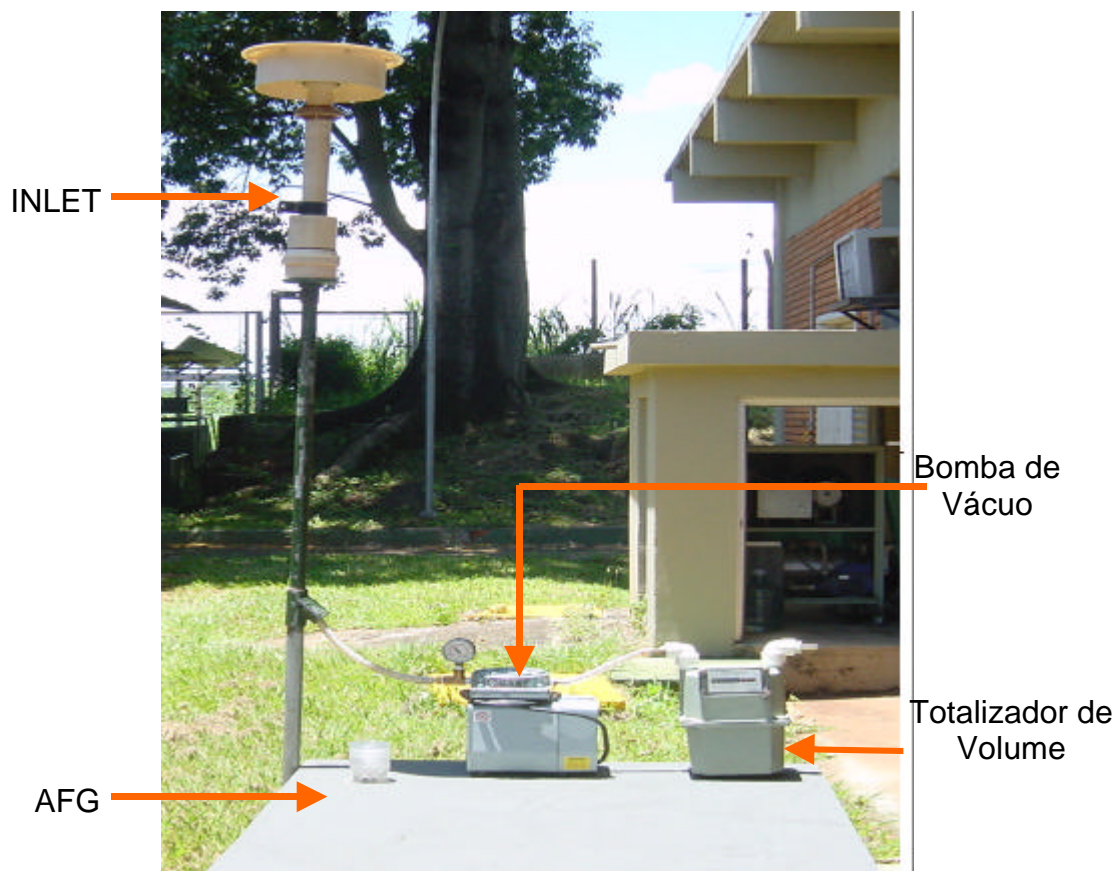


Figura 2 - Fotografia do equipamento completo utilizado para a coleta do material particulado.

Nesse trabalho os equipamentos foram montados em dois pontos distintos, conforme a Tabela 3 e as amostras do material particulado foram coletadas por um tempo de 24 horas nos períodos de inverno de 2002 (junho a setembro) e verão de 2003 (janeiro a março), com coletas realizadas em dias alternados.

Tabela 3 - Locais de coletas do material particulado.

CIDADE	ENDEREÇO	REGIÃO	ALTURA DO SOLO
Londrina	Rua Senador Souza Nave, 406 (Secretaria da cultura)	Central	20 m
Piracicaba	Rua do Rosário, 101 (Biblioteca Central)	Central	18 m

5. METODOLOGIA ANALÍTICA

5.1. Gravimetria

A gravimetria foi a metodologia utilizada para se determinar a massa do material coletado nos filtros do AFG. Nesta metodologia a massa do filtro é medida antes e após a amostragem, a diferença entre elas é devida ao material depositado.

Conhecendo-se a massa e sabendo-se o volume de ar amostrado registrado no totalizador, foi determinada a concentração do material particulado coletado nas frações finas e grossas correspondentes a cada filtro.

A massa do filtro foi medida em uma balança analítica de precisão 10 µg da marca AND, em seguida os filtros foram montados no suporte AFG e embalados em papel alumínio e levados a campo.

5.2. Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF)

A caracterização química dos elementos foi realizada pela técnica de Fluorescência de raios X por Dispersão em Energia (EDXRF), para isso foi utilizado o equipamento de fluorescência de raios X

do Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN/CENA) localizado no Centro de Energia Nuclear na Agricultura - CENA/USP.

Esse equipamento ilustrado na figura 3 é constituído por, um tubo de raios X, Philips, modelo PW 2215/20, com alvo de Mo, um gerador de tensão Philips modelo PW 1830 possibilitando arranjo de correntes e tensão que variam de 10 a 60 mA e 10 a 60 keV, respectivamente.



Figura 3 - Fotografia do sistema EDXRF do Laboratório de Instrumentação Nuclear do CENA/USP.

Para a detecção dos raios X característicos foi utilizado um detector semiconductor de Si(Li), marca Ortec, modelo SLP 06165-P, com 30 mm² de área ativa e 165 eV de resolução.

Os espectros foram interpretados através do programa AXIL (*Analysis of X-ray spectra by Iterative Least squares fitting*), (Van

Espen, 1977), obtendo-se as áreas líquidas para os raios X característicos dos elementos presentes nas amostras e padrões. Os tempos de aquisição para as amostras foram de 500 s no ar e 300 s no vácuo.

5.3. Microscopia eletrônica de varredura (SEM/EDS)

Uma das mais importantes informações que se pode obter sobre o material particulado é a caracterização morfológica de suas partículas. Tamanho, forma, estrutura física e composição química são muitas vezes dados cruciais para entender os mecanismos de formação e identificar as possíveis fontes de emissão das partículas, (Willke & Baron, 1993; Santos, 2001; Marques, 2000).

Para esse tipo de estudo o microscópio eletrônico de varredura acoplado a um sistema de análises por raios X (SEM/EDS) é uma poderosa ferramenta, possibilitando a caracterização morfológica e química das partículas individualmente, (Hinds, 1999; Spurny, 1999).

Assim, afim e estudar individualmente as partículas coletadas nas cidades de Londrina e Piracicaba foram selecionadas 15% das amostras. Dos filtros foram retirados o equivalente a uma área de 1 cm² e depositado uma camada de carbono da ordem de 0,2 a 0,3 nm para análises diretamente no microscópio.

A Figura 4 mostra a fotografia do equipamento utilizado nesse trabalho, o microscópio é da marca JEOL, modelo 5600LV, o sistema de fluorescência de raios X é fabricado pela Noran e o modelo é o Voyager. Todo o equipamento fica locado no Núcleo de Pesquisas Geológicas da Universidade de São Paulo (NUPEGEL/USP) no campus Luiz de Queiroz em Piracicaba.



Figura 4 - Fotografia do microscópio eletrônico de varredura com sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia do NUPEGEL.

5.4. Análise Multivariada

5.4.1. Análise de agrupamento (Clusters Analysis)

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

Os métodos de análises multivariadas mais empregados nos estudos de poluição atmosférica são: Análises de Componentes Principais, Análises de Componentes Principais Absolutas e Análise de Agrupamento (Yamasoe, 1994; Gerab, 1996, Marquês, 2000; Lara, 2000; Matsumoto, 2000; Tagliaferro, 2003).

Todos esses métodos permitem a identificação das relações existentes entre as variáveis e como se correlacionam. Deste modo, quando duas ou mais variáveis de uma de dados não completamente independentes, elas podem ser agrupadas em uma única nova variável, (Ribeiro, 2001; Cunha e Silva, 2002).

Nesse trabalho a metodologia utilizada foi a de análise de análise de agrupamentos, permitindo a identificação de grupos de elementos com propriedades semelhantes para cada período amostrado (Everitt, 1993).

Essa metodologia visa estritamente a análise de proximidade geométrica entre os objetos estudados, analisando a medida de distância euclidiana média entre eles, que pode ser visualizada através dos dendogramas produzidos (Castanho, 2000).

Nessas análises são calculadas as distâncias entre os objetos de forma que aqueles que estiverem mais próximos entre si são agrupados, indicando comportamentos semelhantes.

Assim um primeiro grupo de dois objetos é formado, na etapa seguinte verifica-se qual o objeto se encontra mais próximo desse grupo, formando um novo grupo e sucessivamente procede-se desta maneira até que todos os objetos estejam reunidos num grupo total de todos os objetos estudados formando o dendograma.

Esses dendogramas mostram graficamente o resultado da análise de agrupamento, indicando o grau de associação entre os elementos no período estudado, onde as distâncias entre as variáveis são mostradas no eixo vertical e os elementos ou variáveis no eixo horizontal.

Para a análise dos dados foi utilizado o programa estatístico “Statistical Analysis System” (SAS) e o métodos de agrupamento utilizados foram Ward e Centroide, SAS – ESTATÍSTICA MULTIVARIADA 2001.

6. SENSIBILIDADE ELEMENTAR

6.1. Ar

Anteriormente ao cálculo da sensibilidade elementar no ar foram realizados testes com diferentes arranjos de corrente e tensão no tubo de raios X, com alvo de Mo e filtro de Zr.

Esses testes produziram mais de 500 espectros, os quais foram analisados para a escolha do arranjo que proporcionou o melhor limite de detecção para os nossos filtros de policarbonato, assim a tensão e corrente de operação foram respectivamente 30 kV e 30 mA.

Uma vez definida as condições de operação do tubo de raios X (Mo-Zr 30 kV 30 mA) foi realizado o cálculo da sensibilidade elementar utilizando amostras de filme fino de referência micromatter (MICROMATTER, US,1991), com os seguintes elementos: K, Ca, Sc, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn e Pb.

A Figura 5 mostra a curva de sensibilidade elementar (para a linha K) obtida para estes padrões, com exceção do elemento Pb no qual a sensibilidade foi determinada para a linha L.

Utilizando a equação encontrada para a curva de sensibilidade apresentada na figura 5 foi possível estimar a sensibilidade

elementar para as linhas K dos elementos de interesse, para os quais não se possuía um padrão, tais como Cr, Cu e Br.

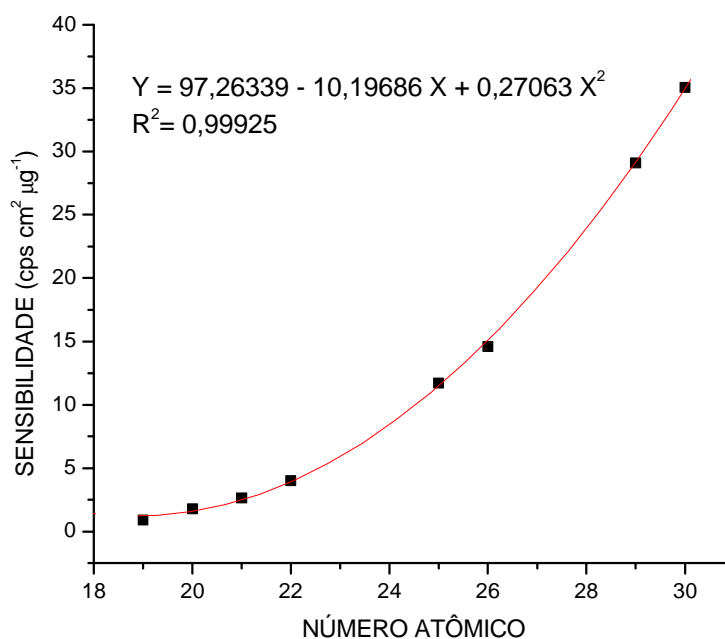


Figura 5 - Sensibilidade elementar versus o número atômico para a linha K em ambiente de ar.

6.2. Vácuo

Para o ambiente de vácuo o tubo de raios X utilizado foi também o de Molibdênio (Mo), no entanto o filtro empregado foi o de Ferro (Fe). As condições de operação que apresentaram os melhores limites de detecção para este arranjo experimental foram de 15 kV e 50 mA.

Deste modo foi realizado o cálculo da sensibilidade elemental utilizando as amostras de filme fino de referência micromatter (MICROMATTER, US,1991), com os seguintes elementos: Al, Si, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, Mn.

A Figura 6 mostra a curva de sensibilidade elemental para a linha K obtida para estes padrões obtidas em ambiente de vácuo.

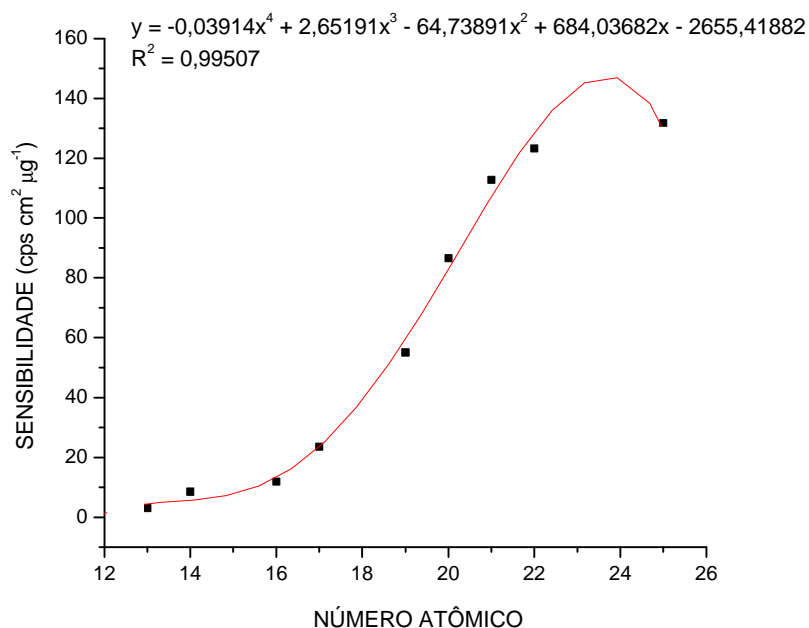


Figura 6 - Sensibilidade elemental versus o número atômico para a linha K em ambiente de vácuo.

6.3. Amostra de Referência Certificada

Com o intuito de validar a metodologia foi realizada a análise de duas amostras de referências certificadas, SRM 1833 e SRM 1832 produzidas pelo NIST-USA (National Institute of Standard and Technology). Os valores certificados e medidos juntamente com os

respectivos intervalos de confiança ao nível de 95% são apresentados na Tabela 4 (Neto, et . al 1995, Sampaio, 1998).

TABELA 4 - Valores certificados e medidos das concentrações químicas nas amostras de referência certificadas, e respectivos intervalos de confiança.

SRM 1832					SRM 1833				
Z	Valor certificado ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Intervalo de confiança	Valor medido ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Intervalo de confiança	Z	Valor certificado ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Intervalo de confiança	Valor medido ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)	Intervalo de confiança
^{13}Al	14,94	13,76-16,12	14,37	14,16-14,59					
^{14}Si	36,60	35,22-37,98	36,69	36,42-36,97	^{14}Si	32,8	30,43-35,17	33,37	33,30-33,58
^{20}Ca	19,99	18,41-21,57	20,69	20,54-20,85	^{19}K	17,4	16,81-17,99	11,7	15,44-15,56
^{23}V	4,5	3,94 – 5,12	4,53	4,51 – 4,55	^{22}Ti	12,9	12,51-13,29	12,10	13,84-13,93
^{25}Mn	4,5	4,45 – 4,61	4,69	4,55 -4,56	^{26}Fe	14,3	13,31-15,29	13,52	13,49 -13,55
^{27}Co	0,99	0,91-1,06	0,97	0,96 -0,97	^{30}Zn	3,8	3,40-4,19	3,70	3,39 -3,80
^{29}Cu	2,52	2,32-2,71	2,49	2,48 -2,51	^{82}Pb	15,9	14,91-16,88	16,2	16,00 -16,21

6.4. Limite de Detecção (LD)

Os limites de detecção para os filtros foram calculados pela equação 10. A tabela 5 mostra os valores do limite de detecção para os elementos nos filtros fino e grosso, para um tempo de excitação de 1000 s.

Tabela 5 - Valores do limite de detecção para as linhas K e L.

Z	ELEMENTO	FILTRO FINO LD (ng/m ³)	FILTRO GROSSO LD (ng/m ³)
13	Al	112,30	116,96
14	Si	38,72	40,33
16	S	21,27	23,51
17	Cl	12,52	14,10
19	K	5,14	5,97
20	Ca	3,80	4,27
22	Ti	3,37	3,54
23	V	3,46	3,81
24	Cr	3,69	4,39
25	Mn	3,5	4,2
26	Fe	2,7	3,3
28	Ni	1,7	2,1
29	Cu	1,5	1,7
30	Zn	1,3	1,6
35	Br	1,6	2,0
82	Pb*	3,2	3,9

* Limite de detecção para a linha L.

Com os dados da tabela 5 foram levantadas as curvas do limite de detecção para os filtros fino e grosso, que é apresentada na figura 8.

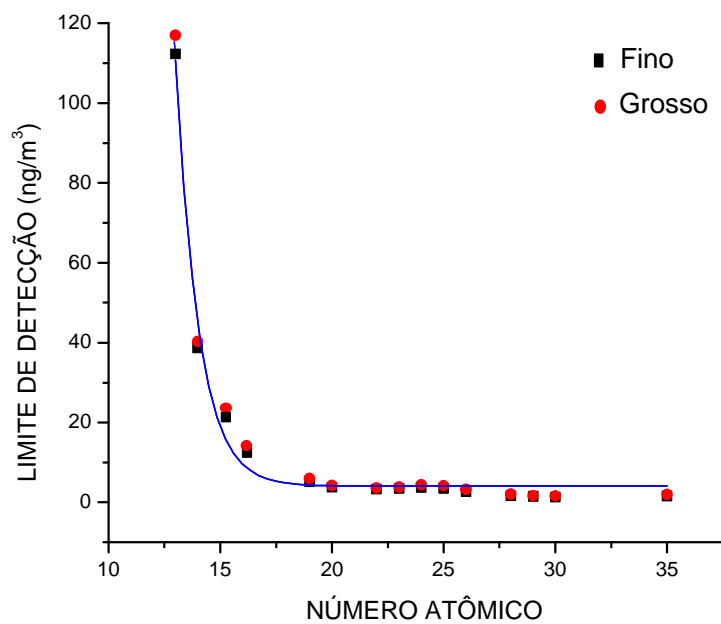


Figura 7 - Limite de detecção para a linha K dos elementos 13 (Al) a 35 (Br), para um tempo de excitação de 1000 s.

7. CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM

As campanhas de amostragem apresentadas nesse trabalho para o período de inverno foram realizadas entre os dias 23 de junho de 2002 a 01 de outubro de 2002, e para o verão foram realizadas entres os dias 07 de janeiro de 2003 a 22 de março de 2003, tanto para Piracicaba como para Londrina.

A série temporal das concentrações de massa do particulado inalável nos períodos de inverno e verão para a cidade de Piracicaba, representado pela soma do particulado fino e grosso, é apresentado nas figura 8 e 9 respectivamente.

