

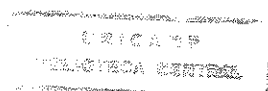
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL  
SEÇÃO CIRCULANTE

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL ATMOSFÉRICA  
E DE ÁGUAS SUPERFICIAIS, EMPREGANDO A  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DISPERSIVA EM ENERGIA  
(EDXRF) E REFLEXÃO TOTAL (TXRF)**

**EDSON MATSUMOTO**

**Campinas**  
**2001**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL ATMOSFÉRICA  
E DE ÁGUAS SUPERFICIAIS, EMPREGANDO A  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DISPERSIVA EM ENERGIA  
(EDXRF) E REFLEXÃO TOTAL (TXRF)**

**EDSON MATSUMOTO**

**Orientadora: SILVANA MOREIRA SIMABUCO**

Alesto que esta é a versão definitiva  
da dissertação.

26/07/01

Prof. Dr. *Silvana Moreira Simabuco*  
Matrícula: 14847-4

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

~~SEGUE JUNTADA DE DOCUMENTOS E FOLHA  
DE INFORMAÇÃO RUBRICADA(S)~~

~~Nº. \_\_\_\_\_ A \_\_\_\_\_~~

~~FEC \_\_\_\_\_~~

~~Assinatura~~

Campinas, SP  
2001

T/UNICAMP  
 M429e  
 Ex.  
 LUNDO 30/46071  
 PECO 16-392/03  
 G ☐ D ☒  
 PECO 2811.00  
 DATA 16-08-01  
 CPD

CM00158627-9

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


M429e Matsumoto, Edson  
 Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF) / Edson Matsumoto. --Campinas, SP: [s.n.], 2001.  
 Orientadora: Silvana Moreira Simabuco.  
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Civil.  
 1. Águas pluviais. 2. Água doce. 3. Radiação sincrotrônica. 4. Fluorescência de raio X. 5. Água - Poluição. 6. Ar - Poluição. I. Simabuco, Silvana Moreira. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Civil. III. Título.

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA CIVIL**


**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL ATMOSFÉRICA  
E DE ÁGUAS SUPERFICIAIS, EMPREGANDO A  
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DISPERSIVA EM ENERGIA  
(EDXRF) E REFLEXÃO TOTAL (TXRF)**

**EDSON MATSUMOTO**

**Tese de Doutorado aprovada pela Banca Examinadora, constituída por:**

  
**Profa. Dra. Silvana Moreira Simabuco**  
**Presidente e Orientadora/FEC/UNICAMP**

  
**Prof. Dr. Edgar Francisco Oliveira de Jesus**  
**EE/COPPE/UFRJ**

  
**Prof. Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho**  
**ESALQ/CENA/USP**

  
**Profa. Dra. Ana Inés Borri Genovez**  
**FEC/UNICAMP**

  
**Prof. Dr. Edevar Luvizotto Júnior**  
**FEC/UNICAMP**

Campinas, 10 de janeiro de 2001



**À  
Susie, Carolina e Felipe,  
dedico.**

## AGRADECIMENTOS

À Profa. Silvana Moreira Simabuco pela orientação e por proporcionar as condições para o desenvolvimento deste trabalho, pela amizade.

Ao Prof. Virgílio Franco do Nascimento Filho, por disponibilizar as instalações do Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN/CENA/USP) para as irradiações das amostras, pelas valiosas idéias e sugestões, pela amizade.

Ao Prof. Abel Maia Genovez (FEC/UNICAMP), por viabilizar o recebimento das amostras de água de chuva coletadas pela SANASA/Campinas.

Ao diretor Armando Gallo e Márcia Oliveira (SANASA/Campinas), pelo fornecimento das amostras de água de rio e chuva.

Ao Prof. Paulo Artaxo, Társis e Ana Lúcia Loureiro (FÍSICA/USP), pelo auxílio na montagem do sistema de coleta de material particulado atmosférico e à Andréa Almeida Castanho (FÍSICA/USP), pelo auxílio na interpretação dos dados.

Ao diretor Hilton Silveira Pinto (CEPAGRI/UNICAMP) e ao gerente geral Armando Carlos Brandini (CETESB/Campinas), por disponibilizar as instalações do posto meteorológico da FEAGRI/UNICAMP e do posto de coleta de dados da CETESB, na região central de Campinas, respectivamente, para a instalação do equipamento de coleta do material particulado atmosférico.

Ao Prof. Valdemar L. Tornisielo e ao Carlos Alberto Dorelli (Ecotoxicologia/CENA/USP), ao Prof. Marco Aurélio Zezzi Arruda e à Flávia (Química Analítica/UNICAMP), à Tatinha e Scheila (Química Analítica/CENA/USP), ao Obadias P. da Silva Jr, Marcelo Balbino da Silva, Edmar S. de Souza e Carolina R. T. Farah (FEC/UNICAMP), pelo auxílio nas diversas etapas do preparo das amostras.

Ao Carlos Pérez e Martin Radtke (LNLS/CNPq), pelo auxílio nas irradiações das amostras na estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e pelo fornecimento dos programas de computador que auxiliaram na análise dos dados.

Aos amigos Eduardo Almeida, Edwin Valencia, Flávio de Jorge, Guido Lopes, Paulo Sérgio Parreira, Richard Cunha e Silva e Ângela Navarro (LIN/CENA/USP), Maria Alice Venturini, Fernando Coelho e Maria Eugênia Martins (FEC/UNICAMP), pelo incentivo, sugestões e momentos de descontração.

À todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo suporte financeiro durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (SANASA/Campinas).

À Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB/Campinas).

Ao Centro de Ensino e Pesquisa em Agricultura (CEPAGRI/UNICAMP).

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS/CNPq).

Ao Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN/CENA/USP).

À Faculdade de Engenharia Civil (FEC/UNICAMP), pela formação.

## SUMÁRIO

	página
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	x
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xvi
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	xx
<b>RESUMO</b> .....	xxiii
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	5
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	7
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	25
4.1 Fundamento teórico da TXRF.....	25
4.2 Análise quantitativa por TXRF.....	29
4.3 Análise quantitativa por EDXRF.....	30
4.4 Modelos Receptores.....	31
4.4.1 Modelo de Balanço Químico de Massa.....	31
4.4.2 Modelos de Análise Multivariada.....	31
4.4.2.1 Análise de Componentes Principais.....	32
4.4.2.1.1 Determinação do número de componentes principais.....	34
4.4.2.1.2 Rotação das componentes retidas na ACP.....	34
4.4.2.1.3 Critério de significância para os <i>Component Loadings</i> .....	34
4.4.2.1.4 Análise de componentes principais absoluta (ACPA).....	35
4.4.2.2 Análise por agrupamento – Análise de <i>Cluster</i> .....	36
<b>5 MATERIAL</b> .....	37
5.1 Instrumentação.....	37
5.1.1 Principais características do sistema de fluorescência de raios X, dispersiva em	

energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF).....	37
5.1.2 Principais características do anel de armazenamento e da estação de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.....	38
5.2 Suporte porta-amostra.....	41
5.3 Coleta e preparo das amostras.....	41
5.3.1 Amostra de aerossol.....	42
5.3.2 Amostra de água fluvial.....	49
5.3.3 Amostra de água pluvial.....	52
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>55</b>
6.1 Análise de amostras utilizando o sistema de fluorescência de raios X com reflexão total e radiação síncrotron.....	55
6.1.1 Cálculo da sensibilidade relativa para o sistema.....	55
6.1.2 Limite Mínimo Detectável (LMD).....	62
6.1.3 Análise dos resultados para as amostras de aerossol coletadas no posto da CETESB..	67
6.1.3.1 Caracterização média da concentração elementar do material particulado.....	67
6.1.3.2 Série temporal das concentrações de poluentes.....	70
6.1.3.3 Identificação de fontes do material particulado fino (MPF) para os períodos do outono/inverno e verão.....	73
6.1.3.3.1 Análise de Componentes Principais do particulado fino.....	73
6.1.3.3.2 Análise de <i>Cluster</i> para o particulado fino.....	74
6.1.3.3.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para o particulado fino.....	75
6.1.3.4 Identificação de fontes do material particulado grosso (MPG) para os períodos do outono/inverno e verão.....	78
6.1.3.4.1 Análise de Componentes Principais do particulado grosso.....	78
6.1.3.4.2 Análise de <i>Cluster</i> para o particulado grosso.....	80
6.1.3.4.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para o particulado grosso..	81
6.1.4 Análise dos resultados para as amostras de aerossol coletadas no posto do CEPAGRI.....	83
6.1.4.1 Caracterização média da concentração elementar do material particulado.....	83
6.1.4.2 Série temporal das concentrações de poluentes.....	85

6.1.4.3 Identificação de fontes do material particulado fino (MPF) para os períodos do outono/inverno e verão.....	87
6.1.4.3.1 Análise de Componentes Principais do particulado fino.....	87
6.1.4.3.2 Análise de <i>Cluster</i> para o particulado fino.....	89
6.1.4.3.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para o particulado fino.....	90
6.1.4.4 Identificação de fontes do material particulado grosso (MPG) para os períodos do outono/inverno e verão.....	93
6.1.4.4.1 Análise de Componentes Principais do particulado grosso.....	93
6.1.4.4.2 Análise de <i>Cluster</i> para o particulado grosso.....	94
6.1.4.4.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para o particulado grosso..	95
6.1.5 Resultados comparativos entre os postos de coleta da CETESB e do CEPAGRI.....	98
6.1.6 Análise dos resultados para as amostras de água de chuva.....	106
6.1.6.1 Caracterização média da concentração elementar da água de chuva.....	106
6.1.6.2 Identificação de fontes dos elementos presentes nas amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.....	112
6.1.6.2.1 Análise de Componentes Principais das amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.....	112
6.1.6.2.2 Análise de <i>Cluster</i> para as amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.....	113
6.1.6.2.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para as amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.....	113
6.1.6.3 Identificação de fontes dos elementos presentes nas amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4.....	115
6.1.6.3.1 Análise de Componentes Principais das amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4.....	115
6.1.6.3.2 Análise de <i>Cluster</i> para as amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4.....	115
6.1.6.3.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para as amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4.....	116
6.1.6.4. Identificação de fontes dos elementos presentes nas amostras de água de chuva	

coletadas no posto ETA Capivari. ....	117
6.1.6.4.1 Análise de Componentes Principais das amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari.....	117
6.1.6.4.2 Análise de <i>Cluster</i> para as amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari.....	118
6.1.6.4.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para as amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari.....	118
6.1.6.5 Identificação de fontes dos elementos presentes nas amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia. ....	120
6.1.6.5.1 Análise de Componentes Principais das amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia.....	120
6.1.6.5.2 Análise de <i>Cluster</i> para as amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia.....	120
6.1.6.5.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para as amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia.....	121
6.1.6.6 Análise dos resultados obtidos pela ACP e ACPA para as amostras de água de chuva.....	122
6.2 Análise de água fluvial utilizando a EDXRF.....	123
6.2.1 Cálculo da sensibilidade elementar.....	123
6.2.2 Limite Mínimo Detectável (LMD).....	125
6.2.3 Análise dos resultados para as amostras de água de rio, coletadas nos rios Atibaia, Capivari e ribeirão Pinheiros.....	127
6.3 Comparação entre os limites de detecção (LMD) obtidos para água de chuva e água de rio.....	129
<b>7 CONCLUSÕES.....</b>	<b>131</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>135</b>
<b>9 ABSTRACT.....</b>	<b>149</b>

