



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

**AVALIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM EMISSÕES ATMOSFÉRICAS
DE INDÚSTRIA AUTOMOTIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

JOSÉ WEBER NETO

**Campinas-SP
Agosto de 2007**



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

**AVALIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM EMISSÕES ATMOSFÉRICAS
DE INDÚSTRIA AUTOMOTIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

JOSÉ WEBER NETO

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

Orientadora: Silvana Moreira

**Campinas, SP
2007**

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

W388a Weber Neto, José
Avaliação de metais pesados em emissões
atmosféricas de indústria automotiva por SR-TXRF /
José Weber Neto.--Campinas, SP: [s.n.], 2007.

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

1. Amostragem ambiental. 2. Fluorescência de raio
X. 3. Chaminés. 4. Metais pesados. 5. Radiação
sincrotrônica. I. Moreira, Silvana. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil,
Arquitetura e Urbanismo. III. Título.

Titulo em Inglês: Evaluation of the heavy metals in the atmospheric emissions of
the automotive industry by SR - TXRF

Palavras-chave em Inglês: Environmental sampling, X-ray fluorescence,
Chimney, Heavy metals, Synchrotron radiation

Área de concentração: Saneamento e Ambiente

Titulação: Mestre em Engenharia Civil

Banca examinadora: Antonio Roberto Siviero, Orghêda Luiza Araújo Domingues
Zucchi

Data da defesa: 31/08/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Civil



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

**AVALIAÇÃO DE METAIS PESADOS EM EMISSÕES ATMOSFÉRICAS
DE INDÚSTRIA AUTOMOTIVA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X**

JOSÉ WEBER NETO

Dissertação Apresentada à Comissão de pós-graduação da Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil, na área de concentração de Saneamento e Ambiente.

COMISSÃO EXAMINADORA

A handwritten signature in purple ink, appearing to read "Silvana Moreira", is positioned above a horizontal line.

Prof. Dra. Silvana Moreira
Presidente e Orientadora – FEC/UNICAMP

A handwritten signature in purple ink, appearing to read "Antonio Roberto Siviero", is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Antonio Roberto Siviero
FEC/UNICAMP

A handwritten signature in purple ink, appearing to read "Orghêda Luiza Araújo Domingues Zucchi", is positioned above a horizontal line.

Prof. Dra. Orghêda Luiza Araújo Domingues Zucchi
FCFRP/USP

Campinas, 31 de Agosto de 2007.

Dedicatória

Aos meus familiares, por todo o carinho e apoio durante toda a minha vida, de modo especial aos meus pais, Elisabete e Wagner, meu irmão Júnior, à vocês a minha retribuição por tudo que fizeram por mim.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus pela vida.

À vida pelos desafios e pelo aprendizado.

À Profa. Dra. Silvana Moreira, pela paciência e orientação durante a pesquisa.

À equipe da Grandis pelo apoio inestimável para a realização da pesquisa, de modo especial ao Diretor Venilton José Carraro e aos técnicos, Priscilla Santos, Sérgio dos Santos, Roney Silvano, Paulo Horn, Michele Stefan e Vladimir de Sá.

Aos amigos que fiz na FEC, Roney José da Fonseca, Bruna Fernanda de Faria, Ariston da Silva Melo Júnior e Sebastião Avelino Neto.

À Joyce Simonetti e Renata Prada pelo auxílio na revisão do texto.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) que viabilizou a realização das análises por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

Aos laboratórios de Saneamento e de Fluorescência de Raios X da FEC - UNICAMP, pelo suporte com equipamentos para a realização dos ensaios laboratoriais.

À secretaria de pós-graduação da FEC - UNICAMP pelo apoio prestado.

À todos que de alguma forma acreditaram e contribuíram para a realização deste trabalho.

“Depois de algum tempo você percebe a diferença, a sutil diferença entre dar a mão e acorrentar uma alma [...], começa a aceitar suas derrotas com a cabeça e olhos adiante, com a graça de um adulto e não a tristeza de uma criança [...].”

William Shakespeare

RESUMO

WEBER NETO, José. **Avaliação de metais pesados em emissões atmosféricas de indústria automotiva por fluorescência de raios X**. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 2007. 127 p. Dissertação (Mestrado).

A qualidade do ar está diretamente à qualidade de vida da sociedade. Nos últimos anos vários episódios de poluição nos grandes centros urbanos, bem como as doenças causadas pela baixa qualidade do ar têm feito com que os órgãos governamentais estabeleçam padrões de qualidade do ar e também para as emissões atmosféricas que geralmente são as responsáveis pela poluição atmosférica. O presente estudo tem como objetivo a determinação de metais pesados e outros elementos (Bário, Bromo, Cálcio, Chumbo, Cloro, Cobre, Cromo, Estrôncio, Ferro, Manganês, Níquel, Potássio, Silício, Titânio e Zinco), nos poluentes atmosféricos gerados em uma indústria automotiva localizada em Engenheiro Coelho no interior do estado de São Paulo. Os procedimentos adotados para a execução das amostragens e o preparo das amostras foram baseados nas normas definidas pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) e, também pela Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA). As análises foram realizadas pela técnica de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

em Campinas (SP). Os resultados obtidos apresentaram concentrações na faixa de 30 mg/Nm³ para Zinco, Ferro, Bário, Cálcio e Potássio, enquanto que os outros elementos apresentaram concentrações próximas a 1 mg/Nm³. A técnica analítica apresentou limites de detecção bem inferiores (cerca de 1000 vezes) aos valores estabelecidos nas Resoluções CONAMA 264/1999 e SEMA 041/2002, que estabelecem valores máximos permitidos para emissões atmosféricas.

Palavras chave: Fontes estacionárias, Emissão atmosférica, Fluorescência de Raios X, Metais pesados, Radiação Síncrotron, Indústria automotiva.

ABSTRACT

WEBER NETO, José. **Evaluation of the heavy metals in the atmospheric emissions of the automotive industry by X-ray fluorescence.** Campinas, Civil Engineering, Architecture and Urban Design College, State University of Campinas, 2007. 127 p. Thesis (Master's degree).

The air quality has a direct link with the life quality society, lately, a large number of cases of air pollution have been happening in the great urban centers, as well as diseases caused by the poor air quality. These facts have forced the government organs to create standards for the air regulations and also for the atmospheric emissions that generally are the main responsible for the air quality alterations. This study had as goal the determination of heavy metals and other elements (Barium, Bromine, Calcium, Lead, Chlorine, Copper, Chromium, Strontium, Iron, Manganese, Nickel, Potassium, Silicon, Titanium and Zinc) in the atmospheric pollutants generated by an automotive industry located in Engenheiro Coelho city, São Paulo State, Brazil. The sampling and sample preparation procedures were based on methods established by Company of Technology of Environmental Sanitation (CETESB L9.234) and also by the Environmental Protection Agency (EPA - Method 29). The analysis was performed at XRF Beamline (D09B-XRF)

in the Synchrotron Light Source Laboratory (Campinas/SP). For zinc, iron, barium, calcium, potassium the values obtained were in the range of 30 mg/Nm³ and for other elements the concentrations were approximately 1 mg/Nm³. The analytical technique employed presented detection limits much smaller (1,000 times) than maximum permissive values established by Brazilian legislations (CONAMA 264/1999 and SEMA 041/2002).

Keywords: Atmospheric emissions, Automotive industry, X-ray fluorescence, Stationary sources, Heavy metals, Synchrotron radiation.

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 4.1 - Representação dos fundamentos da fluorescência de Raios X. (a) efeito fotoelétrico; (b) emissão proveniente de transmissões eletrônicas.....	50
Figura 4.2 - Diagrama das transições e suas respectivas denominações	50
Figura 4.3 - Representação esquemática do ângulo crítico (em minutos) para os raios X Mo- α de 17,44 keV e Cu-K α de 8,04 keV, incidindo sobre quartzo.....	55
Figura 4.4 - Representação esquemática dos ângulos críticos (em minutos) para os raios X Cu-K α de 8,04 keV (e conseqüente refração dos raios X Mo-K α de 17,44 keV, caso A) e para os raios X Mo 17,44 keV (e conseqüente reflexão dos raios X Cu-K α , caso B), incidindo sobre quartzo.....	56
Figura 4.5 - Representação de refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo de incidência (φ).....	57

Figura 4.6 -	Geometria de excitação/detecção da TXRF, com as linhas pretas representando os raios X incidentes e espalhados, e as coloridas os raios X característicos (NASCIMENTO FILHO, 1999).....	57
Figura 5.1 -	Mapa do estado de São Paulo (Fonte: Guia Rodoviário Sul América, 2000 – GMFI Informática).....	64
Figura 5.2 -	Localização do município de Engenheiro Coelho no Estado de São Paulo (Fonte: Guia Rodoviário Sul América, 2000 – GMFI Informática).....	64
Figura 5.3 -	Fluxograma do Processo Produtivo e fontes de emissão atmosférica.....	65
Figura 5.4 -	Fonte Estacionária Despoeiramento Seco 1.....	66
Figura 5.5 -	Fonte Estacionária Despoeiramento Seco 2.....	67
Figura 5.6 -	Fonte Estacionária Transporte da Macharia.....	68
Figura 5.7 -	Fonte Estacionária Exaustão dos Fornos.....	68
Figura 5.8 -	Fonte Estacionária Jato 1.....	69
Figura 5.9 -	Fonte Estacionária Jato 2.....	70
Figura 5.10 -	Fonte Estacionária Jatos 3,4,5.....	70
Figura 5.11 -	Esquema ilustrativo da seleção da seção transversal para a amostragem.....	72
Figura 5.12 -	Esquema da determinação do número de pontos externos fonte estacionária (CETESB L9.221).....	73
Figura 5.13 -	Conjunto de boquilhas.....	76
Figura 5.14 -	Sonda utilizada na coleta.....	76
Figura 5.15 -	Tubo de Pitot.....	77
Figura 5.16 -	Caixa Quente com conjunto porta filtro.....	77
Figura 5.17 -	Conjunto de Borbulhadores.....	78
Figura 5.18 -	Caixa de Controle.....	79
Figura 5.19 -	Ilustração do manômetro.....	79

	Página
Figura 5.20 - Esquema do trem de amostragem.....	80
Figura 5.21 - Trem de amostragem com coleta em andamento.....	81
Figura 5.22 - Digestão das amostras.....	82
Figura 5.23 - Amostra colocada no suporte para secagem com lâmpada de infravermelho.....	83
Figura 5.24 - Vista geral do anel de armazenamento do feixe de Luz Síncrotron.....	85
Figura 5.25 - Planta baixa das linhas de Luz Síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Fonte: www.lnls.br).....	86
Figura 5.26 - Foto da tubulação do anel para a linha D09B – XRF do LNLS.....	88
Figura 5.27 - Vista geral da estação experimental D09B-XRF do LNLS.....	89
Figura 5.28 - Arranjo experimental da geometria de reflexão total da linha D09B-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.....	90
Figura 6.1 - Sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos contidos na série K por SR-TXRF.....	93
Figura 6.2 - Sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos contidos na série L por SR-TXRF.....	94
Figura 6.3 - Limite mínimo de detecção em função do número atômico por SR-TXRF.....	95
Figura 6.4 - Concentração de metais na fonte de Despoeiramento Seco 1.....	99
Figura 6.5 - Concentração de metais na fonte de Despoeiramento Seco 2.....	100
Figura 6.6 - Concentração de metais na fonte de Exaustão dos Fornos.....	102
Figura 6.7 - Concentração de metais na fonte de Transporte da Macharia.....	103
Figura 6.8 - Concentração de metais na fonte de Central de Areia.....	105
Figura 6.9 - Concentração de metais na fonte de Jateamento 1.....	106

	Página
Figura 6.10 - Concentração de metais na fonte de Jateamento 2.....	108
Figura 6.11 - Concentração de metais na fonte de Jateamento 3, 4 e 5.....	109
Figura 6.12 - Comparação da concentração de Zinco para as diferentes fontes de emissão.....	110
Figura 6.13 - Comparação da concentração de Cromo para as diferentes fontes de emissão.....	111
Figura 6.14 - Comparação da concentração de Níquel para as diferentes fontes de emissão.....	112
Figura 6.15 - Comparação da concentração de Cobre para as diferentes fontes de emissão.....	113
Figura 6.16 - Comparação da concentração de Chumbo para as diferentes fontes de emissão.....	114
Figura 6.17 - Comparação da concentração de Manganês e Estrôncio para as diferentes fontes de emissão.....	115
Figura 6.18 - Comparação da concentração de Ferro e Bário para as diferentes fontes de emissão.....	116
Figura 6.19 - Comparação da concentração de Cálcio e Potássio para as diferentes fontes de emissão.....	117
Figura 6.20 - Soma das concentrações de metais comparadas com os limites de emissão.....	118

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 3.1 - Fontes Características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera	36
Tabela 3.2 - Estimativa das Emissões Atmosféricas provenientes de Fontes Estacionárias na Região Metropolitana de Campinas em 2005.....	38
Tabela 3.3 - Classificação dos metais de acordo com os grupos da Tabela Periódica.....	40
Tabela 3.4 - Efeitos dos Metais na Saúde Humana.....	41
Tabela 3.5 - Limites de Emissão para fornos de co-processamento.....	42
Tabela 5.1 - Características Gerais da linha D09B (Fonte: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron).....	87
Tabela 6.1 - Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série K.....	92
Tabela 6.2 - Concentração (mg.L^{-1}) dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série L.....	92

	Página
Tabela 6.3 - Limites de detecção para as amostras de poluentes atmosféricos por SR-TXRF.....	95
Tabela 6.4 - Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência <i>Drinking Water Pollutants</i> (Aldrich).....	96
Tabela 6.5 - Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência <i>“Trace Elements in Natural Water”</i> (NIST/SRM 1640).....	97
Tabela 6.6 - Dados de Coleta na fonte de Despoeiramento Seco 1.....	98
Tabela 6.7 - Concentração de metais na fonte de Despoeiramento Seco 1..	98
Tabela 6.8 - Dados de Coleta na fonte de Despoeiramento Seco 2.....	99
Tabela 6.9 - Concentração de metais Despoeiramento Seco 2.....	100
Tabela 6.10 - Dados de coleta para a fonte de Exaustão dos Fornos.....	101
Tabela 6.11 - Concentração de metais para a fonte de Exaustão dos Fornos.....	101
Tabela 6.12 - Dados de coleta na fonte de Transporte da Macharia.....	102
Tabela 6.13 - Concentração de metais na fonte de Transporte da Macharia..	103
Tabela 6.14 - Dados de coleta na fonte de Central de Areia.....	104
Tabela 6.15 - Concentração de metais na fonte de Central de Areia.....	104
Tabela 6.16 - Dados de Coleta na fonte de Jateamento 1.....	105
Tabela 6.17 - Concentração de metais na fonte de Jateamento 1.....	106
Tabela 6.18 - Dados Coleta na fonte de Jateamento 2.....	107
Tabela 6.19 - Concentração de metais na fonte de Jateamento 2.....	107
Tabela 6.20 - Dados Coleta na fonte de Jateamento 3, 4 e 5.....	108
Tabela 6.21 - Concentração de metais na fonte de Jateamento 3, 4 e 5.....	109

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

As	Arsênio
Ag	Prata
Ba	Bário
Be	Berílio
BG	Background
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
Cl	Cloro
CO	Monóxido de Carbono
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
Cps	Contagem por segundo
Cr	Cromo
Cu	Cobre

F	Flúor
Fe	Ferro
Ga	Gálio
Ge	Germânio
HC	Hidrocarbonetos
Hg	Mercúrio
K	Potássio
LDM	Limite de Detecção do Método
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
Mn	Manganês
MP	Material Particulado
Ni	Níquel
NO ₂	Dióxido de Nitrogênio
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
O ₃	Ozônio
Pb	Chumbo
PQAR	Padrão de Qualidade do Ar
REFA	Reator Expandido de Flocos Adsorventes
Se	Selênio
SEMA	Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Paraná
Sb	Antimônio
Sn	Estanho
SO ₂	Dióxido de Enxofre
SR-TXRF	Synchrotron Radiation Total Reflection X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron)

STEFA	Secondary Target Excitation Fluorescence Analysis (Fluorescência de Raios X com Excitação Secundária)
Te	Telúrio
TEFA	Tube Excitation Fluorescence Analysis (Fluorescência de Raios X com excitação por Tubos de Raios X)
Ti	Titânio
Tl	Tálio
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
USEPA	United States Environmental Protection Agency (Agência Americana de Proteção Ambiental)
UTM	Universal Transversal de Mercator
V	Vanádio
XRF	X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Raios X)
Zn	Zinco
WD-XRF	Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence (Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda)

SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	9
ABSTRACT.....	11
LISTA DE FIGURAS.....	13
LISTA DE TABELAS.....	17
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	19
SUMÁRIO.....	23
1. INTRODUÇÃO.....	27
2. OBJETIVOS.....	29
2.1. OBJETIVO GERAL.....	29
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	29
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	31
3.1. QUALIDADE DO AR E SAÚDE.....	31
3.2. EMISSÕES ATMOSFÉRICAS.....	34
3.3. METAIS PESADOS.....	39
3.3.1. Definição.....	39
3.3.2. Efeitos dos Metais Pesados na Saúde Humana.....	41
3.3.3. Padrões de Emissão de Metais Pesados.....	41
3.4. APLICAÇÕES DA FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	43

4. Fundamentos da Fluorescência de Raios X	49
4.1. EXCITAÇÃO DA AMOSTRA.....	52
4.2. DISPERSÃO DOS RAIOS X	53
4.3. DETECÇÃO E MEDIDA DOS RAIOS X	53
4.4. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR REFLEXÃO TOTAL (TXRF)	54
4.5. ANÁLISE QUANTITATIVA POR TXRF	58
4.6. LIMITE DE DETECÇÃO	60
5. MATERIAL E MÉTODO.....	63
5.1. CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE INTERESSE	63
5.2. CARACTERIZAÇÃO DA GERAÇÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS	65
5.3. AMOSTRAGEM.....	71
5.3.1. Métodos de Referência	71
5.3.2. Princípio do método.....	71
5.3.3 Seleção da seção transversal	72
5.3.4. Determinação do Número de Pontos de Amostragens Internos ao Diâmetro do Tubo.....	73
5.3.5. Determinação da Velocidade e Vazão	73
5.3.6. Determinação da umidade dos gases	74
5.3.7. Coleta das Amostras.....	75
5.3.8. Preparação preliminar	80
5.3.9. Recuperação da amostra.....	81
5.4. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA E PROVAS EM BRANCO.....	81
5.5. DIGESTÃO DAS AMOSTRAS	82
5.6. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE POR SR-TXRF.....	83
5.7. LABORATÓRIO NACIONAL DE LUZ SÍNCROTRON (LNLS).....	84
5.7.1. Linha de Luz Síncrotron	84
5.7.2. Principais características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do LNLS.....	84
5.7.3. Estação Experimental	85
5.7.4. Linhas instaladas no LNLS.....	86

5.7.5. Linha de Fluorescência de Raios X (D09B – XRF).....	87
5.7.6. Instrumentação da linha de D09B-XRF do LNLS.....	88
5.7.7. Arranjo experimental da fluorescência de raios X por reflexão total com excitação por radiação síncrotron (SR-TXRF).....	89
5.7.8. Obtenção da Intensidade Fluorescente.....	90
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
6.1. CALIBRAÇÃO DO SISTEMA	91
6.2. LIMITE MÍNIMO DE DETECÇÃO	94
6.3. VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	96
6.4. CONCENTRAÇÃO DE METAIS DETERMINADOS POR SR-TXRF	97
6.4.1. Fonte de Despoeiramento Seco 1	97
6.4.2. Fonte de Despoeiramento Seco 2.....	99
6.4.3. Fonte de Exaustão dos Fornos	101
6.4.4. Fonte de Transporte da Macharia	102
6.4.5. Fonte de Central de Areia.....	104
6.4.6. Fonte de Jateamento 1	105
6.4.7. Fonte de Jateamento 2	107
6.4.8. Fonte de Jateamento 3, 4 e 5.....	108
6.5 COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS NAS DIFERENTES FONTES.....	110
7. CONCLUSÃO	119
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	121

1. INTRODUÇÃO

Atualmente existe uma grande preocupação da sociedade com temas ligados ao meio ambiente e dentre eles a qualidade do ar, pois os poluentes lançados na atmosfera alteram a qualidade do ambiente.

O crescimento da população, o aumento do número de indústrias e o acelerado aumento da frota de veículos são fatores que afetam diretamente a qualidade do ar.

O ar é denominado poluído quando o mesmo contém uma ou mais substâncias químicas em concentrações suficientes para causar danos à flora e à fauna, ou seja, promovendo o desequilíbrio no ecossistema.

Uma das principais fontes de poluição presentes na atmosfera é o material particulado, que não constitui uma espécie química definida, mas um conjunto de partículas no estado sólido ou líquido, capaz de permanecer em suspensão na atmosfera. Dependendo do tipo de emissão o material particulado pode conter substâncias tóxicas dentre os quais podemos destacar os metais pesados.

Os metais pesados são encontrados no meio ambiente em diferentes formas. No ar, são originados de atividades antropogênicas associadas principalmente a

processos de combustão. As emissões atmosféricas, com posterior deposição no solo, pode ser a porta de entrada dos metais na cadeia alimentar, através da exposição por vias, como a inalação, ingestão e derme, com diversos efeitos sobre o organismo.

Os métodos de coleta utilizados para amostragem em fontes estacionárias no Brasil são adaptados das normas da USEPA (*United States Environmental Protection Agency*). O método para coleta de metais em fontes estacionárias baseia-se na coleta isocinética em pontos localizados em uma seção transversal no duto de amostragem.

A Fluorescência de Raios X por Reflexão Total é uma técnica muito utilizada em diversas áreas entre a ambiental, na análise de amostras de água, aerossóis, solos, sedimentos, etc..). Esta técnica baseia-se na medida das intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos que constituem a amostra, quando devidamente excitados.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo principal a avaliação dos gases emitidos por fontes estacionárias de uma indústria automotiva empregando a análise por fluorescência de raios X por reflexão total com radiação síncrotron.

2.2. Objetivos específicos

a) avaliar os elementos presentes nos gases emitidos por uma fonte estacionária proveniente de uma indústria automotiva;

b) verificar se os limites de detecção obtidos pela técnica de SR-TXRF atendem aos valores estabelecidos pelas normas;

b) comparar os resultados obtidos com os limites estabelecidos pela legislação vigente (CONAMA 264/1999 e SEMA 041/2002) e,

c) verificar nas diversas etapas do processo industrial as contribuições dos metais pesados na emissão dos gases pela indústria automotiva.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Qualidade do Ar e Saúde

Comparado com outras necessidades de vida, o ar tem um consumo contínuo obrigatório pelo homem, pelos e animais e também pela vegetação além dos benefícios dos fenômenos naturais meteorológicos (DERÍSIO, 2000).

O ar, além de suas funções vitais é também um dos meios de transporte de agentes tóxicos aos organismos vivos e ao ambiente. O transporte destes poluentes depende de seu estado físico e da movimentação das massas de ar (CHASIN e PEDROZO, 2003).

Segundo DERÍSIO (2000) os efeitos da poluição do ar sobre a saúde podem provocar doença aguda ou morte, doença crônica, encurtamento da vida ou dano ao crescimento, alteração de importantes funções fisiológicas tais como ventilação do pulmão, transporte de oxigênio pela hemoglobina, dentre outros. Dentre as principais doenças causadas pela poluição do ar está o câncer.