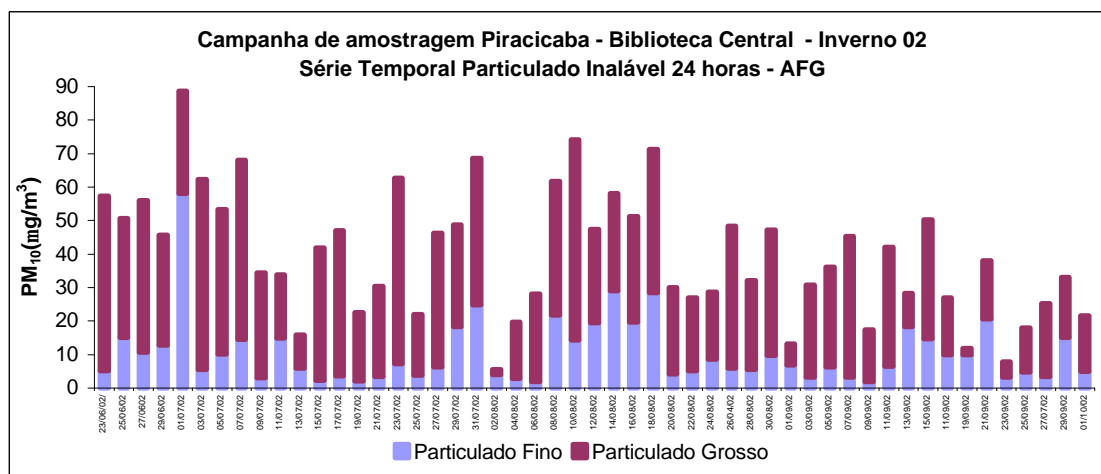


Figura 8 – Concentração de massa para o material particulado de Piracicaba, dado pela soma do particulado fino e grosso para o período de inverno de 2002.

Nota-se uma grande variabilidade nas concentrações médias do particulado inalável para o intervalo de 24 horas para ambos os períodos amostrados, essas variações estão intrinsecamente ligadas com as condições meteorológicas em cada período.

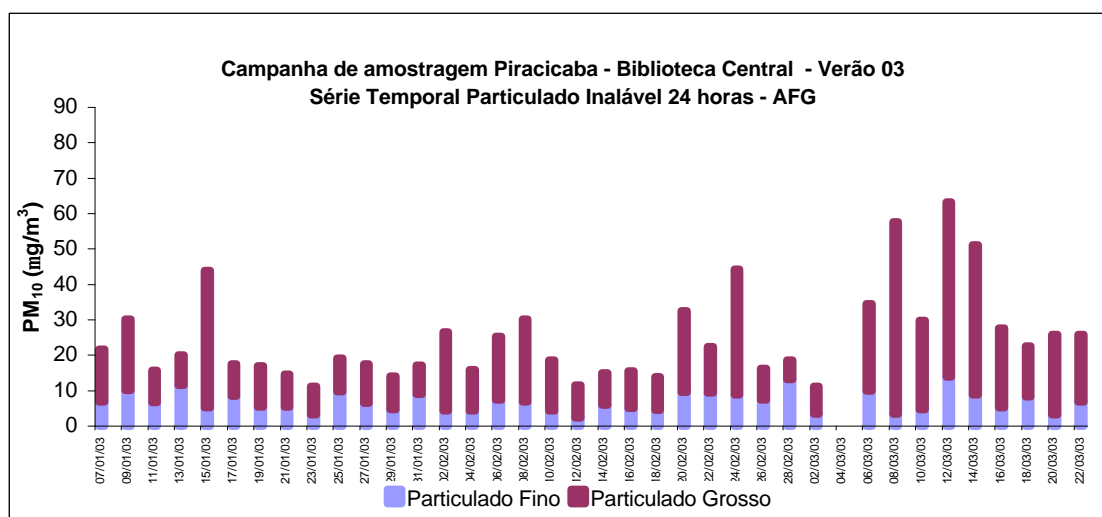


Figura 9 – Concentração de massa para o material particulado de Piracicaba, dado pela soma do particulado fino e grosso para o período de verão de 2003.

As concentrações de massas variaram de $5,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $88,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o inverno de 2002 com média de $39,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $11,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $54,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o período de verão de 2003 com média de $24,75 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Os valores médios para a fração fina do particulado inalável foram de $10,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no período de inverno e $6,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o período de verão. Para a fração grossa os valores médios encontrados foram de $29,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no inverno e $17,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no verão.

A concentração média para o particulado inalável coletada no verão teve uma nítida redução de 38 %, em relação ao inverno, provavelmente devido ao maior índice pluviométrico nesta época do ano.

A série temporal das concentrações de massa do particulado inalável nos períodos de inverno e verão para a cidade de Londrina, dado pela soma do particulado fino e grosso, é apresentado nas figuras 10 e 11, respectivamente.

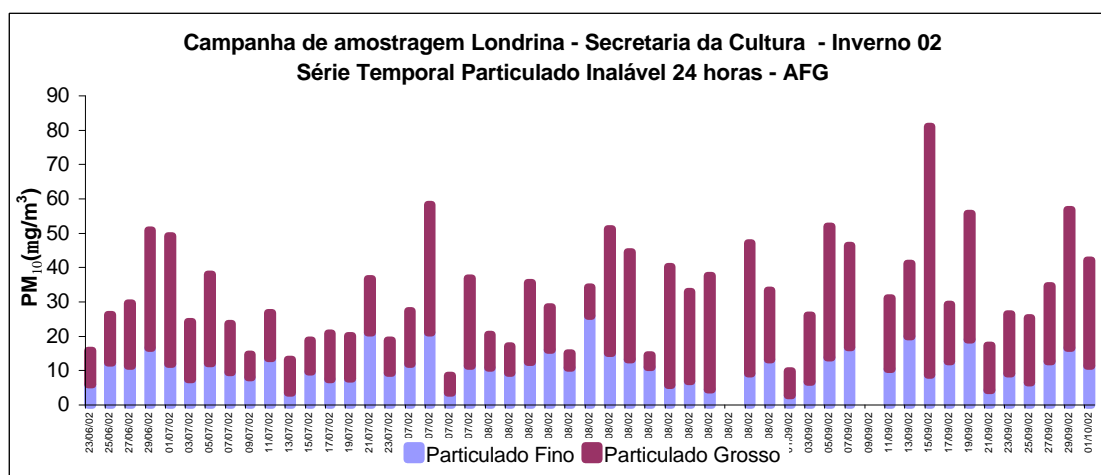


Figura 10 - Concentração de massa para o material particulado de Londrina, dado pela soma do particulado fino e grosso para o período de inverno de 2002.

Assim como em Piracicaba, em Londrina também foi observada uma grande variação nas concentrações de massas para os períodos amostrados.

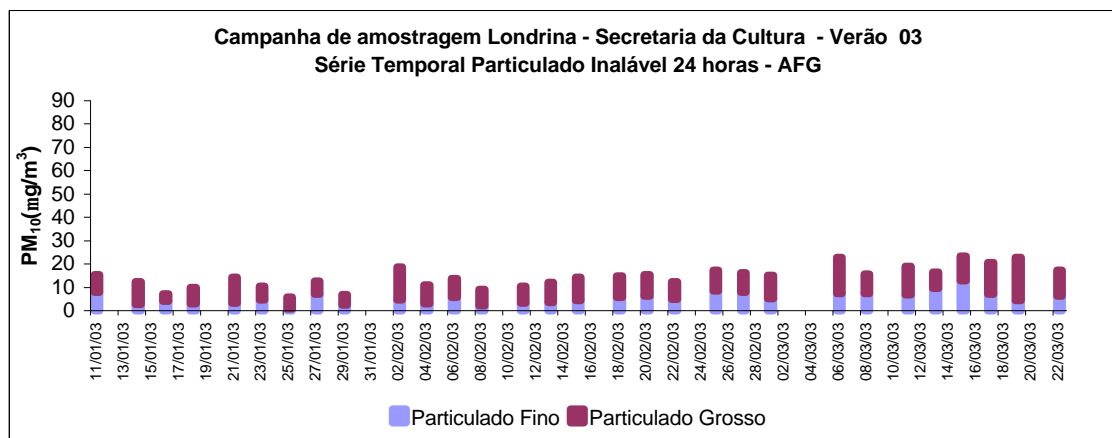


Figura 11 - Concentração de massa para o material particulado de Londrina, dado pela soma do particulado fino e grosso para o período de verão de 2003.

Os valores para o inverno de 2002 compreenderam o intervalo de $8,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $81,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ com média de $32,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Já para o verão as concentrações variaram de $5,86 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $23,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ com média de $14,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Os valores médios para a fração fina do particulado inalável foram de $11,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no período de inverno e $5,48 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o período de verão. Para a fração grossa os valores médios encontrados foram de $21,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no inverno e $8,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no verão.

Na cidade de Londrina a concentração média para o particulado inalável coletada no verão apresentou uma redução de 56 %, em relação ao inverno, devido a uma maior incidência de chuvas nesta época do ano.

Embora as concentrações para o particulado inalável no inverno tenha apresentado valores superiores aos do verão para as duas cidades, em nenhum dia amostrado esses valores foram superiores ao do padrão nacional de qualidade do ar ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$), CETESB (2000).

7.1. Caracterização Média da Composição Elementar do Particulado

A concentração elementar foi determinada pela técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia (EDXRF) (Dzubay, 1978; Nascimento Filho, 1999; Marques, 2000; Matsumoto, 2000). Essa técnica é muito adequada para este tipo de análise, pois permite a detecção rápida e simultânea dos elementos, de forma não destrutiva e sem necessidade de preparação das amostras.

Como ilustração, é mostrado na Figura 12, o espectro da amostra LG18, obtido para um tempo de análise de 500 segundos no ar sem vácuo e na figura 13 o espectro da amostra PG41 analisada em vácuo e irradiada por 300 segundos.

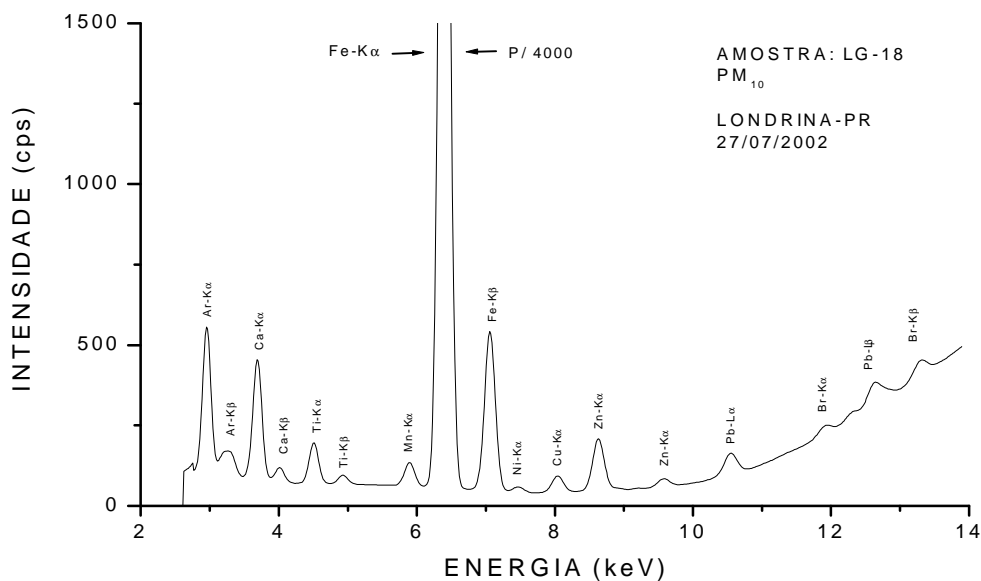


Figura 12 - Espectro de raios X característicos da amostra LG-18, irradiada no ar para um tempo de 500 s.

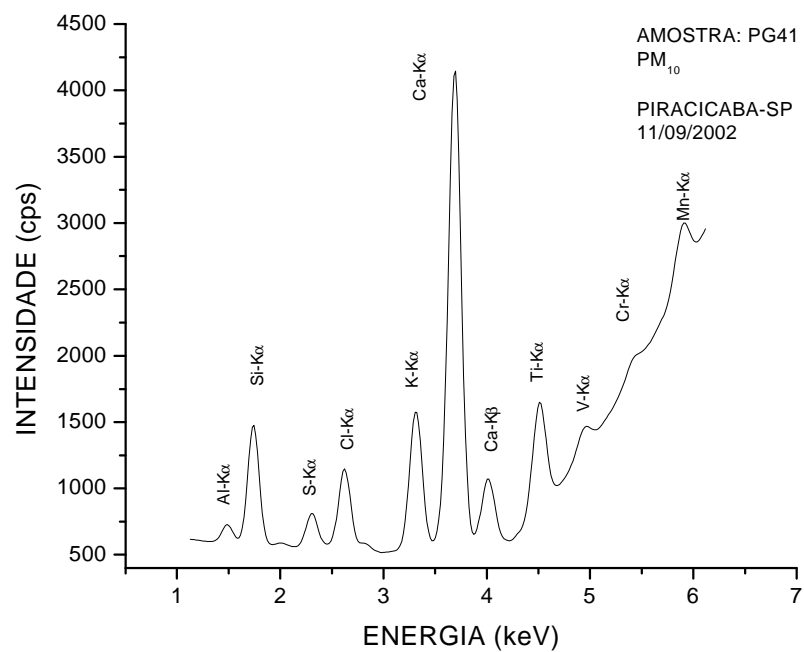


Figura 13 - Espectro de raios X característicos da amostra PG-41, irradiada no vácuo por 300 s.

7.2. Piracicaba

A composição elementar média para a campanha de amostragem de Piracicaba realizada durante o inverno de 2002 é mostrada na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentrações elementares médias obtidas e desvio padrão (DP) para o particulado fino e grosso na Campanha de Amostragem realizada em Piracicaba (SP), no inverno de 2002.

CAMPANHA DE AMOSTRAGEM EM PIRACICABA (SP): INVERNO 02											
MATERIAL PARTICULADO FINO					MATERIAL PARTICULADO GROSSO						
	Nº	Mínimo	Máximo	Média	D.P.		Nº	Mínimo	Máximo	Média	D.P.
MPF	51	1,9	29,0	10,1	7,7	MPG	51	1,6	59,8	29,2	14,5
Al	51	60,9	1976,8	633,6	550,5	Al	51	48,8	5045,7	1416,1	1388,9
Si	51	82,16	4053,8	615,7	1053,8	Si	51	104,2	11770,2	5490,1	2924,2
S	51	86,9	3356,2	1164,5	688,3	S	51	4,2	1624,9	622,13	366,2
Cl	47	1,6	23,3	745,3	6,6	Cl	51	27,7	2270,8	144,1	316,5
K	49	34,3	1594,5	508,2	456,7	K	51	3,3	2648,6	963,2	572,8
Ca	51	12,3	1043,9	508,2	232,9	Ca	51	2,9	3241,3	1583,5	759,8
Ti	51	4,28	425,8	255,3	92,1	Ti	51	13,3	1050,5	438,3	241,1
V	51	1,69	23,6	84,3	4,6	V	51	5,6	29,61	14,42	6,3
Cr	51	7,4	30,1	8,0	4,9	Cr	51	11,1	75,14	24,46	13,8
Mn	49	11,77	86,7	15,5	16,6	Mn	51	37,19	302,6	102,4	49,6
Fe	51	32,7	2081,5	537,0	489,1	Fe	51	15,2	6156,5	2845,3	1516,1
Ni	51	0,3	11,4	3,4	2,5	Ni	47	0,2	99,5	6,4	17,1
Cu	51	3,7	24,7	11,1	4,8	Cu	49	7,3	37,2	20,6	7,6
Zn	51	5,7	130,5	39,4	29,7	Zn	51	5,1	227,9	82,8	50,7
Br	51	5,0	12,8	8,8	2,0	Br	51	2,6	13,2	6,4	2,3
Pb	51	0,3	47,6	10,6	8,7	Pb	51	1,1	39,8	18,6	11,5

A partir das concentrações médias mostradas na Tabela 3 podemos fazer uma pré-análise dos dados, permitindo uma visão geral entre as diferenças das concentrações entre o particulado grosso e fino para a cidade de Piracicaba.

Comparando-se as concentrações elementares médias da fração fina com as concentrações da fração grossa foi possível verificar que as concentrações dos elementos K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn e Pb são todas mais elevadas na fração grossa do material particulado que na fração fina, e somente o elemento Br teve sua concentração média maior na fração fina. Essas diferenças são, provavelmente, devido aos processos de formação do material particulado na atmosfera.

A maior concentração para o elemento Pb foi encontrada na fração fina ($47,6 \text{ ng/m}^3$), no entanto, este valor está bem abaixo do limite proposto pela OMS (WHO, 1987), que estabeleceu o valor máximo, para o Pb de 500 ng/m^3 .

As possíveis similaridades entre as concentrações médias dos elementos determinados no material particulado fino e grosso de Piracicaba no período de inverno de 2002 foram verificadas através da análise de agrupamento pelo método do centróide. Os dendogramas resultantes são apresentados nas figuras 14 e 15.

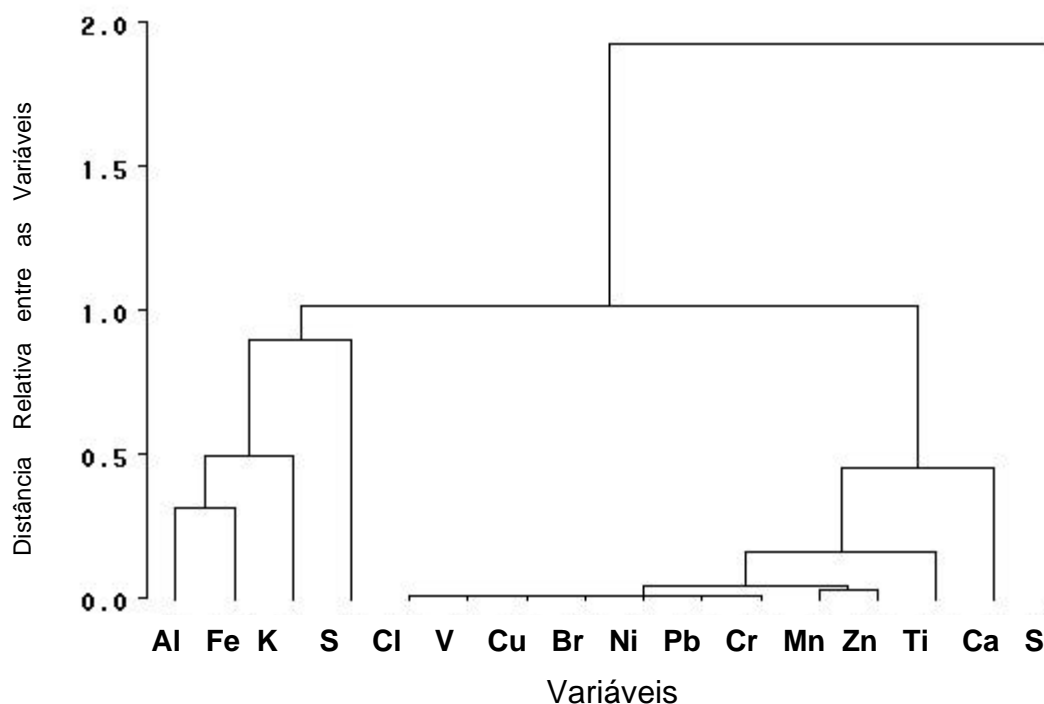


Figura 14 - Dendrograma do material particulado fino, coletado no inverno de 2002 na cidade de Piracicaba.

Através do dendrograma ilustrado na figura 14 é possível perceber a existência de três grupos distintos de elementos no particulado fino, todos com concentrações médias similares no período amostrado.

O primeiro composto unicamente pelo elemento Si, o segundo pelos elementos Al, S, K e Fe, e um terceiro com os demais elementos, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Br e Pb.

Para o particulado grosso coletado em Piracicaba durante o inverno de 2002, a análise de agrupamento identificaram 4 grupos de elementos com concentrações médias similares. O primeiro grupo composto pelo elemento Si, o segundo pelo Al, Ca, Fe, o terceiro pelo S, K e Ti e o último pelos elementos Cl, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Br e Pb.