## LISTA DE FIGURAS

	página
3.1 Espectro de raios X de uma amostra de água pluvial, utilizando a fluorescência de raios X com reflexão total e tubo de raios X, sendo indicada, sob o símbolo do elemento, a concentração em ng/ml. O pico do Ga é devido à sua utilização como padrão interno, o do Si devido ao suporte e o do Ar, devido ao ar.....	14
4.1 Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação policromático, incidindo sobre um material, a um ângulo $\Phi$ qualquer.....	27
4.2 Geometria de excitação/detecção da EDXRF e TXRF, com as linhas pretas representando os raios X incidentes e espalhados, e as coloridas, os característicos.....	27
4.3 Desenho (dimensões em mm) de um sistema de TXRF com excitação por tubo de raios X, visualizando-se o tubo de raios X à esquerda, o colimador e o filtro <i>cut-off</i> no centro, o suporte da amostra à direita e o detector dos raios X em baixo.....	28
5.1 Esquema simplificado do tubo de raios X. A fonte de baixa tensão fornece corrente elétrica necessária para que o filamento se aqueça e passe a emitir elétrons, que são acelerados pela fonte de alta tensão até se chocarem com o alvo de Mo, ocorrendo, então, a emissão dos raios X característicos do Mo-K $\alpha$ , cuja energia é de 17,44 keV.....	39
5.2 (a) Vista parcial do tubo de raios X, com os módulos de EDXRF e TXRF acoplados, e o gerador de alta tensão; (b) Detalhe do módulo de TXRF.....	39
5.3 (a) Vista geral do anel de armazenamento de elétrons do LNLS; (b) Emissão de luz síncrotron devido à aceleração dos elétrons num dipolo do anel de armazenamento, que altera a sua trajetória (LNLS, 2000).....	40



5.4	(a) Vista parcial da estação de fluorescência de raios X do LNLS; (b) Detalhe do sistema de posicionamento da amostra.....	40
5.5	Esquema da estação amostradora para aerossóis atmosféricos.....	46
5.6	Localização do sistema de amostragem de aerossol instalado no posto de coleta da CETESB, no Largo do Pará, Campinas.....	46
5.7	Vista do interior do posto de coleta.....	47
5.8	Vista do <i>inlet</i> , na parte superior da figura.....	47
5.9	(a) Foto do amostrador AFG; (b) Esquema mostrando os componentes do amostrador.....	48
6.1	Regressão linear para a obtenção da sensibilidade relativa para a série K dos elementos K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Se, Sr e Mo.....	58
6.2	Regressão linear para a obtenção da sensibilidade relativa para a série K dos elementos Al e Si.....	59
6.3	Regressão linear para a obtenção da sensibilidade relativa para a série L dos elementos Mo, Cd, Ba, Pt, Tl e Pb.....	59
6.4	Curva da Sensibilidade Relativa ( $S_i$ ) para a série K utilizando TXRF, com radiação síncrotron.....	61
6.5	Curva da Sensibilidade Relativa ( $S_i$ ) para a série L utilizando TXRF, com radiação síncrotron.....	61
6.6	Limite Mínimo Detectável (LMD) para a linha K, utilizando a TXRF com radiação síncrotron, para o material particulado atmosférico.....	64
6.7	Limite Mínimo Detectável (LMD) para a linha L, utilizando a TXRF com radiação síncrotron, para o material particulado atmosférico.....	64
6.8	Limite Mínimo Detectável (LMD) para a linha K, utilizando a TXRF, com radiação síncrotron, para a água de chuva.....	65
6.9	Limite Mínimo Detectável (LMD) para a linha L, utilizando a TXRF, com radiação síncrotron, para a água de chuva.....	65
6.10	Espectro dos raios X característicos dos elementos na amostra de particulado fino coletada no dia 01/08/99, no posto da CETESB.....	68
6.11	Série temporal das concentrações de particulado inalável ( $PM_{10}$ ), dado pela soma	

	do particulado fino e grosso, obtidos pela análise gravimétrica dos filtros do AFG, coletados durante o outono/inverno/99, no posto CETESB. São representadas médias de 24 horas para comparação com o padrão máximo para a qualidade do ar, que é de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (para um período de 24 horas).....	71
6.12	Série temporal das concentrações de particulado inalável ( $\text{PM}_{10}$ ), dado pela soma do particulado fino e grosso, obtidos pela análise gravimétrica dos filtros do AFG, coletados durante o verão/99/00, no posto CETESB. São representadas médias de 24 horas para comparação com o padrão máximo para a qualidade do ar, que é de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (para um período de 24 horas).....	71
6.13	Comparação entre os valores médios dos particulados fino e grosso, em cada estação climática, para as amostras coletadas no posto da CETESB.....	72
6.14	Dendogramas obtidos pela análise de <i>cluster</i> das variáveis do particulado fino. (a) outono/inverno/99; (b) verão/99/00.....	75
6.15	Taxa da concentração de particulado fino associada a cada fonte emissora. (a) outono/inverno/99; (b) verão/99/00.....	77
6.16	Dendogramas obtidos pela análise de <i>cluster</i> das variáveis do particulado grosso. (a) outono/inverno/99; (b) verão/99/00.....	80
6.17	Taxa da concentração de particulado grosso associada a cada fonte emissora. (a) outono/inverno/99; (b) verão/99/00.....	82
6.18	Série temporal das concentrações de particulado inalável ( $\text{PM}_{10}$ ), dado pela soma do particulado fino e grosso, obtidos pela análise gravimétrica dos filtros do AFG, coletados durante o outono/inverno/99, no posto CEPAGRI. São representadas médias de 24 horas para comparação com o padrão máximo para a qualidade do ar, que é de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (para um período de 24 horas).....	85
6.19	Série temporal das concentrações de particulado inalável ( $\text{PM}_{10}$ ), dado pela soma do particulado fino e grosso, obtidos pela análise gravimétrica dos filtros do AFG, coletados durante o verão/99/00, no posto CEPAGRI. São representadas médias de 24 horas para comparação com o padrão máximo para a qualidade do ar, que é de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (para um período de 24 horas).....	86
6.20	Comparação entre os valores médios dos particulados fino e grosso, em cada	

estação climática, para as amostras coletadas no posto do CEPAGRI.....	87
6.21 Dendogramas obtidos pela análise de <i>cluster</i> das variáveis do particulado fino. (a) outono/inverno/99; (b) verão/99/00.....	90
6.22 Taxa da concentração de particulado fino associada a cada fonte emissora. (a) outono/inverno/99; (b) verão/99/00.....	92
6.23 Dendogramas obtidos pela análise de <i>cluster</i> das variáveis do particulado grosso. (a) outono/inverno/99; (b) verão/99/00.....	95
6.24 Taxa da concentração de particulado grosso associada a cada fonte emissora. (a) outono/inverno/99; (b) verão/99/00.....	97
6.25 Comparação entre os valores médios do material particulado fino (MPF), em cada estação climática, para as amostras coletadas nos postos da CETESB e do CEPAGRI.....	98
6.26 Comparação entre os valores médios do material particulado grosso (MPG), em cada estação climática, para as amostras coletadas nos postos da CETESB e do CEPAGRI.....	99
6.27 Comparação entre os valores médios do particulado inalável PM <sub>10</sub> (MPF + MPG), em cada estação climática, para as amostras coletadas nos postos da CETESB e do CEPAGRI.....	99
6.28 Fração das concentrações elementares, com relação ao particulado fino, obtida para o período do outono/inverno de 1999, nos postos de coleta da CETESB e do CEPAGRI.....	100
6.29 Fração das concentrações elementares, com relação ao particulado fino, obtida para o período do verão de 1999/2000, nos postos de coleta da CETESB e do CEPAGRI.....	101
6.30 Fração das concentrações elementares, com relação ao particulado grosso, obtida para o período do outono/inverno de 1999, nos postos de coleta da CETESB e do CEPAGRI.....	102
6.31 Fração das concentrações elementares, com relação ao particulado grosso, obtida para o período do verão de 1999/2000, nos postos de coleta da CETESB e do CEPAGRI.....	102

6.32	Perfis de ressuspensão de solo obtida pela análise de componentes principais absoluta (ACPA), para a cidade de Campinas, nos períodos de outono/inverno de 1999 e verão de 1999/2000, comparados com assinaturas de solo obtidos por CASTANHO (1999) (São Paulo), MASON (1966) (crosta terrestre), CHOW et al. (1994) (Califórnia, EUA) e ARTAXO et al. (1999b) (Santiago do Chile).....	104
6.33	Perfis de emissão veicular obtida pela análise de componentes principais absoluta (ACPA), para a cidade de Campinas, nos períodos de outono/inverno de 1999 e verão de 1999/2000, comparados com assinaturas de veículos obtidos por CASTANHO (1999) (São Paulo), CHOW et al. (1994) (medida no escapamento dos veículos) e ARTAXO et al. (1999b) (Santiago do Chile).....	105
6.34	Espectro dos raios X característicos dos elementos na amostra de água de chuva coletada no dia 13/01/99, no posto da ETA Capivari.....	106
6.35	Comparação entre as concentrações elementares médias nas amostras de água de chuva coletadas nos postos ETA's 1 e 2, ETA's 3 e 4, ETA Capivari e Captação Atibaia, localizados no município de Campinas, SP.....	111
6.36	Dendograma obtido pela análise de <i>cluster</i> das variáveis das amostras de água de chuva, coletadas no posto ETA's 1 e 2.....	113
6.37	Taxa de contribuição de cada fonte emissora de poluente em relação à concentração total de poluente analisado para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.....	114
6.38	Dendograma obtido pela análise de <i>cluster</i> das variáveis das amostras de água de chuva, coletadas no posto ETA's 3 e 4.....	116
6.39	Taxa de contribuição de cada fonte emissora de poluente em relação à concentração total de poluente analisado para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4.....	117
6.40	Dendograma obtido pela análise de <i>cluster</i> das variáveis das amostras de água de chuva, coletadas no posto ETA Capivari.....	118
6.41	Taxa de contribuição de cada fonte emissora de poluente em relação à concentração total de poluente analisado para amostras de água de chuva coletadas	

	no posto ETA Capivari.....	119
6.42	Dendograma obtido pela análise de <i>cluster</i> das variáveis das amostras de água de chuva, coletadas no posto Captação Atibaia.....	121
6.43	Taxa de contribuição de cada fonte emissora de poluente em relação à concentração total de poluente analisado para amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia.....	122
6.44	Curva da Sensibilidade Elemental $s_i$ para EDXRF, alvo de Mo, filtro de Zr, 15 kV, 40 mA.....	124
6.45	Limite Mínimo Detectável (LMD) utilizando a EDXRF, para água de rio.....	126
6.46	Espectro dos raios X característicos dos elementos na amostra de água do Ribeirão Pinheiros, coletada no dia 31/08/98.....	126
6.47	Comparação entre os valores médios das concentrações elementares obtidas para as amostras de água coletadas nos rios Atibaia, Capivari e ribeirão Pinheiros.....	128
6.48	Comparação entre os limites de detecção (LMD) obtidos para água de chuva, utilizando a TXRF, com radiação síncrotron e para água de rio, utilizando a EDXRF, com pré-concentração da amostra com APDC e tubo de raios X.....	130