HOLLAND *et al.*, 1979 *apud* DUCHIADE, 1992, cita 3 tipos principais de reação do ser humano aos poluentes atmosféricos:

- Efeitos agudos em pessoas saudáveis, exemplificados pelas reações a episódios agudos de *smog* ou a aumentos súbitos dos níveis de poluição, particularmente nos ambientes industriais ou sob condições experimentais;

- A exacerbação de doenças pré-existentes em indivíduos vulneráveis, com cardiopatias ou enfermidades respiratórias prévias, que, ao serem expostos a poluição, podem piorar seus sintomas ou até mesmo vir a falecer;

- Fenômenos de hipersensibilidade de origem imunológica ou de hiperreatividade brônquica não específica, que, apesar de não suficientemente esclarecidos, podem ser particularmente relevantes na medida em que causem danos reversíveis (parcial ou totalmente) ou provoquem problemas crônicos.

Nas décadas de 50 e 60, três episódios dramáticos – no Vale do Mosa, Bélgica, em 1930; em Donora, Pensilvânia, em 1948; em Londres, em 1952 – alertaram as autoridades para os graves problemas de saúde, causados por períodos agudos de poluição devido às emissões atmosféricas (OPS/OMS, 1976 *apud* DUCHIADE, 1992).

DERÍSIO (2000), ainda cita que neste período, nas cidades de Poza Rica no México e em Bauru no Brasil também ocorreram problemas de saúde relacionados à poluição do ar. Foi então que na Europa e Estados Unidos, foi ampliado o conhecimento científico iniciando-se estudos sobre os efeitos da poluição do ar sobre a saúde do homem e o bem estar das populações, bem como a definição de uma legislação ambiental mais objetiva e o desenvolvimento de técnicas de controle de poluição atmosférica (DUCHIADE, 1992).

A poluição do ar tem sido um tema amplamente pesquisado nas últimas décadas e caracteriza-se como um fator de grande importância na busca da preservação do ambiente e na implementação de um desenvolvimento sustentável (CETESB, 2006).

PEDROZO (2003) define que mesmo mantidas as emissões, a qualidade do ar pode mudar um função das condições meteorológicas que determinam maior ou menor diluição dos poluentes. De acordo com DUCHIADE (1992), além da meteorologia outros fatores influenciam na qualidade do ar tais como taxa de emissão do poluente, topografia e pressão atmosférica.

Para BARROSO e FERREIRA (1986), a poluição do ar pode ter origem a partir de fenômenos naturais, mas em sua maioria é consequência e fruto das atividades humanas.

Portanto para se manter a qualidade do ar é necessária a determinação de padrões de emissão de fontes fixas e móveis, pelos órgãos fiscalizadores. Os padrões de emissão variam de acordo com o País e também de acordo com o processo gerador do poluente.

No Estado de São Paulo os padrões de qualidade do ar (PQAR) são estabelecidos pelos órgãos ambientais responsáveis e são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada (CETESB, 2006). Estes padrões devem ser atingidos mediante uma estratégia de controle fixada pelos padrões de emissão (CONAMA, 1990).

Na Resolução CONAMA 03/1990, os padrões de qualidade do ar são divididos em primário e secundário. Padrão Primário são as concentrações de poluentes que, ultrapassadas poderão afetar a saúde da população e Padrão Secundário as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral.

O estado de São Paulo, mantém desde 1970, pela CETESB, uma rede para monitoramento da qualidade do ar, que tem permitido a medição dos poluentes

atmosféricos como Material Particulado, Ozônio, Dióxido de Enxofre, Monóxido de Carbono e Dióxido de Nitrogênio (CETESB, 2005).

PEDROZO (2003) cita que a determinação sistemática da qualidade do ar é limitada a um restrito número de poluentes, definidos em função de sua ocorrência, dos efeitos adversos que causam ao meio ambiente e dos recursos materiais e humanos.

3.2. Emissões Atmosféricas

De acordo com a resolução CONAMA (1990), entende-se como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis e que torne ou possa tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, danosos aos materiais à fauna e à flora e prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Por outro lado MACINTYRE (1990) e DERÍSIO (2000) definem que poluente atmosférico é qualquer emissão atmosférica que contenha substâncias tóxicas que alterem a qualidade do ar e ocasionem prejuízos a saúde humana e danos ecológicos.

Os poluentes são classificados em primários, emitidos diretamente da fonte de poluição e secundários como aqueles que são formados na atmosfera através da reação química entre poluentes primários e/ou constituintes naturais da atmosfera (CETESB, 2006).

Segundo PEDROZO (2003), os poluentes consagrados universalmente, que servem de indicadores da qualidade do ar são: dióxido de enxofre (SO₂), material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂) e estes são monitorados com maior frequência nas fontes estacionárias. A escolha

destes poluentes como parâmetros da qualidade do ar estão ligados a sua maior frequência de ocorrência e aos efeitos adversos que causam ao meio ambiente (CETESB, 2006).

No material particulado podem estar contidos substâncias tóxicas, tais como compostos orgânicos e os metais pesados, muito conhecidos devido aos efeitos deletérios à saúde humana (DERÍSIO, 2000).

De acordo com DERÍSIO (2000), as fontes estacionárias são fontes fixas que normalmente ocupam na comunidade uma área relativamente limitada, sendo quase todas de natureza industrial.

A Resolução SEMA 041/2002 define fonte estacionária como qualquer instalação, equipamento ou processo natural ou artificial, em local fixo, que possa liberar ou emitir matéria ou energia para a atmosfera.

As fontes estacionárias fazem parte geralmente de sistemas de exaustão que fazem a captação do ar junto à fonte poluidora e transportam até a atmosfera, sendo que em muitas vezes este efluente gasoso não recebe tratamento para o descarte (MACINTYRE, 1990).

As emissões atmosféricas provenientes de fontes estacionárias variam de acordo com o tipo da indústria (metalúrgica, mecânica, têxtil, bebidas, químicas, etc.) sendo que as características das emissões também mudam conforme as matérias-primas, combustíveis, processo operacional, equipamento de controle de poluição, dentre outros fatores (DERÍSIO, 2000). Outros fatores que influenciam as emissões atmosféricas são: ciclo de operação, temperatura, pressão e vazão (BARROSO e FERREIRA, 1986).

A Tabela 3.1 apresenta um panorama geral dos poluentes encontrados na atmosfera.

Tabela 3.1 - Fontes Características e efeitos dos principais poluentes na atmosfera

Poluente	Características	Fontes principais	Efeitos gerais sobre a saúde	Efeitos gerais ao meio ambiente
Partículas Totais em Suspensão (PST)	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensos no ar, no forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de Tamanho < 100 micra	Processos industriais, veículos motorizados (exaustão), poeira de rua ressuspensa, queima de biomassa. Fontes naturais: pólen, aerossol	Quanto menor o tamanho da partícula maior o efeito à saúde. Causam efeitos significativos em pessoas com doença pulmonar, asma e bronquite.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo.
Partículas Inaláveis (MP ₁₀) e Fumaça	Partículas de material sólido ou líquido que ficam suspensos no ar, na forma de poeira, neblina, aerossol, fumaça, fuligem, etc. Faixa de tamanho < 10 micra	Processos de combustão (indústria e veículos automotores), aerossol secundário (formado na atmosfera).	Aumento dos atendimentos hospitalares e mortes prematuras.	Danos à vegetação, deterioração da visibilidade e contaminação do solo.
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	Gás incolor, com forte odor, semelhante ao gás produzido na queima de palitos de fósforos. Pode ser transformado a SO ₃ , que na presença de vapor de água, passa rapidamente a H ₂ SO ₄ . É um importante precursor dos sulfatos, um dos principais componentes das partículas inaláveis.	Processos que utilizam queima de combustível, refinaria de petróleo, veículos a diesel, polpa e papel.	Desconforto na respiração, doenças respiratórias, agravamento de doenças respiratórias e cardiovasculares já existentes. Pessoas com asma, doenças crônicas de oração e pulmão são mais sensíveis as SO ₂ .	Pode levar à formação de chuva ácida, danos à vegetação: folhas e colheitas.
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	Gás marron avermelhado, com odor forte e muito irritante. Pode levar a formação de ácido nítrico, nitratos (o qual contribui para o aumento das partículas inaláveis na atmosfera) e compostos orgânicos tóxicos.	Processos de combustão envolvendo veículos automotores, processos industriais, usinas térmicas que utilizam óleo ou gás. incinerações/.	Aumento da sensibilidade à asma e à bronquite, abaixar a resistência às infecções respiratórias.	Pode levar a formação de chuva ácida, danos a vegetação e à colheita.
Monóxido de Carbono (CO)	Gás incolor, inodoro e insípido.	Combustão incompleta em veículos automotores.	Altos níveis de CO estão associados a prejuízo dos reflexos, da capacidade de estimar intervalos de tempo, no aprendizado, de trabalho e visual	
Ozônio (O ₃)	Gás incolor, inodoro nas concentrações ambientais e o principal componente da névoa fotoquímica.	Não é emitido diretamente à atmosfera. É produzido fotoquimicamente pela radiação solar sobre os óxidos de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis.	Irritação nos olhos e vias respiratórias, diminuição da capacidade pulmonar. Exposição a altas concentrações pode resultar em sensações de aperto no peito, tosse e chiado na respiração. O O ₃ tem sido associado ao aumento de admissões hospitalares.	Danos às colheitas, a vegetação natural, plantações agrícolas; plantas ornamentais.

Fonte: CETESB, 2005

Para DERÍSIO (2000), os principais poluentes encontrados nas emissões atmosféricas da indústria metalúrgica são os fumos metálicos, material particulado e vapores de solventes utilizados na aplicação de revestimento de peças. Os fumos metálicos e o material particulado são gerados durante o processo de fusão dos minérios, realizado em altas temperaturas.

A CETESB em seu relatório anual de qualidade do ar também faz uma avaliação geral dos poluentes encontrados em fontes de emissão estacionárias e móveis. Na região metropolitana de Campinas a maior taxa de emissão é de Material Particulado, conforme demonstrado na Tabela 3.2.

BARROSO e FERREIRA (1986) citam que o monitoramento das emissões atmosféricas provenientes de processos industriais se constitui em uma atividade de grande importância no controle da poluição atmosférica além de mostrar indicadores para melhorias dos equipamentos de controle de poluição do ar e avaliar as perdas de material com possibilidades de aproveitamento no processo produtivo.

Este monitoramento deve ser realizado através da amostragem de chaminé e segundo BARROSO e FERREIRA (1986), este processo consiste na coleta de uma alíquota que seja representativa do fluxo emitido pela fonte, e em atividade posterior, determinar a concentração das substâncias de interesse. De acordo com este autor, alguns fatores devem ser levados em consideração para a representatividade da amostragem, dentre eles podemos citar: localização das fontes de amostragem; número de pontos de amostragem; características do fluxo gasoso (temperatura, pressão, umidade e densidade); medição de velocidade e condições de isocineticidade; equipamento ou metodologia de amostragem e métodos analíticos.

Tabela 3.2 – Estimativa das Emissões Atmosféricas provenientes de Fontes Estacionárias na Região Metropolitana de Campinas em 2005.

Empresa	Município	Emissões de Poluentes (t/ano)				
		CO	HC	NOx	SO ₂	MP
Agribands	Paulínia	-	nd*	7,10	22,40	1,70
Antibióticos do Brasil	Cosmópolis	nd	0,40	25,60	62,70	4,60
Ajinomoto	Limeira	27,5	4,6	114,2	0,65	10,9
Ashland	Campinas	0,30	0,06	2,69	8,53	0,56
Bann	Paulínia	nd	nd	34,70	38,40	5,00
Ceralit	Campinas	78,46	2,25	35,28	14,25	292,8
Companhia Brasileira de Bebidas	Jaguariúna	9,22	1,32	32,26	0,14	3,15
Cooperativa Pecuária Holambra	Holambra	nd	0,74	5,02	2,48	29,99
Covolán Beneficiamento Têxteis Ltda	Itatiba	0,83	0,12	2,91	0,01	0,28
Dedini Açúcar e Alcool Ltda	Sto Antônio de Posse	nd	nd	32,34	nd	419,1
Degussa	Paulínia	nd	nd	122,4	nd	29,80
Dupont/Invista	Paulínia	-	nd	7,30	0,03	0,70
EliLily	Cosmópolis	nd	0,4	25,6	62,7	4,6
Ester	Cosmópolis	nd	nd	nd	nd	424,0
Fibraín Têxtil S/A	Itatiba	1,83	0,26	6,39	0,03	0,62
Galvani	Paulínia	nd	nd	nd	555,4	258,6
Goodyear do Brasil	Americana	8,59	1,41	34,34	0,15	3,36
Hércules	Paulínia	0,40	nd	4,60	11,8	1,00
Kraft Foods Brasil S/A	Pedreira	1,71	0,44	19,41	54,54	4,38
Kraton	Paulínia	nd	nd	15,20	0,50	0,40
Miracema	Campinas	33,75	0,56	5,15	4,54	21,43
Moinho Cruzeiro do Sul S/A	Jaguariúna	1,63	0,42	18,5	51,98	4,17
Moinhos Cruzeiro do Sul	Paulínia	-	nd	2,70	7,80	0,60
Nutriara	Paulínia	-	nd	18,80	43,30	3,60
Orsa	Paulínia	11,40	nd	46,60	4,50	4,70
Papirus	Limeira	6,70	1,10	26,90	0,1	2,60
Petrobrás-Replan	Paulínia	3011	2363	2950	18549	1416
Pirelli	Campinas	6,50	1,62	71,49	200,8	16,13
Polienka	Americana	2,10	0,50	22,60	162,7	10,8
Rhodia	Paulínia	30,70	5,30	1080	820,8	87,10
Rhodiaco	Paulínia	nd	nd	nd	nd	nd
Ripasa	Limeira	nd	5,6	368,7	1033	1786
Silcon	Paulínia	nd	nd	nd	nd	1,6
Syngenta	Paulínia	nd	nd	1,4	nd	1,6
Teka	Artur Nogueira	nd	0,6	30,7	132,3	9,5
Têxtil Duomo S/A	Itatiba	0,35	1,03	10,26	14,52	38,50
Têxtil Tabacow	Americana	nd	0,4	16,7	48,7	3,8
Timavo do Brasil S/A Ind. Têxtil	Itatiba	3,07	0,44	10,75	0,05	1,05
Vicunha Têxtil S/A	Americana	24,51	2,00	262,2	0,38	4,26
Vicunha Têxtil S/A 11B	Itatiba	4,16	0,60	14,56	0,06	1,42
Vicunha Têxtil S/A 11C	Itatiba	2,69	0,39	9,41	0,04	0,92
Total (1000t/ano)		3,27	2,40	5,50	21,91	4,91

* nd – Não Detectado

Fonte: CETESB, 2005

Conforme observado na Tabela 3.2, a Petrobrás (petroquímica) e a Rhodia (química), empresas situadas no município de Paulínia, são as que mais contribuem para a deterioração da qualidade do ar na região metropolitana de Campinas. Ressalta-se que os parâmetros avaliados são em função da queima de combustíveis.

3.3. Metais pesados

3.3.1. Definição

A expressão metais pesados é um termo genérico usado para classificar os elementos químicos tóxicos as plantas e animais, porém o semi-metal As e os ametais F e Se são erroneamente classificados como “metais” pesados. Todos os metais pesados apresentam como característica comum densidade maior 5 g.cm^{-3} (MELO *et al*, 1997).

De acordo com OHLWEILER (1973) citado por SIQUEIRA (2005), os metais pertencem a diferentes famílias e grupos conforme demonstrado na Tabela 3.3.

Os metais pesados estão presentes naturalmente em solos e em sistemas aquáticos superficiais e subsuperficiais, mesmo que não haja perturbação antrópica do ambiente, através da decomposição de rochas e a lixiviação no perfil do solo (SIQUEIRA, 2005).

De acordo com SIQUEIRA (2005), os metais são encontrados nas mais diversas formas de minérios e após a extração a maioria sofre transformação por atividades antropogênicas associadas a processos de combustão bem como de manipulação e transporte de material pulverulento. Dessa forma, os metais retornam ao ambiente tendo a atmosfera como principal via de transporte e distribuição. As emissões para o ar, com posterior deposição nas águas superficiais e no solo, podem

ser o ponto de entrada nas cadeias alimentares, causando a exposição por diferentes vias, como a inalação, ingestão e derme, com efeitos diversos ao organismo.

Tabela 3.3 - Classificação dos metais de acordo com os grupos da Tabela Periódica.

Metal	Grupo	Classificação
Be, Ba	II a	Metais leves (densidade < 5)
V	V b	Elemento de transição; caráter metálico
Cr	VI b	Elemento de transição; caráter metálico
Mn	VII b	Elemento de transição; caráter metálico
Co, Ni	VIII	Caráter metálico
Cu, Ag	I b	Metal nobre
Zn, Cd, Hg	II b	Metais pesados
Tl	III a	Metal
Sn, Pb	IV a	Metais
As, Sb	V a	Caráter metálico
Se, Te	VI a	Posição intermediária entre metal e não metal

Fonte: OHLWEILER (1973) citado por SIQUEIRA (2005)

Dentre as principais fontes antropogênicas de emissão de metais no ar pode-se citar os fornos de co-processamento e fundições.

Na resolução CONAMA 264/1999 que determina os limites de emissão para metais pesados para queima de resíduos em fornos de co-processamento, estes são especificados como conjunto formado pelos elementos Arsênio, Berílio, Cobalto, Cromo, Cobre, Manganês, Níquel, Chumbo, Antimônio, Selênio, Estanho, Telúrio, Zinco, Mercúrio, Cádmio, Tálho.

3.3.2. Efeitos dos Metais Pesados na Saúde Humana

Conforme citado anteriormente, o ar contaminado por alguma substância pode causar efeitos danosos à saúde humana, causando principalmente doenças respiratórias. Os metais pesados, altamente tóxicos, podem até causar outros distúrbios na saúde, como por exemplo, câncer (Tabela 3.4).

Tabela 3.4 – Efeitos dos Metais na Saúde Humana.

Elemento	Efeitos na Saúde Humana
Si	Fibrose pulmonar progressiva
Cl	Problemas com olhos, nariz, garganta e brônquios
Ca	Irritação dos olhos, nariz e garganta
Fe	Febre de fumos (depósito nos pulmões)
Zn	Câncer Intestinal, febre de fumo, vias respiratórias
BA	Aumento da pressão arterial, danos aos rins, fígado e coração
Cr	Problemas nos rins e câncer pulmonar
Mn	Problemas no cérebro, pulmão e sistema nervoso central
Ni	Coração, rins, nariz, pulmão e fígado
Cu	Irritação do nariz, distúrbios gástricos, rins, anemia
BR	Problemas nos olhos, nariz, garganta, brônquios
PB	Anemia, problemas nos rins e sistema nervoso central

Fonte: SIQUEIRA (2005), MACINTYRE (1990)

3.3.3. Padrões de Emissão de Metais Pesados

Atualmente no Brasil, existe somente a Resolução SEMA 041/2002 que trata das emissões de metais pesados em indústrias que tem fusão de metais em seu

processo, as chamadas fundições. Porém a legislação só faz referência aos teores de material particulado (50 mg/Nm³) e para Chumbo (Pb) cujo limite é de 5 mg/Nm³ para os efluentes gasosos que devem passar por tratamento para emissão no ambiente conforme consta nesta resolução.

A preocupação tanto dos órgãos fiscalizadores como da população está voltada para as emissões dos gases causadores do efeito estufa. Em 2006 foi publicado o CONAMA 382, que trata do controle da poluição atmosférica no Brasil por fontes estacionárias, porém nesta resolução não foi mencionado o controle de metais pesados (CONAMA 2006).

Os padrões de emissão para metais pesados (Tabela 3.5) no Brasil estão voltados para fornos de co-processamento que utilizam como combustível, resíduos provenientes de diversas atividades. A resolução CONAMA 264/1999 estabelece os padrões de emissão para esta atividade (SIQUEIRA, 2005).

Tabela 3.5 – Limites de Emissão para fornos de co-processamento.

Poluente	CONAMA*	SEMA**
Hg	0,05 mg/Nm ³	0,05 mg/Nm ³
Pb	0,35 mg/Nm ³	0,35 mg/Nm ³
Cd	0,10 mg/Nm ³	0,10 mg/Nm ³
Tl	0,10 mg/Nm ³	0,10 mg/Nm ³
As+Be+Co+Ni+Se+Te	1,4 mg/Nm ³	-
As+Be+Co+Cr+Cu+Mn+Ni+Pb+Sb+Se+Sn+Te+Zn	7,0 mg/Nm ³	7,0 mg/Nm ³
As+Co+Ni+Se+Te+Be	-	1,4 mg/Nm ³

(*) Resolução CONAMA 264:1999 – Valores especificados a 10% O₂, base seca.

(**) RESOLUÇÃO SEMA 41:2002 - Valores especificados a 7% O₂, base seca.

No CONAMA 264/1999, os padrões de emissão para os metais se encontram agrupados e existe exigência específica somente para Mercúrio, Chumbo, Cádmio e Tálho, as emissões máximas estão sempre condicionadas a concentração de O₂.

3.4. Aplicações da Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é um dos métodos analíticos mais usados na identificação qualitativa dos elementos com número atômico, maior que oxigênio (maior que oito). Além disso, é freqüentemente empregada na análise elementar semiquantitativa ou quantitativa.

A fluorescência de raios X oferece um número expressivo de vantagens. Os espectros são relativamente simples; assim a interferência entre as linhas espectrais é bastante reduzida.

Geralmente, o método de raios X é não destrutivo e podem ser usados na análise de obras raras, espécies arqueológicas, jóias, moedas e outros objetos de valor, sem, contudo danificar ou mesmo destruir a amostra. Além disso, podem ser realizadas análises em amostras que variam desde uma mancha pouco visível até um objeto volumoso. Finalmente, a precisão e a exatidão dos métodos de fluorescência de raios X freqüentemente se igualam ou são melhores que a de outros métodos (JENKINS *et al.*, 1995).

Para elementos leves, os métodos de fluorescência de raios X não são tão sensíveis como os métodos espectroscópicos. As dificuldades nas medidas e detecção tornam-se progressivamente maiores quando os números atômicos diminuem, em parte devido a um processo que surge competindo com o de interesse chamado emissão Auger, que reduz a intensidade da fluorescência de raios X (JENKINS *et al.*, 1995).

A técnica de raios X tem sido aplicada de forma crescente na determinação de poluentes em amostras ambientais como ar, água e solo, um exemplo de sua aplicação é a utilizado na determinação de metais em águas residuárias e efluentes industriais por SIMABUCO e NASCIMENTO FILHO (1994).

A técnica de TXRF tem sido aplicada na análise de diferentes substâncias como água, sangue, ar, tecido vegetal e animal entre outros, podendo ser aplicado em materiais sólidos como solos, sedimentos, filtros de ar, material particulado etc., devendo, a amostra ser antecedida de digestão química e diluição apropriada segundo KOOPMANN e PRANGE (1991).

YAP e GUNAWARDENA (1989), usaram a fluorescência de raios X por reflexão total para a análise de amostras finas de areia mineral. O método foi testado com amostras certificadas de rochas (JB-3J). Avaliaram que o método possui algumas vantagens, como: multi-elementar; preparação de amostras simplificada; baixa contribuição da radiação espalhada e; necessidade de pequenas quantidades de amostras digeridas, cerca de 2 mL, para a análise.