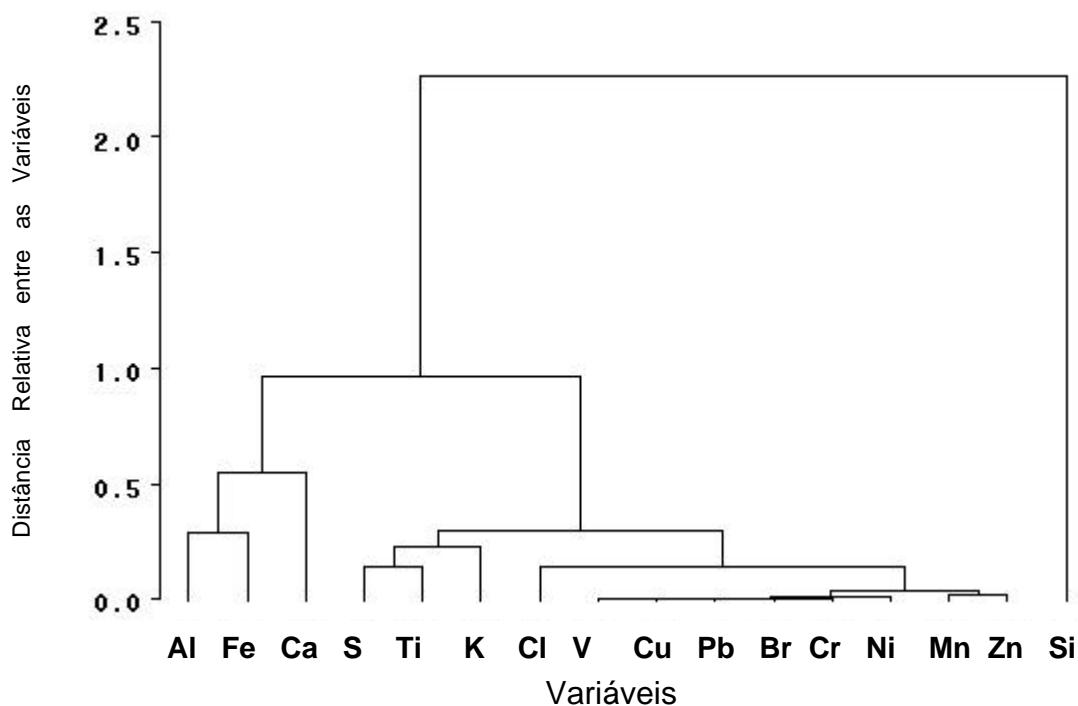


Figura 15 - Dendrograma do material particulado grosso, coletado no inverno de 2002 na cidade de Piracicaba.

Analisando os resultados dendogramas para o material particulado coletado na cidade de Piracicaba durante o inverno de 2002 fica evidente que o Si é o elemento predominante nas duas frações do particulado.

Os elementos característicos de processos industriais também formam um grande grupo em ambas as frações, indicando que suas concentrações médias são similares tanto na fração fina como na grossa durante o inverno de 2002.

Tabela 7 – Concentrações elementares médias e desvio padrão (DP) obtidas para o particulado fino e grosso na Campanha de Amostragem realizada em Piracicaba (SP), no verão de 2003.

CAMPANHA DE AMOSTRAGEM EM PIRACICABA (SP): VERÃO 03											
MATERIAL PARTICULADO FINO						MATERIAL PARTICULADO GROSSO					
	Nº	Mínimo	Máximo	Média	D.P.		Nº	Mínimo	Máximo	Média	D.P.
MPF	37	1,5	14,1	6,9	4,5	MPG	37	5,9	50,2	17,9	7,5
Al	37	39,3	453,6	128,7	84,7	Al	37	93,9	1973,5	660,2	513,78
Si	37	61,2	825,9	220,2	141,3	Si	37	28,12	4883,9	1788,2	1324,2
S	37	105,8	1448,9	429,4	315,7	S	37	17,7	734,7	243,4	175,6
Cl	30	1,6	53,7	8,13	11,6	Cl	35	8,1	459,2	61,7	88,9
K	37	20,2	322,9	97,5	62,6	K	37	7,2	725,7	263,1	169,3
Ca	37	6,15	142,3	39,4	27,6	Ca	37	1,69	1820,8	671,8	491,8
Ti	37	2,7	42,9	12,0	8,4	Ti	37	13,9	363,6	133,2	91,3
Cr	32	9,7	21,3	14,9	3,7	Cr	33	11,3	63,6	23,1	13,1
Mn	37	11,6	47,2	21,43	7,9	Mn	37	23,2	322,7	60,19	53,12
Fe	37	13,7	368,9	124,8	51,6	Fe	37	26,7	2728,8	1052,9	776,2
Cu	37	3,6	14,9	8,5	2,0	Cu	37	6,7	26,0	13,4	4,2
Zn	36	3,9	299,1	43,2	13,6	Zn	37	3,1	235,4	66,7	34,9
Br	37	3,3	10,6	5,9	1,8	Br	37	2,7	13,6	10,5	2,8
Pb	37	3,8	36,4	10,3	5,7	Pb	37	1,7	34,5	11,6	4,8

No período de verão de 2003 foi determinada a concentração de 14 elementos, dois a menos que no período de inverno. Os dois elementos não encontrados foram V e Ni. Indicando que processo de remoção destes dois elementos foi maior no verão que no inverno.

Através dos dados apresentados na Tabela 7 podemos verificar que o S foi o único elemento que apresentou uma concentração média maior no particulado fino que no grosso. Os demais elementos tiveram suas concentrações médias maiores no particulado grosso.

A maior concentração para o elemento Pb foi encontrada na fração fina ($47,6 \text{ ng/m}^3$), no entanto, este valor está bem abaixo do limite proposto pela OMS (WHO, 1987), que estabeleceu o valor máximo, para o Pb de 500 ng/m^3 .

No verão de 2003 também foi realizada uma análise de agrupamento com os elementos, para verificar as possíveis similaridades existentes entre as concentrações médias dos mesmos. O resultados podem ser vistos na figuras 16 e 17.

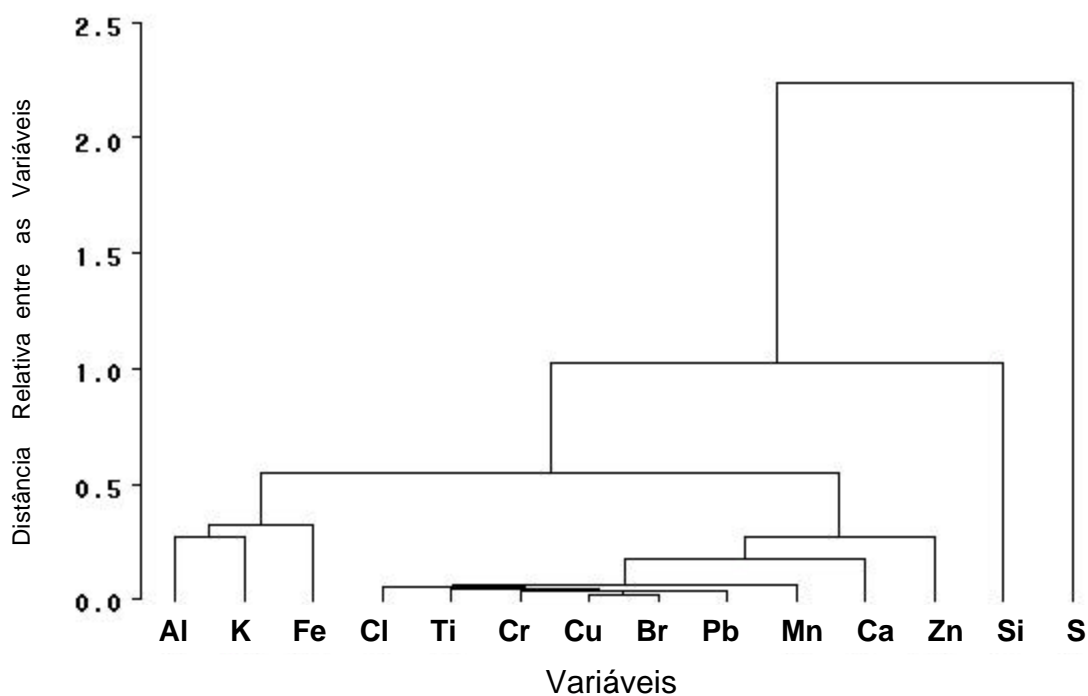


Figura 16 - Dendrograma do material particulado fino, coletado no verão de 2003 na cidade de Piracicaba.

O dendrograma do material particulado fino coletado no verão de 2003 identificou 4 agrupamentos. Um composto exclusivamente pelo S, o segundo pelo elemento Si, o terceiro pelos elementos Al, K e Fe. No quarto e último agrupamento ficaram os demais elementos: Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Cu, Zn, Br e Pb.

Na fração fina do material particulado coletado durante o verão de 2003 o S foi o elemento teve a maior concentração média, seguido pelos elementos pelo Si, Al, K e Fe, tipicamente caracterizados como provenientes do solo.

A análise de agrupamento para o particulado grosso coletado no verão de 2003 para a cidade de Piracicaba identificou 4 grupos, ilustrados no dendograma da figura 17.

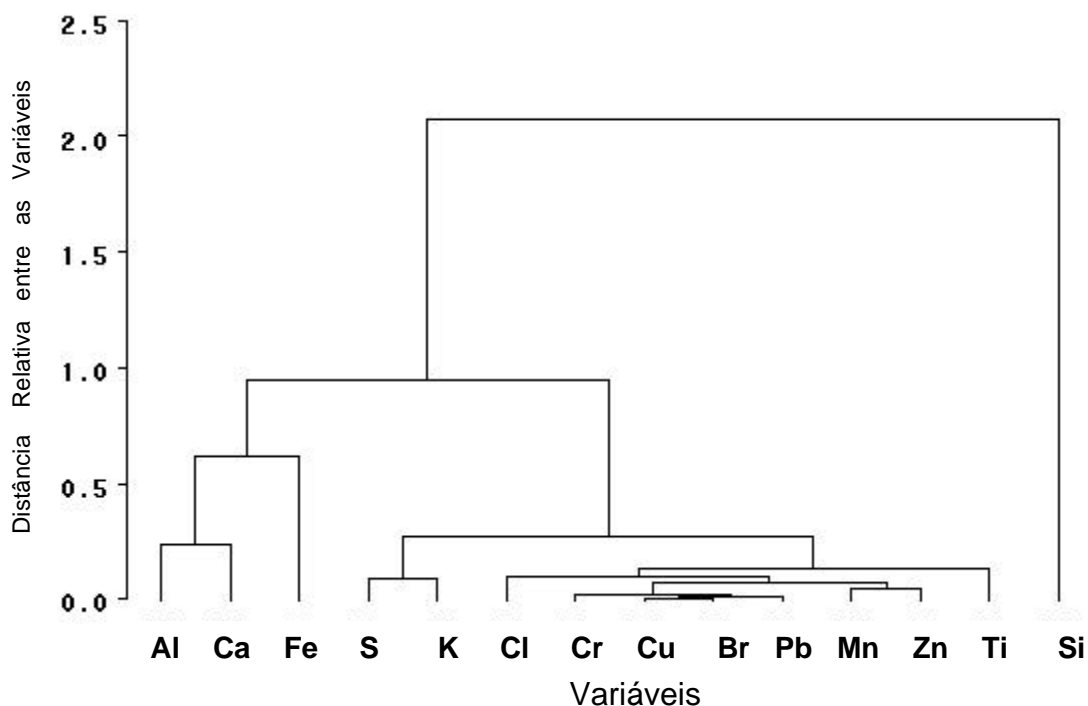


Figura 17 - Dendograma do material particulado grosso, coletado no verão de 2003 na cidade de Piracicaba.

O primeiro somente com o Si, o segundo com Al, Ca e Fe, o terceiro agrupou S e K e o último agrupou Cl, Ti, Cr, Mn, Cu, Zn, Br e Pb característicos de formação por processos industriais ou veiculares. Esses resultados indicam que o Si é o elemento que mais predomina na fração grossa do particulado coletado no verão de 2002.

Novamente os elementos característicos de atividades industriais formaram um grande grupo, indicando que suas concentrações médias são também similares na fração grossa do particulado no período de verão.

7.3. Londrina

A composição elementar média para cidade de Londrina referente ao período de inverno de 2002 é apresentada na Tabela 8.

Tabela 8 – Concentrações elementares médias e desvio padrão (DP) obtidas para o particulado fino e grosso na Campanha de Amostragem realizada em Londrina (PR), no inverno de 2002.

CAMPANHA DE AMOSTRAGEM EM LONDRINA (PR): INVERNO 02											
MATERIAL PARTICULADO FINO					MATERIAL PARTICULADO GROSSO						
	Nº	Mínimo	Máximo	Média	D.P.		Nº	Mínimo	Máximo	Média	D.P.
MPF	30	2,8	25,9	11,2	4,9	MPF	30	3,6	72,3	21,5	13,8
Al	30	40,6	875,4	334,5	174,2	Al	30	215,6	3136,9	1360,4	833,1
Si	30	71,9	1592,6	497,5	276,9	Si	30	475,6	5774,6	2559,6	1348,1
S	30	262,6	2039,7	812,8	396,5	S	30	100,1	697,3	325,1	147,1
Cl	24	1,69	28,3	7,3	5,9	Cl	23	37,19	612,5	76,4	79,7
K	30	93,22	1415,1	588,4	301,7	K	30	130,3	1324,9	489,7	287,6
Ca	30	25,7	304,7	80,8	48,9	Ca	30	286,6	3158,7	918,5	505,3
Ti	30	2,1	127,3	41,6	26,4	Ti	30	61,7	734,8	306,1	198,2
V	23	3,1	20,2	9,48	5,17	V	25	4,3	65,4	15,66	11,2
Cr	26	7,9	28,9	12,2	3,38	Cr	25	7,7	26,8	14,23	3,6
Mn	30	10,26	29,8	17,8	4,4	Mn	30	29,1	115,1	57,28	21,8
Fe	30	39,5	760,9	256,5	149,2	Fe	30	208,8	4212,3	1741,9	1118,1
Ni	30	0,1	11,8	2,8	2,1	Ni	30	0,2	19,7	3,5	4,0
Cu	30	5,0	15,4	9,2	2,1	Cu	30	8,7	23,5	14,2	3,5
Zn	30	3,5	48,9	16,7	9,9	Zn	30	8,4	64,8	27,9	12,3
Br	30	7,0	15,9	10,4	2,0	Br	30	3,1	9,7	5,7	1,5
Pb	30	2,1	83,1	12,3	12,7	Pb	30	1,7	44,0	12,9	9,0

O material particulado inalável presente na atmosfera da cidade de Londrina teve característica bem distinta daquela apresentada na cidade de Piracicaba, principalmente devido ao fato de Londrina não apresentar muitas indústrias no setor metalúrgico.

Analisando a Tabela 4 é possível concluir que a fração grossa constitui a mais importante fração do material particulado de Londrina, pois, exceto para os elementos S e K, a concentração média de todos os demais elementos foi significativamente maior no particulado grosso que no fino.

O nível atmosférico do elemento Pb para Londrina teve sua máxima concentração ($83,1 \text{ ng/m}^3$) determinada no particulado fino; em oposição à cidade de Piracicaba, entretanto, o valor encontrado não ultrapassou o limite máximo estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (WHO, 1987).

Com o objetivo de avaliar as similaridades existentes entre as concentrações médias do material particulado em Londrina foi também realizado a análise de agrupamento para os dois períodos de coleta. O agrupamento para o particulado fino coletado no inverno de 2002 na cidade de Londrina é apresentada no dendograma da figura 18.

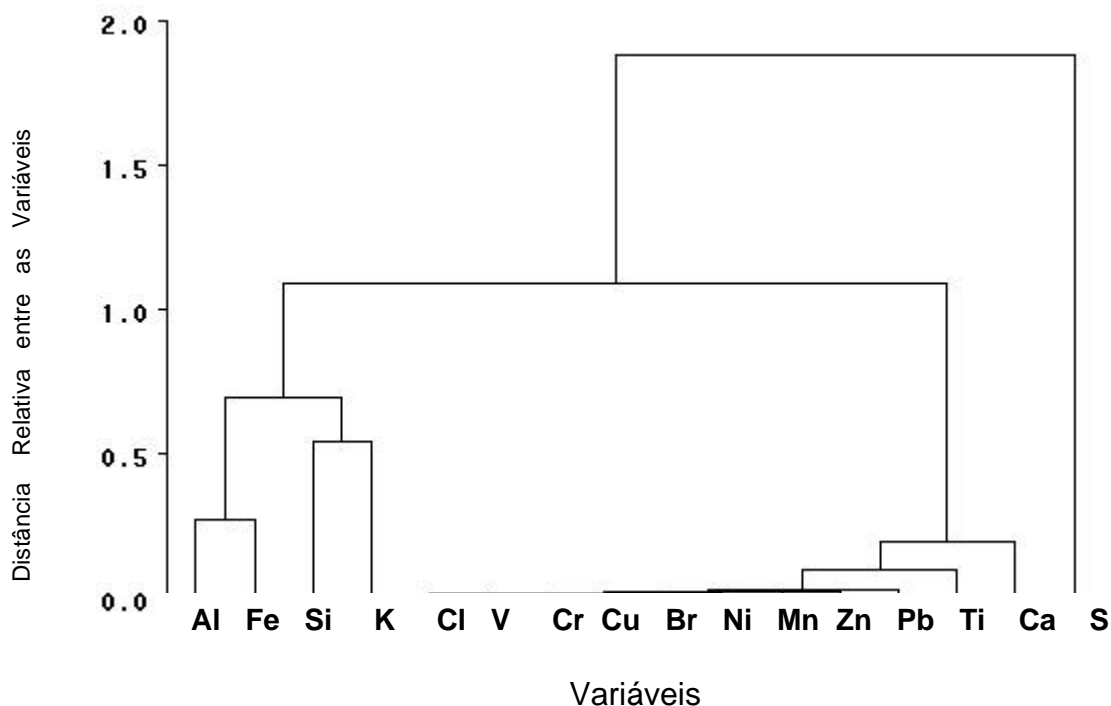


Figura 18 - Dendrograma do material particulado fino, coletado no inverno de 2002 na cidade de Londrina.

Para o particulado fino a análise de agrupamento identificou três grupos distintos de concentração média. O primeiro composto pelo S, o segundo pelos elementos Al, S, K e Fe e o terceiro pelos elementos Cl, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn Br e Pb.

Pelo dendrograma da figura 18 nota-se que o S é o elemento predominante na fração fina formando um único grupo. Em seguida aparecem os elementos característicos do solo seguido por um grupo maior constituídos pelos elementos produzidos por atividades antropogênicas juntamente com o Ca e Ti.

Para o particulado grosso coletado no inverno de 2002 a análise de agrupamento identificou três grupos ilustrados na figura 19. O primeiro formado pelos elementos Al, Si, Ca e Fe. O segundo pelo S, K e Ti e o terceiro composto de Cl, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Br e Pb.