## LISTA DE TABELAS

	página
5.1 Padrões nacionais de qualidade do ar.....	44
5.2 Padrões de qualidade do ar para o Estado de São Paulo.....	44
5.3 Critérios para episódios agudos de poluição do ar.....	45
5.4 Teores máximos de metais em águas e efeitos causados à saúde.....	51
6.1.a Concentração ( $\mu\text{g/ml}$ ) dos elementos (Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Ga, Se, Sr e Mo) nas soluções padrão, sendo o Ga utilizado como padrão interno, para a determinação da sensibilidade das linhas K.....	55
6.1.b Concentração ( $\mu\text{g/ml}$ ) dos elementos (Ga, Mo, Cd, Ba, Pt, Tl e Pb) nas soluções padrão, sendo o Ga utilizado como padrão interno, para a determinação da sensibilidade das linhas L.....	56
6.2.a Intensidade relativa ( $R_i$ ) dos elementos nas amostras padrão para a determinação da sensibilidade das linhas K.....	57
6.2.b Intensidade relativa ( $R_i$ ) dos elementos nas amostras padrão para a determinação da sensibilidade das linhas L.....	57
6.3.a Sensibilidade relativa obtida pela regressão linear para as linha K .....	60
6.3.b Sensibilidade relativa obtida pela regressão linear para as linhas L.....	60
6.4.a Valores do limite mínimo detectável (LMD) para as linhas K, para o material particulado atmosférico e para a água de chuva, extrapolados para um tempo de contagem de 1000 s.....	63
6.4.b Valores do limite mínimo detectável (LMD) para as linhas L, para o material particulado atmosférico e para a água de chuva, extrapolados para um tempo de contagem de 1000 s.....	63
6.5 Comparação entre os valores medido e certificado, obtidos da análise de um	

	padrão líquido certificado da <i>Merck</i> , para verificação da curva de calibração.....	66
6.6	Comparação entre os valores medido e certificado, obtidos da análise de um padrão líquido certificado da <i>Aldrich</i> , para verificação da curva de calibração.....	67
6.7	Concentrações elementares mínima, máxima e média para os particulados fino e grosso coletados durante o outono/inverno/99, no posto CETESB, na região central de Campinas, SP.....	69
6.8	Concentrações elementares mínima, máxima e média para os particulados fino e grosso coletados durante o verão/99/00, no posto CETESB, na região central de Campinas, SP.....	70
6.9	Matriz de <i>factor loadings</i> para o particulado fino das amostras coletadas no posto de coleta da CETESB, no outono/inverno/99.....	73
6.10	Matriz de <i>factor loadings</i> para o particulado fino das amostras coletadas no posto de coleta da CETESB, no verão/99/00.....	74
6.11	Concentrações elementares, em $\text{ng/m}^3$ , associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para o particulado fino. (a) outono/inverno/99; (b) verão/99/00.....	76
6.12	Matriz de <i>factor loadings</i> para o particulado grosso das amostras coletadas no posto de coleta da CETESB, no outono/inverno/99.....	79
6.13	Matriz de <i>factor loadings</i> para o particulado grosso das amostras coletadas no posto de coleta da CETESB, no verão/99/00.....	79
6.14	Concentrações elementares, em $\text{ng/m}^3$ , associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para o particulado grosso. (a) outono/inverno/99; (b) verão/99/00.....	81
6.15	Concentrações elementares mínima, máxima e média para os particulados fino e grosso coletados durante o outono/inverno/99, no posto CEPAGRI, no campus da UNICAMP, Campinas, SP.....	83
6.16	Concentrações elementares mínima, máxima e média para os particulados fino e grosso coletados durante o verão/99/00, no posto CEPAGRI, no campus da UNICAMP, Campinas, SP.....	84
6.17	Matriz de <i>factor loadings</i> para o particulado fino das amostras coletadas no posto	

	do CEPAGRI, no outono/inverno/99.....	88
6.18	Matriz de <i>factor loadings</i> para o particulado fino das amostras coletadas no posto do CEPAGRI, no verão/99/00.....	88
6.19	Concentrações elementares, em ng/m <sup>3</sup> , associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para o particulado fino. (a) outono/inverno/99; (b) verão/99/00.....	91
6.20	Matriz de <i>factor loadings</i> para o particulado grosso das amostras coletadas no posto do CEPAGRI, no outono/inverno/99.....	93
6.21	Matriz de <i>factor loadings</i> para o particulado grosso das amostras coletadas no posto do CEPAGRI, no verão/99/00.....	94
6.22	Concentrações elementares, em ng/m <sup>3</sup> , associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para o particulado grosso. (a) outono/inverno/99; (b) verão/99/00.....	96
6.23	Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.....	107
6.24	Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4.....	108
6.25	Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari.....	109
6.26	Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia.....	110
6.27	Matriz de <i>factor loadings</i> para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.....	112
6.28	Concentrações elementares, em ng/ml, associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.....	114
6.29	Matriz de <i>factor loadings</i> para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4.....	115
6.30	Concentrações elementares, em ng/ml, associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para amostras de água de	



	chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4.....	116
6.31	Matriz de <i>factor loadings</i> para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari.....	118
6.32	Concentrações elementares, em ng/ml, associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari.....	119
6.33	Matriz de <i>factor loadings</i> para amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia.....	120
6.34	Concentrações elementares, em ng/ml, associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia.....	121
6.35	Relação entre a sensibilidade experimental e o número atômico, para excitação por tubo de raios X.....	124
6.36	Limite Mínimo Detectável (LMD) (ng/ml) para água fluvial.....	125
6.37	Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de rio, coletadas no rio Atibaia.....	127
6.38	Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de rio, coletadas no rio Capivari.....	127
6.39	Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de rio, coletadas no ribeirão Pinheiros.....	128

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$\phi_{crit}$	ângulo crítico de incidência da radiação na amostra, utilizado na fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF).
$\rho$	densidade do material, em g/cm <sup>3</sup> .
A	átomo-grama ou molécula-grama do material (g/mol).
AAS/AES	espectrometria de absorção/emissão atômica.
ACP	Análise de Componentes Principais, modelo de tratamento estatístico de dados que estabelece quais variáveis estão correlacionadas, pode ser utilizado para determinar fontes emissoras de poluentes.
ACPA	Análise de Componentes Principais Absoluta, modelo de tratamento estatístico que quantifica as contribuições das variáveis correlacionadas.
aerossol	material atmosférico na forma de particulados e gases.
AFG	amostrador de material particulado atmosférico nas frações fina e grossa.
APDC	ditiocarbamato de pirrolidina de amônio.
<i>background</i>	região abaixo do pico dos elementos, no espectro dos raios X característicos, que estabelece o valor para o limite mínimo de detecção do elemento na amostra, para o sistema analítico utilizado, ou seja, quanto maior a relação pico/ <i>background</i> , melhor é o limite de detecção.
<i>black carbon</i>	material particulado atmosférico fino resultante de combustão incompleta.
BQM	Balanço Químico de Massa, modelo estatístico utilizado para identificar fontes emissoras de poluentes.
CEPAGRI	Centro de Ensino e Pesquisa em AGRICultura/UNICAMP.
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental.
C <sub>i</sub>	concentração do elemento i em uma amostra.

<i>Cluster</i>	agrupamento.
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente.
cps	contagens por segundo, unidade de intensidade de raios X característico de um elemento químico detectado na amostra.
$d_p$	diâmetro aerodinâmico.
dendograma	representação gráfica do resultado da análise de agrupamento ( <i>cluster</i> ).
E	energia da radiação incidente na amostra, em keV.
EDXRF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (fluorescência de raios X dispersiva em energia ou por dispersão de energia).
<i>enhancement</i>	reforço dos raios X característicos, devido às interações com os elementos que compõem a amostra.
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental – EUA).
FEAGRI	Faculdade de Engenharia AGRÍcola/UNICAMP.
HCl	ácido clorídrico.
HF	ácido fluorídrico.
HNO <sub>3</sub>	ácido nítrico.
ICP-AES	espectrometria de emissão atômica induzida por plasma.
ICP-MS	espectrometria de massa induzida por plasma.
$I_i$	intensidade líquida de raios X da linha característica K ou L do elemento i, em cps.
INAA	ativação neutrônica instrumental.
<i>inlet</i>	dispositivo do sistema de amostragem de particulado atmosférico por onde o ar é admitido antes de passar pelos filtros coletores do material particulado.
$K\alpha$	linha de energia K de um átomo, subnível $\alpha$ .
keV	quilo elétronvolt = $10^3$ eV (unidade de energia); 1 eV = energia adquirida por um elétron quando acelerado por uma diferença de potencial elétrica de 1 volt.
kV	quilovolt = $10^3$ volt.
$L\alpha$	linha de energia L de um átomo, subnível $\alpha$ .
LMD <sub>i</sub>	Limite Mínimo Detectável para o elemento i, concentração mínima na qual se pode detectar o elemento i utilizando uma determinada metodologia analítica.
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CNPq/MCT, Campinas, SP.