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

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

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

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

MATSUMOTO (2001) utilizando a técnica de ED-XRF e TXRF determinou a fração inalável (PM₁₀) usando um amostrador seqüencial (AFG) de material particulado fino e grosso em dois postos localizados na cidade de Campinas, um deles instalado na região central da cidade e outro instalado na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), e verificou que a ressuspensão do solo contribui para 22 a 29% do material particulado fino (MPF) e a emissão industrial contribui com 23 a 26%. A contribuição dos combustíveis fósseis (emissão veicular) contribui com 20 a 22% no MPF e os sulfatos, associados à produtividade agrícola (queima da cana-de-açúcar) de 20 a 23%. Já para o material particulado grosso (MPG) apenas duas fontes foram identificadas: a ressuspensão do solo contribuindo com cerca de 78% e a emissão industrial de 16 a 18%.

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

observado que a concentração de metais nas plantas submetidas à aplicação com efluente foi mais elevada do que nas plantas irrigadas com água. Os resultados indicam que a absorção de metais, nas folhas e na espiga, está diretamente relacionada com a taxa de aplicação no caso da irrigação com água. Mas no caso da irrigação com esgoto doméstico foi observada uma maior absorção de metais quando a planta foi irrigada com a taxa de aplicação de 180 L, tanto para as folhas como para a espiga.

SALVADOR *et al.* (2004), relatam o emprego da fluorescência de raios X, por reflexão total, com radiação síncrotron (SR-TXRF) como uma técnica para determinação de traços de elementos inorgânicos em espécies da família *Amaranthaceae*, visando o controle ambiental e a avaliação taxonômica. Sabe-se que os metais desempenham papel importante no crescimento das plantas, como também podem ser monitorados em vegetais utilizados como bioindicadores de poluição ambiental e na bioremediação. Assim espécies de quatro gêneros de *Amaranthaceae*, coletadas em seus respectivos habitats naturais (restinga, cerrado, zonas rurais e urbanas) foram analisadas: *Alternanthera maritima*, *Alternanthera brasiliana*, *Blutaparion portulacoides*, *Gomphrena globosa*, *Gomphrena celosioides*, *Pfaffia paniculata* e *Pfaffia glabrata* (plantas totais ou partes aéreas e raízes). As amostras foram submetidas à digestão ácida, sendo o Ga (Gálio) utilizado como padrão interno. Os resultados sugerem que elementos como P, S, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn e Ba estão dentre os principais constituintes das amostras analisadas. Os elementos Cl, Co, Ni, Br, Rb, Sr e Pb também foram detectados em algumas amostras. Portanto, pela natureza dos elementos inorgânicos detectados pode-se obter informações importantes para o emprego destas espécies vegetais como possíveis bioindicadores de poluição ambiental e contribuição para sua avaliação taxonômica.

A biodisponibilidade e a contaminação de elementos inorgânicos em amostras de sedimentos coletadas no Rio Atibaia, localizado na Bacia do Rio Piracicaba, próximo a região de Campinas foram determinadas empregando a técnica da Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF). Foram determinadas as concentrações do teor total (matriz geológica) e dos elementos fracamente ligados ao sedimento (fração disponível). A biodisponibilidade destes elementos foi avaliada

através das razões entre a fração disponível e o teor total. Os resultados mostraram que os elementos Mn, Ni, Cu e Zn são facilmente disponíveis no ambiente aquático (MOREIRA, et al., 2006).

VIVES et al., 2006 estudaram a poluição ambiental em anéis de crescimento da espécie *Caesalpinia peltophoroides* ("Sibipiruna") com a finalidade de avaliar seu uso como bioindicador ambiental em zonas urbanas e rurais. A amostragem foi realizada na cidade de Piracicaba, estado de São Paulo, local que apresenta alto nível e contaminação da água, do solo e do ar, devido a atividades industriais, emissão veicular, queima da cana de açúcar, etc. A espécie *Caesalpinia peltophoroides* ("Sibipiruna") foi selecionada devido a seu largo uso em reflorestamento urbano. Empregando a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF) foi possível identificar e quantificar elementos e metais de importância nutricional e toxicológica em amostras de madeira. As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron usando um feixe policromático para a excitação e um detector de Si(Li) para a detecção dos raios X característicos. Os elementos P, K, Ca, Ti, Fe, Sr, Ba e Pb foram quantificados em várias amostras. As razões K/Ca, K/P e Pb/Ca foram determinadas e mostraram um decréscimo na direção da casca.

A Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron foi empregada para avaliar a contaminação e a biodisponibilidade de metais pesados em amostras de sedimento coletados a diferentes profundidades por VIVES et al. (2007). As amostras foram coletadas em lagos localizados próximos as indústrias cerâmicas da cidade de Santa Gertrudes, SP, durante a estação chuvosa. Para determinar a concentração dos metais na fração biodisponível (fração móvel) e dos metais representativos da matriz geológica (fração residual) nas amostras de sedimento foram implantados procedimentos de extração em meio ácido. Todas as medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, localizado em Campinas, SP. Para a excitação das amostras foi usado um feixe policromático de aproximadamente 2 mm (largura) e 0,3 mm (altura) enquanto que para a detecção dos raios X foi empregado um detector de Si(Li). As áreas líquidas dos picos de raios X foram obtidas

pelo programa *Quantitative X-ray Analysis System* (QXAS). Elementos como V, Cr, Co, Cu, Zn e Pb, os quais causam elevados danos ambientais mostraram alta disponibilidade. As concentrações destes elementos ficaram acima dos valores de referência para proteção do solo e de águas subterrâneas estabelecidos pela CETESB estado. As concentrações obtidas indicam que contaminação na área em estudo.

Em outro trabalho, VIVES et al., 2006 usaram peixes como indicadores da contaminação ambiental no Rio Piracicaba e também para avaliar os riscos a saúde humana devido a ingestão de peixes contaminados por metais e outros elementos potencialmente tóxicos. Empregando a Fluorescência de Raios X por Reflexão Total foram detectados e quantificados Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba em amostras de músculos e vísceras (fígado, intestino e estômago) de peixes coletados no Rio Piracicaba. Foram analisadas as espécies: *Hypostomus punctatus* (Cascudo) e *Prochilodus lineatus* (Curimatá) que são predominantes no fundo do rio e *Oreochromis niloticus* (Tilápia) e *Pimelodus maculatus* (Mandi) que vivem na superfície. Os valores obtidos foram comparados com os valores estabelecidos pela ANVISA já que não existem valores específicos para peixes. De acordo com a ANVISA os valores máximos permitidos para Cr, Ni, Cu e Zn são 0,1; 5; 30 e 50 mg.kg⁻¹, respectivamente. Nas amostras de musculatura foram determinados altos valores para Cr, Ni, Cu e Zn na espécie *Pimelodus maculatus* (Mandi). As concentrações de Cu e Zn determinadas são inferiores aos valores máximos permitidos para todas as amostras de musculatura em todas as espécies analisadas. Para Cr todos os valores foram maiores que os permitidos, exceto para *Oreochromis niloticus* (Tilápia). Na espécie *Pimelodus maculatus* (Mandi) as concentrações foram cerca de cem vezes maiores do que a permitida. O mesmo comportamento foi observado para Ni, mas apenas na espécie *Pimelodus maculatus* (Mandi), com concentrações cinco vezes maiores que os valores permitidos.

4. Fundamentos da Fluorescência de Raios X

A fluorescência de raios X é uma técnica de emissão atômica fundamentada no efeito fotoelétrico. O átomo submetido a um processo de irradiação por indução de partículas e/ou por uma fonte de raios X ejeta um elétron de uma camada eletrônica interna (Figura 4.1a).

Para a estabilização da forma excitada resultante do processo, os elétrons das camadas eletrônicas mais externas, caem rapidamente para as lacunas geradas, liberando a diferença de energia existente entre os dois níveis de energia envolvida conforme Figura 4.1b. Como este processo envolve níveis de energia característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica.

Desta maneira, a energia de radiação emitida pode ser diretamente empregada para a identificação do elemento em questão. Como a intensidade da radiação emitida é uma função da concentração do elemento, a técnica também fornece informações quantitativas, segundo SKOOG, HOLLER e NIEMAN (2002).

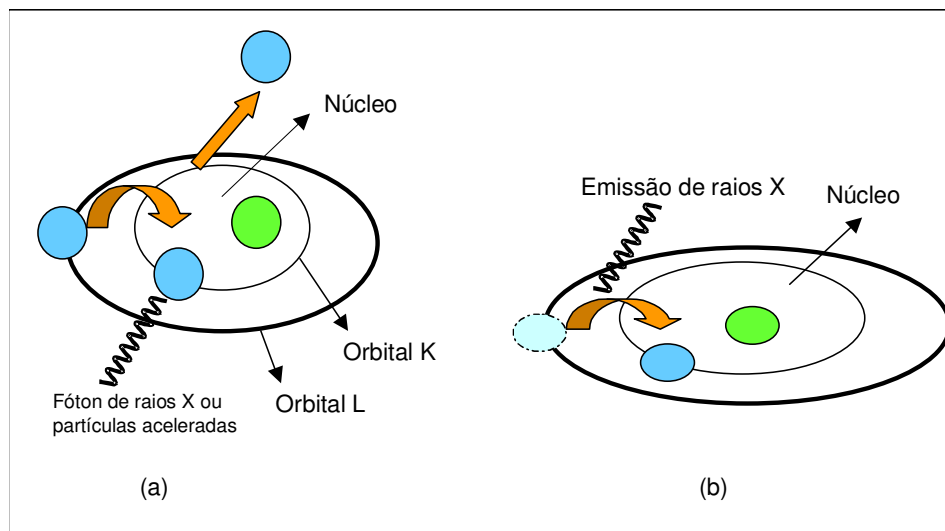


Figura 4.1 - Representação dos fundamentos da fluorescência de Raios X. (a) efeito fotoelétrico; (b) emissão proveniente de transmissões eletrônicas.

Uma representação esquemática dos níveis de energia atômicos, das transições possíveis e das respectivas denominações é apresentada na Figura 4.2.

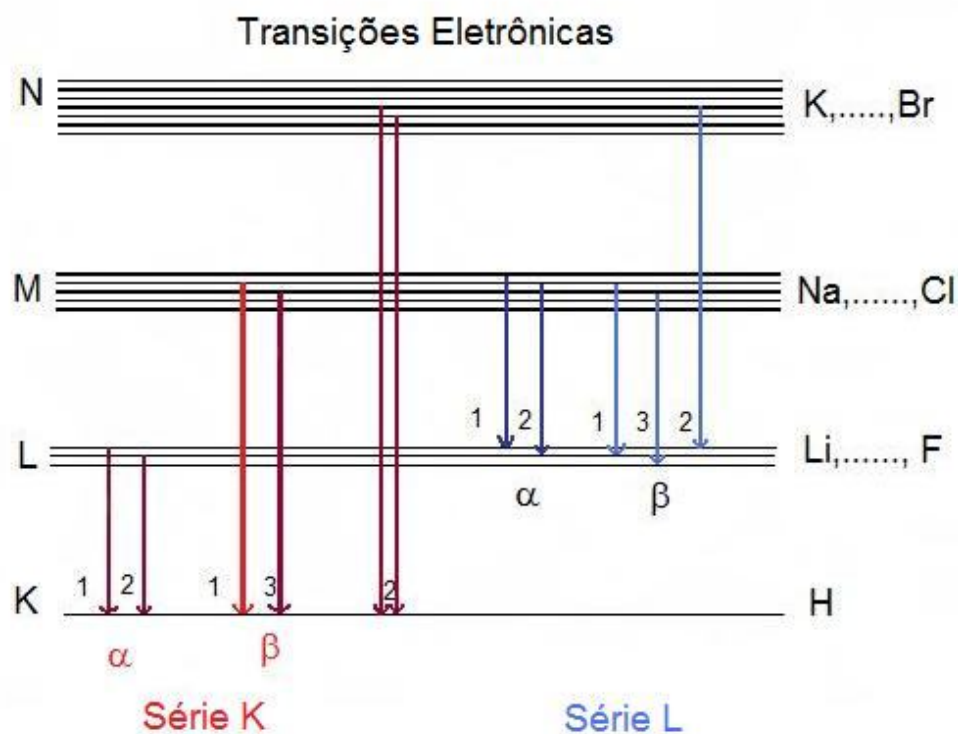


Figura 4.2 - Diagrama das transições e suas respectivas denominações.

A técnica de XRF apresenta uma ampla variedade de espectrômetros, que diferem pelo modo de excitação ou pela configuração do equipamento. Basicamente, a técnica pode ser dividida em três categorias principais: comprimento de onda dispersivo (seqüencial ou simultâneo); energia dispersiva (diferentes modos de excitação) e, especiais (reflexão total, radiação síncrotron, indução por partículas) TAYLOR, PAPP e POLLARD (1994); JENKINS *et al.*(1995).

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

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

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

A energia dos raios X característicos emitidos pelos elementos pode ser calculada de modo aproximado, pela Equação 4.1 (SIMABUCO, 1993):

$$E = 13,65(Z - b)^2 \cdot \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right) \quad (4.1)$$

Onde:

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

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

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

b = constante de Moseley, para saltos quânticos entre camada de energia.

Portanto a energia dos raios X emitidos é diretamente proporcional ao quadrado do número atômico Z do elemento excitado.

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

De modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra; dispersão dos raios X emitidos pela amostra e, detecção dos raios X emitidos.

4.1. Excitação da amostra

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

4.2. Dispersão dos raios X

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

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

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

4.3. Detecção e medida dos raios X

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

O detector proporcional tem resolução intermediária, o detector de Si(Li), por distinguir linhas espectrais, como K_{α} e K_{β} é o mais indicado para a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia, além do detector de Ge hiperpuro.

A escolha entre os detectores semicondutores de Si(Li) e Ge hiperpuro deve ser feita em função da faixa de energia de interesse, sendo, normalmente, o primeiro

utilizado na faixa de 1 a 50 keV, e o segundo acima de 30 keV, por apresentar uma maior eficiência de detecção (SIMABUCO, 1993).

4.4. Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF)

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

Desse modo, há um ângulo crítico (ϕ_{crit}) dado pela Equação 4.2, AIGINGER (1991); PRANGE e SCHWENKE (1992), no qual a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano de interface.

$$\Phi_{\text{CRIT}} = \frac{n_e}{E} \sqrt{\frac{e \cdot h}{2\pi\pi}} \quad (4.2)$$

Onde:

ϕ_{crit} = ângulo crítico, em radianos;

e = carga elétrica do elétron = $4,8 \cdot 10^{-10}$ ues;

h = constante de Planck = $6,625 \cdot 10^{-27}$ erg.s;

E = energia da radiação (erg);

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

m = massa do elétron = $9,11 \cdot 10^{-28}$ g.

A densidade eletrônica do material n_e é dada pela Equação 4.3:

$$n_e = \frac{N_0 \cdot \rho \cdot Z}{A} \quad (4.3)$$

Onde:

N_0 = número de Avogrado = $6,023 \cdot 10^{23}$ átomos.(átomos-g) $^{-1}$;

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

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

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

Substituindo-se os valores constantes, e utilizando-se a energia da radiação em unidades de keV ($1 \text{ keV} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$), pode-se calcular o ângulo crítico ϕ_{crit} em minutos, mostrado na Equação 4.4:

$$\Phi_{\text{CRIT}} = \frac{99,1}{E} \sqrt{\frac{\rho \cdot Z}{A}} \quad (4.4)$$

Como exemplo, se os raios X Cu-K α de 8,04 keV incidirem sobre o quartzo ($Z = 30$ elétrons, $A = 60,0843 \text{ g}$ e $\rho = 2,5 \text{ g.cm}^{-3}$), o ângulo crítico ϕ_{crit} será de 13,8 minutos. Para este mesmo material, o ângulo crítico para os raios X Mo-k α de 17,44 keV será de 6,4 minutos (Figura 4.3).

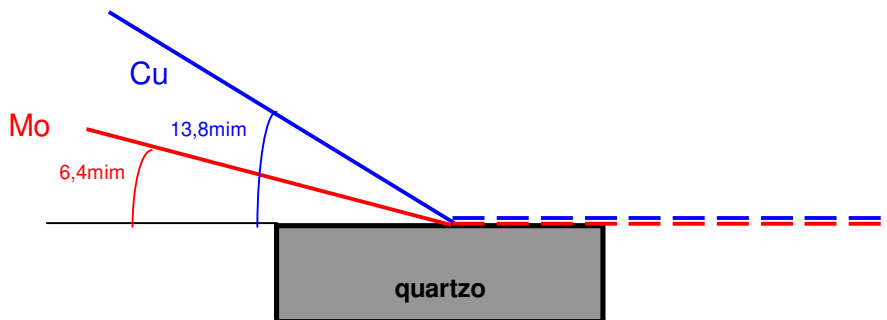


Figura 4.3 – Representação esquemática do ângulo crítico (em minutos) para os raios X Mo- α de 17,44 keV e Cu-K α de 8,04 keV, incidindo sobre quartzo.

Se um feixe contendo as radiações Cu-K α e Mo-K α incidisse sobre o quartzo em um ângulo de incidência de 13,8 minutos; ocorreria a refração da radiação do Mo, mais energética (Figura 4.4 - caso A), e a um ângulo de 6,4 minutos ocorreria à reflexão da radiação do Cu (Figura 4.4 - caso B). Em outras palavras, se um feixe de radiação monoenergético incidir em uma superfície com ângulo maior que o crítico, ocorrerá à refração, e se for menor, a reflexão (Figura 4.5).

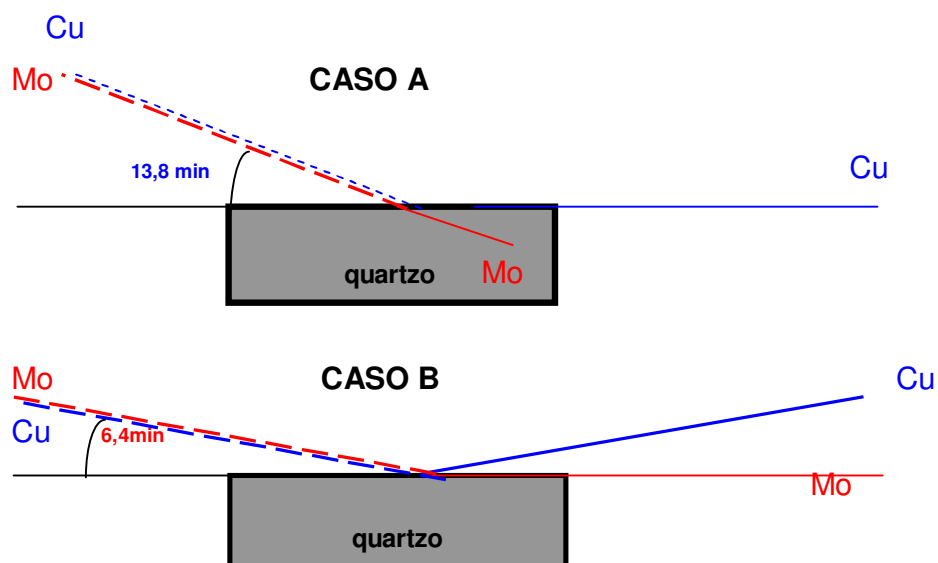


Figura 4.4 – Representação esquemática dos ângulos críticos (em minutos) para os raios X Cu-K α de 8,04 keV (e conseqüente refração dos raios X Mo-K α de 17,44 keV, caso A) e para os raios X Mo 17,44 keV (e conseqüente reflexão dos raios X Cu-K α , caso B), incidindo sobre quartzo.

Na ausência de espalhamento pelo suporte, os picos de espalhamento incoerente e coerente serão bastante reduzidos no espectro de pulsos produzidos pelo detector, mesmo quando colocado o mais próximo possível da amostra (à distância entre o suporte e a janela de Berílio do detector é da ordem de 5 mm). Nestas condições geométricas de excitação/detecção tem-se então a denominada

fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), conforme pode ser visualizado na (Figura 4.6).

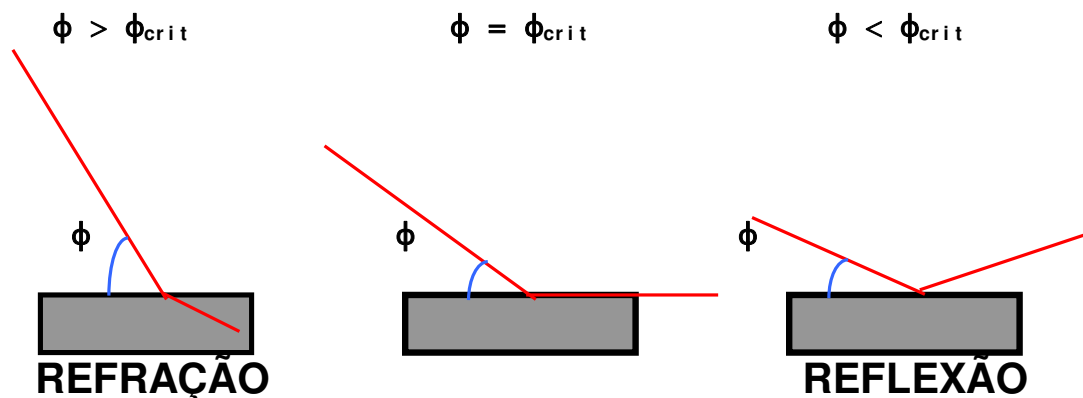


Figura 4.5 – Representação de refração e reflexão de um feixe de radiação monoenergético em função do ângulo de incidência (ϕ).

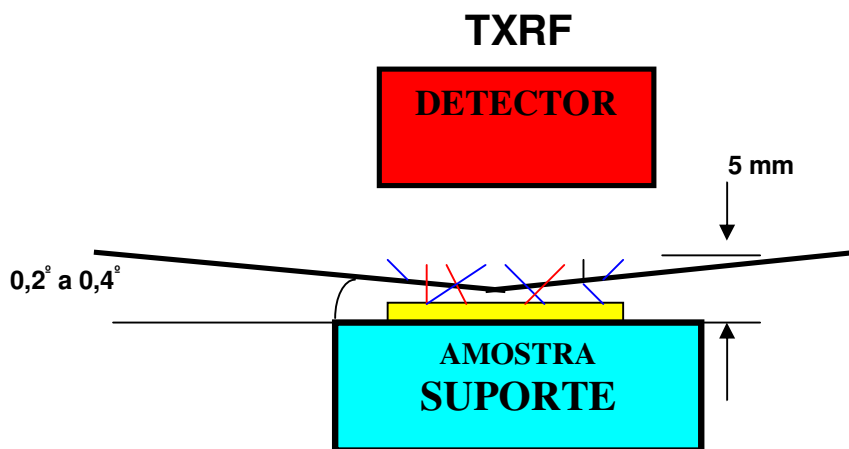


Figura 4.6 – Geometria de excitação/detecção da TXRF, com as linhas pretas representando os raios X incidentes e espalhados, e as coloridas os raios X característicos (NASCIMENTO FILHO, 1999).

De modo resumido, pode-se afirmar que na TXRF o feixe incidente não interage com o suporte, mas atravessa todo o filme fino formado pela deposição da

amostra, tanto no sentido da incidência quanto na emergência, e com isto há grande probabilidade de excitar os átomos que compõem a amostra.

4.5. Análise quantitativa por TXRF

No estudo de amostras pela técnica de fluorescência de raios X por reflexão total devido à diminuta espessura das amostras e a alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação, não há ocorrência do efeito de absorção e reforço e, conseqüentemente, não é necessária a correção para o efeito matriz. Neste caso, a Equação 4.5 representa a relação entre a intensidade fluorescente da linha característica e a concentração de um elemento de interesse, que pode ser descrito na forma:

$$I_i = S_i \cdot C_i \quad (4.5)$$

onde:

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

C_i = concentração do elemento i (ppm ou $\mu\text{g/mL}^{-1}$) na solução pipetada no suporte, e

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

Na TXRF normalmente se adiciona um padrão interno para corrigir os efeitos de geometria, tais como, a não uniformidade da amostra.