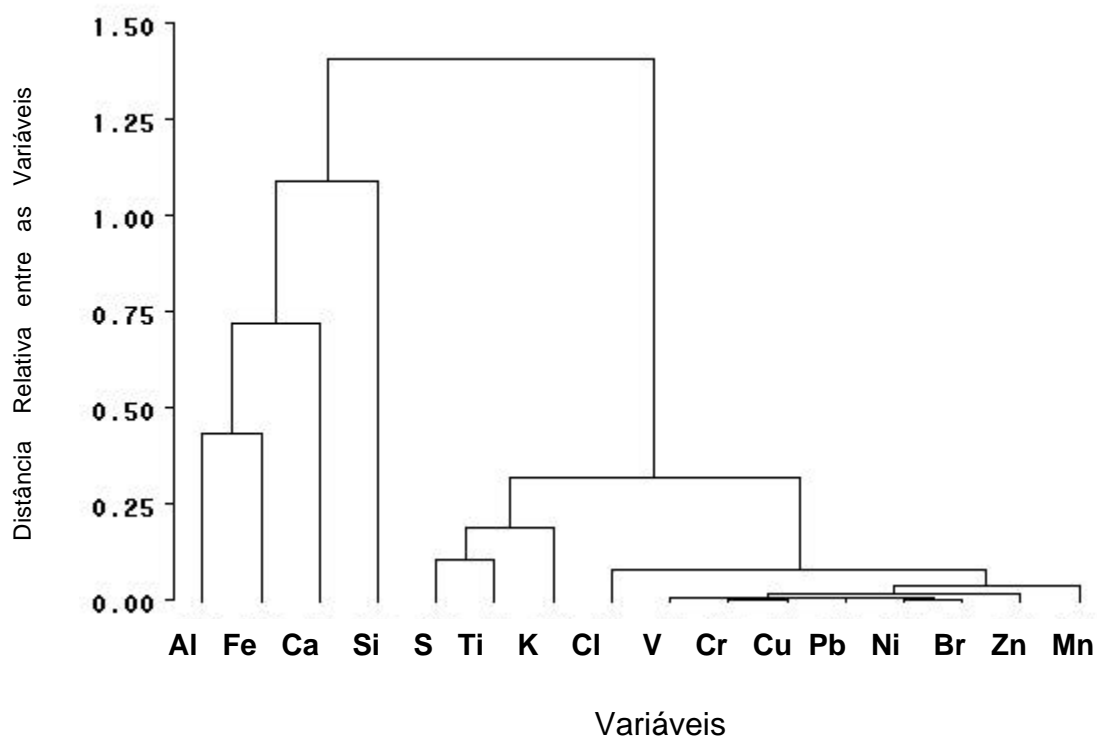


Figura19 - Dendograma do material particulado grosso, coletado no inverno de 2002 na cidade de Londrina.

Na fração grossa do material particulado coletado durante o inverno de 2002 em Londrina não ocorreu a formação de um grupo com um único elemento como nos dendogramas resultante das análises para o particulado de Piracicaba.

O que houve foi a formação pelos elementos Al, Si, Ca e Fe todos característicos do solo em um grupo maior seguido de um grupo menor com S, Ti e K e novamente um grande grupo formado pelos elementos típicos de atividades industriais ou provenientes de emissões veiculares.

O resultado para as análises referente ao período de verão de 2003 realizado na cidade de Londrina é apresentado na tabela 9.

Tabela 9 – Concentrações elementares médias e desvio padrão (DP) obtidas para o particulado fino e grosso na Campanha de Amostragem realizada em Londrina (PR), no verão de 2003.

CAMPANHA DE AMOSTRAGEM EM LONDRINA (PR): VERÃO 03											
MATERIAL PARTICULADO FINO						MATERIAL PARTICULADO GROSSO					
	Nº	Mínimo	Máximo	Média	D.P.		Nº	Mínimo	Máximo	Média	D.P.
MPF	30	0,9	12,8	5,4	2,5	MPF	30	2,9	18,3	8,9	3,3
Al	30	24,7	418,6	151,5	101,6	Al	30	99,6	418,7	450,5	259,8
Si	30	40,5	558,5	183,4	148,8	Si	30	331,1	558,5	909,2	522,1
S	30	68,9	1120,3	351,1	317,8	S	30	68,1	1120,3	139,2	45,7
Cl	29	2,7	28,6	8,1	6,3	Cl	29	4,3	28,6	31,4	37,7
K	30	32,3	421,1	212,6	123,5	K	30	74,5	421,1	172,2	64,4
Ca	30	10,1	127,4	55,7	30,8	Ca	30	207,3	127,3	455,8	176,8
Ti	30	5,1	51,1	18,23	12,1	Ti	30	32,9	51,1	111,1	73,4
Cr	27	10,4	22,3	14,3	3,1	Cr	26	6,1	22,3	14,7	6,7
Mn	22	7,9	25,4	17,1	4,1	Mn	27	19,6	25,4	31,3	9,5
Fe	30	15,0	230,6	106,1	71,6	Fe	30	173,6	2324,9	731,2	419,3
Cu	30	3,9	19,8	8,1	3,6	Cu	30	6,6	12,5	9,8	1,5
Zn	30	1,1	117,2	12,5	20,6	Zn	30	7,3	25,1	17,7	4,3
Br	30	3,0	10,6	5,9	1,7	Br	30	7,7	12,1	10,1	1,1
Pb	30	1,2	24,6	6,2	5,4	Pb	30	1,4	13,9	5,9	3,8

Para o período de verão também foi verificado que a fração grossa constitui a mais importante fração do material particulado em Londrina, pois, novamente, exceto para os elementos S e k, a concentração média de todos os demais foi significativamente maior no particulado grosso que no fino.

A análise de agrupamento para o particulado fino coletado durante o verão de 2003 na cidade de Londrina é apresentado na figura 20.

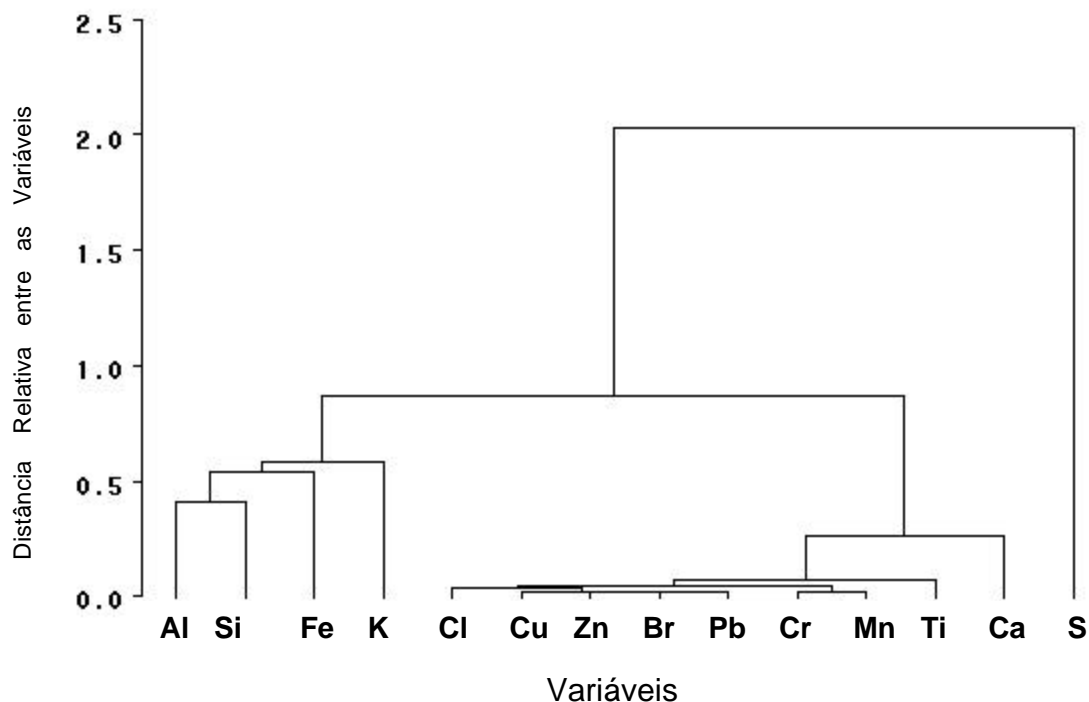


Figura 20 - Dendrograma do material particulado fino, coletado no verão de 2003 na cidade de Londrina.

O dendrograma para o particulado fino coletado no período do verão de 2003, indicou a formação de três grupos com a relação a concentração média. O primeiro composto pelo S, o segundo pelos elementos Al, Si, K e Fe e o terceiro pelos elementos Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Cu, Zn, Br e Pb.

Na fração fina do particulado coletado no verão de 2003 o elemento enxofre ficou isolado dos demais evidenciando que o mesmo é o principal elemento encontrado na fração fina do aerossol de Londrina.

Os elementos característicos do solo como Al, Si Fe e K formaram um outro grupo com concentrações médias próximas entre si e os Ca e Ti formaram com os demais um grupo caracterizado somente por elementos provenientes de atividades antropogênicas.

As análises para o particulado grosso coletado no verão de 2003 na cidade de Londrina a análise de agrupamento é mostrada na figura 21.

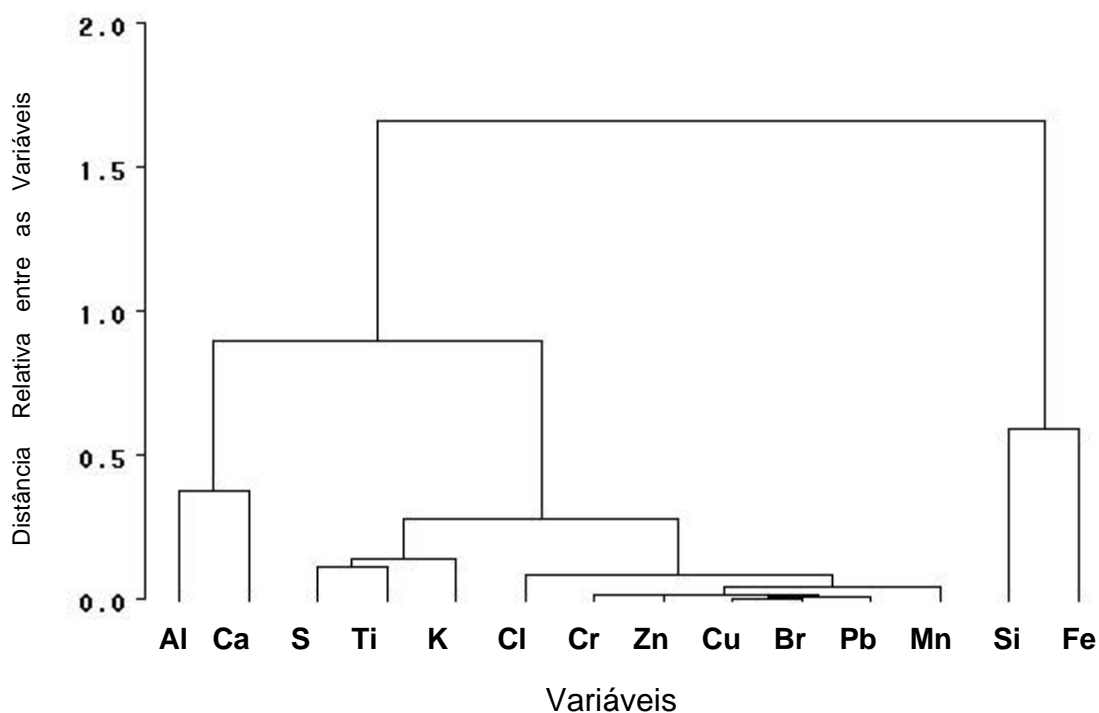


Figura 21 - Dendrograma do material particulado grosso, coletado no verão de 2003 na cidade de Londrina.

O dendrograma para o particulado grosso coletado no verão de 2003 na cidade de Londrina apresentou a formação de quatro grupos com base nos dados da concentração elementar média.

O primeiro grupo composto pelos elementos Si e Fe, o segundo pelo Al e Ca, o terceiro pelos elementos S, K e Ti e quarto pelo Cl, Cr, Mn, Cu, Zn, Br e Pb.

Assim como no inverno de 2002 não houve no particulado grosso coletado no verão de 2003 a formação de um grupo composto unicamente por um elemento. A fração grossa do verão exibiu a formação de dois grupos. Um formado pelos elementos Al e Ca e o outro pelo Si e Fe, tipicamente caracterizados com sendo do solo.

Nessa fração do particulado também houve a formação de um grande grupo composto por todos os elementos típicos de atividades industriais, da mesma forma que em todos os dendogramas analisados nas duas cidades.

8. ANÁLISE MULTIVARIADA

A análise de agrupamento foi aplicada para obter uma primeira aproximação possibilitando distinguir as fontes de emissão ou formação dos diferentes elementos encontrados nas amostras.

Os dendogramas apresentados nesse trabalho foram realizados pela metodologia Ward com todos os elementos encontrados no material particulado para os períodos de inverno de 2002 e verão de 2003 nas cidades de Londrina e Piracicaba.

8.1. Análise de agrupamento - Piracicaba

Na figura 22 é apresentado o agrupamento do particulado fino coletado no inverno de 2002 em Piracicaba. O dendograma evidenciou a formação dois grupos principais, um deles sub-dividido em três grupos menores.

Na fração fina houve um claro agrupamento dos elementos Al, Si, K, Ca, Ti, Mn e Fe, os quais são comumente associados com o solo, entretanto o elemento S também estava incluído nesse grupo.

Por outro lado, um outro grupo foi formado pelos elementos Cu, Zn e Pb identificados como provenientes de queima de óleos

combustíveis foi associado. Os elementos Cl, V, Cr, Br e Ni, os quais são indicadores de processos industriais, foram associados em um outro grupo.

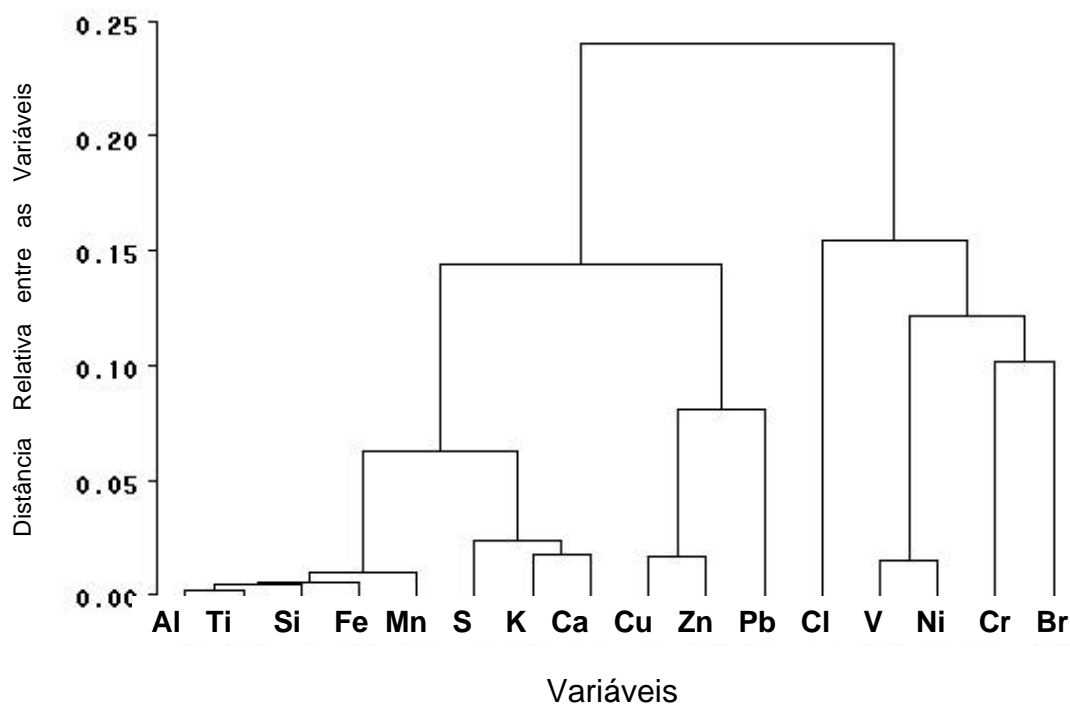


Figura 22 - Dendrograma do material particulado fino, coletado no inverno de 2002 na cidade de Piracicaba.

O particulado grosso coletado no inverno de 2002 em Piracicaba é ilustrado na figura 23. Nesse dendrograma foi observado a formação de 3 grupos para todos os elementos analisados.

Os elementos Al, Si, Ti e Fe formam um pequeno grupo dentro de um grupo maior, constituídos por eles mesmos e os elementos V e Br. A associação de elementos usados como indicativo de atividades industriais como V e Br juntamente com elementos característicos de ressuspensão do solo é inusitada, indicando que pode estar ocorrendo um processo de carreamento desses elementos para o material particulado proveniente do solo.

O segundo grupo é formado por S, K, Ca, Cr, Mn, Cu, Zn e Pb. Com exceção do K e do Ca, todos os demais elementos podem ser associados a fatores industriais. O enxofre, o potássio e o cálcio aqui agrupados a elementos característicos de atividades industriais, podem ser devido às deposições cumulativas das quimadas que produzem partículas ricas nesses elementos.

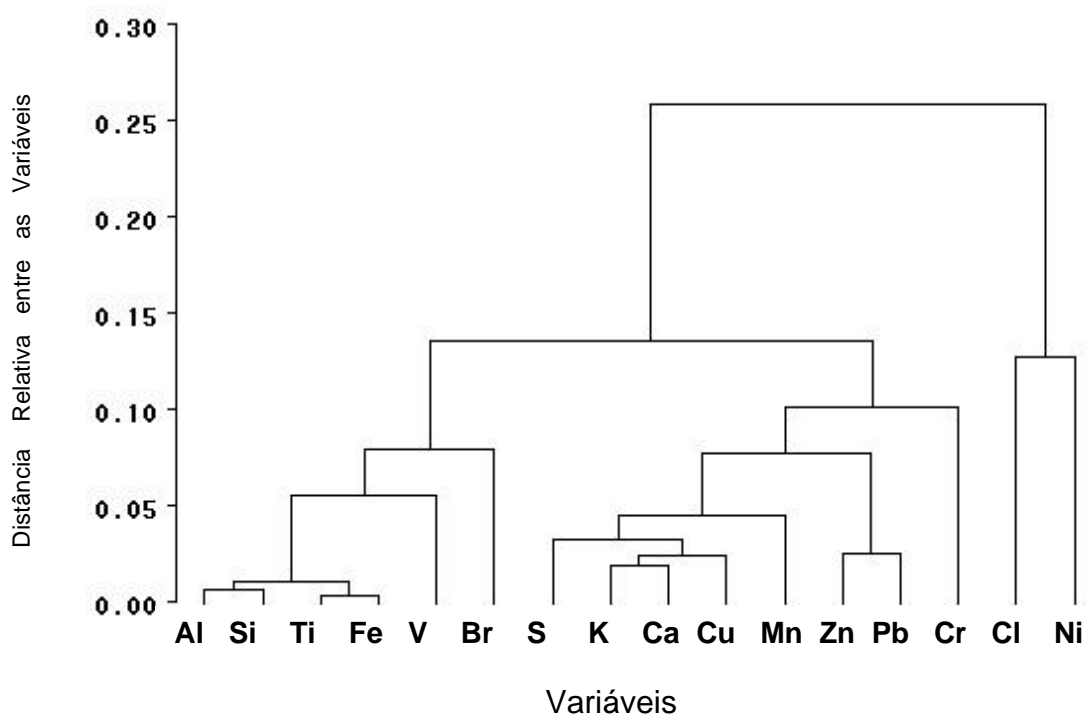


Figura 23 - Dendrograma do material particulado grosso, coletado no inverno de 2002 na cidade de Piracicaba.

As informações referentes à fração fina do particulado coletado durante o verão de 2003 na cidade de Piracicaba são apresentadas no dendrograma da figura 24. Esse dendrograma apresentou dois únicos grupos para os elementos analisados.