$m_i$	densidade superficial de massa para o elemento $i$ , $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .
MPF	material particulado atmosférico fino.
MPG	material particulado atmosférico grosso.
NaDDTC	dietil ditiocarbamato de sódio.
PIXE	<i>Particle Induced by X-ray Emission</i> (emissão de raios X induzida por partícula).
$\text{PM}_{10}$	material particulado atmosférico com diâmetro aerodinâmico menor que $10\ \mu\text{m}$ (particulado inalável).
ppb	partes por bilhão (unidade de concentração).
ppm	partes por milhão (unidade de concentração).
QXAS	<i>Quantitative X-ray Analysis System</i> (Sistema de análise quantitativa de raios X), programa que realiza a integração do espectro dos raios X característicos dos elementos, obtido na irradiação das amostras.
REFA	<i>Radioactive Excitation Fluorescence Analysis</i> (análise de fluorescência com excitação radioisotópica).
SANASA	Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (órgão municipal de Campinas responsável pelo saneamento, tratamento e distribuição de água).
$S_i$	sensibilidade relativa do sistema analítico para o elemento $i$ .
$s_i$	sensibilidade do sistema analítico para o elemento $i$ .
STEFA	<i>Secondary Tube Excitation Fluorescence Analysis</i> (análise de fluorescência com excitação secundária por tubo de raios X).
TEFA	<i>Tube Excitation Fluorescence Analysis</i> (análise de fluorescência com excitação por tubo de raios X).
TXRF	<i>Total reflection X-Ray Fluorescence</i> (fluorescência de raios X por reflexão total).
WDXRF	<i>Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence</i> (fluorescência de raios X dispersiva em comprimento de onda).
WHO	<i>World Health Organization</i> (Organização Mundial da Saúde).
XRF	<i>X-Ray Fluorescence</i> (fluorescência de raios X).
$Z$	número atômico de um elemento químico.

## RESUMO

**MATSUMOTO, E. Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF). 2001. 150 f. Tese de Doutorado - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.**

A poluição ambiental é um problema já existente, e não solucionado, nos grandes centros urbanos e que vem se estendendo para outros centros em expansão populacional e industrial. Este crescimento tem criado regiões metropolitanas fora das grandes capitais estaduais. Um desses centros é a cidade de Campinas, SP, onde este estudo foi realizado.

Para se obter algumas informações relacionadas com o nível da poluição ambiental de Campinas, foram analisadas amostras de particulado atmosférico e de águas superficiais (chuva e rio). Foi utilizada a técnica analítica da fluorescência de raios X, nas duas variantes, dispersiva em energia (EDXRF), com tubo de raios X, para a análise de água de rio e, reflexão total (TXRF), com radiação síncrotron, para a análise de particulado atmosférico e água de chuva.

A análise gravimétrica do material particulado inalável depositado nos filtros, para um período de 24 h de amostragem, mostrou que o limite estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que é de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , foi ultrapassado somente em duas ocasiões nas amostras coletadas no posto da região central da cidade de Campinas. Após um tratamento químico adequado, as amostras foram analisadas utilizando a TXRF, sendo detectados 24 elementos.

Através da análise de componentes principais (ACP) foram identificados os mesmos tipos de fontes emissoras para as amostras coletadas nos postos da região central da cidade de Campinas e do campus da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, distrito de Barão

Geraldo. De maneira geral, a fonte de ressuspensão de solo contribuiu com 22% e 29% do material particulado fino (MPF), no outono/inverno e verão, respectivamente, enquanto que a emissão industrial foi responsável por 26% e 23% do MPF. O fator de emissão veicular respondeu por 22% e 20% do MPF e a fonte de sulfatos, com 23% e 20%. A fonte de sulfatos tem como origens as queimadas nas plantações de cana-de-açúcar, prática comum que antecede a colheita.

Para o material particulado grosso (MPG), duas fontes emissoras foram identificadas. O fator de ressuspensão de solo contribuiu com 77% e 78% do MPG, no outono/inverno e verão, respectivamente, e, a emissão industrial, com 18% e 16%.

Nas amostras de água de chuva, analisadas por TXRF, foram detectados 27 elementos. Os resultados obtidos mostram, basicamente, os mesmos elementos detectados nos diferentes postos de coleta. Foram identificados os mesmos tipos de fontes nos quatro postos analisados: ressuspensão de solo, emissão industrial e cloretos.

Na análise de água de rio, realizada após uma pré-concentração com ditiocarbamato de pirrolidina de amônio (APDC) e utilizando a EDXRF, foram detectados 8 elementos. Os valores máximos para os elementos Fe, Co, Ni e Cu estabelecidos pelo CONAMA, para rios de classe 2, foram ultrapassados em algumas amostras do rio Atibaia. Em algumas amostras do rio Capivari, os valores de Fe e Ni excederam o limite estabelecido pelo CONAMA, enquanto que no ribeirão Pinheiros, isto ocorreu apenas para o elemento Fe.

Este estudo mostra que o nível de concentração de particulados na atmosfera é satisfatório, enquanto que os rios apresentam indícios de contaminação por alguns elementos.

**Palavras Chave:** Águas pluviais, água doce, radiação sincrotrônica, energia dispersiva, fluorescência de raio X, água-poluição, ar-poluição.

## 1 INTRODUÇÃO

Em 1895, Röntgen descobriu uma nova espécie de radiação que ele chamou de raios X e, em 1913, Moseley estabeleceu as bases da análise espectral de raios X, relacionando os comprimentos de onda de linhas características com os números atômicos dos elementos. Desde então, a Fluorescência de Raios X (XRF, *X-Ray Fluorescence*) desenvolveu-se como um poderoso método analítico (KLOCKENKÄMPER, 1992).

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

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

Com o desenvolvimento dos detectores semicondutores, capazes de discriminar diretamente raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*), também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, mais prática e com instrumentação menos dispendiosa, pois neste caso pode-se utilizar tubo de raios X de baixa potência ou fontes radioativas na excitação. Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação, de modo sequencial ou simultâneo, da concentração de vários elementos sem a necessidade da destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico. Apresenta uma alta velocidade analítica para análise semi-quantitativa de amostras de interesse agroindustrial e ambiental, mas em análises quantitativas para

amostras espessas ou intermediárias, tem a desvantagem de requerer métodos para correção do efeito de matriz, como absorção ou reforço (*enhancement*) dos raios X característicos, devido às interações com os elementos que compõem a amostra (SIMABUCO, 1993; SIMABUCO e NASCIMENTO FILHO, 1994a; ZUCCHI e NASCIMENTO FILHO, 1994).

O progresso mais significativo na análise por XRF foi realizado quando o fenômeno da Reflexão Total, descoberto em 1930, por Compton, foi utilizado em 1971 (YONEDA e HORIUCHI, 1971), sendo o seu princípio físico definido claramente após quatro anos por AIGINGER e WOBRAUSCHEK (1974), e o primeiro instrumento compacto desenvolvido entre 1978 e 1982 por Knoth e Schwenke (KNOTH e SCHWENKE, 1978, 1980; SCHWENKE e KNOTH, 1982). As duas primeiras reuniões internacionais para discutir esta técnica foram realizadas em 1986 e 1988 (BOUMANS e KLOCKENKÄMPER, 1989) na Alemanha, a terceira em 1990 na Áustria (BOUMANS et al., 1991) e a quarta novamente na Alemanha, em 1992 (BOUMANS e PRANGE, 1993), a quinta em 1994, a sexta na Holanda e Alemanha, em 1996 (DE BOER e KLOCKENKÄMPER, 1997), a sétima nos Estados Unidos, em 1998 (ZAITZ e WOBRAUSCHEK, 1999) e publicações mais recentes sobre os conceitos físicos e aplicações da TXRF são apresentadas em revistas especializadas (WOBRAUSCHEK e AIGINGER, 1986; AIGINGER, 1991; PRANGE e SCHWENKE, 1992). As primeiras aplicações desta técnica foram em análise de elementos ultratraços em soluções aquosas.

Esta variante da fluorescência de raios X por dispersão de energia, foi denominada de Fluorescência de Raios X por Reflexão Total (TXRF, *Total Reflection X-Ray Fluorescence*) e o emprego desta técnica se desenvolveu bastante nos últimos anos, sendo aplicada principalmente na análise de elementos traços (na faixa de nanogramas ou ppb) em amostras líquidas da ordem de microlitros, em pesquisas ligadas ao monitoramento ambiental, oceanografia, biologia, medicina, indústria, mineralogia, etc., especificamente em análises de águas superficiais (pluviais, fluviais e marítimas) e subterrâneas, fluidos biológicos e controle de qualidade de produtos de alta pureza.

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



Esta técnica de TXRF pode também ser aplicada para materiais sólidos (solos, sedimentos, filtros de ar, materiais particulados, etc.), devendo, neste caso, a amostra, ser antecedida de digestão química e diluição apropriada, como as utilizadas em fotometria de chama, espectrometria de absorção/emissão atômica (AAS/AES) e suas variantes espectrometria de emissão atômica induzida por plasma (ICP-AES) e espectrometria de massa induzida por plasma (ICP-MS) e, neste caso, apresenta a vantagem de necessitar diminutas quantidades (da ordem de miligramas) para a digestão (KOOPMANN e PRANGE, 1991).

Os efeitos de absorção e reforço, tão comuns na WDXRF e EDXRF, não ocorrem na TXRF, pois são utilizadas massas muito pequenas das amostras ( $< 10 \mu\text{g}$ ) depositadas em um suporte, formando um filme fino. Dessa forma, eliminam-se as correções do efeito matriz e pode-se utilizar para a análise quantitativa uma simples regressão linear entre a intensidade dos raios X característicos e a concentração elementar.

No que se refere aos métodos quantitativos mais utilizados na análise do material particulado em suspensão na atmosfera, podemos destacar a espectrometria de absorção atômica (AAS), a análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), a emissão de raios X induzida por partícula (PIXE) e a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF) (KLOCKENKÄMPER, 1992). A análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) é a técnica mais informativa, pois permite que se determine instrumentalmente cerca de 50 elementos em uma amostra. Entretanto, não é uma técnica simultânea como a análise por fluorescência de raios X e, desta forma, requer um tempo de análise relativamente longo para uma caracterização detalhada como a que se obtém por EDXRF e/ou TXRF.