Os elementos geralmente utilizados como padrões internos não devem estar presentes nas amostras, e assim os elementos Ge e Ga têm sido os mais utilizados para amostras ambientais.

Utilizando a Equação 4.5 podemos fazer a razão entre a intensidade do elemento i e o padrão interno Y (Equações 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9).

$$\frac{I_i}{I_Y} = \frac{s_i \cdot C_i}{s_Y \cdot C_Y} \quad (4.6)$$

$$\frac{I_i}{I_Y} \cdot C_Y = \frac{s_i}{s_Y} \cdot C_i \quad (4.7)$$

Fazendo

$$R_i = \frac{I_i}{I_Y} \cdot C_Y \quad \text{e} \quad S_{R_i} = \frac{s_i}{s_Y} \quad (4.8)$$

Temos:

$$R_i = S_{R_i} \cdot C_i \quad (4.9)$$

onde:

R_i = contagem relativa;

I_i = intensidade do elemento i na amostra;

C_i = concentração do elemento i na amostra;

I_Y = intensidade do padrão interno Y na amostra;

C_Y = concentração do padrão interno Y na amostra;

s_i = sensibilidade do sistema para o elemento i ;

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

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

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

Com isto, pode-se calcular a concentração do elemento de interesse, utilizando-se a Equação 4.10:

$$C_i = \frac{I_i}{I_Y} \cdot \frac{C_Y}{S_{Ri}} \quad (4.10)$$

4.6. Limite de Detecção

Os limites de detecção para a técnica de TXRF são melhores que os da fluorescência convencional (REFA, TEFA, STEFA e WD-XRF), devido, principalmente, a três fatores: baixa intensidade do *background* sob os picos característicos; fluxo da radiação primária disponível para a excitação da amostra é mais efetivo, e proximidade entre a amostra e o detector de raios X.

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

Segundo FICARIS (2004) pode-se observar uma linha aproximadamente contínua sob os picos característicos dos elementos que compõe uma amostra em seu espectro de pulsos de raios X, área que se encontra abaixo do pico no espectro de

pulsos é devida à intensidade dos raios X característicos (intensidade líquida) de um elemento i e à radiação de fundo (background= BG) naquela região i .

O limite mínimo de detecção LMD_i (cps=contagens por segundo) para cada elemento i está diretamente relacionado com a intensidade do BG_i (cps) sob o pico desse elemento de acordo com a Equação 4.11 (LADISICH *et al.*, 1993):

$$LMD_i(cps) = 3 \cdot \frac{C_i}{I_i} \cdot \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \quad (4.11)$$

Reagrupando os termos da Equação 4.11, temos a Equação 4.12:

$$\frac{C_i}{I_i} = \frac{C_Y}{I_Y \cdot S_{Ri}} \quad (4.12)$$

E substituindo a Equação 4.12 na Equação 4.11 temos a Equação 4.13:

$$LMD_i = 3 \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \cdot \frac{C_Y}{I_Y S_{Ri}} \quad (4.13)$$

Onde: t = tempo de contagem, em segundos.

5. MATERIAL E MÉTODO

5.1. Caracterização da região de interesse

O estudo foi desenvolvido em indústria automotiva localizada no município de Engenheiro Coelho situada na região de Campinas (Figura 5.1), estado de São Paulo, coordenadas UTM 0273,287 Km N e 7.5127,611 Km E (22°25'55" Sul e 46°57'28" Oeste) – Leste Paulista.

Engenheiro Coelho encontra-se a 520 m de altitude em relação ao nível do mar, com área total de 110,1 Km², distante 170 Km da capital do estado, São Paulo, tem população de aproximadamente 10.500 habitantes, tendo a economia tipicamente agrícola (laranja, cana-de-açúcar e mandioca), 2 indústrias de grande porte (automotiva e cítrica). A cidade faz divisa com os municípios de Artur Nogueira, Conchal, Araras, Limeira e Mogi Mirim (Figura 5.2).

5.2. Caracterização da geração de poluentes atmosféricos

A indústria automotiva em estudo produz disco de freio, o processo industrial é dividido em várias etapas e consiste basicamente na fusão de metal ou liga transformando-o em líquido homogêneo, em seguida o metal é vazado em moldes e ao se solidificar adquirirá a forma da peça definida no molde.

Na Figura 5.3, apresenta o fluxograma do processo industrial gerador das emissões atmosféricas.

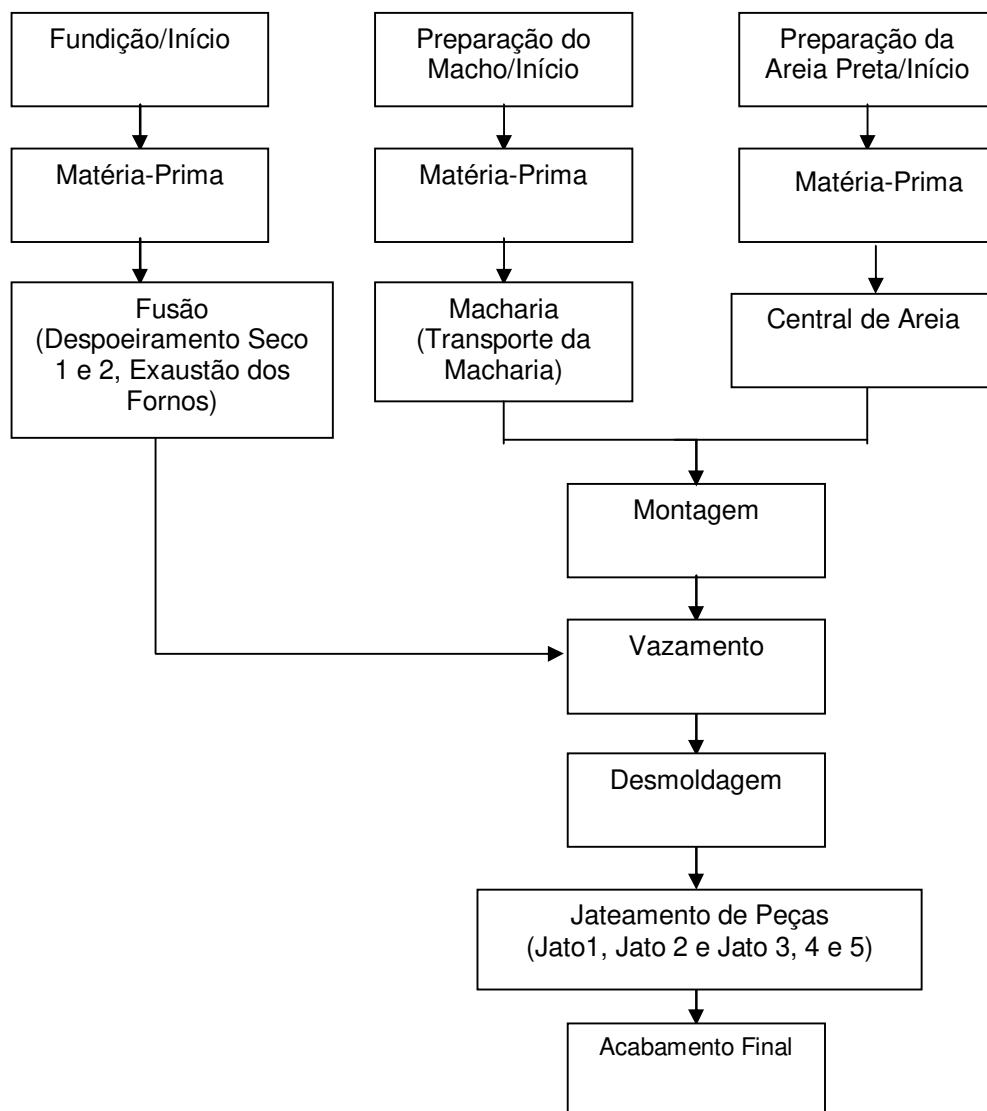


Figura 5.3 - Fluxograma do Processo Produtivo e fontes de emissão atmosférica

A seguir são descritos os processos envolvidos na fabricação de disco de freio conforme fluxograma apresentado anteriormente:

✓ **Modelação:** de um modo geral, são todos os requisitos necessários para a confecção de um corpo chamado modelo, com a finalidade de ser obtida a partir deste, a reprodução de peças fundidas, conforme a idéia expressa em projeto. O modelo é uma peça feita de metal ou outro material adequado, como cera, poliestireno ou resina epóxi, de acordo com o desenho da peça.

✓ **Moldagem:** o molde é confeccionado em material refratário moldado sobre o modelo; quando extraído, deixa uma cavidade correspondente a peça a ser fundida. Os processos básicos de fundição são caracterizados pelo sistema de moldagem empregado. O sistema utilizado é de fundição em areia. Neste processo é realizada a exaustão do material particulado do ambiente e encaminhada a duas fontes de emissão denominadas: **Despoeiramento Seco 1** e **Despoeiramento Seco 2** (Figuras 5.4 e 5.5).



Figura 5.4 – Fonte Estacionária Despoeiramento Seco 1.



Figura 5.5 – Fonte Estacionária Despoeiramento Seco 2.

✓ **Macharia:** o corpo denominado macho é toda porção de areia aglomerada, que após moldagem se apresenta consistente, por secagem ou como consequência do processo de fabricação. Os machos são colocados nos moldes para compor as partes internas das peças. Também são empregados para conformar as partes externas e reentrantes. Entre os processos de fabricação dos machos, os mais utilizados são os de secagem manual e a máquina. Neste processo é também necessária a exaustão e a fonte é chamada como **Transporte da Macharia** (Figura 5.7).

✓ **Fusão:** nesta etapa, é obtido o metal líquido com a utilização de fornos de fusão. Os metais (sucatas metálicas) são fundidos em contato com o ar atmosférico e com outros gases resultantes da combustão dos fornos. A exaustão dos fornos de fusão é direcionada para o ponto **Exaustão dos Fornos** (Figura 5.8).



Figura 5.6 - Fonte Estacionária Transporte da Macharia



Figura 5.7 - Fonte Estacionária Exaustão dos Fornos

✓ **Vazamento:** após o processo de fusão, o metal no estado líquido é vazado no molde à temperatura adequada. A técnica de vazamento consiste na colocação da borda do cadinho o mais próximo do canal de entrada do molde.

✓ **Desmoldagem:** depois que o metal é vazado, a peça sofre processo de solidificação no molde e, após o período de resfriamento ocorre o processo de desmoldagem que tem por finalidade separar a areia dos fundidos.

✓ **Jateamento:** a seqüência de operação nesta etapa do processo é a limpeza grosseira (remoção de canais), limpeza de superfície (no interior e exterior do fundido), remoção de rebarbas, acabamento final e inspeção. É feita exaustão do material suspenso no ar e encaminhado para as fontes estacionárias denominadas **Jato 1, Jato 2 e Jato 3,4,5** (Figuras 5.8, 5.9, 5.10).



Figura 5.8 - Fonte Estacionária Jato 1



Figura 5.9 - Fonte Estacionária Jato 2



Figura 5.10 - Fonte Estacionária Jatos 3,4,5

5.3. Amostragem

5.3.1. Métodos de Referência

O procedimento adotado para execução das coletas, cálculos e validação da amostragem foi baseado na norma da CETESB (L9.234/1995 – Dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação de chumbo inorgânico) e também no método da EPA (Method 29/1991 – Determination of metals emissions from stationary sources).

5.3.2. Princípio do método

A coleta isocinética consiste em amostragem realizada em condições tais que o fluxo de gás na entrada do equipamento de amostragem tenha a mesma velocidade que o fluxo de gás que se pretende analisar (CETESB, 1995).

O material particulado e os metais na forma gasosa são coletados isocineticamente ponto a ponto. O tempo de coleta é de 60 minutos, no mínimo, e são realizadas duas coletas por fonte de emissão. Os metais na forma de particulado são retidos no filtro e na sonda e a fração gasosa absorvida numa série de borbulhadores que contém a solução absorvedora composta de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio (CETESB, 1995).

A amostra coletada é digerida em uma solução ácida e analisada por Fluorescência de Raios X por Reflexão Total com Radiação Síncrotron (SR-TXRF).

5.3.3 Seleção da seção transversal

Para as chaminés de seção circular foi selecionado uma seção transversal que se distancie a 8 diâmetros internos a jusante e 2 diâmetros internos a montante de qualquer distúrbio de fluxo, tal como curvas, expansão, contração, ou qualquer outro tipo de singularidade (Figura 5.11). Nos casos em que a condição ideal for totalmente impraticável, é adotada a seção transversal que esteja a menos de 2 diâmetros internos a jusante e 0,5 diâmetro interno a montante de qualquer distúrbio de fluxo.

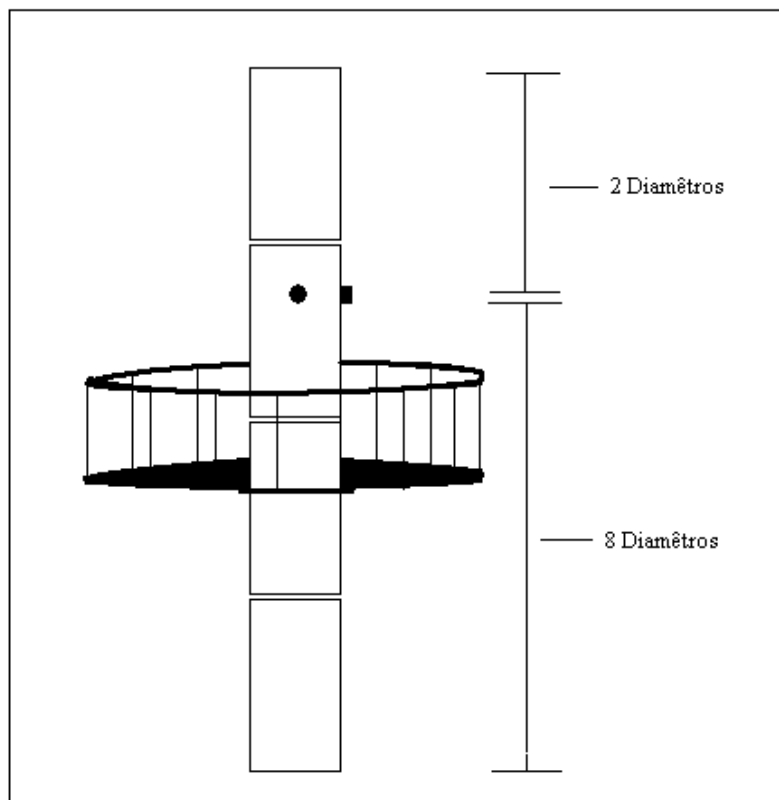


Figura 5.11 - Esquema ilustrativo da seleção da seção transversal para a amostragem.

5.3.4. Determinação do Número de Pontos de Amostragens Internos ao Diâmetro do Tubo.

Quando a seção transversal selecionada for circular e satisfizer o critério de oito diâmetros internos a jusante e dois diâmetros internos a montante, o número mínimo de pontos será de oito (8) pontos, se o diâmetro interno variar de 0,30 m a 0,60 m e, de 12 pontos para diâmetro interno maior que 0,60 m (Figura 5.12). Coincidentemente não ocorreram amostragens em dutos retangulares.

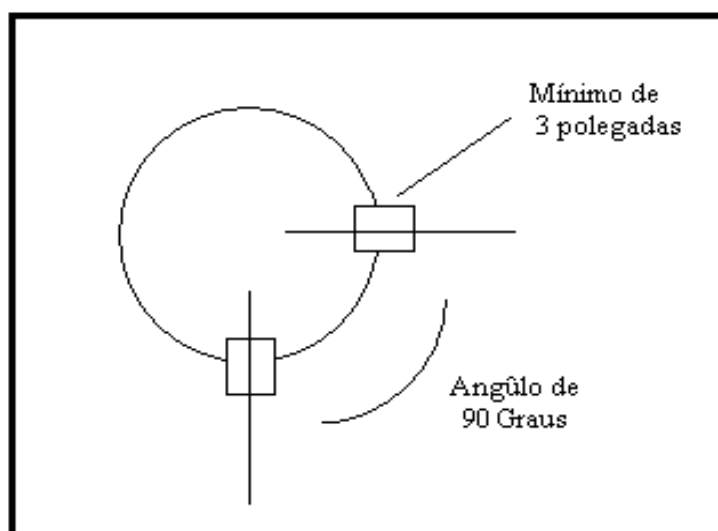


Figura 5.12 – Esquema da determinação do número de pontos externos à fonte estacionária (CETESB L9.221).

5.3.5. Determinação da Velocidade e Vazão

A pressão cinética, exercida no mesmo sentido da velocidade do fluido e a vazão (volume do gás que passa através de uma seção transversal de um duto por uma determinada unidade de tempo) foram determinadas para a realização dos calculos de quantificação dos elementos.

Para as medidas de pressão e da temperatura foram utilizados um Tubo de Pitot, um medidor de pressão, ou micronanômetro para pressões inferiores a 1,3 mm c.a, termômetro com variação mínima de 1,5% da temperatura absoluta mínima da chaminé, manômetro com variação inferior ou igual a 34 mm c.a e barômetro de mercúrio, com variação inferior ou igual a 2,5 mmHg.

Foram realizados ensaios de vazamentos, verificando-se se a pressão se mantinha estável por 15 segundos, adotando o mesmo procedimento do lado da pressão estática, nivelando e zerando o manômetro.

As leituras dos valores de pressão estática, velocidade dos gases, temperatura na entrada e na saída dos gases, foram realizadas para a obtenção dos dados utilizados nos cálculos de isocineticidade.

5.3.6. Determinação da umidade dos gases

Para a determinação da umidade dos efluentes atmosféricos existem quatro variantes do método que devem ser avaliadas e escolhidas dependendo exclusivamente das características do fluxo e/ou da necessidade da precisão da medida.

O primeiro é o método de referência, que deve ser utilizado quando o fluxo não está saturado ou e/ou não contém gotículas, o segundo é o método de fluxo saturado ou com gotículas, utilizado quando o fluxo de gás está saturado ou com gotículas. O terceiro é denominado de método aproximado, empregado quando se deseja apenas uma informação prévia sem muita precisão, como por exemplo na determinação das condições de amostragem, e por fim o método do bulbo seco e do bulbo úmido, utilizados também quando se deseja uma informação prévia sem muita precisão.

Em todas as chaminés analisadas foram utilizados os métodos de referência, medindo a umidade contida na amostra, através da condensação da parcela condensável e absorvendo em sílica-gel a parte não condensada.

5.3.7. Coleta das Amostras

Para a realização da coleta foi necessário a utilização de um conjunto de boquilhas (Figura 5.13) de aço inoxidável com extremidades tronco-cônicas de bordas finas, uma sonda de amostragem (Figura 5.14), de material compatível com a corrosividade e temperatura do meio, provida de Pitot (Figura 5.15), de filtro para retenção do material particulado, de um termopar e de um sistema de aquecimento que evite a condensação dos gases durante a amostragem. A temperatura foi mantida em $110\pm 10^{\circ}\text{C}$.

Utilizamos o porta filtro de material compatível com a corrosividade e temperatura do meio, provido de suporte de filtro de aço inoxidável com abertura de 20 mesh, um sistema de aquecimento (Figura 5.16), capaz de manter a temperatura de $110\pm 10^{\circ}\text{C}$ ao redor do porta filtro, durante o período de coleta. Foi utilizado um condensador composto de quatro borbulhadores (Figura 5.17) do tipo Greenburg-Smith, sendo os três compatíveis com a corrosividade e temperatura do meio, ligados em série com conexões de material não contaminante.

Os dois primeiros com 100 mL de solução absorvente de ácido nítrico (5% HNO_3) e peróxido de hidrogênio (10% H_2O_2), o terceiro vazio (para evitar que com o borbulhamento dos gases empurre o líquido contido no segundo borbulhador seja lançado sobre a sílica contida no quarto borbulhador) ou outro dessecante equivalente.



Figura 5.13 – Conjunto de boquilhas.

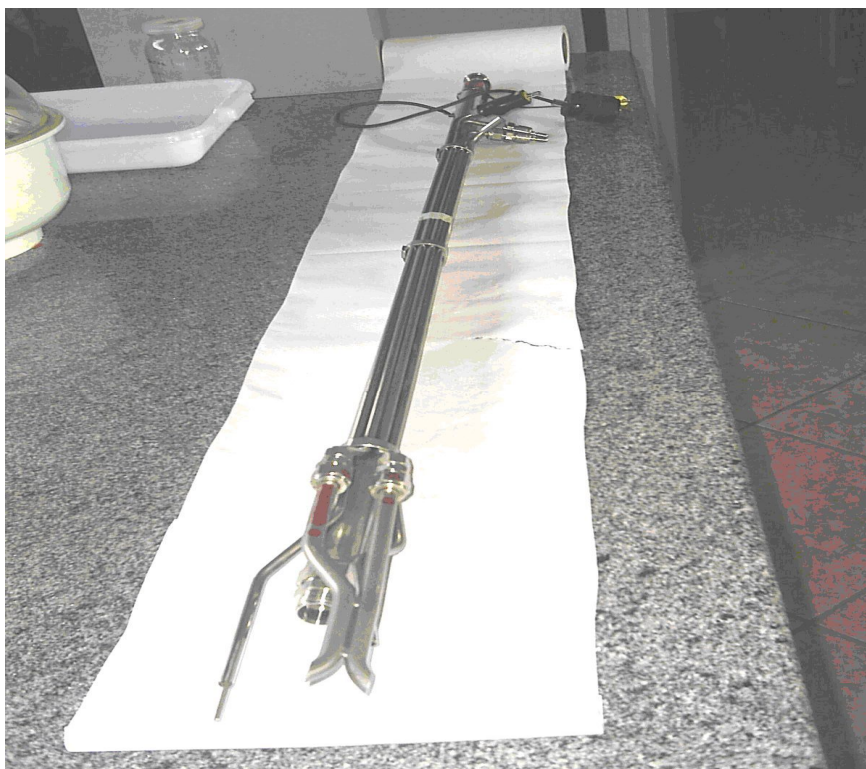


Figura 5.14 - Sonda utilizada na coleta.

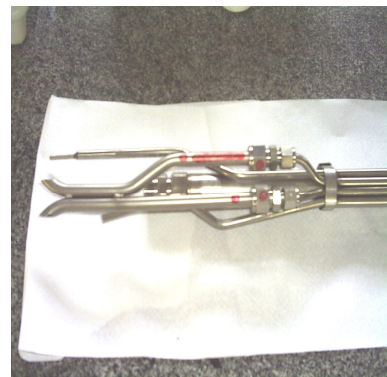
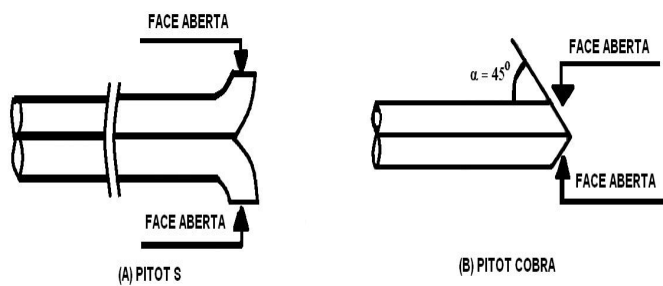


Figura 5.15 - Tubo de Pitot



Figura 5.16 - Caixa Quente com conjunto porta filtro



Figura 5.17 – Conjunto de Borbulhadores

O sistema utilizado nas amostragens isocinéticas e através do qual são determinadas as principais informações sobre a amostragem como: o volume de gás coletado, a temperatura de entrada e saída e, a pressão dos gases é mostrado na Figura 5.18.