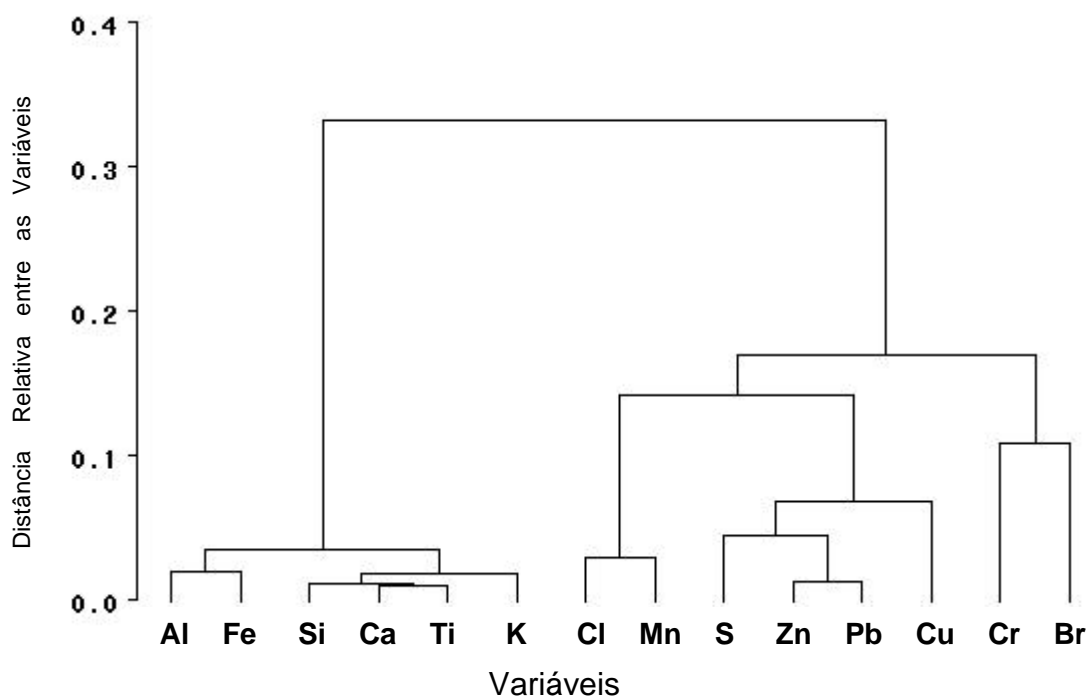


Figura 24 - Dendrograma do material particulado fino, coletado no verão de 2003 na cidade de Piracicaba.

Os elementos Al, Si, K, Ca, Ti e Fe, todos característicos do solo formaram o primeiro grupo, no segundo grupo foram associados os elementos S, Cl, Cr, Mn, Cu, Zn, Br e Pb os quais são tipicamente relatados como devido a atividades industriais ou tráfego de veículos.

Na figura 25 é apresentado o dendrograma referente ao material particulado grosso coletado durante o período de verão de 2003 na cidade de Piracicaba. Três grupos foram formados pelos elementos analisados nas amostras, dois grupos formados por elementos característicos de atividades antropogênicas e um pelos elementos que normalmente compõe os solos.

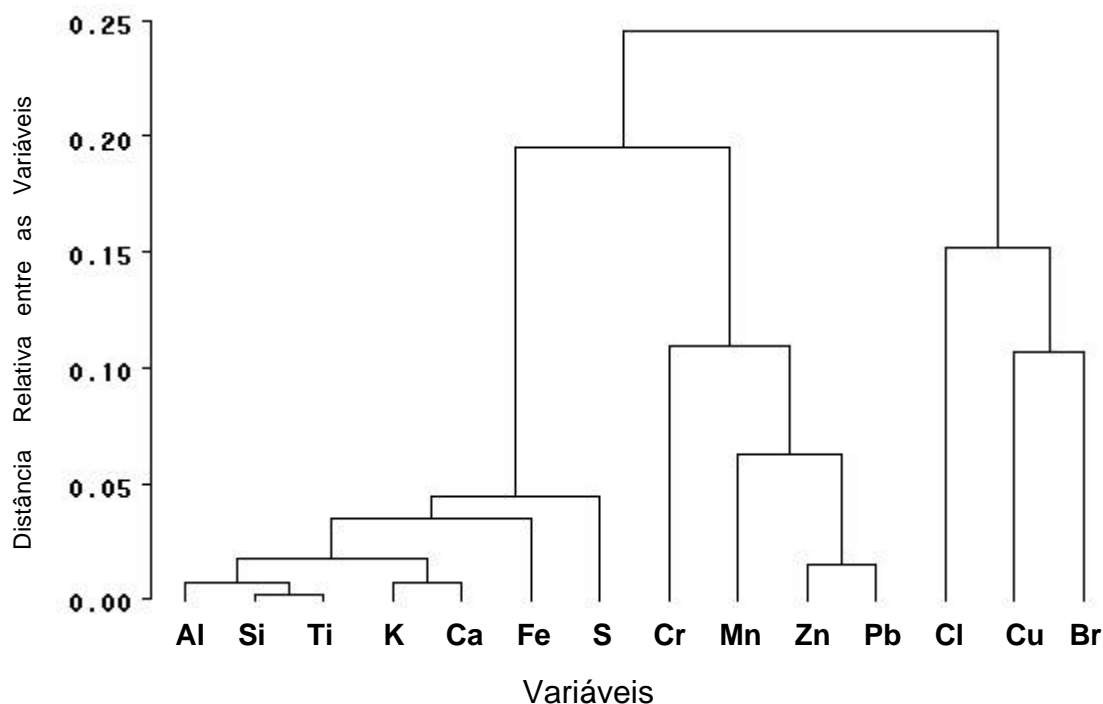


Figura 25 - Dendrograma do material particulado grosso, coletado no verão de 2003 na cidade de Piracicaba.

Um dos grupos formados por elementos provenientes de atividades industriais é composto por Cl, Cu e Br. O outro grupo foi formado por Cr, Mn, Zn e Pb. A associação dos elementos Al, Si, S, K, Ca, Ti e Fe formou o grupo composto por elementos característicos de ressuspensão do solo.

Entretanto o enxofre foi associado a esse grupo podendo ser um indicativo que o mesmo esteja sendo absorvido pelas partículas do solo suspensas na atmosfera.

8.2. Análise de agrupamento - Londrina

A figura 26 apresenta o dendograma resultante das análises no particulado fino em Londrina para o período de inverno de 2002.

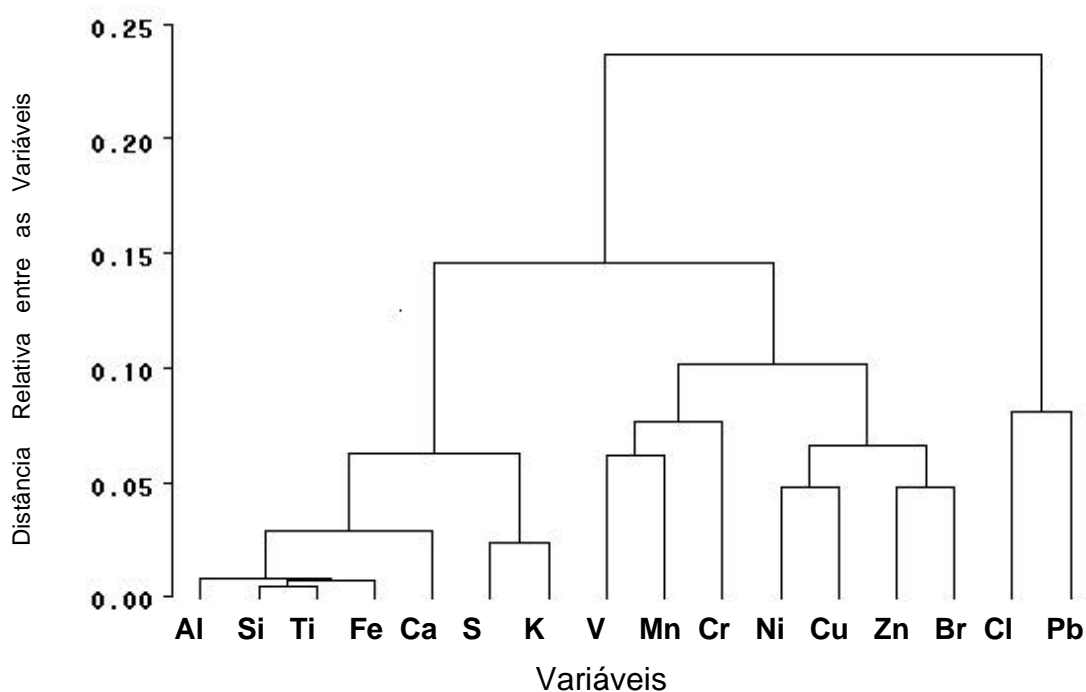


Figura 26 - Dendograma do material particulado fino, coletado no inverno de 2002 na cidade de Londrina.

No particulado fino de Londrina coletado durante o inverno de 2002 foi possível observar três grupos, o primeiro relacionando os elementos Al, Si, K, Ca, Ti e Fe juntamente com o S. O segundo pelos elementos V, Cr, Mn, Cu, Ni, Zn e o terceiro relacionando Cl e Pb.

O primeiro grupo pode ser caracterizado como provenientes do solo, o segundo associado a fatores veiculares ou industriais e o terceiro associa o elemento Cl com o Pb como um grupo

independente, o que pode indicar uma fonte distinta ou uma associação devido a fatores climáticos.

Para o particulado grosso no inverno de Londrina a associação entre os elementos é vista na figura 27. Basicamente o que ocorreu para o particulado grosso foi a formação de dois grandes grupos.

O primeiro grupo sub-dividido em formando dois pequenos grupos distintos. O primeiro grupo formado somente por elementos característicos do solo, tais como: Al, Si, K, Ca, Ti, Mn e Fe e mais o elemento S, o segundo associou Cu, Zn e Pb, todos indicadores de fontes antropogênicas. O terceiro grupo foi formado pelos demais elementos: Cl, V, Cr, Ni e Br, também correlacionados a fatores industriais ou veiculares.

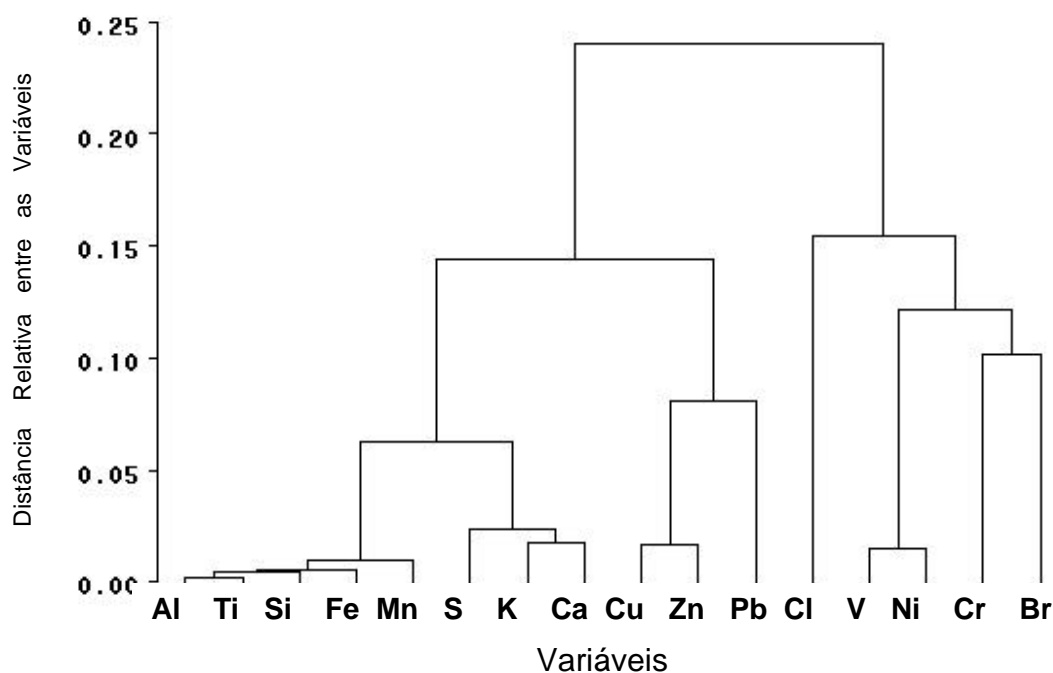


Figura 27 - Dendrograma do material particulado grosso, coletado no inverno de 2002 na cidade de Londrina.

A figura 28 ilustra o dendograma para o material particulado fino coletado no verão de 2003 em Londrina. Novamente essas análises indicaram a formação de três grupos. O primeiro formado por elementos característicos do solo: Al, Si, Ca, Ti e Fe e novamente o S sendo associado ao fato solo.

O segundo grupo foi formado pelos elementos Cl, K, Cu, Zn, Br e Pb. Nesse grupo a exceção ficou por conta do K, que apareceu agrupado a elementos que podem ser associados a atividades industriais ou provenientes de emissão veiculares.

O último grupo associou os elementos Cr e Mn, também característicos de atividades industriais, mas que aqui formaram um grupo distinto dos demais, o que pode indicar processos de formação diferentes para os mesmos.

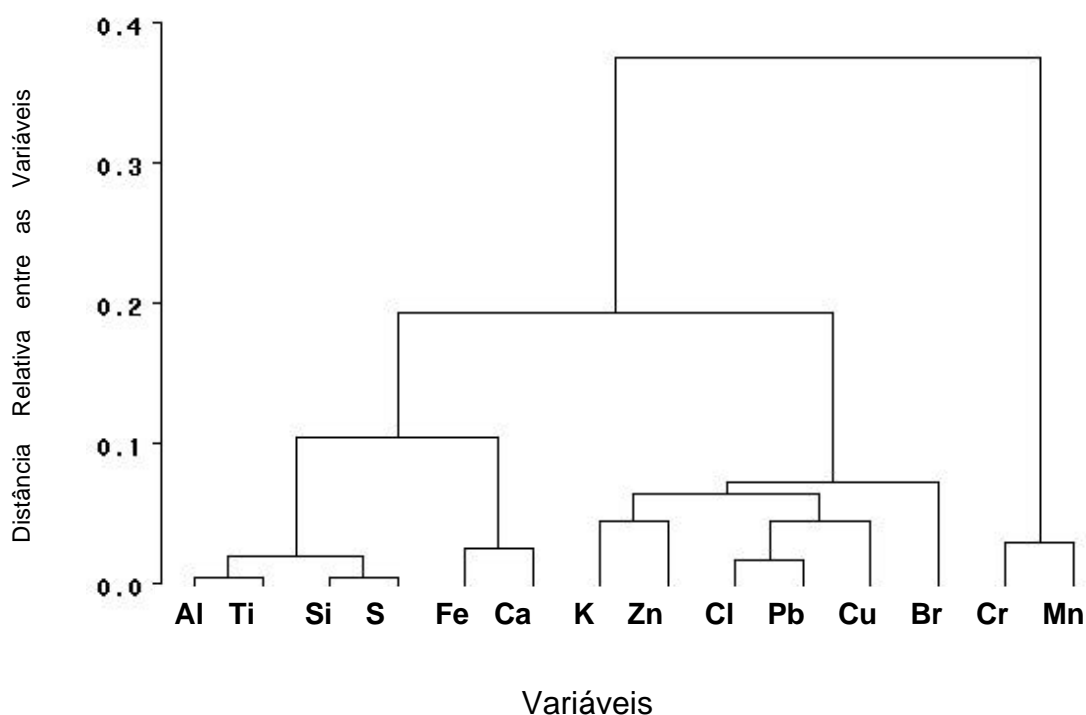


Figura 28 - Dendograma do material particulado fino, coletado no verão de 2003 na cidade de Londrina.

No verão de 2003 o particulado grosso de Londrina ficou formado por três grupos, como é ilustrado na figura 29. É possível observar um grande grupo formado pelos elementos Al, Si, K, Ca, Ti, Mn e Fe associados novamente ao elemento S, que formam o primeiro grupo, todos sendo característicos do solo.

Os elementos Cu, Zn, Br e Pb formam o segundo grupo. O terceiro grupo é formado pelos elementos Cl e Cr que podem ser considerados como traçadores de fontes industriais ou veiculares.

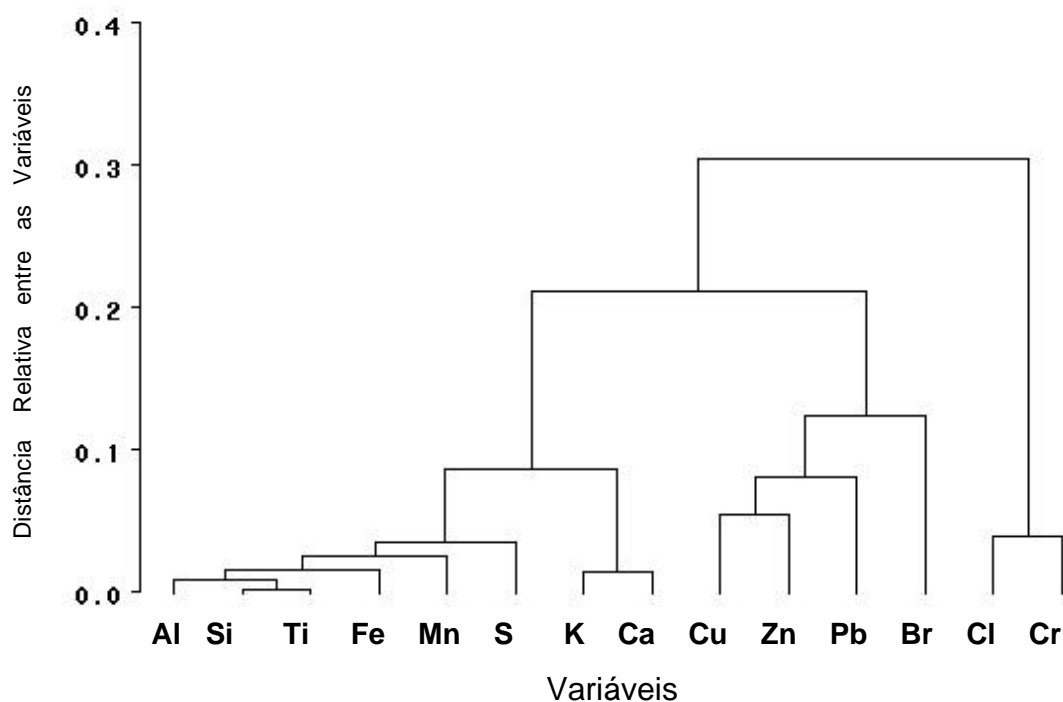


Figura 29 - Dendrograma do material particulado grosso, coletado no verão de 2003 na cidade de Londrina.

Uma característica que pode ser observada através das análises dos agrupamentos para os elementos encontrados no material particulado em Londrina foi que houve uma clara associação do S com os elementos característicos do solo. Esse fato pode indicar que o mesmo está sendo absorvido pelas partículas provenientes do solo, tanto na fração fina do material particulado como na fração grossa.

9. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E QUÍMICA

Nesse capítulo é apresentado os principais grupos de partículas encontradas no material particulado suspenso na atmosfera durante os períodos de inverno de 2002 e verão de 2003 nas duas cidades.

9.1. Material Particulado Grosso - Piracicaba

Em Piracicaba foram classificadas 5 principais grupos de partículas pelas suas morfologias: aglomerados, esféricas, biogênicas, chapa e fibras, que serão ilustradas nas páginas seguintes. A figura 30 mostra a imagem de um filtro poros de 8 μm com partículas coletadas durante o inverno de 2002.

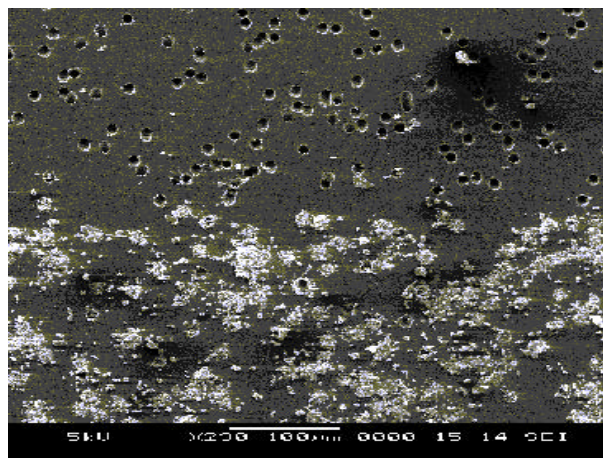


Figura 30 - Vista geral de um filtro com poros de 8 μm com partículas coletadas durante o inverno de 2002 em Piracicaba.

9.1.1. Aglomerados

As figuras 31, 32, 33 e 34 mostram detalhes da morfologia desses aglomerados. A figura 35 apresenta um espectro de raios X que foi realizado na partícula da figura 32.