## 2 OBJETIVOS

- a) Empregar as técnicas da fluorescência de raios X por Reflexão Total (TXRF) e por dispersão de energia (EDXRF) para a análise quantitativa multielementar simultânea de amostras de interesse ambiental, principalmente particulados atmosféricos e águas superficiais (pluviais e fluviais).
- b) Incrementar a capacidade e a sensibilidade analítica da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF), com excitação radioisotópica, utilizando-se tubo de raios X e radiação síncrotron para a excitação das amostras.
- c) Empregar a TXRF, com a finalidade de se obter dados quantitativos, que nos permitam identificar as diferentes fontes produtoras de particulados atmosféricos, utilizando modelo matemático.
- d) Verificar a qualidade das águas fluviais e pluviais, na região de Campinas, SP.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fluorescência de raios X dispersiva em energia tem sido utilizada para a análise de material particulado atmosférico, nas suas variantes, utilizando fonte radioativa (REFA, *radioactive excitation fluorescence analysis*) e tubo de raios X (TEFA, *tube excitation fluorescence analysis*) para a excitação da amostra (BOAZI et al., 1978; VAN ESPEN e ADAMS, 1974; FLORKOWSKI et al., 1976; GALLORINI et al., 1976; PARADELLIS e KATSELIS, 1978), enquanto que para a análise de águas, há necessidade de se utilizar tratamentos de pré-concentração com agentes quelantes, resinas trocadoras de íons e outros (SIMABUCO e NASCIMENTO FILHO, 1994a).

Várias áreas de aplicação da TXRF são descritas por KLOCKENKÄMPER et al. (1992), enfatizando-se a análise de água, solo, ar, sangue, fluidos corporais, alimentos e tecidos humano e vegetal.

O problema na detecção de quantidades na faixa de nanogramas é a obtenção um sinal que possa ser claramente distinguido do *background*. WOBRAUSCHEK e AIGINGER (1975) abordaram este problema utilizando um método para reduzir o *background*, ou seja, aplicaram a reflexão total dos raios X em uma superfície polida de um refletor óptico e estudaram uma geometria especial de detecção. A reflexão total ocorre quando uma radiação X incide na amostra sob um ângulo muito pequeno, menor que o ângulo crítico. Para o refletor de quartzo e radiação de excitação do Cu (energia de 8,04 keV para o subnível  $K_{\alpha}$ , do Cu) este ângulo é de 4 mrad.

Um refletor feito de quartzo (Suprasil), com dimensões de 25x10x1 mm, altamente plano foi utilizado como suporte da amostra. As amostras foram sais dissolvidos em água de alta pureza e soluções padrão foram obtidas por diluição. A superfície deste substrato foi cuidadosamente limpa e 5  $\mu$ l da solução da amostra foi depositada e depois evaporada utilizando uma lâmpada

infra-vermelha. A área coberta foi de  $0,5 \text{ cm}^2$  e o tempo gasto para preparação da amostra de 5 minutos.

Para a excitação da amostra, foi utilizado um tubo de raios X tipo linha, com fornecimento de tensão através de um gerador de 100 kV. Na detecção da radiação fluorescente, foi utilizado um detector de Si(Li) e as amostras foram irradiadas por um tempo de 120 segundos, sob vácuo. A quantidade mínima detectável obtida para Cr e Mn foi de 4 ng ( $0,8 \mu\text{g/ml}$ ).

Um espectrômetro de XRF por reflexão total, para análise de traços (nível de ng/ml), foi desenvolvido por KNOTH e SCHWENKE (1978). O equipamento protótipo compreende um tubo de raios X, com ânodo de Mo, um módulo especial para fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), um detector comercial de Si(Li) e um analisador de altura de pulso. Preferivelmente, o material da amostra deve ser utilizado na forma de uma solução aquosa, orgânica ou emulsão. De 5 a  $10 \mu\text{l}$  são pipetados na superfície do vidro de quartzo e colocado para secar como filme fino, com um diâmetro máximo de 8 mm. A formação de filmes finos pode ser promovida adicionando pequenas quantidades (0,01 a 0,05 %) de agentes complexantes orgânicos, como o APDC (ditiocarbamato de pirrolidina de amônio). Uma vantagem de adicionar o agente complexante é a retenção de elementos voláteis, em geral, mercúrio e arsênio, durante a evaporação do solvente.

As curvas de calibração para os elementos detectáveis foram normalizadas com o elemento cobalto e foi observado que a eficiência de detecção relativa é uma função do número atômico e praticamente independente da matriz.

Os limites de detecção para as soluções com baixo efeito matriz, estão próximos ou abaixo de 1 ppb para a maioria dos elementos de interesse (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr), com exceção de Ag, Cd e Sb pois estes não podem ser detectados com o tubo de Mo empregado.

O aparato descrito não apenas fornece a detecção de elementos ao nível de ppb, mas, também, é fácil de operar e, quando bem ajustado, pode ser utilizado para análise de elementos traços em trabalhos de rotina de laboratório.

KLOCKENKÄMPER e VON BOHLEN (1989) determinaram a espessura crítica e a sensibilidade para análise de lâminas finas por TXRF. Na análise quantitativa e especialmente por métodos espectrométricos, que não são absolutos, mas sim métodos relativos, sempre é necessário o estabelecimento de uma curva de calibração. Neste método, apenas uma lâmina ou camada fina

da amostra é colocada em um refletor de vidro de quartzo e desta forma não se tem o efeito matriz.

Foram estimadas as espessuras críticas de 3 tipos de amostras. Para amostras de tecido biológico, obteve-se uma espessura de 4  $\mu\text{m}$ , 50 nm para poeira mineral e 2 nm para elementos na forma de metal. A fim de determinar a sensibilidade de vários elementos em diferentes matrizes, foram preparadas várias amostras através da diluição e mistura de soluções padrão com a finalidade de se obter diversas soluções dos diferentes elementos, com diferentes concentrações.

Os limites de detecção obtidos por TXRF são, em geral, melhores do que 20 pg para mais de 60 elementos. Por exemplo, 2 pg para Ni e 10 pg para Cd. Em soluções aquosas, 20 ng/l e 100 ng/l para Ni e Cd, respectivamente.

Algumas regras devem ser seguidas, com relação ao suporte de amostra, para assegurar o uso adequado da TXRF:

- A superfície deve ser densa e uniforme.
- O material deve ser quimicamente inerte e livre de impurezas.
- Nenhum pico fluorescente do material do suporte deve ocorrer na escala de energia considerada.
- O material deve ser resistente à transferência de energia através da interface, sob condições de operação.

A utilização da TXRF para análise de elementos traços não só compete com outros métodos analíticos, como também oferece novas possibilidades para solucionar problemas analíticos intrínsecos (PRANGE, 1989).

Segundo KREGSAMER (1991), existem seis tipos de aplicações da TXRF:

1. TXRF convencional, onde amostras pequenas são depositadas em refletores apropriados (substratos) e, posteriormente, analisadas.
2. Análise de superfície, onde o próprio refletor é examinado, por causa de contaminação.
3. O efeito *cut-off* de alta energia, que permite alterar a distribuição espectral primária.
4. Capilares, que podem ser usados como padrão para raios X, produzem microradiação com um diâmetro de poucos  $\mu\text{m}$ , com intensidade maior do que a obtida com colimadores.
5. Elementos ópticos de raios X.

6. O efeito de onda permanente, que possibilita a medida de distâncias pequenas de átomos sobre superfícies.

A TXRF é um método econômico para a determinação simultânea de elementos com número atômico maiores que 11 e para níveis abaixo de ppb (TÖLG e KLOCKENKÄMPER, 1993). É uma ferramenta microanalítica para análise de pequenas quantidades de amostras colocadas em suportes e para estudos de contaminação de superfícies de amostras polidas.

Análises de camadas extratificadas, próximas à superfície, são possíveis, variando o ângulo de incidência da radiação primária na região da reflexão total. Este método não destrutivo é, especialmente, apropriado para camadas finas, de alguns nanômetros. Além disso, perfis de profundidade de amostras biológicas podem ser obtidos, por meio do seccionamento da amostra, com apenas poucos micrômetros de espessura, como, por exemplo, na análise do gradiente de órgãos humanos. Além da microanálise e de superfícies, a TXRF é, efetivamente, aplicada para análise de elementos traços.

Uma avaliação crítica dos recentes desenvolvimentos em espectroscopia atômica coloca a TXRF em uma posição importante. Para determinadas aplicações, os limites de detecção obtidos pela TXRF podem ser piores, quando comparados com outros métodos de análise, mas a rapidez e facilidade na análise, além do baixo custo, tornam a TXRF uma técnica vantajosa.

Uma análise de elementos leves com um novo espectrômetro de TXRF foi realizada por STRELI et al. (1993). A eficiência de detecção pode ser melhorada usando um detector com uma janela fina de entrada, uma camada morta delgada e uma baixa contribuição do ruído eletrônico. Usando-se um detector de Ge hiperpuro, com janela de diamante (0,4  $\mu\text{m}$  de espessura), obteve-se uma transmissão, através da janela, de 85% para o oxigênio. A camada inerte do detector de Ge é extremamente fina, a resolução de energia é 125 eV à 5,9 keV (linha  $K_{\alpha}$  do Mn) e a faixa de interferência de baixa energia está em 180 eV. Assim, a linha  $K_{\alpha}$  do carbono (283 eV) pode ser detectada completamente livre da interferência. As medidas são realizadas sob condições de vácuo, porque a radiação fluorescente de baixa energia, de outro modo, seria absorvido pelo ar.

Além do detector de Ge, foi utilizado um tubo de raios X, com ânodo de Cu, como fonte de excitação da amostra. Os limites de detecção encontrados estão na faixa de nanogramas para o carbono e o oxigênio.

Com a aplicação da excitação monoenergética na análise pela TXRF, o estudo quantitativo pode ser mais simplificado, desde que os parâmetros fundamentais, tabelados, possam ser usados para o cálculo da sensibilidade elementar. As vantagens da excitação monoenergética foram debatidas por LADISICH et al. (1994).

Comparando a sensibilidade relativa, teórica e experimental, cerca de 74 % dos valores medidos, apresentaram um desvio menor que 5 %.

Quando se aplica excitação monoenergética, padrões multielementares não são mais necessários para estabelecer curvas de calibração, uma vez que os valores dos parâmetros fundamentais são tabelados. Pela mesma razão, não é preciso realizar o ajuste, pelos mínimos quadrados, para interpolar a sensibilidade dos elementos que não estão presentes no padrão multielementar e, portanto, basta adicionar um padrão monoelementar à amostra (padrão interno).

Na excitação monoenergética, a sensibilidade relativa não depende da voltagem do tubo, enquanto que no caso da excitação policromática a curva de calibração é influenciada pela tensão do tubo e, também, pelas propriedades do material do filtro.

Uma análise da TXRF, como um modo efetivo de excitação para estudo do espectro de raios X foi realizado por KLOCKENKÄMPER e VON BOHLEN (1996). A análise de amostras de água pura levaram a limites de detecção de ppt (ng/l). A análise de poeira do ar, com um volume de amostragem de 1 m<sup>3</sup> e um tempo de 1 h, também foi realizada. Para essas aplicações, uma determinação multielementar foi obtida, simultaneamente, para cerca de 20 a 25 elementos.