Figura 5.18 – Caixa de Controle

Um esquema do manômetro de mercúrio que deve estar acoplado ao coletor isocinético é apresentado na figura 5.19.

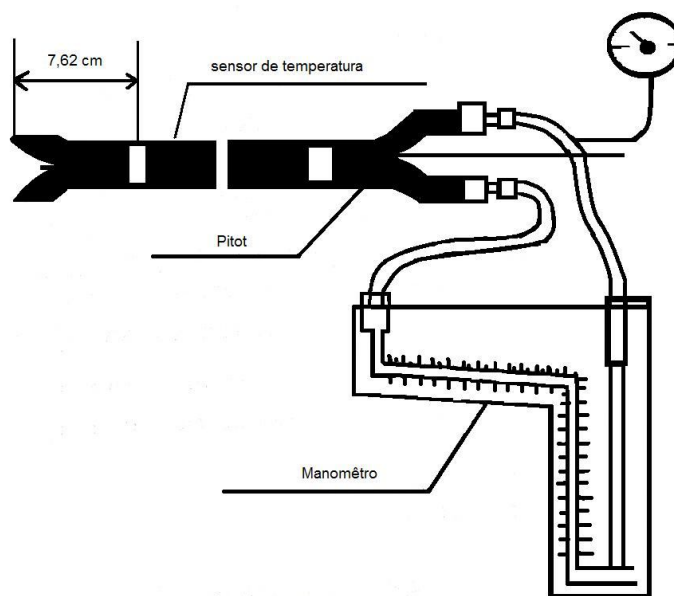


Figura 5.19 – Ilustração do manômetro.

5.3.8. Preparação preliminar

Foram pesados aproximadamente 200g de silica-gel no borbulhador que foi utilizado na amostragem, foi assegurado que os filtros não apresentavam qualquer irregularidade e estes foram então identificados. Foi escolhida uma boquilha que não excedesse à vazão de 25 L.min⁻¹.

Na Figura 5.20 é apresentada uma ilustração do equipamento completo empregado para a realização das amostragens isocinéticas, enquanto que a figura 5.21 mostra uma coleta em andamento.

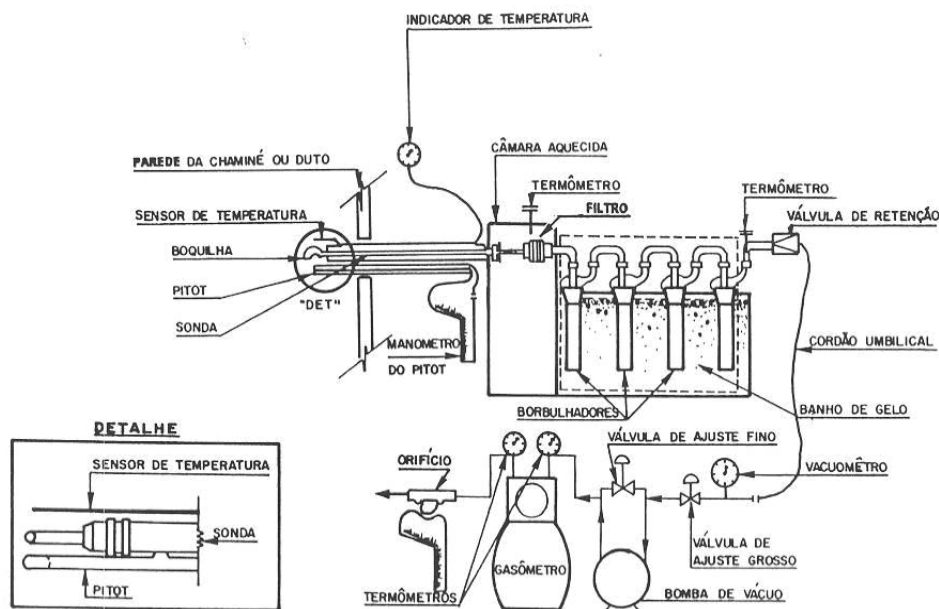


Figura 5.20 – Esquema do trem de amostragem



Figura 5.21 - Trem de amostragem com coleta em andamento.

5.3.9. Recuperação da amostra

A recuperação da amostra é feita retirando-se o filtro do porta-filtro e armazenando o mesmo em placa de Petri. Os borbulhadores são pesados e o líquido contido nos mesmos é transferido para um frasco plástico junto com a água de lavagem dos mesmos. A sonda e o cordão aquecidos são lavados com uma solução de ácido nítrico 0,1 N e a solução da lavagem é também armazenada em um frasco plástico.

5.4. Preparação da amostra e provas em branco

Em laboratório a solução de lavagem da sonda e do cordão aquecido é transferida para um béquer previamente tarado e em seguida submetido à secagem em uma chapa aquecida. O filtro é colocado em estufa a 100°C por 1 hora e depois pesado.

O volume contido no frasco com a água dos borbulhadores é transferido para o béquer que contém os filtros e o material particulado da lavagem. Em seguida a solução é submetida a um processo de digestão conforme descrito no item 5.5.

Branco, de cada lote de filtros, foram preparados empregando o mesmo procedimento de digestão utilizado para as amostras.

5.5. Digestão das Amostras

As amostras são levadas até uma chapa de aquecimento mantida a 95°C (Figura 5.22) para a solubilização dos metais presentes, também são adicionadas soluções de ácido nítrico (30 mL, 50% v/v) e peróxido de hidrogênio (10 mL, 3% v/v). As amostras são mantidas em aquecimento até que o volume se reduza a aproximadamente 5 mL. Em seguida as mesmas são resfriadas a temperatura ambiente e então o volume final é aferido para 100 mL.



Figura 5.22 – Digestão das amostras.

5.6. Preparo das amostras para análise por SR-TXRF

Na análise por SR-TXRF, foi tomada uma alíquota de 1 mL de cada amostra previamente digerida, a seguir foram adicionados 100 μL de uma solução de Ga ($102,5 \text{ mg.L}^{-1}$) usado como padrão interno. Após a homogeneização uma alíquota de 5 μL é pipetada sobre um suporte de Perspex (Lucite) e em seguida submetida à secagem com o uso de uma lâmpada infravermelha (Figura 5.23). As amostras são então armazenadas em placas de Petri para posterior análise.



Figura 5.23 – Amostra colocada no suporte para secagem com lâmpada de infravermelho.

5.7. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

5.7.1. Linha de Luz Síncrotron

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

5.7.2. Principais características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do LNLS.

- Energia do elétron no anel de armazenamento: 1,37 Ge (corrente em torno de 100 mA);
- Campo magnético do dipolo D09B: 1,65 T;
- Anel de armazenamento de elétrons: 93,2 m de perímetro e 30 m de diâmetro;
- Acelerador linear de elétrons: 18 m;
- Energia crítica do fóton: 2,08 keV;
- Frequência de revolução dos elétrons no anel de armazenamento: 3,2 MHz;
- Fluxo de fótons, à 8 keV, em uma área de 20 mm² : $4,2 \times 10^9$ fótons/s;
- Feixe policromático (branco) ou seleção de energia entre 3 e 14 keV, utilizando cristal monocromador de silício (111);
- Alto grau de polarização do feixe;
- Detectores semicondutores, de Si (Li), com resolução de 165 eV à 5,9 keV e de Ge (HP), com resolução de 150 eV à 5,9 keV;
- Posicionamento da amostra utilizando um sistema semi-automático, com movimento tridimensional (PÉREZ *et al.* 1999).

A Figura 5.24 mostra fotografia geral do laboratório, onde se observa o anel de armazenamento coberto por um conjunto de placas de concreto (para blindagem) de 30 cm de espessura.

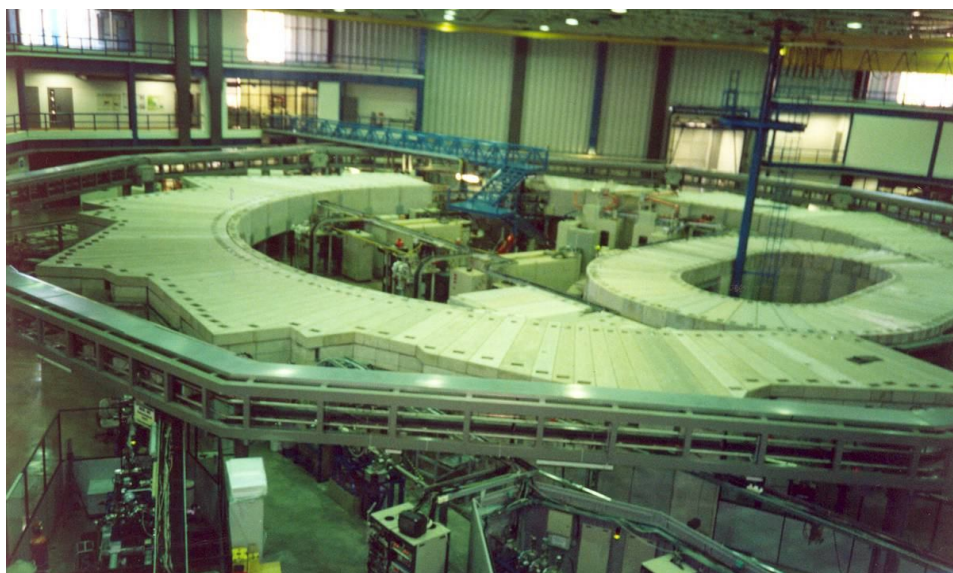


Figura 5.24 - Vista geral do anel de armazenamento do feixe de Luz Síncrotron.

5.7.3. Estação Experimental

Uma estação experimental inclui o sistema porta-amostra (no qual é colocada a amostra do material que se quer analisar), aparelho goniométrico (que permite posicionar a amostra para receber adequadamente a incidência da luz síncrotron) e detectores de feixes de fótons espalhados ou transmitidos (que registram os fenômenos físicos que ocorrem nos átomos e moléculas do material em estudo).

5.7.4. Linhas instaladas no LNLS

O anel de armazenamento de elétrons existente no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) tem capacidade para 24 linhas de luz. Atualmente, os pesquisadores têm à disposição doze linhas de luz e três em projeto. A Figura 5.25 mostra o posicionamento de cada uma delas.

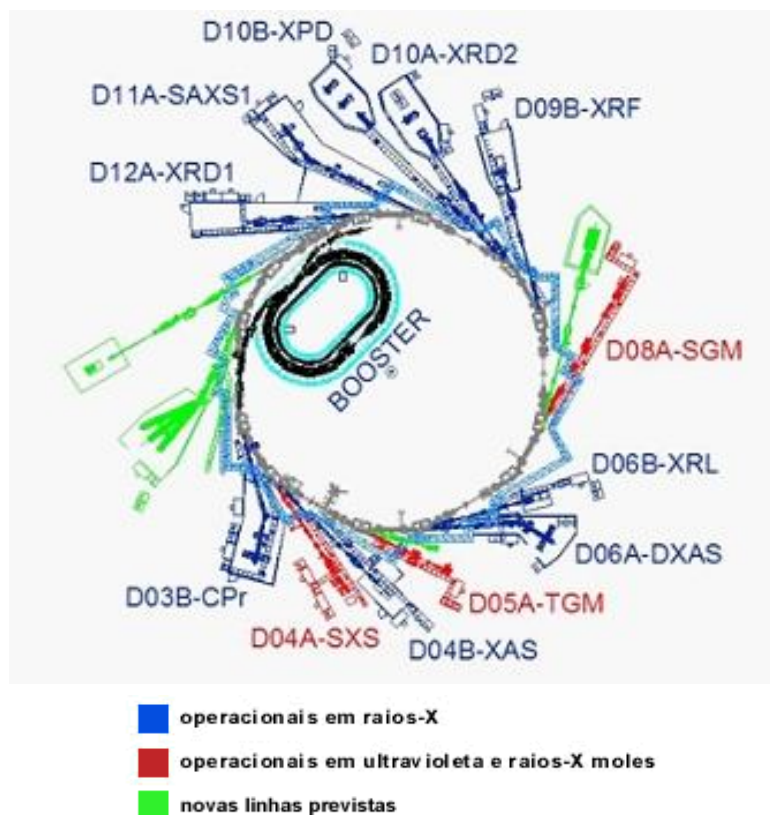


Figura 5.25 – Planta baixa das linhas de Luz Síncrotron do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Fonte: www.lnls.br).

5.7.5. Linha de Fluorescência de Raios X (D09B – XRF)

A linha de Fluorescência de Raios X do LNLS destina-se a análise da composição química multielementar ($Z > 14$) em aplicações científicas de determinação de elementos traços em ciências ambientais, biológicas e materiais, perfil de profundidade química de filmes finos e mapeamento químico a 20 μm de resolução espacial. Ela opera com feixe de 4 a 23KeV, na tabela 5.1 verifica-se outras características da linha.

A figura 5.26 mostra uma fotografia da tubulação da linha D09B – XRF, por onde passa o feixe de luz síncrotron do anel para a estação experimental de fluorescência.

Tabela 5.1 – Características Gerais da linha D09B (Fonte: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron).

Fonte	Ímã defletor D09B(15°), $\sigma_y = 0.222$ mm, fluxo na amostra: 4×10^9 fótons/s a 8keV.
Monocromador	Monocromador <i>channel-cut</i> .
Cristais	Si(111) (2d=6.217 Å): 4-14 keV ($E/\Delta E=2800$); Si(220) (2d=3.84 Å): 5-23 keV ($E/\Delta E=15000$).
Detetores	Detetores de estado sólido de Ge hiperpuro (resolução de 150eV) e Si(Li) (resolução de 165eV); fotodiodos e câmeras de ionização.
Óptica	Óptica capilar com 20 μm de resolução espacial.
Manipulação de amostras	Câmara de vácuo (10-2mbar) com geometria de excitação convencional (45° - 45°). Estações para experiências a incidência rasante e mapeamento 2D, ambas com controle total de posicionamento de amostras.



Figura 5.26 – Foto da tubulação do anel para a linha D09B – XRF do LNLS.

5.7.6. Instrumentação da linha de D09B-XRF do LNLS

Na estação experimental de fluorescência de raios X para a detecção dos raios X é utilizado um espectrômetro de alta resolução, baseado em um detector semicondutor de Ge hiperpuro, com janela de berílio de 8 μm de espessura, uma área ativa de 30 mm^2 , acoplada a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em microcomputador da marca IBM® (Figura 5.27), acoplados a um gerador de alta tensão com feixe policromático.



Figura 5.27 – Vista geral da estação experimental D09B-XRF do LNLS.

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

O arranjo experimental tem a geometria disposta de modo a propiciar a reflexão total. A amostra preparada fica alocada numa placa de retangular de lucite (Perspex) fixada no porta-amostra, onde incide um feixe branco de luz síncrotron sobre a alíquota depositada na placa, permitindo a visualização dos elementos contidos na amostra. A Figura 5.28, mostra o porta-amostra (Lucite) contendo a amostra a ser analisada.

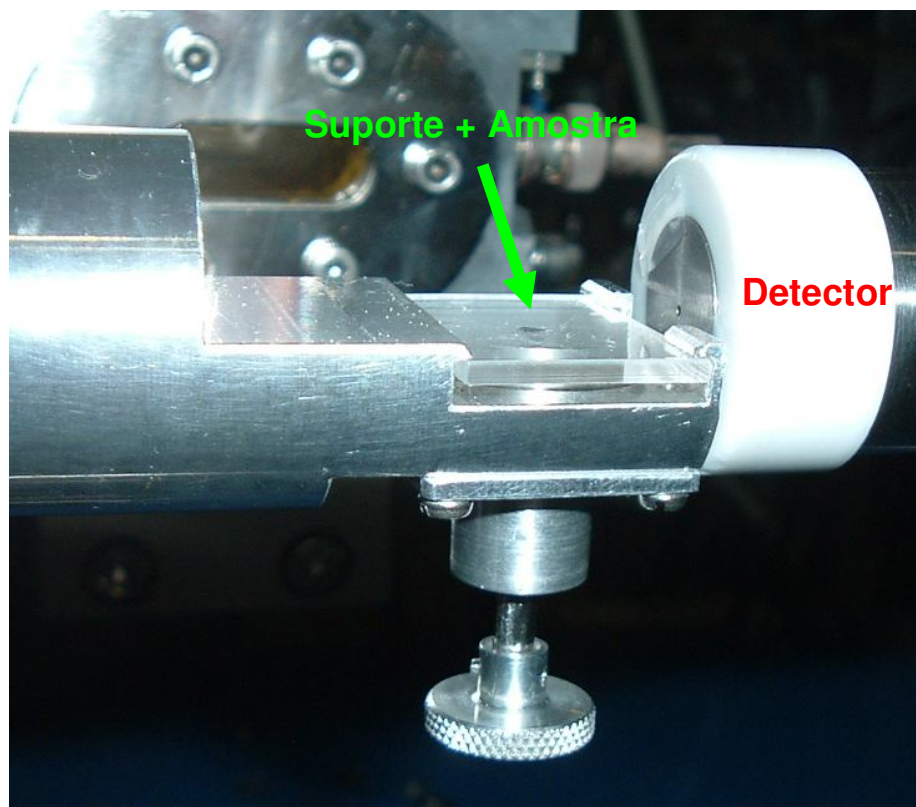


Figura 5.28 – Arranjo experimental da geometria de reflexão total da linha D09B-XRF do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

5.7.8. Obtenção da Intensidade Fluorescente

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

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Calibração do sistema

Para calcular as sensibilidades relativas dos elementos das séries K e L, foram preparadas dez soluções-padrão, contendo elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidas do elemento gálio (Ga) usado como padrão interno.

Após a determinação da sensibilidade experimental de cada elemento contido nas soluções-padrão foi realizado o ajuste dos pontos experimentais em seguida foi obtida uma curva para os elementos contidos na faixa de energia de interesse, incluindo aqueles elementos para os quais não se dispunha de padrões.

As Tabelas 6.1 e 6.2 apresentam as concentrações dos elementos nas soluções-padrão usadas para a determinação da curva da sensibilidade relativa para as séries K e L, respectivamente.

Tabela 6.1 - Concentração (mg.L⁻¹) dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série K.

Concentração (mg.L ⁻¹)					
Elemento	Padrão 1K	Padrão 2K	Padrão 3K	Padrão 4k	Padrão 5K
Al	120,36	180,55	216,65	232,96	240,73
Ca	6,12	9,18	11,02	14,81	18,36
Ti	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
Cr	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
Fe	6,05	9,07	10,89	14,63	18,15
Ni	6,06	9,09	10,91	14,66	18,18
Zn	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
Se	5,94	8,91	10,69	14,37	17,82
Sr	6,09	9,14	10,96	14,74	18,27
Mo	6,06	9,09	10,91	14,66	18,18

Tabela 6.2 – Concentração (mg.L⁻¹) dos elementos nas soluções-padrão usadas para o cálculo da sensibilidade relativa para os elementos da série L.

Concentração (mg.L ⁻¹)					
Elemento	Padrão 1L	Padrão 2L	Padrão 3L	Padrão 4L	Padrão 5L
Mo	17,15	32,47	46,22	58,65	69,93
Ba	5,77	10,93	15,56	19,75	23,54
Sm	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
Lu	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
Pt	5,55	10,50	14,95	18,96	22,61
Tl	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
Pb	5,77	10,93	15,56	19,75	23,54
Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32

As Figuras 6.1 e 6.2., mostram as curvas experimentais e as ajustadas (equações 6.1 e 6.2) para as séries K e L, respectivamente.

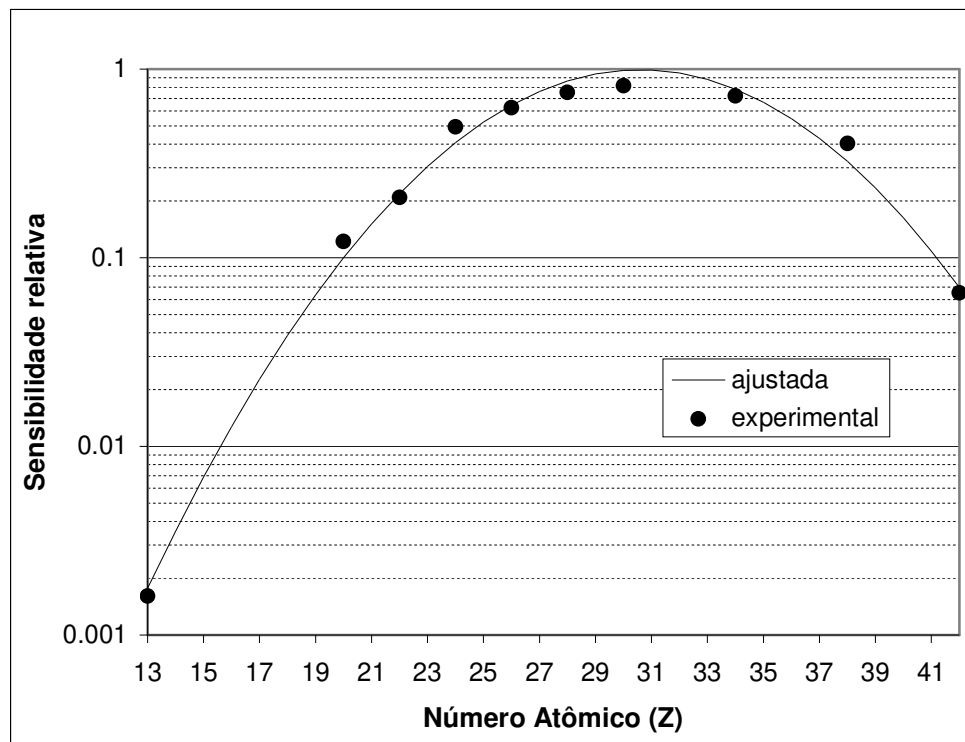


Figura 6.1 - Sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos contidos na série K por SR-TXRF.

$$S_{Ri} = \exp(-19,14179 + 1,25078.Z - 0,02044.Z^2) \quad (6.1)$$

$$R^2 = 0,99421$$

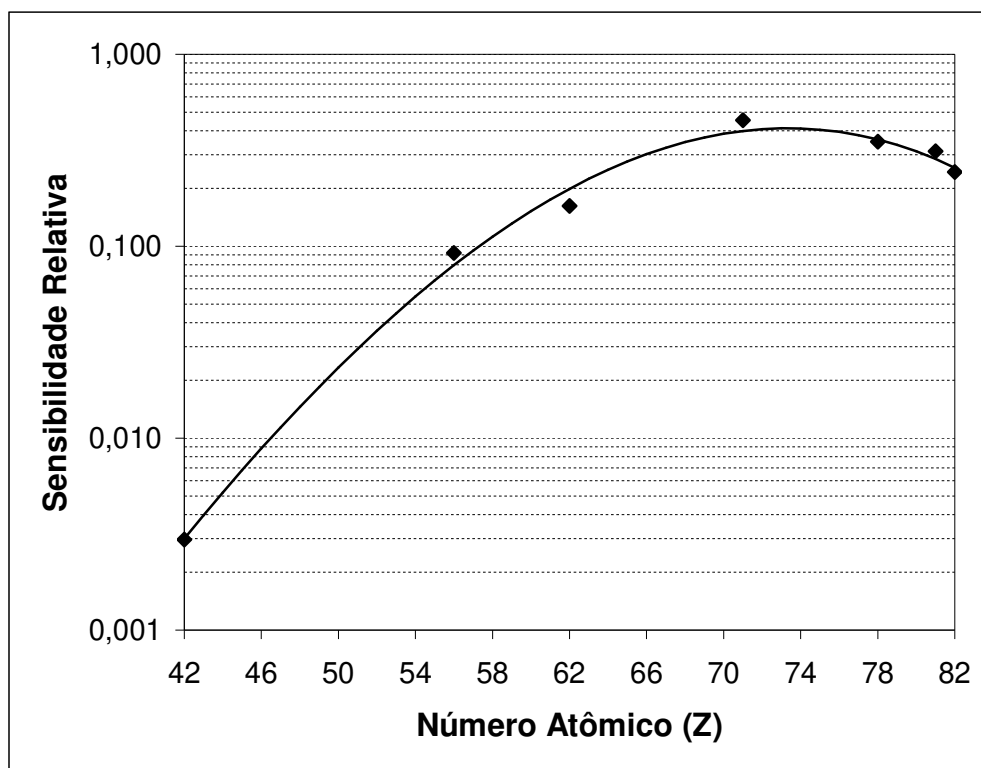


Figura 6.2 - Sensibilidade relativa em função do número atômico para os elementos contidos na série L por SR-TXRF.

$$S_{Ri} = \exp (-20,54286 + 0,36209.Z - 0,00109.Z^2 - 3,2353.10^{-5} Z^3) \quad (6.2)$$

$$R^2 = 0,99502$$

6.2. Limite Mínimo de Detecção

Após o ajuste dos espectros das amostras, foram obtidas as intensidades do background, área abaixo do pico característico de cada elemento, e então empregando a Equação 5.1, foram determinados os limites mínimos de detecção do método (LMD) apresentados na Tabela 6.3. Com os resultados obtidos foi construído o gráfico que pode ser visto na Figura 6.3.