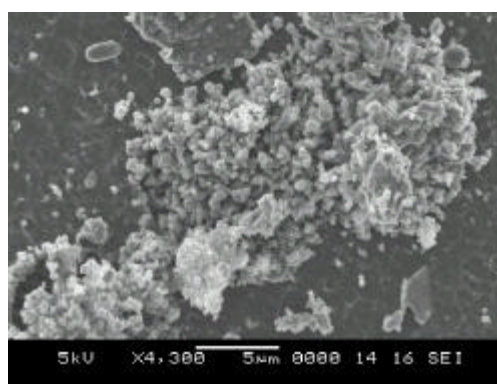


Figura 31 - Aglomerado coletado no inverno de 2002.

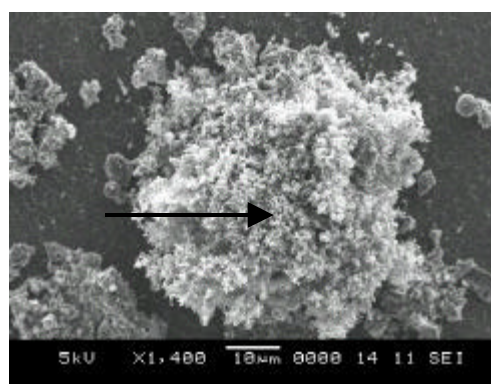


Figura 32 - Aglomerado coletado no inverno de 2002.

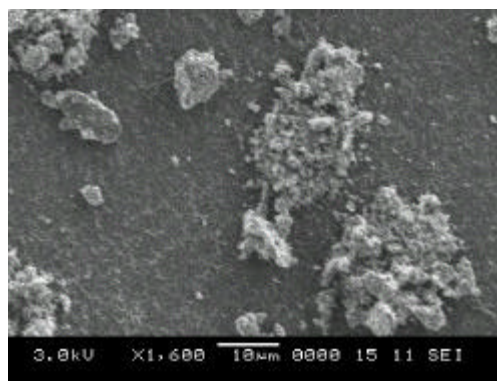


Figura 33 - Aglomerado coletado no verão de 2003.

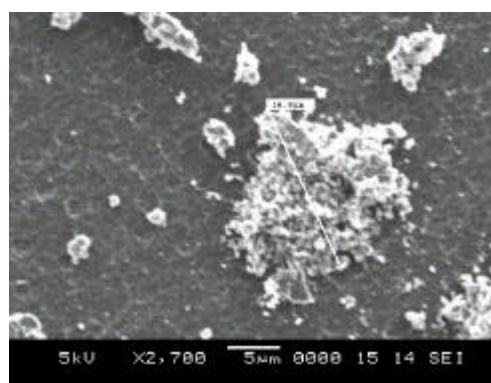


Figura 34 - Aglomerado coletado no verão de 2003.

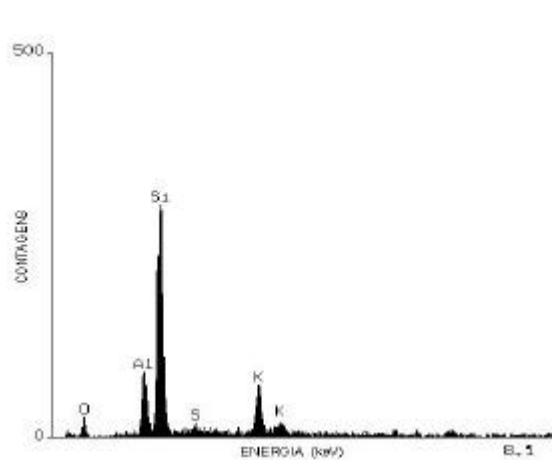


Figura 35 - Espectro de raios X da partícula mostrada na figura 32.

As análises químicas realizadas nas partículas morfológicamente denominadas de aglomerado indicaram a presença principalmente de Al, Si e Fe. Entretanto em alguns aglomerados foram encontrados também elementos tais como: Mg, S, K, Ca, Cl.

A presença dominante de elementos como Al, Si e Fe nessas partículas coletadas na cidade de Piracicaba durante os períodos de inverno e verão, sugerem que essas partículas sejam originárias do solo.

9.1.2. Esféricas

As partículas com morfologia esférica são apresentadas nas figuras 36, 37, 38 e 39. Na figura 40 é mostrado um espectro de raios X ilustrativo da esfera apresentada na figura 38.

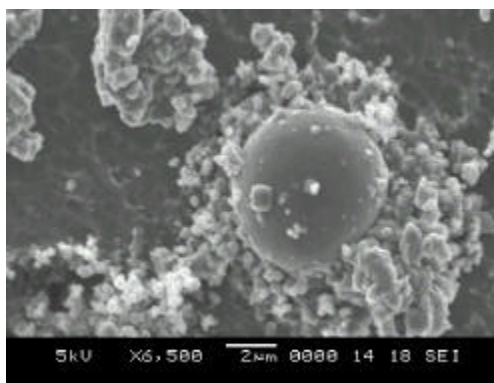


Figura 36 - Esfera coletada no inverno de 2002.

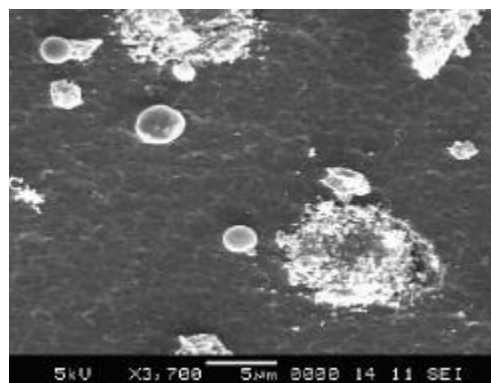


Figura 37 - Esfera coletada no inverno de 2002.

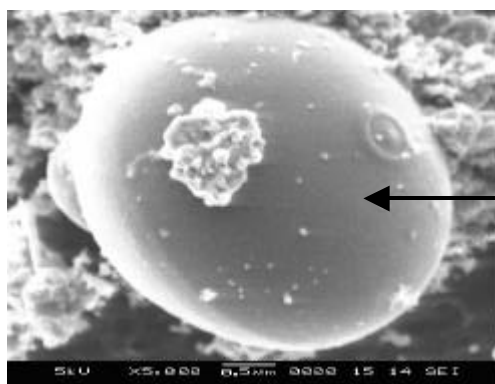


Figura 38 - Esfera coletada no verão de 2003.

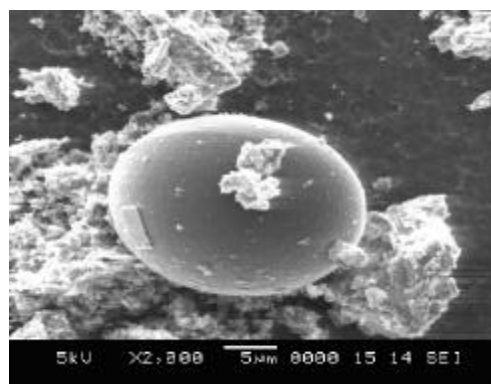


Figura 39 - Esfera coletada no verão de 2003.

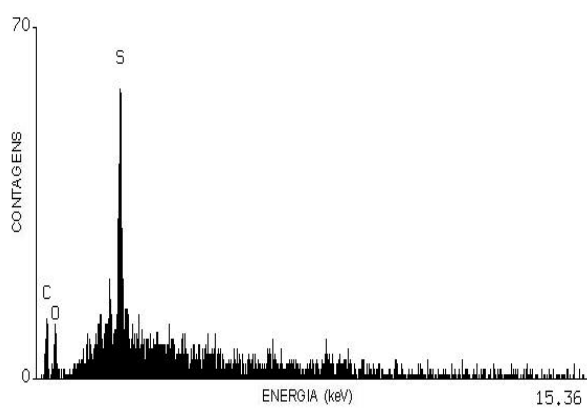


Figura 40 - Espectro de raios X da partícula esférica mostrada na figura 38.

As análises com EDS realizadas nas partículas esféricas indicaram a presença principalmente de S. Entretanto algumas partículas apresentaram também a composição química somente do elemento Ti. Suas formas esférica e a heterogeneidade química são um forte indicativo que elas sejam provenientes de atividades antropogênicas.

9.1.3. Chapa

As partículas com formas irregulares e aqui denominadas de chapa encontradas na cidade de Piracicaba são vistas nas figuras 41, 42, 43 e 44. Na figura 37 é apresentado um espectro de raios X obtido na análise da partícula da figura 43.

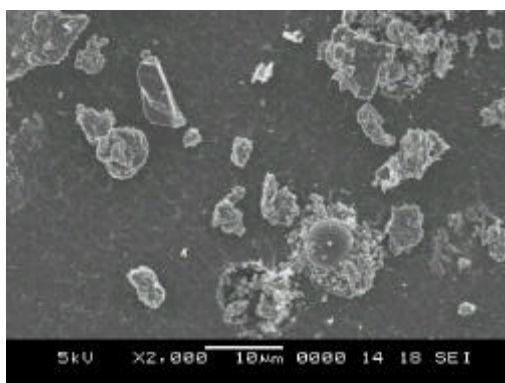


Figura 41 - Chapas coletadas no inverno de 2002.

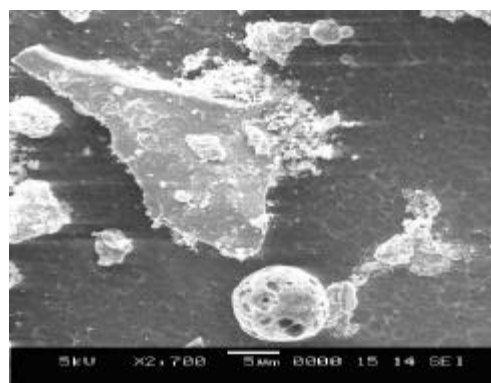


Figura 42 - Chapa coletada no inverno de 2002.

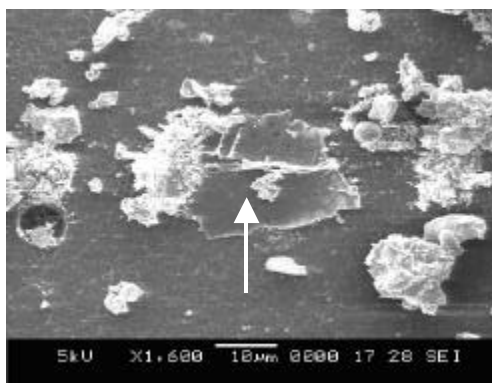


Figura 43 - Chapa coletada no inverno de 2002

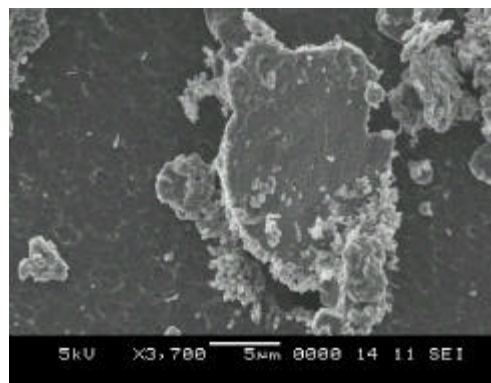


Figura 44 - Chapa coletada no inverno de 2002. .

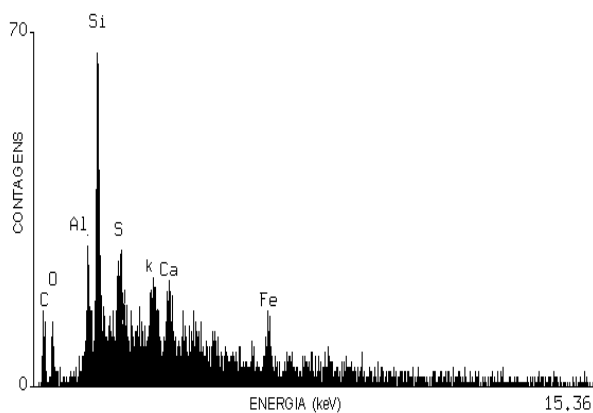


Figura 45 - Espectro de raios X da partícula mostrada na figura 43.

Suas morfologias aliadas às análises químicas realizadas por EDS sugerem que essas partículas podem ser produzidas durante a queima de cana-de-açúcar, pois, elas foram encontradas somente na fração grossa do material particulado coletado durante o inverno de 2002 na cidade de Piracicaba.

9.1.4. Fibras

As imagens das partículas com características morfológicas de fibras são vistas nas figuras 49 e 50. Na figura 51 é apresentado um espectro de raios X da partícula da figura 49.

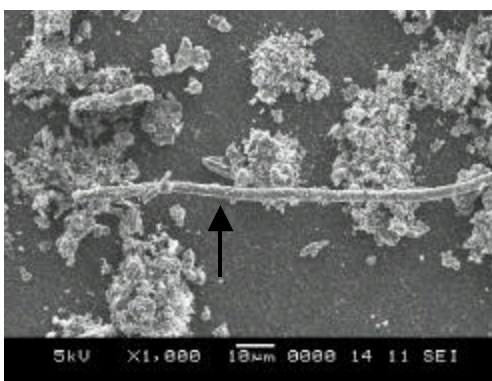


Figura 46 - Fibra coletada no inverno 2002.

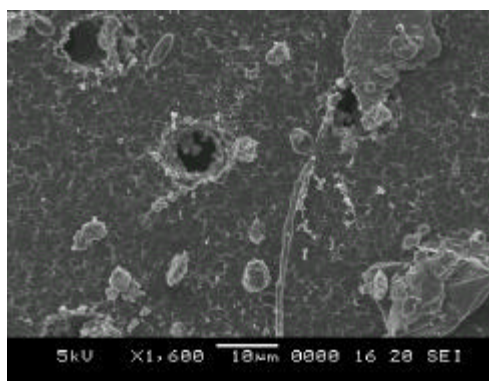


Figura 47 - Fibra coletada no verão 2003.

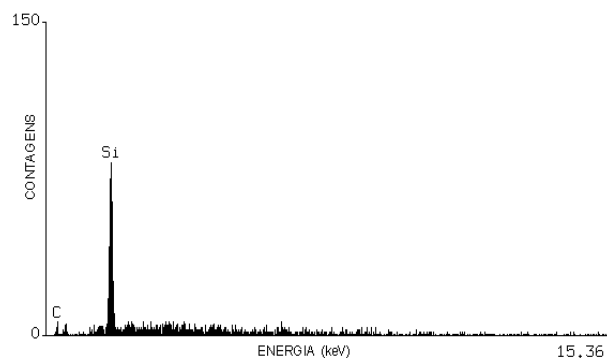


Figura 48- Espectro de raios X da fibra mostrada na figura 46.

Embora poucas partículas fibrosas foram encontradas nos filtros analisados elas merecem especial atenção, pois, foram encontradas somente nos filtros grossos.

9.2. Material Particulado Fino Coletado em Piracicaba

O particulado fino coletado em Piracicaba as partículas foram classificadas em 2 principais grupos pelas suas morfologias: aglomerados e esféricas. A figura 49 mostra a imagem de um filtro com diâmetro de poro de $0,4 \mu\text{m}$ com partículas coletadas no verão de 2003.

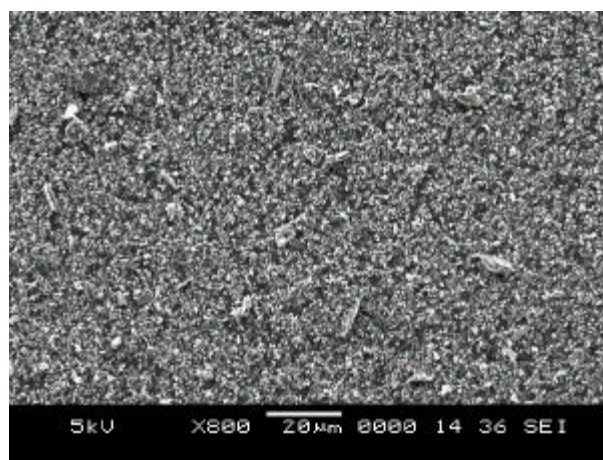


Figura 49 - Vista geral de um filtro com poros de $0,4 \mu\text{m}$ com partículas coletadas durante o verão de 2003 em Piracicaba.

9.2.1. Aglomerados

As figuras 50, 51, 52 e 53 ilustram a morfologia de alguns desses aglomerados encontrados no particulado fino coletado em Piracicaba. Na figura 54 é apresentado um espectro de raios X para a partícula da figura 51.

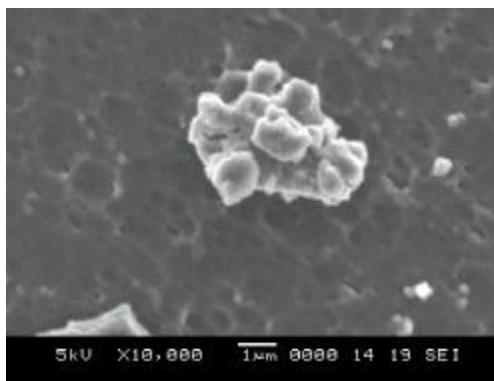


Figura 50 - Aglomerado coletado no inverno de 2002.

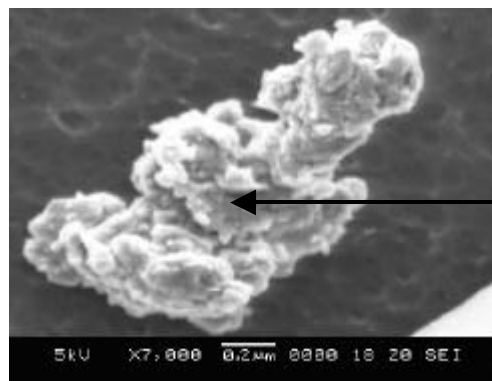


Figura 51 - Aglomerado coletado no verão de 2003.

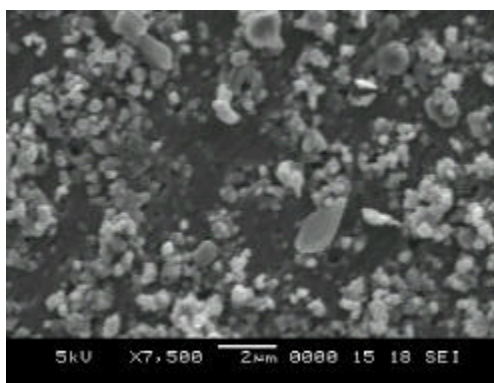


Figura.52 -Aglomerados coletados no inverno de 2002.

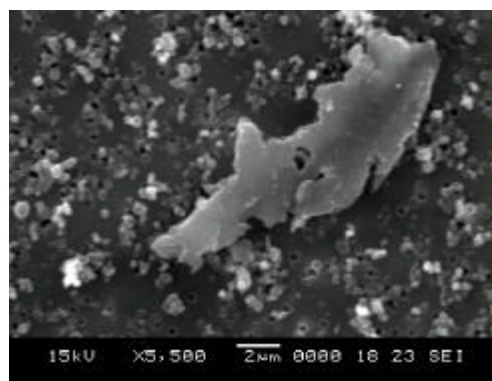


Figura 53 - Aglomerado coletado no verão de 2003.

Nas partículas caracterizadas como aglomerados, que foram coletadas no particulado fino, os principais elementos encontrados foram Al, Si, S, K, Ca e Fe como ilustra a figura 54. No entanto foram encontrados também aglomerados constituídos exclusivamente de Ti e alguns por S, K e Ca e elementos traços como Zn, Ni e Cu.

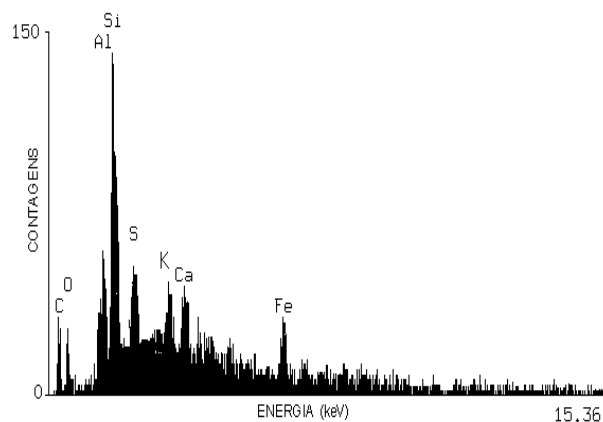


Figura 54 - Espectro de raios X da partícula mostrada na figura 51.