Na análise de sedimentos, com digestão sob pressão com ácidos nítrico/fluorídrico (HNO<sub>3</sub>/HF), PRANGE et al. (1987) detectou 26 elementos, com limites em torno de 30 mg/kg e para água do mar, utilizou-se a adsorção e 12 elementos foram analisados, com limites de detecção de 3 a 20 ng/kg. Utilizou-se, também, a digestão sob pressão para análise do mexilhão e concentrações variando de 0,1 a 1 mg/kg foram obtidos para 17 elementos. Para nódulos de manganês e crosta (casca), a digestão com ácidos nítrico/clorídrico/fluorídrico (HNO<sub>3</sub>/HCl/HF) foi utilizada para analisar 15 elementos e obteve-se concentrações de 15 a 300 mg/kg.

Utilizando-se impactadores para coleta de aerossóis, o material para análise é depositado diretamente sobre o suporte, e desse modo, pode-se obter limites de detecção da ordem de 0,1 ng/m<sup>3</sup> para elementos considerados poluidores (PRANGE, 1989).

Na análise por TXRF os filtros de aerossóis e amostras sólidas são geralmente analisados após digestão com ácidos (GERWINSKI e GOETZ, 1987; SCHWENKE e KNOTH, 1982), com limites de detecção abaixo de ppm.

PRANGE et al. (1987) analisou particulado atmosférico e 25 elementos foram determinados por digestão sob pressão e obteve-se valores de 20 a 3500 ng/filtro (2 a 300 pg/m<sup>3</sup>). Para água de rio, detectou-se 23 elementos (1000 a 3000 ng/kg para análise direta e 50 a 500 ng/kg, para digestão/adsorção), enquanto que para matéria particulada, utilizou-se a digestão (HNO<sub>3</sub>) e foi obtido o limite de 3 a 25 µg/g, para 20 elementos.

SCHNEIDER (1989) determinou concentrações de metais traços atmosféricos, pela coleta de partículas de aerossol, em suporte de amostra para TXRF.

Para a amostragem de diferentes classes de tamanho de partículas de aerossol, foi usado um impactador em cascata, de orifício simples. O ar é aspirado através de um funil e acelerado por um bocal. Abaixo do bocal, uma lâmina de suporte é montada, próximo da qual o ar contorna. Partículas maiores do que um determinado tamanho limite adquirem muita energia cinética ao passar pelo bocal e elas são incapazes de seguir as linhas de corrente. Elas chocam-se com a lâmina e formam uma pequena área de partículas de aerossol. Conectando diversos estágios com diâmetros sucessivamente menores do bocal, que significa elevação na velocidade da partícula, de estágio para estágio, é possível separar diferentes classes de tamanho do aerossol e coletá-los nas lâminas.

O coletor em cascata utilizado era equipado com seis estágios. As classes de tamanho separadas a um fluxo de 12,5 l/min variaram de 0,5 a >16 µm.

Partículas menores do que 0,5 µm foram coletados em filtro *back-up* e, também, em filtros Nuclepore, com um tamanho de poro de 0,2 µm e 23 mm de diâmetro.

As concentrações de 27 elementos foram determinadas em amostras de massas de ar altamente poluídas. Entre estes metais traços de importância ambiental, estão particulados de Hg, Cd, As, Cr, Cu, Zn, Ni e Pb.

Além das amostras obtidas com o coletor, foram feitas coletas de amostras por filtragem de ar, continuamente, durante o período de medida. Dependendo da origem da massa de ar, o tempo de amostragem foi de 12 ou 6 h. Nos filtros, o vanádio foi analisado por ativação



neutrônica e os dados comparados com a concentração de vanádio obtida pelo impactador e, em média, os dados do impactador ficaram 30 % abaixo dos resultados obtidos através da filtração.

KLOCKENKÄMPER et al. (1995) analisaram matéria particulada do ar, utilizando a TXRF. Na amostragem por filtração, o suporte do filtro foi feito de plexiglass e poderia ser usado com filtros de nitrato de celulose ou policarbonato, com 37 mm ou 25 mm de diâmetro, respectivamente. Um volume de ar, de cerca de  $1\text{ m}^3$ , foi aspirado através de filtros, por meio de uma bomba de vácuo, durante 2 h.

Na amostragem por impactação, a poeira do ar foi dividida em 6 classes diferentes de tamanho, à uma vazão de escoamento de  $4,5\text{ m}^3/\text{h}$ .

Mais de 20 elementos foram detectados, simultaneamente, em uma única análise. As massas de cada um destes elementos depositados nos respectivos suportes, foram determinados, relacionando os sinais dos elementos medidos com o sinal do padrão interno.

Os limites de detecção para a análise de poeira do ar, por TXRF, são iguais ou inferiores a  $1\text{ ng/m}^3$ . Eles são, aproximadamente, iguais para a coleta em filtros de nitrato de celulose e placas de impactação. Elementos leves,  $Z < 20$  (Ca), não podem ser detectados a este nível e, nestes casos, os limites de detecção sobem para 10 ou, eventualmente,  $100\text{ ng/m}^3$ .

O uso da fluorescência de raios X por reflexão total, para análise de aerossóis, foi investigada por INJUK e VAN GRIEKEN (1995) e mostrou-se um método analítico eficiente, simples, rápido e de baixo custo.

As principais vantagens da TXRF foram exploradas para desenvolver uma rotina de análise do aerossol atmosférico, coletado diretamente no refletor de TXRF. O volume de ar coletado foi de  $0,2\text{ m}^3$  e o tempo de amostragem, de 3 h. A maioria dos elementos detectáveis por TXRF apresentaram limites de detecção inferiores a  $1\text{ ng/m}^3$ .

O sistema de TXRF empregava um tubo de raios X de Mo e detector de Si(Li). As amostras foram irradiadas durante 500 s, à 40 kV e 20 mA e analisadas pelo *software* QXAS (*Quantitative X-ray Analysis System*).

A coleta direta do aerossol sobre o disco de quartzo (sem silicone) mostrou ser um método vantajoso, pois o limite de detecção obtido foi menor, quando comparado com o filtro Nuclepore digerido (entre 2,5 e 12 vezes menor), além de reduzir o tempo de preparo da amostra, de poucas horas, para poucos minutos.

A figura 3.1 mostra um espectro de raios X para uma amostra de água pluvial, sendo possível visualizar as linhas características de 14 elementos, na faixa de 2 ng/ml para o V a 1700 ng/ml para o Ca.

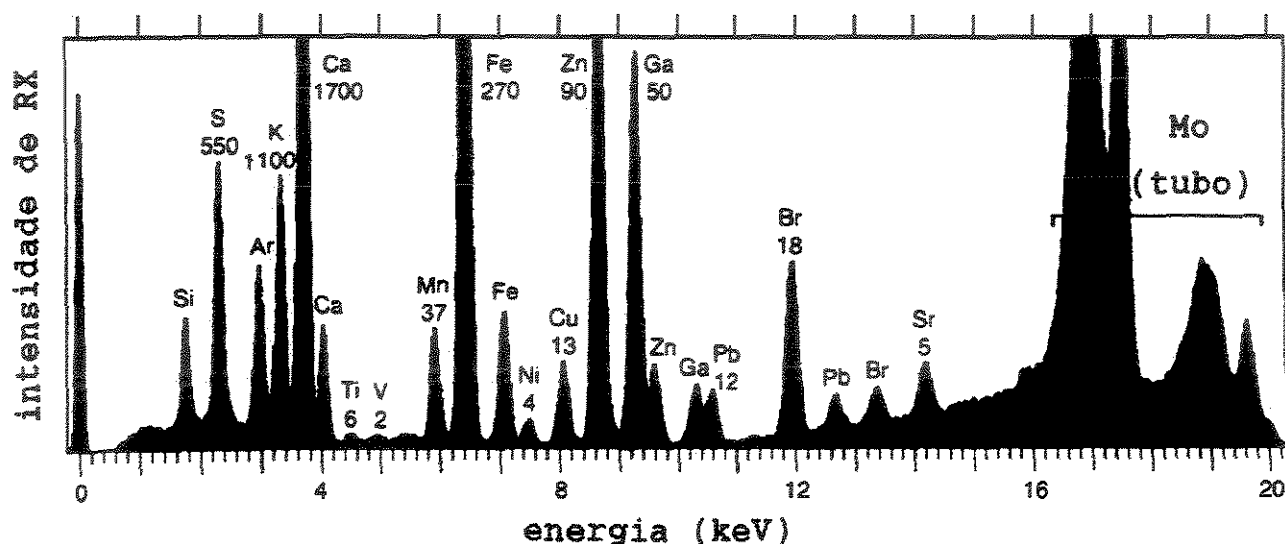


Figura 3.1 – Espectro dos raios X de uma amostra de água pluvial, utilizando a fluorescência de raios X com reflexão total e tubo de raios X, sendo indicada, sob o símbolo do elemento, a concentração em ng/ml. O pico do Ga é devido à sua utilização como padrão interno, o do Si devido ao suporte e o do Ar, devido ao ar (PRANGE, 1989).

Limites de detecção abaixo de 1 ng/ml para a faixa de elementos do Fe ao Sr e do Au ao Bi foram obtidos em análise de águas residuárias (KNOTH e SCHWENKE, 1978).

Alguns trabalhos comparam as técnicas analíticas para vários tipos de amostras, e para águas residuárias a TXRF tem apresentado limites de detecção melhores que os obtidos por ICP (MUKHTAR et al., 1991; TÖLG e KLOCKENKÄMPER, 1993).

A análise de traços de elementos em águas naturais (rio, chuva e mar) tem sido relatada por vários autores, havendo necessidade de separação dos metais por complexação no caso de água de mar (HAARICH et al., 1993; PRANGE et al., 1993; STÖSSEL e PRANGE, 1985).

O selênio tem sido foco de diversos estudos epidemiológicos e é, provavelmente, um dos elementos tóxicos menos detectados mas é, também, essencial para a vegetação e o homem, além de servir como nutriente dietético para animais. A faixa em que o selênio é tóxico é pouco conhecida e seus estados de oxidação são: -II, 0, +IV e +VI. Na água natural, o estado de oxidação predominante não é bem conhecido.

A maioria do selênio na forma orgânica, incluindo compostos, em sistemas biológicos, tem estado de oxidação -II. Na natureza, sua abundância é muito menor, se comparado com o enxofre. ROBBERECHT e VAN GRIEKEN (1980) analisaram selênio em águas ambientais e obtiveram um limite de detecção, para o selênio total dissolvido, na faixa de 0,06 ng/ml, enquanto que para o íon tetravalente (IV), obteve-se um limite de detecção de 0,05 ng/ml.