Tabela 6.3 - Limites de detecção para as amostras de poluentes atmosféricos por SR-TXRF.

Elemento	Número Atômico (Z)	LMD (mg.Nm ⁻³)
Si	14	0,00258
Cl	17	0,00055
K	19	0,00023
Ca	20	0,00016
Ti	22	0,00007
Cr	24	0,00003
Mn	25	0,00002
Fe	26	0,00002
Ni	28	0,00002
Cu	29	0,00002
Zn	30	0,00002
Br	35	0,00006
Sr	38	0,00012
Ba	56	0,00010
Pb	82	0,00010

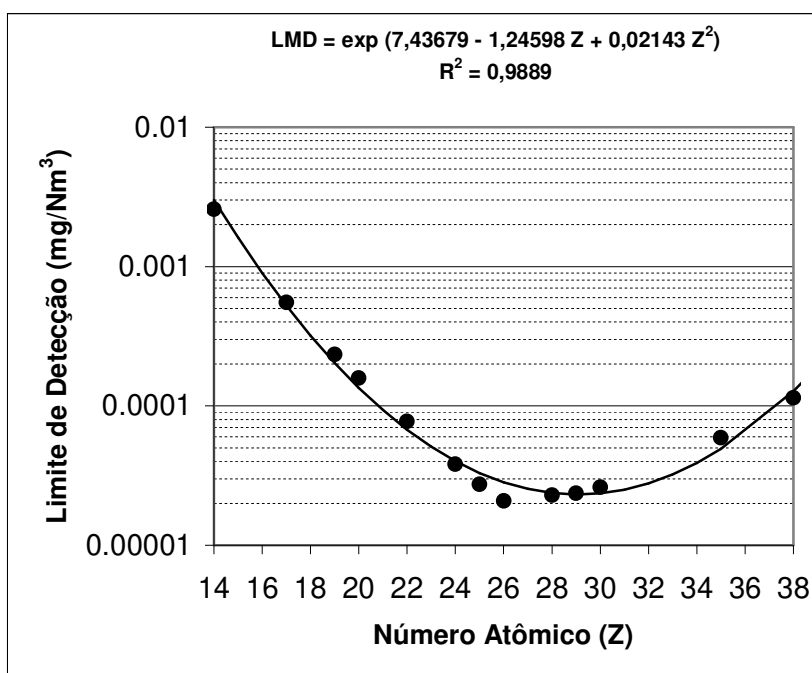


Figura 6.3 - Limite mínimo de detecção em função do número atômico por SR-TXRF.

6.3. Validação do Método

Com a finalidade de validar a metodologia empregada foram analisadas algumas amostras de referência. As amostras foram preparadas em triplicata e cada uma das triplicatas foi medida cinco vezes, totalizando 15 leituras (n=15). Em seguida foi calculado o intervalo de confiança com um nível de significância de 95% ($\alpha = 0,05$).

A tabela 6.4, apresenta os valores certificados e os valores medidos para uma amostra de referência distribuída pela Aldrich denominado ***Drinking Water Pollutants*** e que contém elementos considerados como poluentes em água potável.

Tabela 6.4 – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência *Drinking Water Pollutants* (Aldrich).

Elemento	Valor Medido (mg.L ⁻¹)	Valor Certificado (mg.L ⁻¹)
Cr	9,21 ± 0,18	9,09 ± 0,45
As	8,46 ± 0,17	9,09 ± 0,45
Se	4,26 ± 0,07	4,54 ± 0,23
Cd	4,74 ± 0,64	4,54 ± 0,23
Ba	83,23 ± 0,76	90,91 ± 4,55
Pb	9,77 ± 1,01	9,09 ± 0,45

n=15, $\alpha=0,05$

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

Outro material de referência analisado foi o fornecido pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST) que contém elementos-traço em água natural (*Trace Elements in Natural Water* – SRM 1640). Os valores medidos por SR-TXRF e os valores certificados foram comparados e são apresentados na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 – Comparação dos valores medidos e certificados da amostra de referência “Trace Elements in Natural Water” (NIST/SRM 1640).

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

* em mg.kg^{-1}

6.4. Concentração de metais determinados por SR-TXRF

Após a obtenção das curvas de calibração e a validação da metodologia foram calculadas as concentrações dos elementos presentes nas amostras de poluentes atmosféricos.

6.4.1. Fonte de Despoeiramento Seco 1

Nas Tabelas 6.6 e 6.7 e Figura 6.4 são apresentados os dados de coleta e os resultados obtidos na fonte Despoeiramento Seco 1.

Tabela 6.6 – Dados de Coleta na fonte de Despoeiramento Seco 1.

Data	09/06/2006	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Volume (N.m ³)	1,024	1,060
Isocinética (%)	103,39	105,15

Tabela 6.7 – Concentração de metais na fonte de Despoeiramento Seco 1.

Elemento	Concentração (mg/Nm ³)	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Si	< 0,00258	1,51±0,90
Cl	< 0,00055	< 0,00055
K	9,55±0,23	5,04±0,10
Ca	10,54±0,41	6,09±0,21
Ti	0,64±0,24	0,20±0,06
Cr	0,12±0,01	0,06±0,01
Mn	< 0,00002	0,08±0,02
Fé	3,06±0,04	2,57±0,02
Ni	0,38±0,01	0,19±0,01
Cu	0,11±0,01	0,12±0,02
Zn	51,81±0,37	29,32±0,15
Br	< 0,00006	0,02±0,01
Sr	0,24±0,10	0,11±0,02
Ba	19,23±0,16	4,29±0,01
Pb	0,13±0,01	< 0,00010

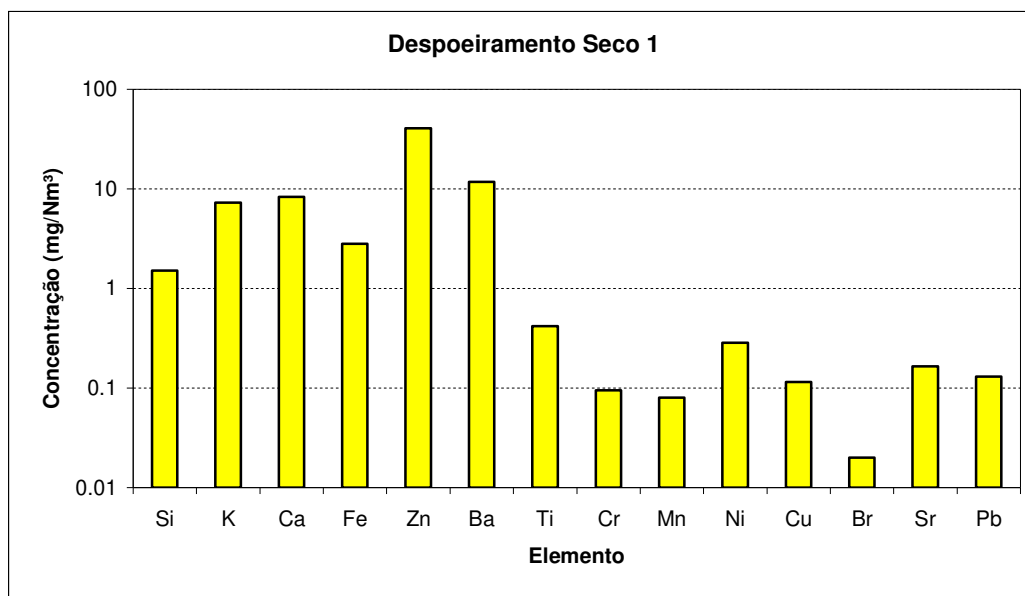


Figura 6.4 - Concentração de metais na fonte de Despoeiramento Seco 1.

6.4.2. Fonte de Despoeiramento Seco 2

Nas tabelas 6.8 e 6.9 e na Figura 6.5 são apresentados os dados de coleta e os resultados obtidos na fonte Despoeiramento Seco 2.

Tabela 6.8 – Dados de Coleta na fonte de Despoeiramento Seco 2.

Data	09/06/2006	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Volume (N.m³)	1,080	1,195
Isocinética (%)	95,26	102,30

Tabela 6.9 – Concentração de metais Despoeiramento Seco 2.

Elemento	Concentração (mg/Nm ³)	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Si	< 0,00258	< 0,00258
Cl	< 0,00055	< 0,00055
K	11,00±0,01	5,99±0,03
Ca	9,06±0,02	4,23±0,01
Ti	0,38±0,01	< 0,00007
Cr	0,34±0,01	< 0,00003
Mn	< 0,00002	0,08±0,01
Fe	0,60±0,01	0,01±0,001
Ni	0,03±0,001	0,01±0,001
Cu	0,01±0,001	0,01±0,001
Zn	34,20±0,03	28,51±0,04
Br	< 0,00006	0,03±0,001
Sr	0,01±0,001	0,01±0,001
Ba	0,57±0,001	0,43±0,001
Pb	0,15±0,03	< 0,00010

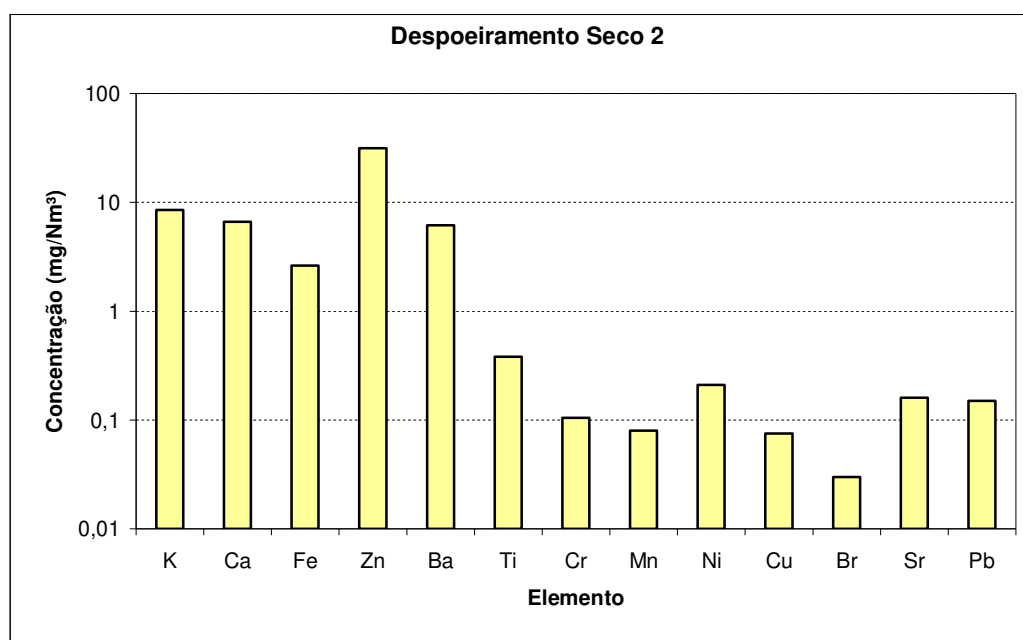


Figura 6.5 – Concentração de metais na fonte de Despoeiramento Seco 2.

6.4.3. Fonte de Exaustão dos Fornos

Nas tabelas 6.10 e 6.11 e na Figura 6.6 são apresentados os dados de coleta e os resultados obtidos na fonte Exaustão dos Fornos.

Tabela 6.10 – Dados de coleta para a fonte de Exaustão dos Fornos.

Data	19/12/2006	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Volume (N.m ³)	0,960	0,953
Isocinética (%)	95,05	98,53

Tabela 6.11 – Concentração de metais para a fonte de Exaustão dos Fornos.

Elemento	Concentração (mg/Nm ³)	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Si	< 0,00258	< 0,00258
Cl	< 0,00055	< 0,00055
K	16,59±0,87	26,45±0,11
Ca	29,72±0,45	21,60±0,98
Ti	< 0,00007	< 0,00007
Cr	0,12±0,01	0,21±0,01
Mn	0,92±0,08	0,30±0,02
Fe	4,25±0,50	3,36±0,37
Ni	0,03±0,01	0,05±0,01
Cu	0,26±0,01	0,20±0,02
Zn	47,02±1,90	109,67±2,33
Br	0,04±0,01	0,11±0,01
Sr	0,13±0,01	< 0,00012
Ba	17,57±0,10	21,95±0,82
Pb	0,45±0,06	0,50±0,01

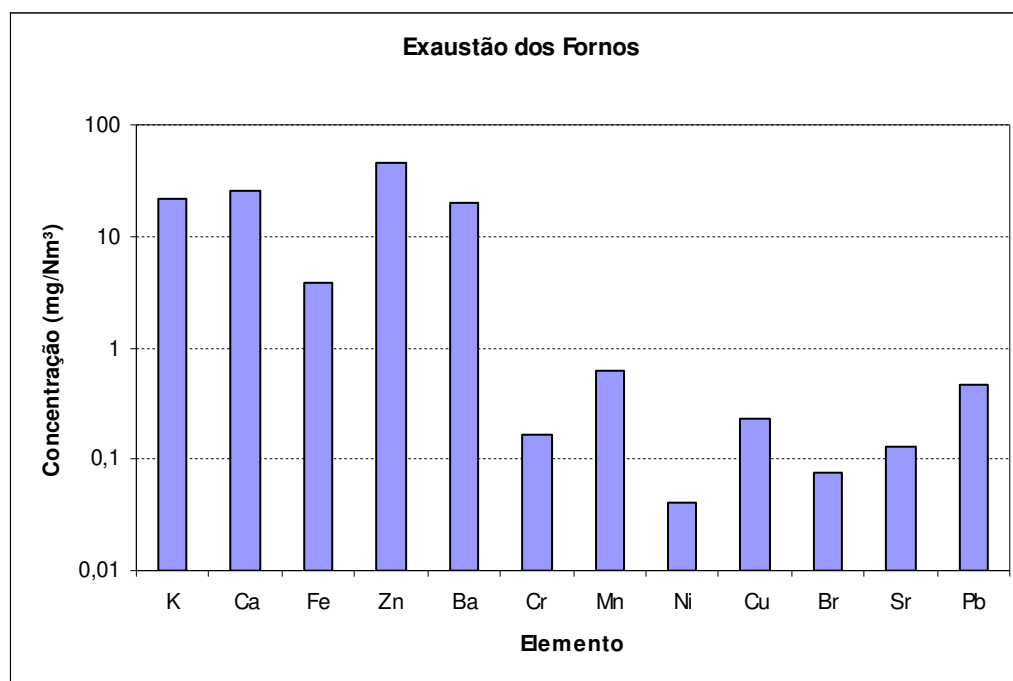


Figura 6.6 – Concentração de metais na fonte de Exaustão dos Fornos.

6.4.4. Fonte de Transporte da Macharia

Nas tabelas 6.12 e 6.13 e na Figura 6.7 são apresentados os dados de coleta e os resultados obtidos na fonte Transporte da Macharia.

Tabela 6.12 – Dados de coleta na fonte de Transporte da Macharia.

Data	14/06/2006	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Volume (N.m³)	0,980	0,990
Isocinética (%)	101,23	101,42

Tabela 6.13 – Concentração de metais na fonte de Transporte da Macharia.

Elemento	Concentração (mg/Nm ³)	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Si	1,37±0,02	0,03±0,01
Cl	< 0,00055	21,12±0,50
K	39,26±0,53	37,14±2,24
Ca	20,99±0,41	20,76±5,22
Ti	1,72±0,13	1,75±0,30
Cr	0,31±0,01	0,36±0,05
Mn	< 0,00002	0,13±0,02
Fe	5,00±0,09	8,56±0,70
Ni	0,10±0,001	0,09±0,01
Cu	0,15±0,001	0,01±0,001
Zn	76,55±0,18	44,86±0,77
BR	< 0,00006	< 0,00006
Sr	0,35±0,02	0,33±0,04
BA	27,50±0,16	18,66±0,94
PB	< 0,00010	0,06±0,02

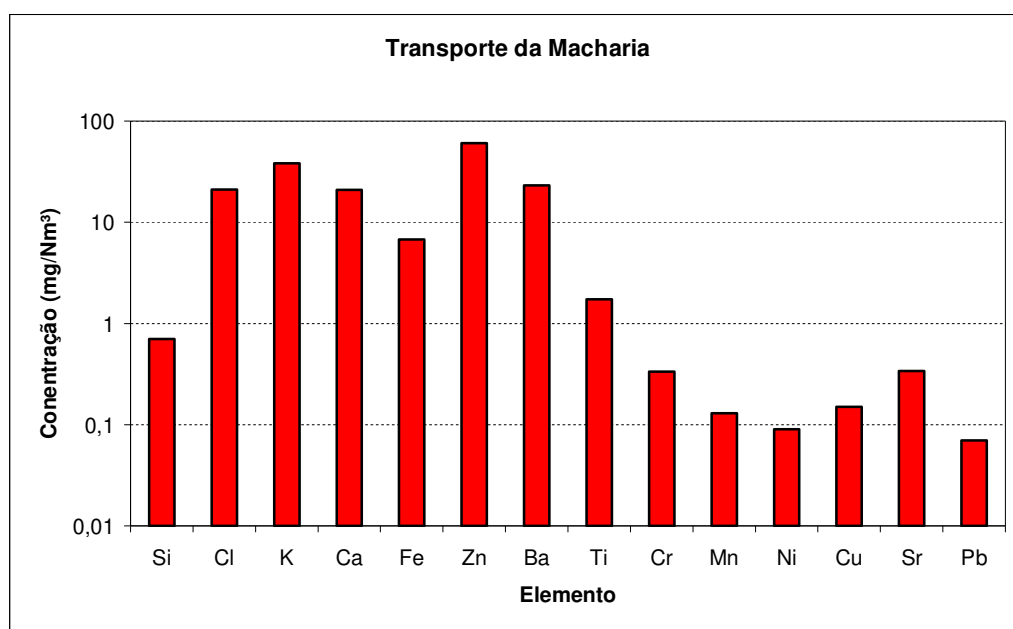


Figura 6.7 – Concentração de metais na fonte de Transporte da Macharia.

6.4.5. Fonte de Central de Areia

Nas tabelas 6.14 e 6.15 e na Figura 6.8 são apresentados os dados de coleta e os resultados obtidos na fonte Central de Areia.

Tabela 6.14 – Dados de coleta na fonte de Central de Areia.

Data	02/06/2006	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Volume (N.m ⁻³)	1,220	1,240
Isocinética (%)	100,20	101,59

Tabela 6.15 – Concentração de metais na fonte de Central de Areia.

Elemento	Concentração (mg/Nm ³)	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Si	< 0,00258	< 0,00258
Cl	10,60±0,57	< 0,00055
K	11,33±0,25	10,10±0,34
Ca	8,58±0,25	23,53±0,57
Ti	< 0,00007	0,40±0,01
Cr	0,04±0,005	0,04±0,005
Mn	< 0,00002	< 0,00002
Fe	4,76±0,06	8,61±0,09
Ni	0,23±0,01	0,04±0,001
Cu	0,12±0,01	0,15±0,01
Zn	69,29±0,45	50,80±0,35
BR	< 0,00006	< 0,00006
Sr	0,35±0,01	0,20±0,02
BA	24,85±0,37	18,51±0,08
PB	< 0,00010	0,06±0,003

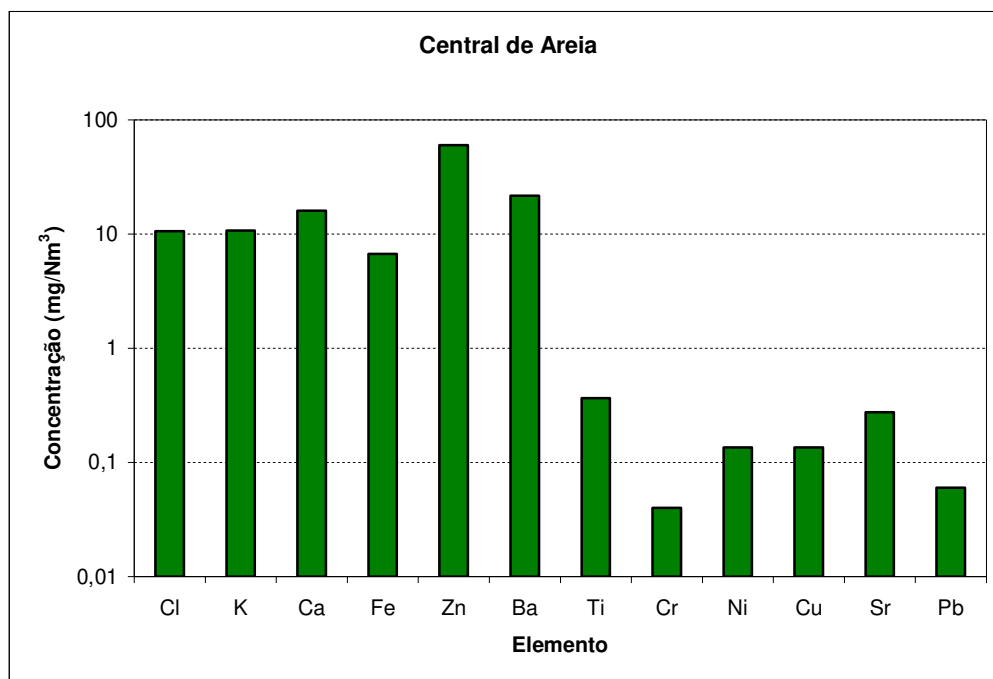


Figura 6.8 – Concentração de metais na fonte de Central de Areia.

6.4.6. Fonte de Jateamento 1

Nas tabelas 6.16 e 6.17 e na Figura 6.9 são apresentados os dados de coleta e os resultados obtidos na fonte de Jateamento 1.

Tabela 6.16 – Dados de Coleta na fonte de Jateamento 1.

Data	02/06/2006	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Volume (N.m³)	1,041	1,020
Isocinética (%)	100,56	100,01

Tabela 6.17 – Concentração de metais na fonte de Jateamento 1.