Os aglomerados encontrados foram em sua maioria compostos por elementos característicos do solo juntamente com o elemento S, entretanto em alguns aglomerados foi encontrado somente o Ti.

9.2.2. Esféricas

Nas figuras 55, 56, 57 e 58 são apresentadas algumas das partículas esféricas encontradas na fração fina do aerossol de Piracicaba. As análises através de EDS indicaram a presença majoritária de Al, Si, S e eventualmente K, Ca, Ti, Fe, Cu e Zn. Na figura 59 é ilustrado o espectro de raios X da partícula esférica mostrada na figura 56.

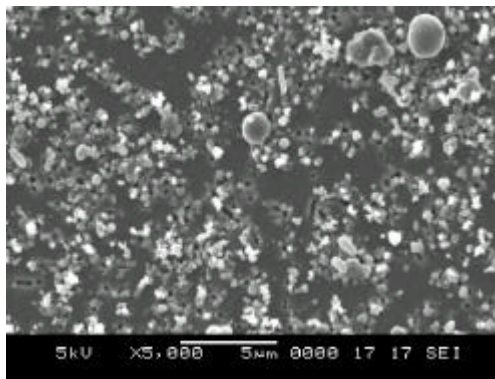


Figura 55 - Esferas e aglomerados coletados no inverno de 2002.

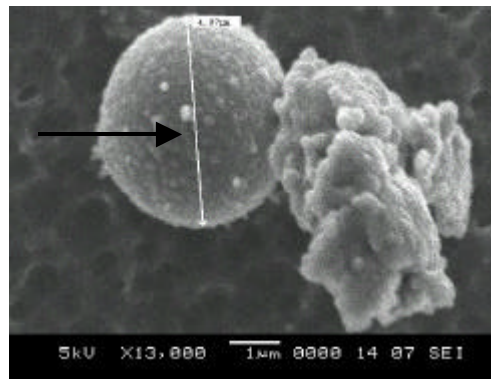


Figura 56 - Esfera e aglomerado coletado no verão de 2003

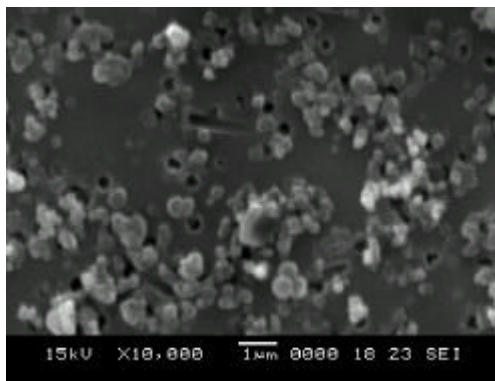


Figura 57 – Esferas e aglomerados coletado no inverno de 2002.

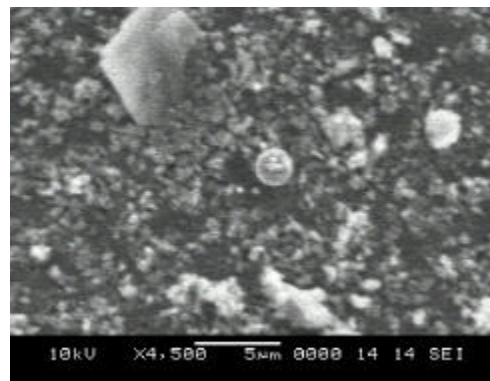


Figura 58 - Esfera e aglomerados coletado no verão de 2003.

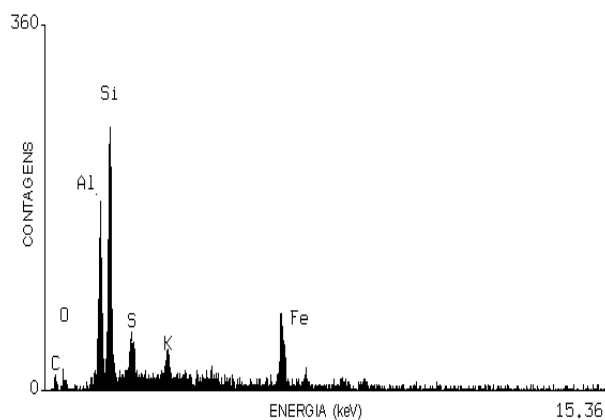


Figura 59 - Espectro de raios X da partícula esférica mostrada na figura 56.

O relativo alto teor de Al, Si e Fe encontrado nessas partículas sugerem uma provável origem do solo e o elemento S que foi encontrado em todas essas partículas indica que as mesmas podem estar absorvendo do aerossol durante o tempo que ficam suspensas na atmosfera.

9.3. Material Particulado Grosso Coletado em Londrina

Para a cidade de Londrina as partículas foram classificadas em 2 diferentes grupos pelas suas morfologias: aglomerados e esféricas.

A figura 60 mostra a imagem de um filtro com diâmetro de poro de 8 μm , onde é possível ver dezenas de aglomerados e algumas partículas esféricas que foram coletadas durante o inverno de 2002.

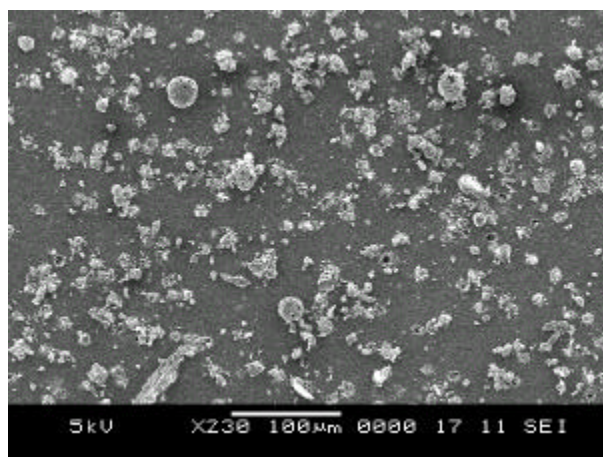


Figura 60 - Vista geral de um filtro com poros de 8 μm com partículas coletadas durante o inverno de 2002 em Londrina.

9.3.1. Aglomerados

As figuras 61, 62, 63 e 64 mostram o detalhe da morfologia desses aglomerados e a figura 65 apresenta um espectro de raios X que foi realizado na partícula da figura 61.

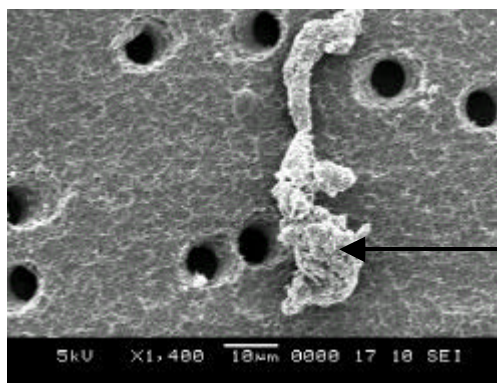


Figura 61 - Aglomerado coletado no verão de 2003.

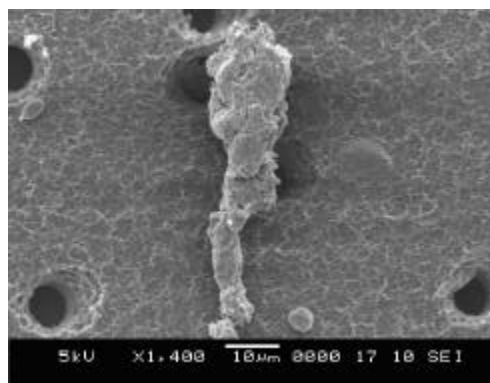


Figura 62 - Aglomerado coletado no verão de 2003.

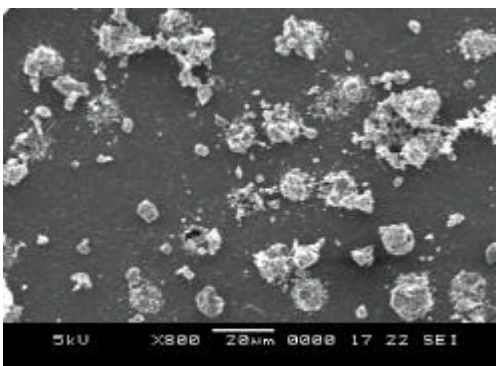


Figura 63 - Aglomerado coletado no inverno de 2002.

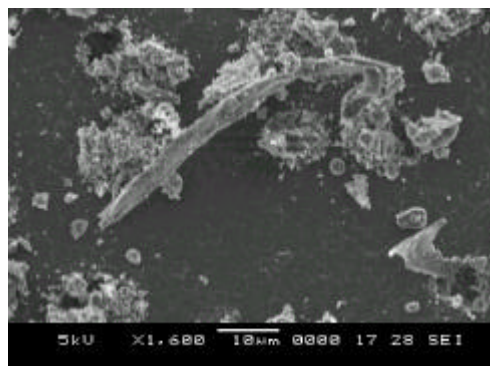


Figura 64 - Aglomerado coletado no inverno de 2002

Análises realizadas nessas partículas indicaram a presença de Al, Si, S e Fe, entretanto em alguns aglomerados foram encontrados também elementos tais como: K, Ca. A predominância desses elementos nestas partículas durante os dois períodos de coleta são forte indicativos que as mesmas sejam originárias do solo.

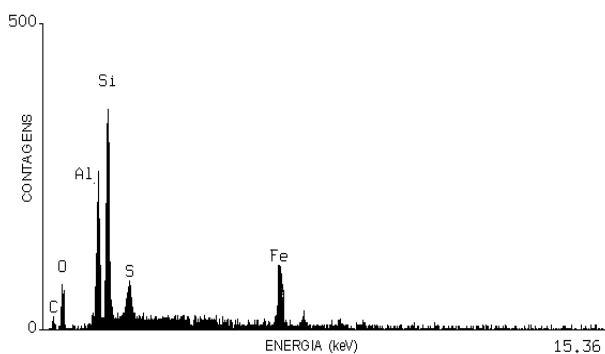


Figura 65 - Espectro de raios X da partícula aglomerado mostrado na figura 61.

9.3.2. Esféricas

A segunda grupo de partículas mais encontradas no aerossol da cidade de Londrina são apresentadas nas figuras 66, 67, 68 e 69. Na figura 70 é mostrado um espectro ilustrativo da esfera da figura 69.

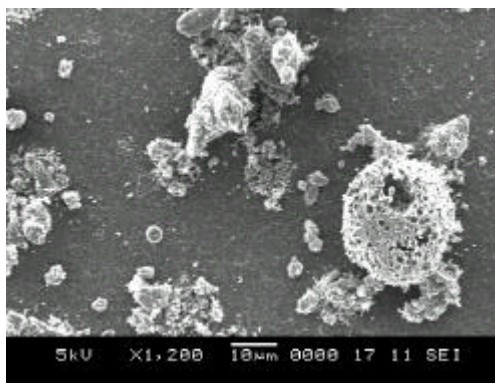


Figura 66 - Esfera coletada no inverno de 2002.

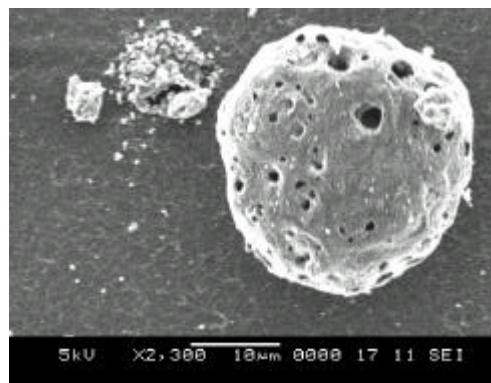


Figura 67 - Esfera coletada no inverno de 2002.

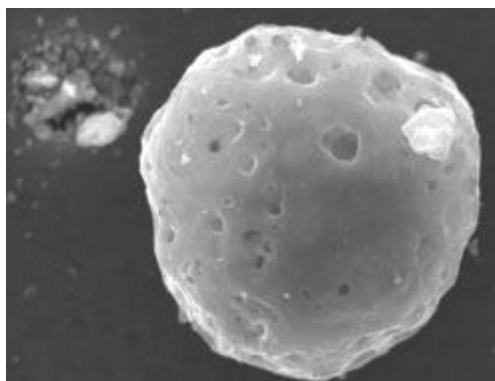


Figura 68 - Esfera coletada no inverno de 2002.

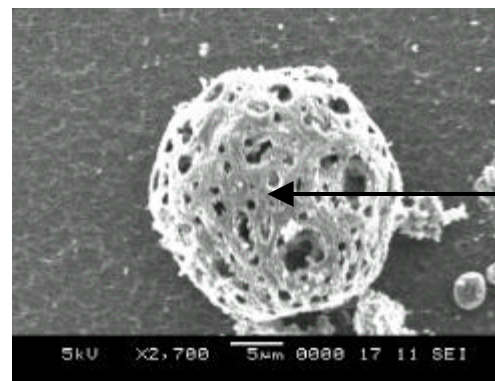


Figura 69 - Esferas coletadas no inverno de 2002.

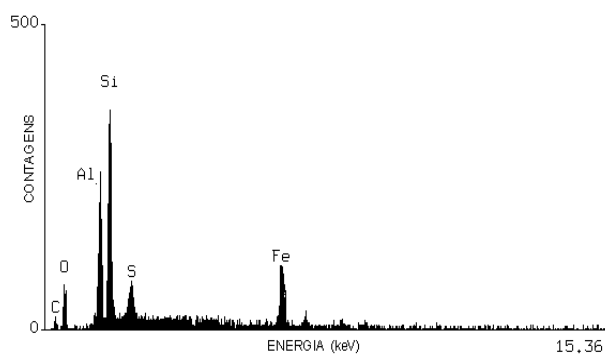


Figura 70 - Espectro de raios X da partícula esférica mostrada na figura 69.

As partículas esféricas encontradas no particulado grosso de Londrina apresentaram composição química diferente das partículas esféricas de Piracicaba. Em Londrina os elementos encontrados foram: Al, Si, S, K, Ca e Fe, enquanto as partículas esféricas de Piracicaba eram preferencialmente compostas de S.

A morfologia apresentada nas partículas esféricas de Londrina somada as suas composições químicas podem ser usado como indicativo que as mesmas são provenientes do solo.

9.4. Material Particulado Fino Coletado em Londrina

O particulado fino coletado em Londrina apresentou também partículas foram classificadas em 2 principais grupos pelas suas morfologias: aglomerados e esféricas.

A figura 71 mostra a imagem de um filtro com diâmetro de poro de 0,4 μm , onde temos uma vista geral das partículas que foram coletadas durante o verão de 2003.

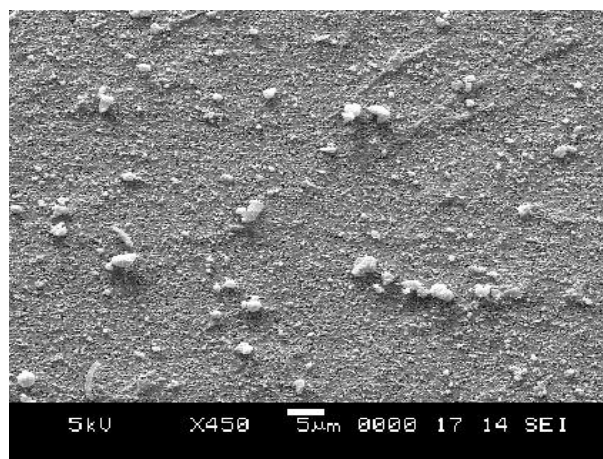


Figura 71 - Vista geral de um filtro com poros de 0,4 μm com partículas coletadas durante o verão de 2003 em Londrina.

9.4.1. Aglomerados

Os detalhes da morfologia dos aglomerados encontrados no particulado fino de Londrina são apresentados nas figuras 72, 73, 74 e 75. As informações químicas dessas partículas são mostradas na figura 76.

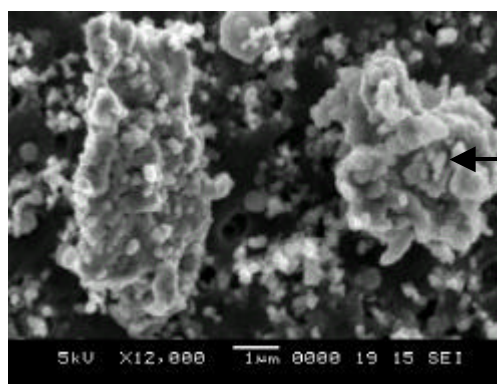


Figura 72 - Aglomerados coletado no inverno de 2002.

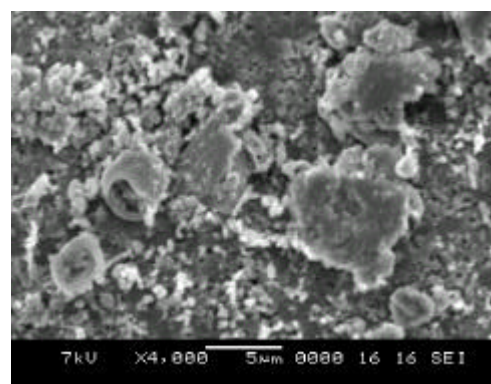


Figura 73 - Aglomerado coletado no verão de 2003.

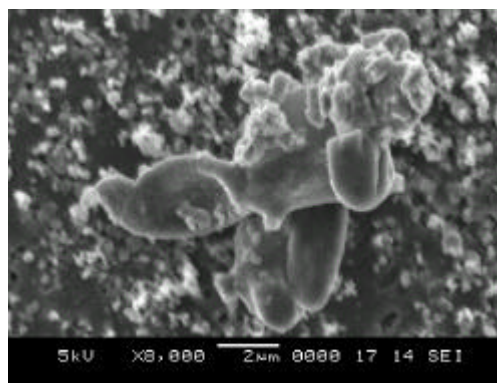


Figura 74 - Aglomerado coletado no inverno de 2002.



Figura 75 - Aglomerado coletado no verão de 2003.

A morfologia das partículas encontradas no aerossol de Londrina denominadas de aglomerado apresentou características bem distintas dos aglomerados encontrados em Piracicaba.

Os principais elementos encontrados foram Al, Si, S, e Fe. No entanto, foram encontrados também aglomerados constituídos também

por Ti e outros por K e Ca, além de eventuais elementos traços como Cu, Ni e Zn.

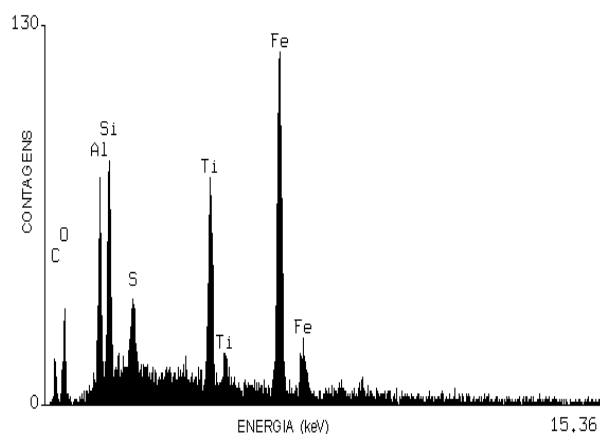


Figura 76 - Espectro de raios X da partícula mostrada na figura 72.

9.4.2. Esféricas

Nas figuras 77 e 78 são apresentadas algumas das partículas esféricas encontradas na fração fina do aerossol de Londrina. As análises químicas nessas partículas indicaram a presença majoritária de Al, Si, S, K, Ca.

Na figura 79 é ilustrado o espectro de raios X da partícula esférica mostrada na figura 77.