STÖSSEL e PRANGE (1985) analisaram elementos traços na água da chuva, utilizando a TXRF. Na amostragem, foi utilizado um amostrador automático para garantir amostragens da água da chuva, livres de contaminação. Este foi projetado para abrir somente durante a chuva e permanecer fechado durante o período seco eliminando, assim, qualquer chance de partículas de poeira, contendo metais, entrar no amostrador. As amostras foram analisadas durante 1000 s e excitadas por um tubo de Mo e W, com um módulo para TXRF, sob uma tensão de 59 kV e 33 mA.

O cobalto foi utilizado como padrão interno porque está presente, na água da chuva, em concentrações muito baixas (menor que 0,2 ng/ml). Os limites de detecção obtidos, utilizando três diferentes técnicas de preparação da amostra, foram de 5 a 20 pg/ml para os elementos S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Pb, Se, Rb, Sr, Mo, Cd e Ba.

Metais traços foram determinados, por PRANGE et al. (1987), no ciclo da água, utilizando a TXRF e excitação com Mo e W. Para a preparação das amostras, diferentes técnicas foram utilizadas, porque vários tipos de matrizes são encontradas no ciclo da água.

Na análise de amostras de água da chuva, foram detectados 27 elementos (do S ao Ba). Na análise direta, obteve-se um limite de detecção de 100 a 1000 pg/g e na secagem por resfriamento, 20 a 100 pg/g.

Um espectrômetro de TXRF permitiu a determinação multielementar simples de mais de 15 elementos traços, em água de rio, que estão dissolvidos e sujeitos à matéria particulada suspensa (PRANGE et al., 1993). A amostragem foi realizada com um amostrador Niskin (1,6 litros), que é montado, horizontalmente, sobre uma seção vertical. Esta seção permite uma determinação simultânea da velocidade da corrente, turbidez, temperatura, condutividade, conteúdo de oxigênio e profundidade da água.

Para medida direta do material filtrado, os limites de detecção estão na faixa de 1 a 3 ng/ml e após a separação da matriz, os limites de detecção aumentam para a faixa de 0,05 a 0,5

ng/ml, enquanto que para amostras de matéria particulada em suspensão, estes limites variaram entre 3 e 25 µg/g.

Os problemas encontrados na determinação de elementos traços, em pequenos volumes de amostras, da ordem de 1 a 10 µl, com concentrações de 0,01 a 10 µg/ml, foram analisados por LIESER et al. (1994). Todas as medidas foram realizadas para eliminar erros sistemáticos na preparação das soluções. Na análise pela TXRF, foi utilizado um tubo de raios X, operado a 57 kV e 30 mA. A área sensível do detector de Si(Li) era 30 mm<sup>2</sup> e a resolução, 155 eV a 5,9 keV. Como o detector foi operado à pressão atmosférica e equipado com uma janela, somente elementos com  $Z \geq 19$  puderam ser determinados quando presentes em baixas concentrações.

Duas espécies de suportes de amostras foram utilizadas: discos de perspex e quartzo. O tempo de medida foi entre 500 e 4000 s, de acordo com a quantidade dos elementos traços presentes na amostra.

Os limites de detecção obtidos por TXRF, com as amostras irradiadas durante 1000 s, foram de 500, 30, 5, 5, 5 e 2 pg para K, Ca, Mn, Fe, Co, Cu, respectivamente. Na análise por NAA, os limites de detecção para todos os elementos considerados, foram muito maiores que 10 pg.

Um método simples para determinação de cobre, mercúrio e chumbo, em água potável, com pré concentração inicial, utilizando a TXRF, foi apresentado por HOLYNSKA et al. (1996). Para a complexação dos diferentes metais, sob investigação, foi utilizado uma mistura 1:1 de uma solução aquosa de NaDDTC e APDC.

O método permitiu a determinação de Cu, Hg e Pb, em amostras de água e mostrou-se rápido, relativamente simples e preciso. Os limites mínimos de detecção encontrados, 1 ng/ml para o Cu, 0,5 ng/ml para o Hg e 0,5 ng/ml para o Pb, são bem inferiores às concentrações máximas admissíveis para água potável. Isto torna o método apropriado para o monitoramento da qualidade da água. Além disso, o método da pré concentração usado para enriquecimento dos elementos a serem determinados, tem a vantagem de remover os elementos, não desejáveis, alcalinos e alcalinos terrosos.

Amostras de água (de chuva, do mar e tratada para abastecimento) foram analisadas por TXRF (tubo de raios X de Mo, 40 kV, 20 mA) (MARKOWICZ et al., 1996). Aliquotas de 5 a 25

µl foram depositados sobre um suporte de quartzo siliconizado e seco com lâmpada infravermelha, obtendo-se amostras com 5mm de diâmetro.

Os resultados obtidos demonstram que a fluorescência de raios X pode ser otimizada para combinar uma ampla faixa de aplicabilidade, com bons limites de detecção e boa precisão, características essenciais em aplicações de monitoramento ambiental.

A aplicação do método da EDXRF para controle de poluição ambiental começou em 1972, no Instituto de Física e Técnicas Nucleares, Cracóvia, Polônia. Desde 1975, medidas com material biológico foram iniciadas a fim de estimar o grau de poluição com alguns metais de origem industrial.

HAUPT et al. (1996) produziram padrões de calibração, para análise por EDXRF, de partículas de aerossol precipitados em filtros de diferentes materiais.

Soluções multielementares, com concentrações elementares, pré-determinadas, foram vaporizadas, secas e precipitadas através de um gerador de aerossol, sobre o material do filtro.

Na câmara de vaporização, todas as partículas maiores de 20 µm foram retidas. O aerossol, seco, foi coletado em um filtro principal, de fibra de quartzo ou membrana, com um diâmetro de 100 mm. As taxas de concentração elementar (ng/m<sup>3</sup>) determinadas por XRF, ICP ou AAS, foram calculadas, junto com as médias e desvios padrões destes valores.

Os dados da XRF tiveram boa concordância com os obtidos por ICP e AAS. Os resultados, para a maioria dos elementos, mostraram desvios abaixo de 3 %. Contudo, os desvios para Ag, Mn e Tl para a calibração com filtro de quartzo e para Co e Zn, com calibração com filtro de membrana, foram de 4 a 9 %.

SCHÄFER et al. (1996) realizaram a comparação de duas diferentes propostas para calibrar um espectrômetro de EDXRF, para a análise de filtros carregados de aerossol. Na primeira técnica, uma solução multielementar é colocada em um suporte padrão para o filtro e seca ao ar. Na outra técnica, foi empregado um gerador de aerossol, vaporizando uma solução multielementar com um nebulizador de fluxo transversal. A calibração está na faixa de elementos leves (K, Z=19) a elementos pesados (Pb, Z=82).

Ambas as propostas de calibração mostraram uma relação linear entre a intensidade e concentração. O método do gerador sempre leva a uma sensibilidade mais alta do que o método

da quantidade mínima e a baixa densidade superficial das membranas dos filtros (cerca de 5 mg/cm<sup>2</sup>) permitem a obtenção de bons limites de detecção.

Nos últimos anos o estudo da composição elementar dos aerossóis atmosféricos por métodos analíticos modernos de alta sensibilidade tem aumentado significativamente. Este fato se deve principalmente ao crescimento da poluição ambiental e da influência dos aerossóis no organismo (PUSHKIN et al., 1987). Elementos traço estão presentes nos aerossóis, e estes são provenientes das mais diversas fontes naturais ou antropogênicas, dentre as quais podemos destacar: poeira terrestre, líquidos pulverizados do mar, emissões vulcânicas, incêndio em florestas, emissões biogênicas, geradores de energia elétrica, fundições primárias e secundárias de metais não ferrosos, incineradores, fábricas de cimento, escapamento de veículos, etc (THURSTON e LIOY, 1987).

O material particulado em suspensão na atmosfera é de extrema importância entre os contaminantes do ar, devido a sua complexidade em termos de composição química e propriedades físicas, sendo que, nos últimos anos, as pesquisas sobre aerossóis atmosféricos têm progredido de determinações relativamente simples de carregamento de massa total para classificação do tamanho de partículas e determinação da composição química (SCHROEDER et al., 1987).

Para se avaliar os aspectos da saúde, relacionados às partículas suspensas na atmosfera, a massa e composição das partículas presentes em várias séries de tamanho devem ser determinadas (PUSHKIN et al., 1987). As técnicas atualmente existentes para amostragem de aerossóis, permitem a separação em duas frações: fina e grossa (inalável e não inalável, respectivamente).

Metais tóxicos como As, Cd, Ni, Pb, V, Zn, Co, Cr, Hg, Mn, Se, Sb, e seus compostos estão associados com a fração fina da matéria particulada que varia no ambiente aéreo. Isto é importante não somente do ponto de vista da saúde, visto que partículas finas (diâmetro aerodinâmico < 2,5 µm) são inaláveis, mas também pelo fato de que partículas finas tendem a persistir na atmosfera onde podem sofrer reações químicas e serem transportadas para longas distâncias (SCHROEDER et al., 1987).

A eficiência de coleta das partículas por filtração é uma função da velocidade do fluido, de sua natureza, da composição do filtro, do tamanho das partículas e de sua composição. Assim,

a eficiência de coleta varia consideravelmente para diferentes filtros e tipos de partículas (SKOGERBOE et al., 1977).

Amostras de particulados atmosféricos foram coletadas em filtro de papel Whatman 41 de 8x10 polegadas foram analisadas por RHODES et al. (1972) usando um amostrador de grande volume de ar. Este papel é, essencialmente, livre de elementos metálicos, enquanto que filtros padrão de fibra de vidro contêm apreciável quantidade de Zn, Fe, Ba, K, Ca e Sr, apresentando-se absolutamente inadequado para o método de análise direta. Os limites de detecção obtidos por EDXRF foram: 0,006  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para Zn, Zr e Mo e, 0,053  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para o Cr e estão abaixo dos obtidos por AAS.

VAN ESPEN e ADAMS (1974) coletaram material particulado do ar e analisaram por EDXRF. O aerossol foi coletado através de filtro de celulose de 63  $\text{cm}^2$  em amostragens de 24 h, a uma vazão em torno de 20  $\text{m}^3/\text{h}$ .

A instrumentação nuclear utilizada consistia de um sistema composto por um tubo de raios X com ânodo de W (40 kV, 40 mA), refrigerado à água, com alvo secundário de Mo, para excitação com radiação monoenergética e um detector de Si(Li) de 30  $\text{mm}^2$ . As amostras foram irradiadas durante 2000 s.