Elemento	Concentração (mg/Nm ³)	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Si	1,64±0,14	< 0,00258
Cl	< 0,00055	< 0,00055
K	15,37±0,14	11,02±0,65
Ca	71,53±1,05	7,62±0,21
Ti	< 0,00007	0,61±0,22
Cr	0,08±0,01	0,23±0,01
Mn	< 0,00002	< 0,00002
Fe	2,88±0,08	30,23±0,61
Ni	0,28±0,01	0,39±0,01
Cu	0,55±0,01	0,41±0,01
Zn	82,84±0,34	55,51±0,42
BR	0,04±0,004	< 0,00006
Sr	0,60±0,05	0,16±0,07
BA	20,28±0,16	13,14±0,27
PB	0,06±0,003	0,10±0,03

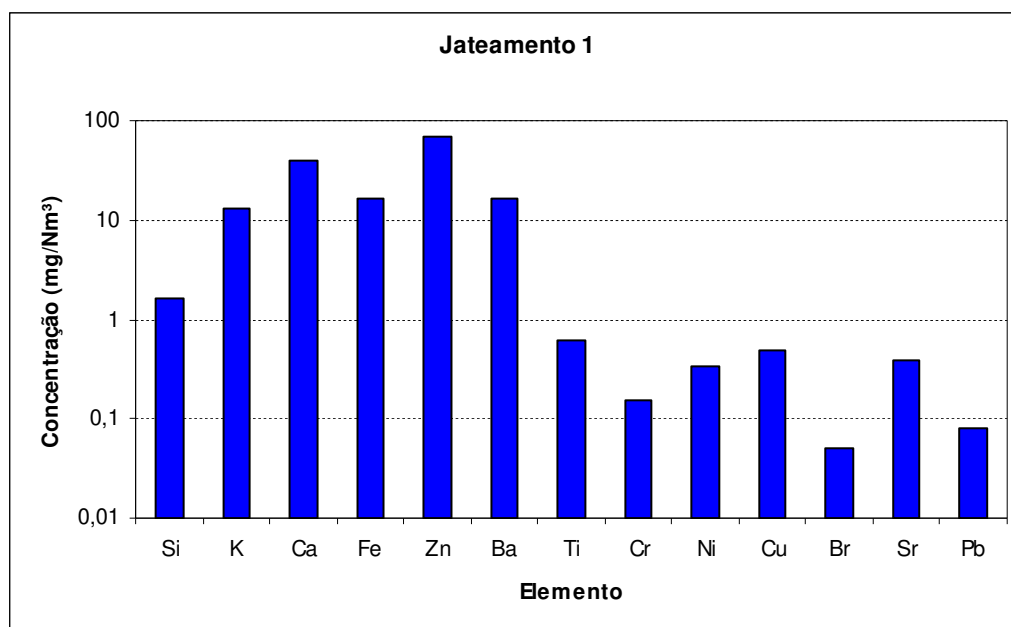


Figura 6.9 – Concentração de metais na fonte de Jateamento 1.

6.4.7. Fonte de Jateamento 2

Nas tabelas 6.18 e 6.19 e na Figura 6.10 são apresentados os dados de coleta e os resultados obtidos na fonte de Jateamento 2.

Tabela 6.18 – Dados Coleta na fonte de Jateamento 2.

Data	12/06/2006	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Volume (N.m ³)	0,994	0,975
Isocinética (%)	100,95	102,24

Tabela 6.19 - Concentração de metais na fonte de Jateamento 2.

Elemento	Concentração (mg/N.m ³)	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Si	< 0,00258	< 0,00258
Cl	< 0,00055	26,36±1,90
K	9,81±0,26	12,31±0,28
Ca	14,81±0,45	8,27±0,11
Ti	0,81±0,12	0,30±0,04
Cr	0,18±0,03	0,11±0,05
Mn	0,47±0,06	0,43±0,06
Fé	30,61±0,17	28,35±0,26
Ni	0,20±0,01	0,22±0,01
Cu	0,34±0,01	0,31±0,02
Zn	47,97±0,15	70,09±0,50
Br	< 0,00006	< 0,00006
Sr	0,26±0,02	0,30±0,04
Ba	17,60±0,04	17,45±0,11
Pb	0,10±0,01	0,06±0,01

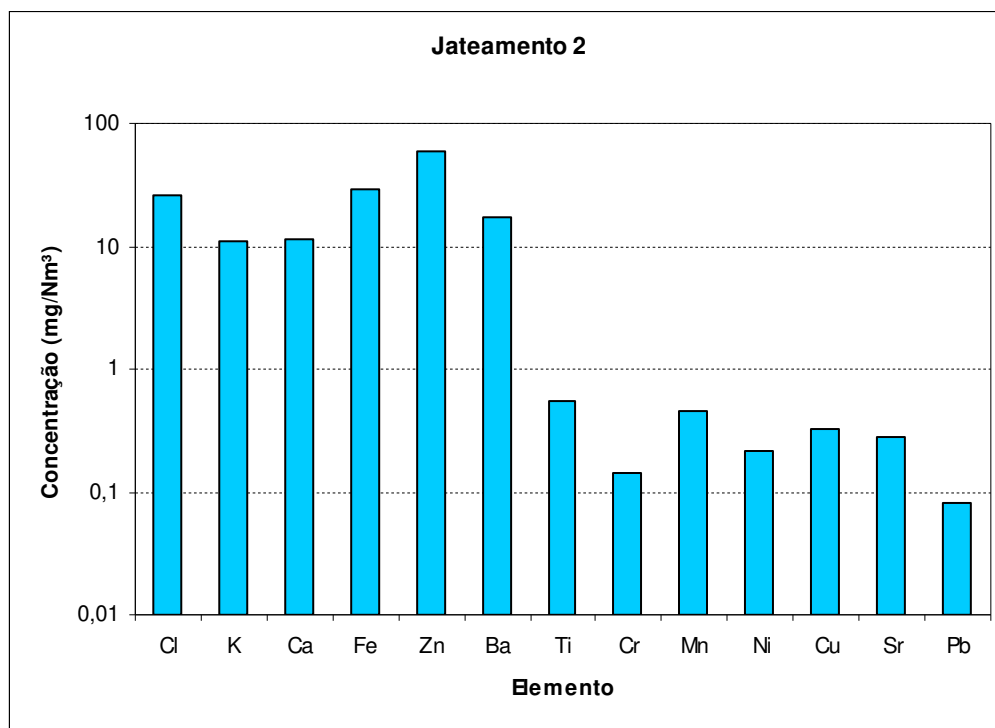


Figura 6.10 – Concentração de metais na fonte de Jateamento 2.

6.4.8. Fonte de Jateamento 3, 4 e 5

Nas tabelas 6.20 e 6.21 e na Figura 6.11 são apresentados os dados de coleta e os resultados obtidos na fonte de Jateamento 3, 4 e 5.

Tabela 6.20 – Dados Coleta na fonte de Jateamento 3, 4 e 5.

Data	12/06/2006	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Volume (N.m³)	1,160	1,174
Isocinética (%)	101,64	101,57

Tabela 6.21 – Concentração de metais na fonte de Jateamento 3, 4 e 5.

Elemento	Concentração (mg/Nm ³)	
	1ª. Coleta	2ª. Coleta
Si	< 0,00258	< 0,00258
Cl	< 0,00055	< 0,00055
K	13,97±0,70	9,91±0,26
Ca	9,74±0,19	14,81±0,45
Ti	0,54±0,16	0,81±0,12
Cr	0,17±0,01	0,18±0,03
Mn	0,11±0,01	0,47±0,06
Fé	8,92±0,05	30,61±0,17
Ni	0,12±0,01	0,20±0,01
Cu	0,16±0,01	0,34±0,01
Zn	62,59±0,55	47,97±0,15
Br	< 0,00006	< 0,00006
Sr	0,18±0,05	0,26±0,02
Ba	17,72±0,17	17,60±0,04
Pb	< 0,00010	0,10±0,01

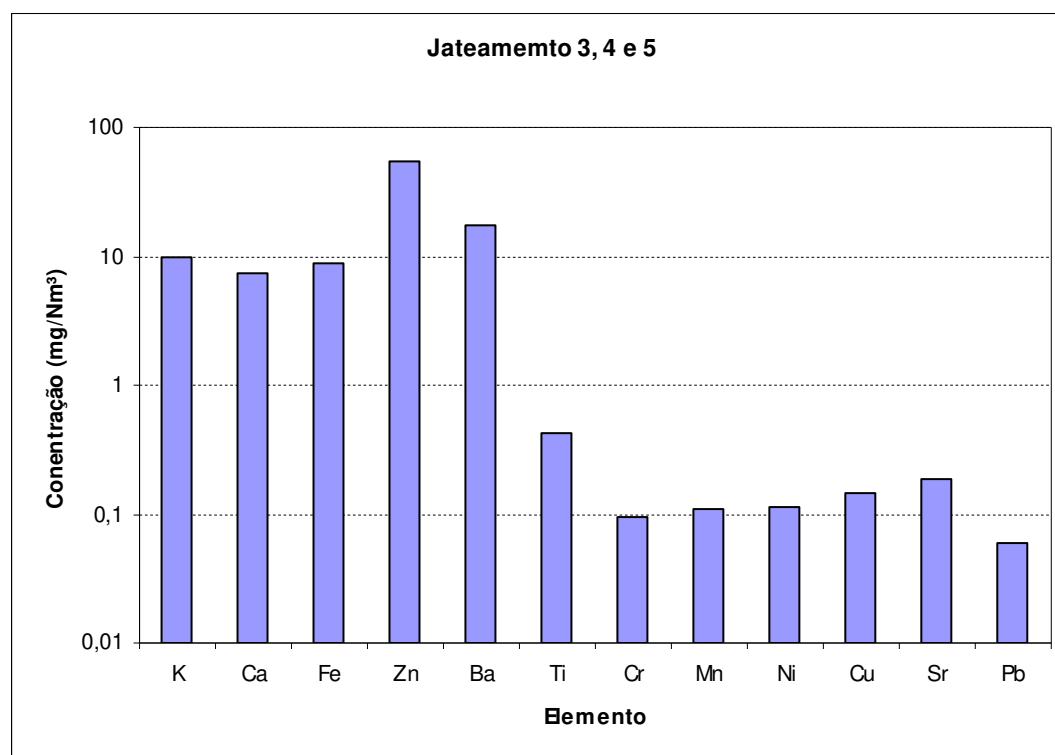


Figura 6.11 – Concentração de metais na fonte de Jateamento 3, 4 e 5.

6.5. Comparação da concentração de metais nas diferentes fontes

As concentrações de alguns metais de interesse para as diferentes fontes foram comparadas com a finalidade de se verificar se havia uma tendência de emissão preferencial dos principais poluentes em uma determinada fonte e/ou etapa do processo. A Figura 6.12 apresenta uma comparação das concentrações de zinco para as diferentes fontes de emissão.

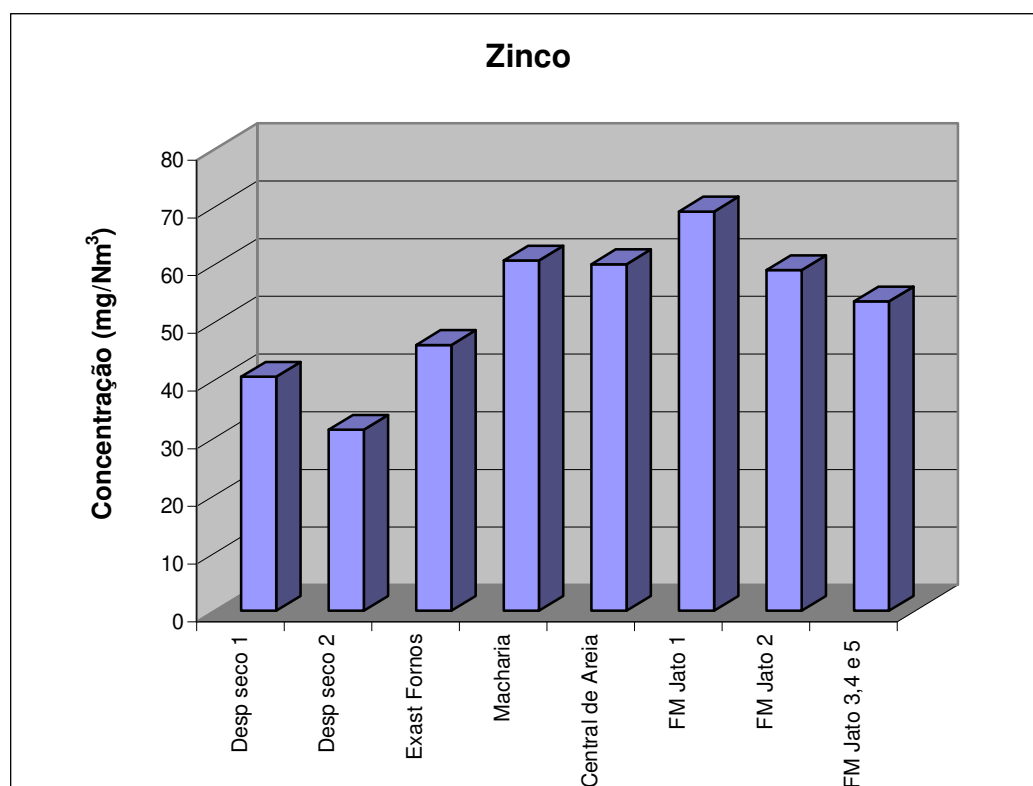


Figura 6.12 – Comparação da concentração de Zinco para as diferentes fontes de emissão.

Como pode ser visto na Figura 6.12 a concentração de Zn variou de 30 a 80 mg/Nm³. Os menores valores foram observados na fonte de Despoeiramento Seco e na Exaustão dos Fornos, enquanto que nas outras fontes, como no caso do Jateamento houve uma tendência de decréscimo para as etapas subsequentes.

Para o elemento Cromo (Figura 6.13) a menor concentração ($0,040 \text{ mg/Nm}^3$) foi observada na fonte de Central de Areia, enquanto que na fonte de Transporte de Macharia foram encontrados os valores mais elevados de concentração ($0,3350 \text{ mg/Nm}^3$). Na fonte de Jateamento houve a mesma tendência de decréscimo observada para o Zinco.

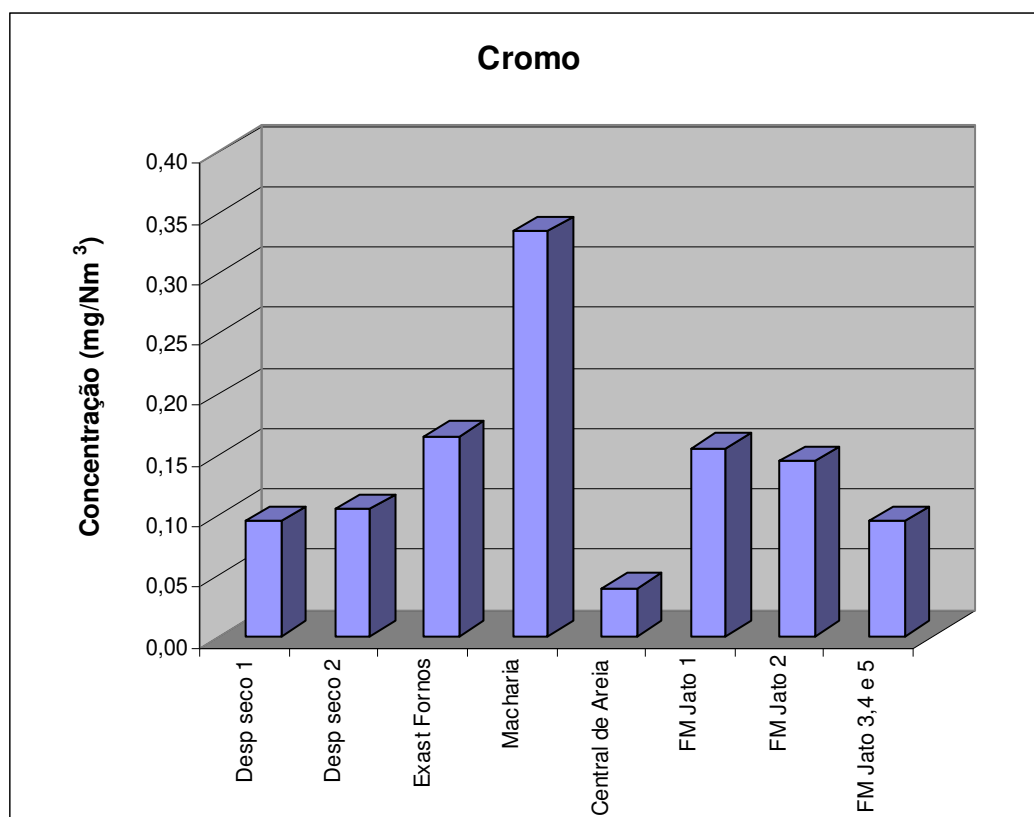


Figura 6.13 – Comparação da concentração de Cromo para as diferentes fontes de emissão.

Para o elemento Níquel a menor concentração ($0,040 \text{ mg/Nm}^3$) foi observada no processo de Exaustão dos Fornos (Figura 6.14). Os processos de Macharia e Central de Areia também apresentaram valores mais baixos que no Despoeiramento Seco onde as concentrações foram maiores na 1ª. Etapa, seguido da 2ª. etapa do processo. No processo de FM Jato as concentrações foram decrescentes de acordo com as etapas.

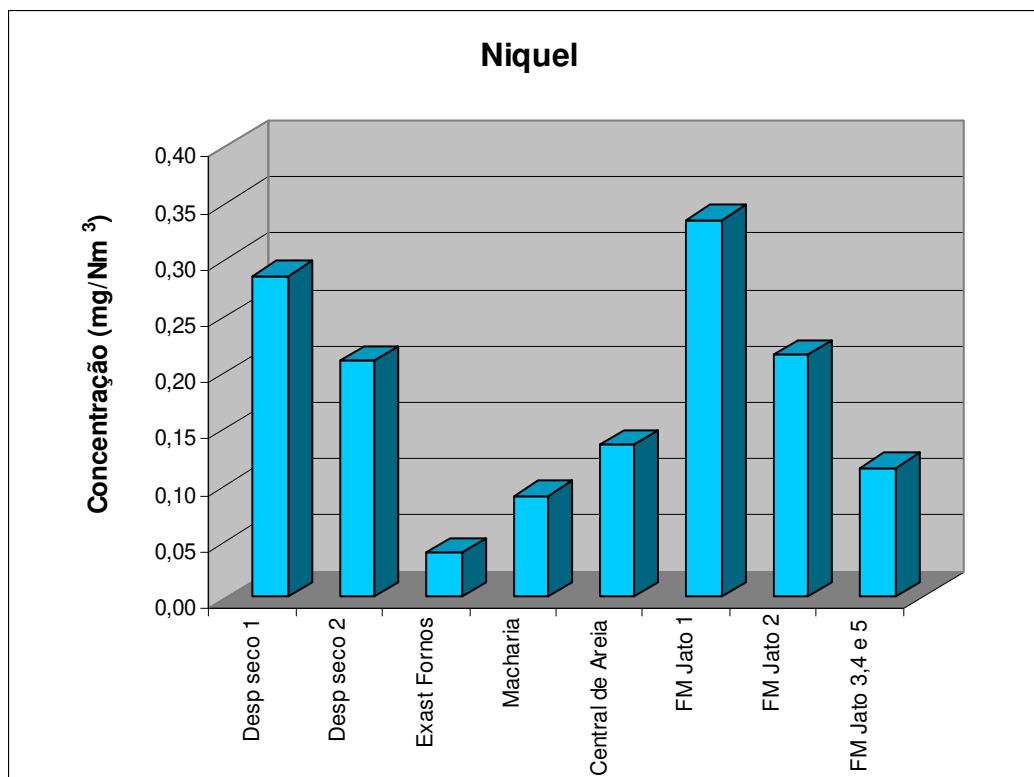


Figura 6.14 – Comparação da concentração de Níquel para as diferentes fontes de emissão.

No caso do Cobre (Figura 6.15) a fonte de Despoeiramento Seco apresentou os menores valores de concentração. Para a fonte de Jateamento o comportamento do cobre foi similar ao do elemento Níquel.

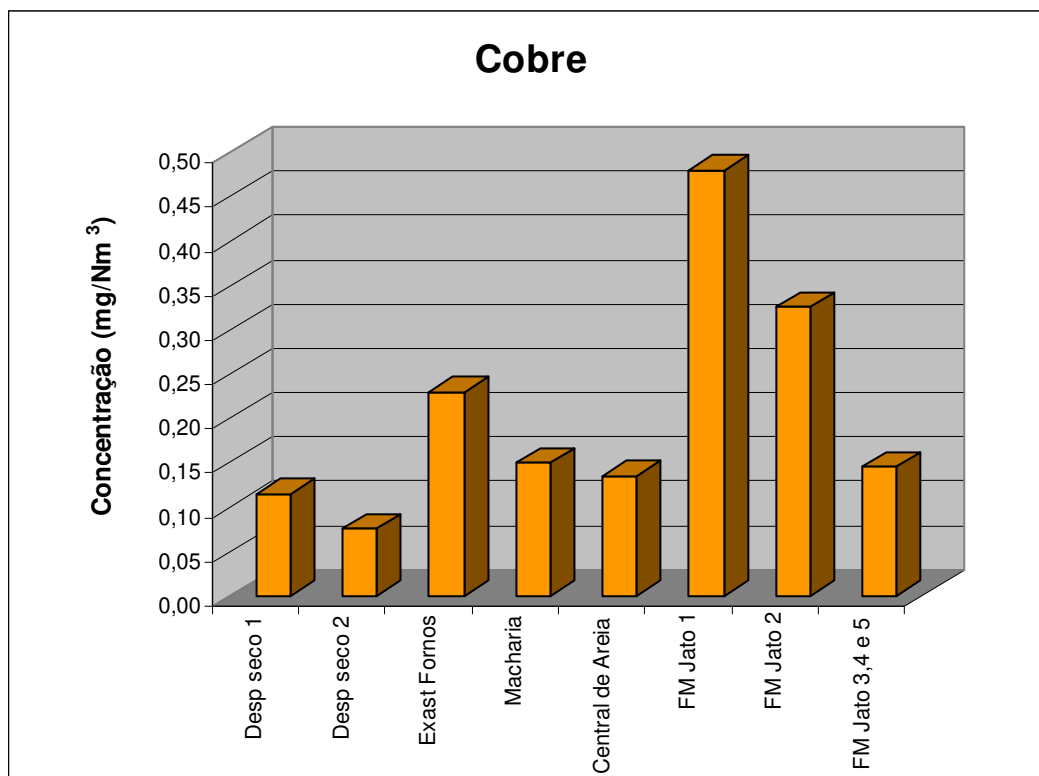


Figura 6.15 – Comparação da concentração de Cobre para as diferentes fontes de emissão.

No caso do Chumbo (Figura 6.16) os padrões de emissão ($0,35 \text{ mg/Nm}^3$), são observados em todos os processos, exceto na chaminé da Exaustão dos Fornos, onde ocorre a exaustão dos fornos de fusão.