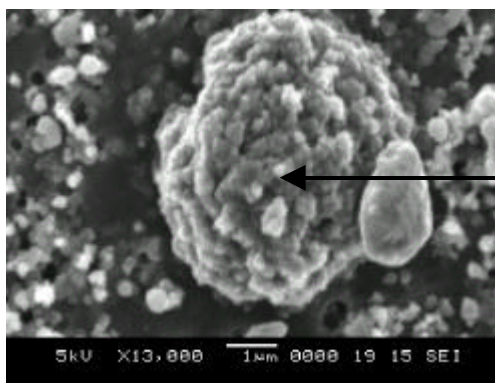


Figura 77 - Esfera coletada no verão de 2003.

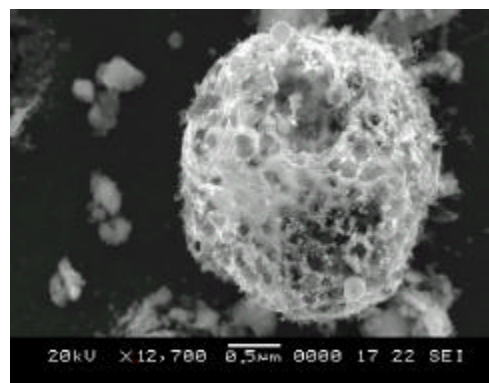


Figura 78 - Esfera coletada no inverno de 2002.

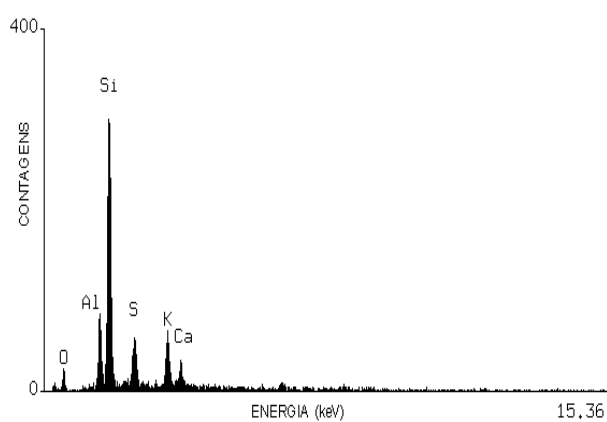


Figura 79 - Espectro de raios X da partícula mostrada na figura 77.

Assim como as partículas encontradas na fração fina do material particulado em Piracicaba em Londrina os principais elementos encontrados - Al, Si e Fe – podem indicar que as mesmas sejam provenientes do solo.

10. CONCLUSÕES

A concentração de massa, composição química e as variações sazonais nas cidades de Londrina e Piracicaba para a fração fina e grossa do particulado foram estudados em duas estações climáticas.

As campanhas de amostragem realizadas nos períodos de inverno de 2002 e verão de 2003 permitiram uma abordagem sobre a questão da poluição atmosférica nas cidades de Piracicaba e Londrina. As informações obtidas nessas campanhas permitiram a criação de uma base de dados sobre o material particulado.

A técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) mostrou-se muito eficiente para as análises das amostras de material particulado depositados sobre filtros de polícarbonato.

Com essa metodologia não há necessidade de preparação das amostras e as análises são multielementares, simultâneas e não destrutivas, o que permitiu a determinação de 16 elementos no material particulado, com número atômico compreendido entre 13 (Al) ao 35 (Br) pela linha K e o 82 (Pb) pela linha L.

A concentração de massa nas duas frações do particulado exibiu uma forte variação nas duas cidades; essas concentrações foram maiores no inverno que no verão. Obviamente essas diferenças entre inverno e verão são devido aos fatores climáticos que permitem uma melhor remoção das partículas no verão.

Para as duas cidades estudadas houve uma substancial redução do material particulado no verão, para Londrina foi de 56% e para Piracicaba essa redução foi de 38%. Isso devido às condições favoráveis à dispersão dos poluentes no verão.

Quando comparados os períodos de inverno e verão para as duas cidades, observou-se que em Piracicaba a concentração de massa média para o material particulado foi sempre maior que em Londrina.

Entretanto foi observado que a fração fina do particulado coletado no período de inverno na cidade de Londrina ($11,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) foi aproximadamente 10 % maior que o de Piracicaba ($10,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) para o mesmo período.

No entanto, o principal resultado, para as análises em questão, foi que o padrão nacional de qualidade do ar para partículas inaláveis ($150 \mu\text{g}/\text{m}^3$), para um período de 24 horas, não foi violado em nenhuma das duas cidades estudadas.

O mesmo valendo para o elemento Pb, que para ambas as cidades esteve sempre abaixo do limites estabelecidos pela Organização Mundial de Saúde.

Esses fatos demonstram que Piracicaba e Londrina não apresentam índices preocupantes de poluição atmosférica por material particulado.

Embora a metodologia estatística utilizada nesse trabalho não tenha sido suficiente para indicar a porcentagem de contribuição de cada fonte, ela possibilitou a distinção clara das duas principais fontes para o material particulado em Londrina e Piracicaba.

A análise de agrupamentos indicou dois grupos como sendo os principais responsáveis pela composição do aerossol em Piracicaba. A fonte dominante do material particulado em Piracicaba é constituída por partículas erodidas do solo tendo como elemento majoritário o Silício.

Os dendogramas em Londrina indicaram que o enxofre foi o elemento que predominou na fração fina e o silício na fração grossa do material particulado nas duas estações amostradas. Também se determinou

que fonte principal de partículas no aerossol é constituída por elementos provenientes da ressuspensão do solo.

Muitas partículas com diferentes morfologias foram identificadas pelas análises por SEM/EDS, essas análises permitiram determinar também a composição química das partículas existentes no material particulado.

O material particulado grosso coletado em Piracicaba pode ser classificado pelas suas morfologias em cinco grupos: aglomerados, esféricas, biogênicas, chapa e fibras. Já o particulado fino desta cidade apresentou apenas dois tipos de morfologia: aglomerados e esféricas. O particulado coletado em Londrina, tanto grosso como fino, apresentou partículas classificadas em dois principais grupos pelas suas morfologias: aglomerados e esféricas.

Através dessas análises os elementos Si, S, K e Ca foram identificados como possíveis traçadores para emissão de queimadas de cana-de-açúcar na fração grossa do material particulado de Piracicaba. Com as imagens obtidas no microscópio foi possível determinar também as diversas morfologias existentes para as essas partículas.

As imagens obtidas no SEM/EDS possibilitaram identificar morfologicamente e quimicamente partículas com características esféricas composta por enxofre, que foram encontradas unicamente no material particulado de Piracicaba.

As análises com SEM/EDS mostraram que partículas compostas principalmente de elementos como, Al, Si, K, Ca e Fe são provenientes de ressuspensão do solo.

Análises químicas e morfológicas das partículas individualmente permitiu determinar as principais morfologias existentes no particulado inalável para as cidades de Piracicaba e Londrina.

No período de inverno o conteúdo de Cu e Ni obtido para o particulado inalável (PM_{10} e $PM_{2,5}$) na cidade de Piracicaba foi 50%

superior ao de Londrina, evidenciando a forte correlação existente entre estes elementos e sua formação por processos industriais.

O mesmo se deve ao elemento Zn, que teve sua concentração três vezes maior na cidade de Piracicaba. Já para os elementos Ti e Mn, esta relação foi duas vezes menor em Londrina.

Ao compararmos as concentrações médias para Pb e Br encontradas no particulado inalável, para o período de inverno em ambas cidades, observou-se que os valores encontrados foram aproximadamente iguais. Isto se deve ao fato da presença destes elementos, em áreas urbanas, ser usualmente relatada como proveniente da exaustão veicular, e não devido a processos industriais ou provenientes do solo.

Já para o período de verão houve uma redução de aproximadamente 50% do elemento Pb no particulado inalável de Londrina, entretanto o mesmo não foi observado para a cidade de Piracicaba. Esse fato pode indicar que os processos de formação ou remoção do chumbo na atmosfera de Londrina ocorrem de maneira diferente para o inverno e verão.

Para os elementos usualmente relatados como provenientes de ressuspensão do solo como, Al, Si, K, Ca, Fe a média de suas concentrações na fração inalável também foi sempre inferior para a cidade de Londrina. Observou-se também que esses elementos são os que possuem maior participação no material particulado presente na atmosfera de Londrina e Piracicaba.

Análises químicas e físicas das partículas existentes no aerossol implicam em muitas dificuldades. Porém o uso da técnica de EDXRF, aliada à análise SEM/EDS para o estudo de partículas individualmente, juntamente com análises multivariadas possibilitou a caracterização química do material particulado suspenso na atmosfera das cidades de Londrina e Piracicaba.

Embora os estudos realizados nesse trabalho tenham permitido uma abordagem sobre a poluição atmosférica pelo material

particulado nas duas cidades estudadas, outros se fazem necessários para possibilitar uma melhor compreensão da poluição em centros urbanos, possibilitando identificar as fontes poluidoras e sua magnitude, conhecer as possíveis alterações climáticas locais ou regionais decorrentes do material particulado e assim possibilitar medidas corretivas que venham assegurar uma melhor qualidade de vida da população.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALI, E. A. BACSÓ, J. Investigation of different types of filters for atmospheric trace elements analysis by three analytical techniques. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.209, n.1, p.147-155, 1996.
- ASSOCIAÇÃO COMERCIAL E INDUSTRIAL DE LONDRINA. [Http://www.acil.com.br/londnumer/indexldnum.htm](http://www.acil.com.br/londnumer/indexldnum.htm) (12/12/02)
- ARTAXO, P.; ORSINI, C. PIXE and receptor model applied to remote aerosol source apportionment in Brazil. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Serie B**, v.22, n.1-3, p.259-263, 1987.
- BANDHU, H.K.; PURI, S.; SHAHI, J.S.; MEHTA, D.; GARG, M.L.; SINGH, N.; MANGAL, P.C.; SURI, C.R.; SWIETLICKI, E.; TREHAN, P.N. An evaluation of the sources of air pollution in the city of Chandigarh, India: A study using EDXRF technique. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Serie B**, v.114, p.341-344, 1998.
- BERTIN, E.P. **Principles and practice of X-ray spectrometric analysis**. London: Plenum Press, 1975. 1079p.
- BRAGA-MARCAZZAN, G.M. Application of X-ray analysis to the study of air particle pollution in Northern Italy. **X-Ray Spectrometry**, v.27, n.4, p.247-256, 1998.
- CASTANHO, A.D.A. A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo. São Paulo, 2000. 131p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- CENTRO DE INFORMATICA NA AGRICULTURA. <http://www.ciagri.usp.br/piracicaba/pira-p.htm>

- CERCASOV, V.; PANTELICA, A.; SALAGEAN, M.; SCHREIBER, J. Comparative evaluation of some pollutants in the airborne particulate matter in Eastern and Western Europe: two-city study, Bucharest-Stuttgart. **Environmental Pollution**, v. 101, p. 331-337, 1998.
- COMERCIO NA INTERNET. http://www.merconet.com.br/piracica/hist_p.htm
- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de qualidade do ar no estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2000. 56p.
- CRUVINEL, P.E.; CRESTANA, S.; ARTAXO, P.; MARINS, J.V.; ARMELIN, M.J.A. Studying the spatial variability of Cr in agricultural field using both particle induced X-ray emission (PIXE) and instrumental neutron activation analysis (INAA) technique. **Nuclear Instruments and Methods. Serie B**, v.109, p.247-251, 1996.
- CUNHA E SILVA, R. M. Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda (μ -XFR) aplicada a amostras de interesse arqueológico. Piracicaba, 2002. 85p. Tese (Doutorado) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.
- DERÍSIO, J.C. **Introdução ao controle ambiental**. São Paulo: CETESB, 1992. 201p.
- DZUBAY, T.G. **X-ray fluorescence analysis of environmental samples**. 2.ed. Ann Arbor: Science, 1978. 310p.
- EBERT, M.; WEINBRUCH, S.; HOFFMANN, P.; ORTNER, H.M. Chemical Characterization of North Sea Aerosol Particles. **Journal Aerosol Science**, v.31, p.613-632, 2000.
- ELLIS, A.T.; POTTS, P.J.; HOLMES, M.; OLIVER, G.J.; STRELI, C.; WOBRAUSCHEK, P. Atomic spectrometry update - X-ray fluorescence spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.12, n.11, p.461-490, 1997.

- EVERITT, B. S. **Cluster Analysis**. John Wiley & Sons New York:1993 169p.
- FATOKI, O.S. Trace zinc and copper concentration in road side surface soils and vegetation - Measurement of local atmospheric pollution in Alice, South Africa. **Environment International**, v.22, n.6, p.759-762, 1996.
- FELLENBERG, G. **Introdução aos problemas da poluição ambiental**. São Paulo: EPU, 1980. 196p.
- GERAB, F. Técnicas analíticas nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região amazônica. São Paulo, 1996. 203p. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo Instituto de Física.
- HAMMERLE, R.H.; PIERSON, W.R. Sources and elemental composition of aerosol in Pasadena, California, by energy-dispersive X-ray fluorescence. **Environmental Science & Technology**, v.9, n.12, p.1058-1068, 1975.
- HINDS, W.C. **Aerosol technology**: properties, behavior, and measurements of airborne particles. 2.ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. 482p.
- HO, K.F.; LEE, S.D.; CHOW, J.C.; WATSON, J.G. Characterization of PM₁₀ and PM_{2,5} source profiles for fugitive dust in Hong Kong. **Atmospheric Environment**, v.37, p.1023-1032, 2003.
- HOPKE, P.K.; XIE, Y.; RAUNEMAA, T.; BIEGALSKI, S.; LANDSBERGER, S.; MAENHAUT, W.; ARTAXO, P.; COHEN, D. Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM₁₀ Sampler. **Aerosol Science and Technology**, v.27, p.726-735, 1997.
- KEBIN, H.; FUMO, Y.; YONGLIANG, M.; QIANG, Z.; XIAOHONG, Y.; CHAN, K.C.; STEVEN, C.; TAI, C.; PATRICIA, M. The characteristics of PM_{2,5} in Beijing, China. **Atmospheric Environment**, v.35, p.4959- 4970, 2001.

- LARA, L.B.L.S. Caracterização Química da Precipitação na Bacia do Rio Piracicaba: Variabilidade Espacial e Temporal. Piracicaba, 2000. 80p. Tese (Doutorado) Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo.
- LEENANUPAN, V.; SRICHOM, K. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of airborne particulate matter. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.207, n.1, p.137-144, 1996.
- MANAHAN, S.E. **Environmental chemistry**. 6.ed. Boca Raton: CRC Press, 1994. 843p.
- MARQUES, K.A. Caracterização do material particulado suspenso na atmosfera da cidade de São Carlos (SP). São Carlos, 2000. 168p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.
- MATSUMOTO, E. Estudo da contaminação ambiental e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF). Campinas, 2000. 144p. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas.
- MÉSZÁROS, E.A. **Atmospheric chemistry fundamental aspects**. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing, 1981.
- MICROMATTER CORPORATION. MICROMATTER X-ray fluorescence calibration standards. Deer Harbor, WA, 1991
- NASCIMENTO FILHO, V.F.; MENDES FILHO, M.; CARNEIRO, A.E.V.; SILVA, L.R.N. Emprego da análise por fluorescência de raios X com dispersão de energia na pesquisa agrônômica. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 1., Recife, 1991. **Anais**. Recife: Universidade Federal de Pernambuco; ABEN, 1991. p.67-78.
- NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por**

- reflexão total (TXRF)**. Piracicaba: ESALQ, Departamento de Ciências Exatas; CENA, Laboratório de Instrumentação Nuclear, 1999. 33p.
- NETO, B.B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Planejamento e otimização de experimentos**. Campinas Editora da UNICAMP, 1995, 299p.
- NETTO, P.E.A.; Modelos receptores aplicados à determinação da estrutura de fontes de aerossóis remotos. São Paulo, 1995. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo.
- PARKER, R.D.; BUZZARD, G.H.; DZUBAY, T.G.; BELL, J.P. A two stage respirable aerosol sampler using nuclepore filters in series. **Atmospheric Environment**, v.11, p.617-621, 1977.
- PEREIRA, J.C.R. **Análise de dados qualitativos** – Estratégias metodológicas para as ciências da saúde, humanas e sociais. São Paulo. Ed. EDUSP, 2001. 157p.
- PIÓREK, S. Solving of some environmental pollution problems by X-ray fluorescence analysis. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, v.58, p.373-380, 1980.
- PUSKIN, S.G.; MIZGINA, T.I.; FEDOROV, V.K. Elemental composition study of atmospheric aerosols by the X-ray fluorescence method using synchrotron radiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Serie A**, v.26, n.1, p.290-291, 1987.
- QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; SOLER-LOPEZ, A.; PLANA, F.; PUICERCUS, J. A.; MANTILLA, C.; PALAU, J.L. Daily evolution of sulphate aerosol in a rural area, northeastern Spain-elucidation of an atmospheric reservoir effect. **Environmental Pollution**, v.105, p.397-407, 2000.
- RAOOF, S.A.; AL-SAHHAF, M. Study of particulate pollutants in the air of Riyadh by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Atmospheric Environment**, v.26, n.3, p.421-423, 1992.

- RIBEIRO, F.A. DE LIMA. Aplicação de métodos de análise multivariada no estudo de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Campinas, 2001. 174p. Dissertação Mestrado – Universidade Estadual de Campinas.
- SANTOS, A. J. A. **O tamanho das partículas de poeiras suspensas no ar dos ambientes de trabalho**. Brasília: Ministério do Trabalho e Emprego; FUNDACENTRO, 2001. 96p.
- SAMPAIO, I. B. M. **Estatística aplicada a experimentação animal**. Belo Horizonte: FEPMVZ 1998. 221.
- SAS – Básico – Versão 3.1 – Piracicaba: USP/CIAGRI, 2001. 160p.
- SCHROEDER, W.H.; DOBSON, M.I.; KANE, D.M.; JOHNSON, N.D. Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: A review. **Journal of Air Pollution Control and Hazardous Waste Management**, v.37, n.11, p.1267-1285, 1987.
- SPURNY, K. R. **Analytical chemistry of aerosols**. Boca Raton:Lewis Publishers, Germany, 1999, 486p.
- SEINFELD, J.H. **Atmospheric chemistry and physics of air pollution**. New York: John Wiley & Sons, 1986. 201p.
- TAGLIAFERRO, F.S. Metrologia em química: estudo da qualidade de cafés brasileiros. Piracicaba, 2003. 144p. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo.
- TESTA, A.; MOSELLO, R. XRF determination of trace elements in aerosol insoluble matter in north Italian precipitation samples. **Journal Aerosol Science**, v.27, p.665-666, 1996.
- THURSTON, G.D.; LIOY, P.J. Receptor Modeling And Aerosol Transport. **Atomspheric Environment**, v.21, p.687 -698, 1987.
- VAN ESPEN, P.; ADAMS, F. Tube-excited energy-dispersive X-ray fluorescence analysis. Part II. Energy-dispersive X-ray fluorescence

- analysis of air particulate material. **Analytica Chimica Acta**, v.75, p.61-85, 1974.
- VAN ESPEN, P.; NULLENS, H.; ADAMS, F. A computer analysis of X-ray fluorescence spectra. **Nuclear Instruments and Methods**, v.142, p.243-250, 1977.
- VAN GRIEKEN, R.; ARAUJO, F.; ROJAS, C. (1990). XRF and PIXE applications in life science. In: WORLD SCIENCE SINGLE, Capri, Italy, 1989. Capri, 1990. p.79.
- VANZ, A.; NICOLAI, M.; BAÍSCH, P.. Avaliação de poluição do ar por chumbo particulado: uma abordagem geoquímica. **Química Nova**, v. 26 n.1, p.25-29, 2003.
- YAMASOE, M.A. Estudo da composição elementar e iônica de aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia. São Paulo, 1994. 130 p. Dissertação (Mestrado) Instituto de Física, Universidade de São Paulo. USP.
- WILLIKE, K.; BARON, P.A. **Aerosol measurement: Principles techniques and application**. New York: Van Nostrand Reinold, 1993. 876p.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Air quality guidelines for Europe**, Copenhagen; WHO, 1987. 150p. (Regional Publications. European Series, 23).