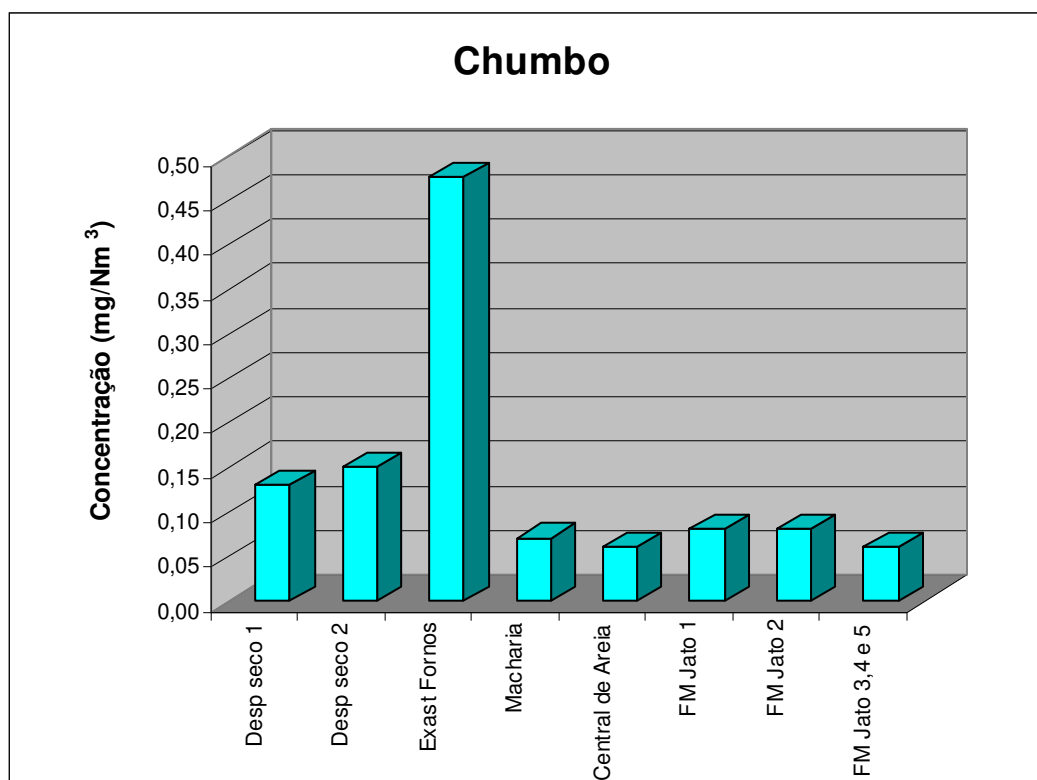


Figura 6.16 – Comparação da concentração de Chumbo para as diferentes fontes de emissão.

Alguns metais pesados, como Mn e Sr não ultrapassaram 1,0 mg/Nm³ nas fontes amostradas (Figura 6.17). Outros como Ba e Fe alcançaram concentrações de até 30 mg/Nm³ (Figura 6.18).

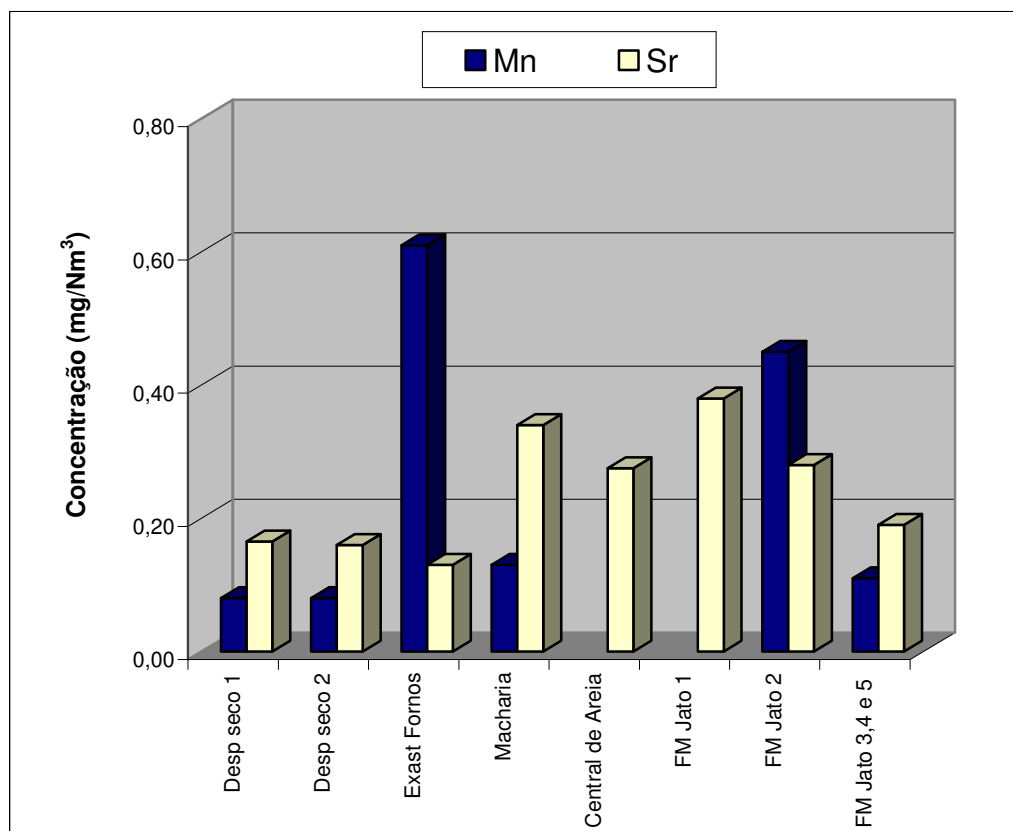


Figura 6.17 – Comparação da concentração de Manganês e Estrôncio para as diferentes fontes de emissão.

Os macronutrientes analisados Ca e K apresentaram concentrações que variaram de 7 a 40 mg/Nm³, conforme mostra a figura 6.19. O semi-metal Si quando foi detectado esteve em baixas concentrações (1 mg/Nm³). Os elementos Ca, K e Si são provenientes da bentonita utilizada no processo produtivo (COSTA FILHO, 2005).

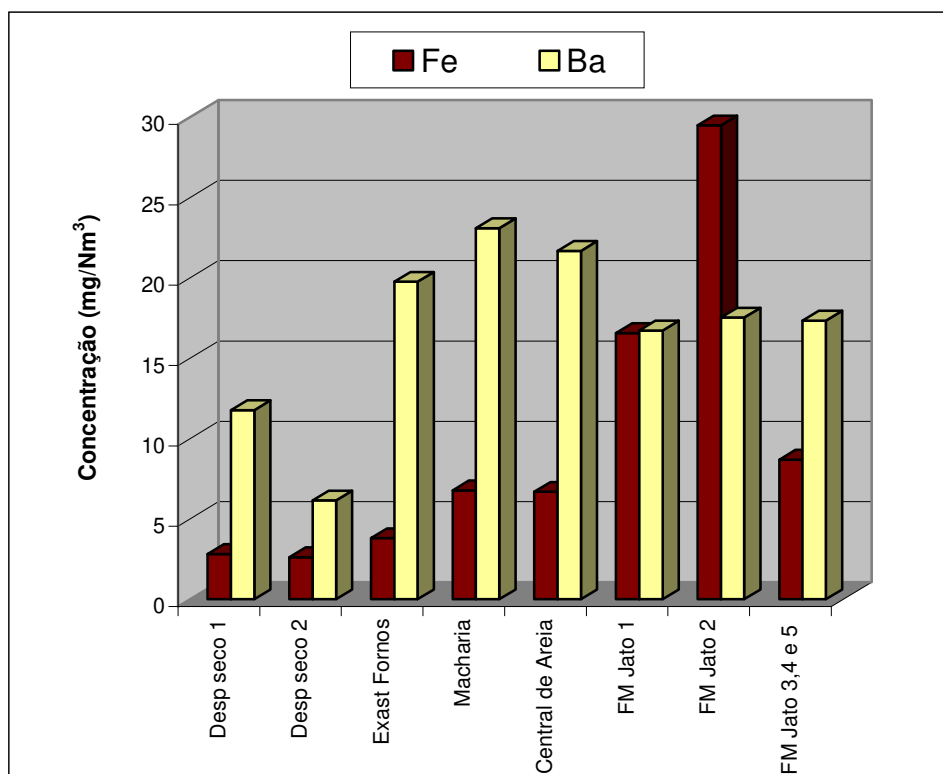


Figura 6.18 – Comparação da concentração de Ferro e Bário para as diferentes fontes de emissão.

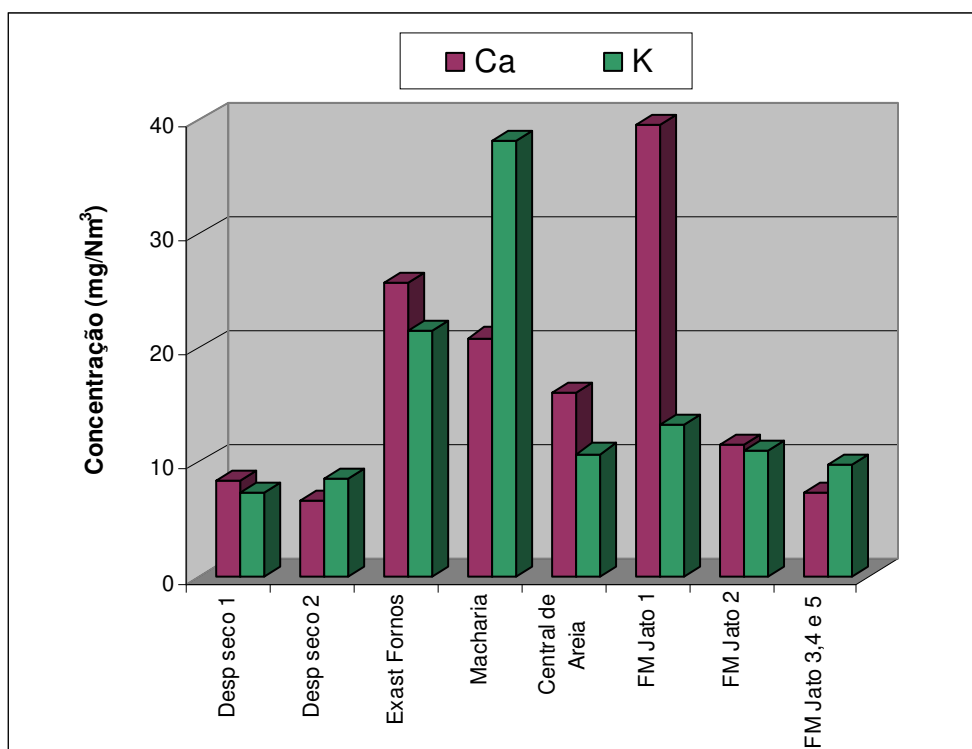


Figura 6.19 – Comparação da concentração de Cálcio e Potássio para as diferentes fontes de emissão.

Comparando-se os valores obtidos (Figura 6.20), com os limites das Resoluções CONAMA 264/1999 e SEMA 041/2002 (7,0 mg/Nm³) para a soma das concentrações dos metais As, Be, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Te e Zn, todas as fontes estão acima dos valores estabelecidos devido às altas concentrações de Zn encontradas nas amostras analisadas, limitado pela linha vermelha no gráfico.

Os limites de detecção encontrados estiveram na faixa de 0,02 a 2,00 µg/Nm³, muito abaixo dos padrões de emissão referenciados neste estudo, que eram da ordem de mg/Nm³.

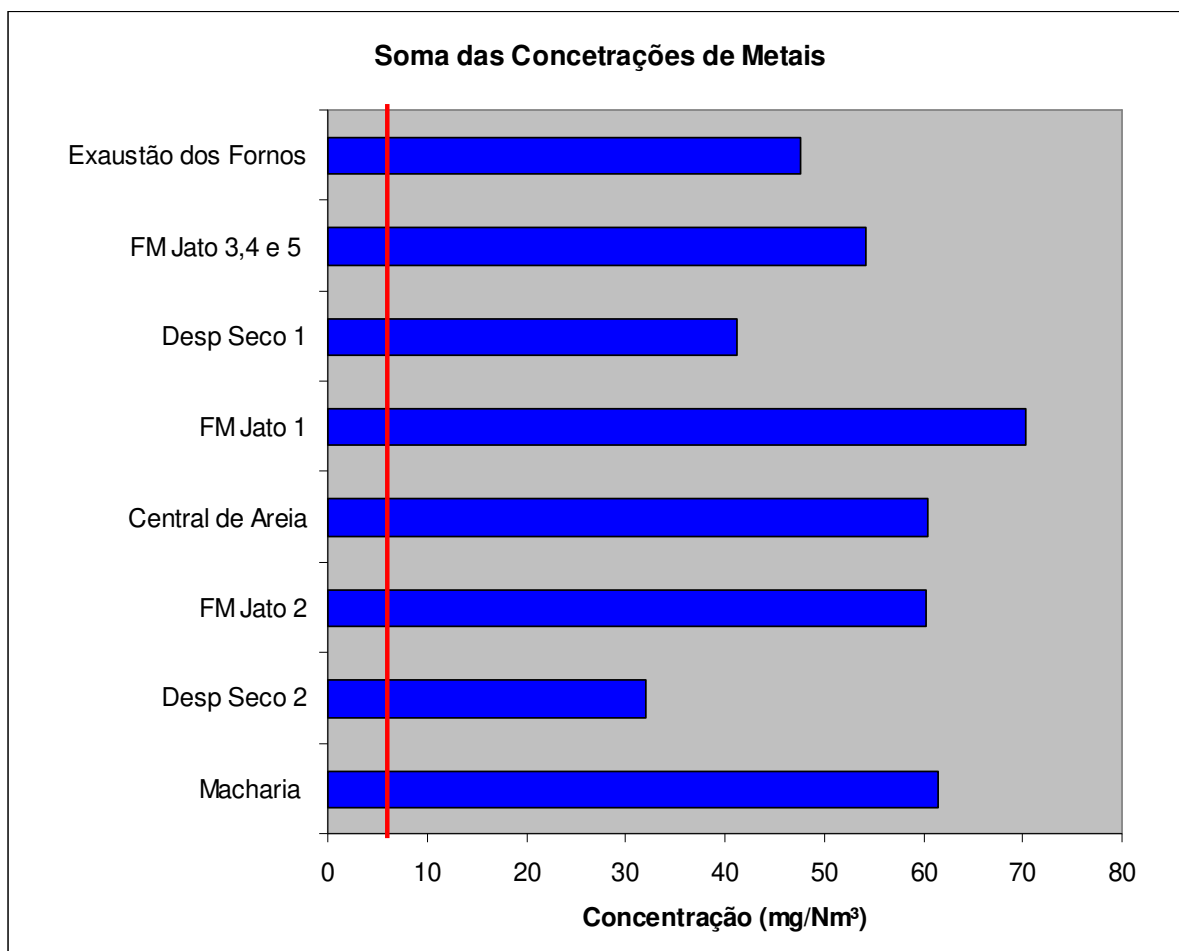


Figura 6.20 – Soma das concentrações de metais comparadas com os limites de emissão.

A metodologia empregada se mostrou reprodutiva, visto que foram analisadas amostras certificadas de água para verificação da precisão e exatidão do método e os valores obtidos foram satisfatórios.

Não foram utilizadas amostras certificadas deste tipo de poluente atmosférico por não serem encontradas no mercado, portanto optou-se por realizar com água, pois as amostras são transformadas em extratos após a digestão.

7. CONCLUSÃO

Além da quantificação do material particulado emitido pelas fontes de emissão atmosférica, também é necessário se conhecer a composição dos elementos presentes. Portanto é de grande importância a determinação dos metais pesados em fontes de emissão atmosféricas devido à sua toxicidade e ao número de indústrias que utilizam esses metais no processo industrial. No entanto existem poucos trabalhos de determinação de metais em emissões atmosféricas do setor automotivo.

A técnica de SR-TXRF empregada para a quantificação dos elementos presentes nas emissões atmosféricas apresentou limites de detecção bem inferiores (1.000 vezes) aos valores dos padrões de lançamento estabelecidos pela legislação, sendo assim a análise por SR-TXRF se mostrou adequada para a análise dos metais provenientes de emissões atmosféricas.

Os resultados obtidos nas fontes amostradas apresentaram valores acima da concentração máxima permitida no CONAMA 264/1999 e SEMA 041/2002 de 7,0 mg/Nm³ para a soma das concentrações de Antimônio, Arsênio, Berílio, Chumbo, Cobalto, Cobre, Cromo, Estanho, Manganês, Níquel, Selênio, Telúrio e Zinco, principalmente devido à alta concentração de zinco em praticamente todas as amostras.

A alta concentração de Zinco nas fontes amostradas está relacionada à utilização de sucatas metálicas no processo de fusão onde estão presentes chapas zincada

Outros elementos tais como K, Ca, Ba e Fe alcançaram concentrações de até 30 mg/Nm³.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIGINGER, H. Historical development and principles of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. v. 46, n. 10, p. 1313-1321, 1991.

BARROSO, G. H. M; FERREIRA, E. C. **Poluição Atmosférica na Indústria Metalúrgica**. Associação Brasileira de Metais – ABM. São Paulo. 1986. p. 7-27; 161-229.

CETESB. **Relatório da qualidade do ar no Estado de São Paulo – 2005**. São Paulo: CETESB. 2006. 117p.

_____. **Caracterização das estações de monitoramento do interior do Estado de São Paulo Estação do município de Piracicaba – 2004**. São Paulo: CETESB. 2005. 14p.

_____. **Dutos e chaminés de fontes estacionárias – Determinação de chumbo inorgânico (L9.234)**. São Paulo: CETESB. 1995. 15p.

- CHASIN, A. A. M.; PEDROZO M. F. M. O estudo da toxicologia. In: AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. Rima, São Carlos, 2003. Intertox, São Paulo. 2003. p. 173-181.
- CHEN, J. R.; CHAO, E. C. T.; MINKIN, J. A. The Uses of Synchrotron Radiation Sources for Elemental and Chemical Microanalysis. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B**, v. 49, n. 1. p. 533-543, 1990.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA nº 003 de 28 de junho de 1990. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR. **Diário Oficial da União** (DOU), Brasília, 22 ago. 1990.
- _____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 264 de 26 de agosto de 1999. **Aplica-se ao licenciamento de fornos rotativos de produção de clínquer para atividades de co-processamento de resíduos**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res00/res26400.html>. Acesso em 25 mar. 2006.
- _____. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 382 de 16 de dezembro de 2006. **Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fonte fixas**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res06/res38206.pdf>. Acesso em 25 mar. 2007.
- COSTA FILHO, A. P.; GOMES, A. S.; LUCAS, E. F. Preparation and characterization of aliphatic ionene-modified organobentonite. **Polímeros**, v. 15, n. 3, 2005.
- DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. Signus Editora, São Paulo, 2ª. edição. 2000. p. 99-128.

DUCHIADE, M. P. Poluição do ar e doenças respiratórias: uma revisão. **Caderno de Saúde Pública**, v. 8, n.3, p. 311-330, 1992.

EPA. Environmental Protection Agency. **Method 29 – Determination of metals emissions from stationary sources**. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-29.pdf>. Acesso em 30 jan.2006.

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

JENKINS, R.; GOULD, R. W.; GEDCKE, D. **Quantitative X-Ray Spectrometry**. Boca Raton: CRC Press, 1995, 484 p.

KOOPMANN, C.; PRANGE, A. Multielement determination in sediments from the German Wadden Sea – investigations on sample preparation techniques. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 46, n. 10, p. 1395-1402, ago. 1991.

LADISICH, W.; RIEDER, R.; WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Total reflection X-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation using rotating anode X-ray tubes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, 330A, p. 501-506, 1993.

LIENDO, J. A.; GONZÁLEZ, A. C.; CASTELLI, C. Comparison between Proton-Induced X-Ray Emission (PIXE) and Total Reflection X-ray Fluorescence (TXRF) Spectrometry for Elemental Analysis of Human Amniotic Fluid, **X-Ray Spectrometry**, v. 28, n. 1, p. 3-8, 1999.

LNLS - Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Disponível em: <<http://www.lnls.br>>
Acesso em: 15 de dezembro de 2005.

MACINTYRE, A. J. **Ventilação Industrial e Controle da Poluição**. LTC Editora S.A.
Rio de Janeiro, p. 5-25, 1990.

MATSUMOTO, E. **Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (ED-XRF) e reflexão total (TXRF)**. 2001. 148p. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MELO, W. J.; SILVA, F. C.; MARQUES, M. O.; BOARETTO, A. E. **Critérios para o uso de resíduos sólidos urbanos na agricultura e impactos ambientais**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIAS DO SOLO, 26, Rio de Janeiro, 1997.

MOREIRA, S.; VIEIRA, C. B.; CORAUCCI FILHO, B.; STEFANUTTI, R.; JESUS, E. F. O. Study of the metals absorption in culture corn irrigated with domestic sewage by SR-TXRF. **Instrumentation Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 73-85, 2005.

MOREIRA, S.; VIVES, A. E. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; ZUCCHI, O. L. A. D.; BRIENZA, S. M. B. Evaluation of element availability in bottom sediments by synchrotron total reflection X-ray fluorescence analysis (SR-TXRF). **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 270, n. 1, p. 87- 91, 2006.

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

- PEDROZO M. F. M. Toxicologia (monitorização) da exposição de populações a agentes tóxicos. In: AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **As bases toxicológicas da ecotoxicologia**. Rima, São Carlos, 2003. Intertox, São Paulo, 2003. p. 173-181.
- PÉREZ, C. A.; RADTKE, M.; SÁNCHEZ, H. J.; TOLENTINO, H.; NEUENSWANDER, R.; BARG, W.; RUBIO, M.; BUENO, M. I. S.; RAIMUNDO, I. M.; ROHWEDDER, J. R. Synchrotron radiation X-ray fluorescence at the LNLS: beamline instrumentation and experiments. **X-Ray Spectrometry**, v. 28, p. 320-326, 1999.
- PRANGE, A.; SCHWENKE, H. Trace element analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Advances in X-Ray Analysis**, v. 35, p. 899-904, 1992.
- PREFEITURA MUNICIPAL DE ENGENHEIRO COELHO. **Dados gerais do município**. Disponível em: <http://www.pmengenhairocoelho.sp.gov.br/?i=dadosgerais>. Acesso em 28 jun. 2006.
- SALVADOR, M. J.; MOREIRA, S.; DIAS, D. A.; ZUCCHI, O. L. A. D. Determination of Trace Elements in *Alternanthera brasiliana* and *Pfaffia glabrata* by SRTXRF: Applications in Environmental Pollution Control. **Instrumentation Science and Technology**, v. 32, n. 3, p. 319-331, 2004.
- SEMA. Secretaria de Meio Ambiente do Estado do Paraná. **Resolução nº 041/2002**. Disponível em: http://www.pr.gov.br/meioambiente/pdf/res_sema_4102_qdd_ar.pdf. Acesso em 25 mai. 2006.
- SIMABUCO, S. M. **Emprego da fluorescência de raios X por Dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo**. 1993.153 p. Tese (Doutorado em

Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Quantitative Analysis by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence by the Transmission Method Applied to Geological Samples. **Scientia Agricola**, v. 51, n.2, p. 197-206. 1994.

SIQUEIRA, L. C. G. **Avaliação do impacto das emissões de metais geradas no coprocessamento de resíduos em fábricas de cimento**. 2005. 362 p. Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª edição, Editora Bookman, São Paulo, 2002.

STRELI, C.; WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Light element analysis with TXRF. **Advances in X-Ray Analysis**. v. 35B, p. 947-952, 1992.

TAYLOR, L. R.; PAPP, R. B.; POLLARD, B. O. **Instrumental method for determining elements**. UCH Publishers, New York, 1994.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). **Guideline for reporting of daily air quality – pollutant standards index (PSI)**. Office of Air Quality Planning and Standards. 1998. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/oarpg/t1/memoranda/rg701.pdf>. Acesso em: 16 jan.2006.

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

VIVES, A. E. S.; BRIENZA, S. M. B.; MOREIRA, S.; ZUCCHI, O. L. A. D.; BARROSO, R. C.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Evaluation of the availability of heavy metals in lake sediments using SR-TXRF. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 579, p. 503-506, 2007.

YAP, C. T.; GUNAWARDENA, V. R. TXRF Spectrometric Analysis of major Elements in Mineral Sands. **Applied Spectroscopy**, v.43, n.4, p. 702-704, 1989.