A menor quantidade detectada foi de 20  $\text{ng}/\text{cm}^2$  para o Zn, utilizando filtro de celulose de 9  $\text{mg}/\text{cm}^2$ . Sensibilidades melhores podem ser obtidas utilizando um filtro mais fino.

Em 1972 foi realizado, por HAMMERLE e PIERSON (1975), um estudo para identificar fontes da matéria particulada atmosférica e estabelecer suas contribuições para o aerossol de Pasadena. Amostras de filtros de tamanhos fracionados e não fracionados foram coletadas automaticamente e analisadas em um espectrômetro de fluorescência de raios X.

Nove elementos foram determinados com razoável precisão: Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Zn, Br e Pb. Todos mostraram flutuações na ordem de grandeza, com uma tendência de seguir um padrão diurno relacionado aos fatores meteorológicos. A maioria dos elementos pode ser classificado como elementos de partículas pequenas (Ni, Zn, Br, Pb) ou elementos de partículas grandes (Ca, Ti, Mn, Fe), e o V em uma faixa de tamanho intermediário. As amostras foram analisadas utilizando a EDXRF, excitadas por tubo de raios X durante 20 minutos.

PIÓREK (1980), analisou alguns problemas de poluição ambiental por EDXRF. Amostras de particulados atmosféricos foram coletadas como depósito sólido em filtros de papel

Whatman 41, usando um amostrador de grande volume. Um estudo foi realizado para determinar o grau de poluição do ar local por Fe, Zn, Pb e Se, causado por indústrias. Um valor em torno de 5 a 7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de Fe foi encontrado no local, o que era esperado, porque a área analisada está situada em uma região altamente industrializada.

Poluentes particulados em amostras de ar de diferentes partes da cidade de Riad, Arábia Saudita, foram estudados, por RAOOF e AL-SAHHAF (1992), antes da Guerra do Golfo, empregando a EDXRF.

Amostras de poeira do ar foram coletadas por aspiração do ar através de filtros de papel Whatman 41, usando uma bomba de sucção. A taxa de escoamento de ar foi medido por um medidor de gás e o amostrador foi colocado à uma altura de 1,60 m acima do solo, para evitar coleta de poeira do solo. Todas as amostras foram coletadas no verão e dentro de um período de 2 semanas.

A parte experimental consistia de uma câmara de amostra, tubo de raios X, detector de Si(Li) e um analisador multicanal de 1024 canais. A resolução do detector foi 154 eV à 5,9 keV (linha  $K_{\alpha}$  do Mn).

Foram determinadas concentrações variando de 11,6 a 6,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  para o Fe, Ni (0,037 a 0,020  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Cu (2,907 a 0,238  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), Zn (0,209 a 0,035  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e Pb (4,086 a 0,203  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Os valores variaram de acordo com os locais de amostragem, devido a regiões densamente habitadas e tráfego intenso.

Devido à Guerra do Golfo, em janeiro de 1991, são esperadas mudanças ambientais e ecológicas na área. Um crescimento nas tempestades de areia, perda de areia devido às escavações de trincheiras, movimento de máquina pesada de guerra e a queima de óleo no Kuwait, são fontes de alterações nas condições ambientais por um período, consideravelmente, longo.

A medida de aerossol foi determinada por GATEBE et al. (1996), no Quênia e, iniciou-se em dezembro de 1993, em Nairobi, à uma altitude de 1798 m, numa área residencial do subúrbio. Durante o período de amostragem, a média de chuva foi de 24 mm.

Em média, duas séries de amostras foram coletadas, por semana, para análise por EDXRF. O amostrador coletava 1  $\text{m}^3/\text{h}$  de ar, durante um período de 24 h. Foram coletadas fração grossa (diâmetro aerodinâmico maior que 2  $\mu\text{m}$ ) e fração fina (< 2  $\mu\text{m}$ ) e cada amostra foi irradiada durante 1000 s.



Os resultados das análises mostram que há duas classes de fonte de poluição: Fe, Ca, Mn e Zn cuja origem pode ser a crosta terrestre e Cu, Br e Pb, da atividade antropogênica.

Os limites de detecção para os metais pesados acima e para ambos os filtros (frações grossa e fina), variaram entre 0,001 e 4,15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

O nível de Pb, no aerossol, está abaixo do nível recomendado pela Organização Mundial da Saúde (WHO - *World Health Organization*), que é de 0,5 a 1,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . A fonte de Pb e Br é devido à emissão veicular, uma vez que estes dois elementos compõem os principais aditivos da gasolina utilizada.

A análise de matéria particulada do ar atmosférico foi realizada, por LEENANUPAN e SRICHOM (1996), utilizando a EDXRF. A amostragem foi realizada em uma entrada da auto-estrada ao norte da cidade de Bangcoc. Amostras de material particulado foram coletadas usando um amostrador de grande volume de ar, para matéria particulada total e um para matéria particulada menor que 10  $\mu\text{m}$ . Foi utilizado filtro de acetato de celulose (Whatman 41) e as amostras medidas diretamente por EDXRF. Os limites de detecção obtidos para Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Br, Sr e Pb variaram de 0,1 a 0,9  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ .

A análise de amostras ambientais de natureza diversa, particulados do ar, água e sedimentos por XRF foi realizada por MARKOWICZ et al. (1996). Particulados do ar foram coletados na área rural, em Seibersdorf, Áustria, usando um amostrador de grande volume e filtros com eficiência de coleta de 96 a 99 %, para as partículas de diâmetro de 0,3 a 1,25  $\mu\text{m}$ . As amostras foram coletadas de junho de 1994 a março de 1995, semanalmente, a uma taxa de escoamento, em torno de 600  $\text{m}^3/\text{h}$  (o volume total coletado foi cerca de 100.000  $\text{m}^3$ ).

As medidas foram realizadas por 2000 s, utilizando um tubo de raios X de Ag, 50 kV, 20 mA e um detector semicondutor de Si(Li).

Os sedimentos do mar foram preparados na forma de pastilhas, de espessura intermediária e analisados com tubo de raios X de Mo, 50 kV, 20 mA e tempo de medida de 1000 s.

O vanádio existe como V (IV) e V (V) em água gasosa natural e industrial. O estado de oxidação do V varia na solução aquosa e, uma solução padrão de V conterá misturas de V (IV) e V (V), que variam com o tempo. É necessário ser capaz de diferenciar os dois estados de oxidação

na água, por causa de sua toxicidade e propriedades nutricionais. Mas muitos métodos analíticos, na literatura, determinam o total de V, sem considerar seu estado de oxidação.

Para isto, HIRAYAMA e LEYDEN (1986) analisaram quantidades traço de V (IV) e V (V) na água, por EDXRF combinado com pré-concentração e separação.

Com os procedimentos utilizados, pode-se separar as duas espécies e quantificá-las. Entretanto, quando grande quantidade de diversos íons estão presentes, o V(V) não foi recuperado quantitativamente e o V(IV) foi detectado mesmo quando não adicionado à amostra.

Foi obtido um erro positivo para o V(IV), o que sugere que o estado de oxidação do V(V) varia na presença de íons em alta concentração.

A co-precipitação com hidróxido de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) e determinação, por EDXRF, de metais traço na água foi realizada por ELTAYEB e VAN GRIEKEN (1992). Este método é simples e altamente eficiente para a pré-concentração de elementos traço em água doce, mar e esgoto.

Após a co-precipitação com  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , usado como um carregador, seguido de filtração do precipitado em um filtro de membrana Nuclepore, foi feita a análise multielementar direta da membrana carregada por XRF. Desta forma foi realizada a pré-concentração dos íons: Ti (IV), Cr(III), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), As(V), Se(IV), Pb(II), Th(II) e U(VI).

A concentração dos elementos traços, na qual se obteve valores razoáveis de recuperação dos íons, variou de 10 a 800  $\mu\text{g/l}$ . Os melhores resultados obtidos foram para Ti(IV), Cr(III), As(V), Pb(II) e Th(IV). Para um tempo de medida de 1000 s, o método tem um limite de detecção entre 0,2 e 0,8  $\mu\text{g/l}$  para Ti, Cr, As, Pb e Th.

Amostras de água e efluentes industriais foram analisadas, quantitativamente, por SIMABUCO e NASCIMENTO FILHO (1994a). Estabeleceu-se uma metodologia prática e de baixo custo para monitoramento de alguns elementos tóxicos em águas superficiais e efluentes industriais, empregando a EDXRF, com excitação radioisotópica (Pu-238) e pré-concentração das amostras, por precipitação com APDC.

As amostras obtidas por precipitação com APDC tinham densidade superficial na faixa de 1  $\text{mg/cm}^2$  e, portanto, puderam ser consideradas como filme fino, onde são desprezíveis os efeitos de absorção da matriz e, neste caso, pode-se estabelecer uma regressão linear entre a intensidade fluorescente de um elemento e a concentração elementar.

A simplicidade deste método permite processar um grande número de amostras em um tempo relativamente curto e com baixo custo analítico, quando comparado a técnicas analíticas convencionais, como a espectrometria de absorção/emissão atômica (AAS/AES) ou espectrometria de emissão atômica induzida por plasma (ICP-AES).

Foi possível determinar a concentração de Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb em amostras de águas fluviais e efluentes industriais, com limites de detecção na faixa de 7 ppb para Fe, 10 ppb para Cu e 6 ppb para Zn e Pb.

SIMABUCO et al. (1995) analisaram metais traços em águas naturais, da região de Campinas, por EDXRF e excitação radioisotópica (Pu-238).

Amostras de água dos rios Atibaia e Capivari, fornecidas pela SANASA, coletadas em cinco pontos de captação (4 no rio Atibaia e 1 no rio Capivari), foram analisadas. As amostras foram coletadas semanalmente e mantidas sob refrigeração, para posterior análise.

A pré-concentração foi feita por precipitação com o agente quelante APDC, utilizando-se 200 ml da amostra, com o pH ajustado para 3, com o auxílio de ácido clorídrico ou nítrico. Em seguida, 4 ml de uma solução 1 % de APDC foi adicionada à amostra e a mesma agitada durante 20 minutos, em temperatura ambiente, para permitir a complexação. A suspensão foi filtrada em filtro de membrana Millipore, de 0,45  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro, e seca por várias horas. As amostras obtidas podem ser consideradas finas e uniformes em termos de fluorescência de raios X e, foram analisadas por 1000 a 3000 s.

Através deste estudo, foi possível determinar a concentração de Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn nas amostras de águas, natural e tratada, com limites de detecção na faixa de 6 ppb, para a maioria dos elementos.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Fundamento teórico da TXRF

O fundamento teórico da fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF), nas suas variantes de excitação com fonte radioativa (REFA) e com tubo de raios X (TEFA e STEFA), estão suficientemente descritas na literatura, mesmo nacional (NASCIMENTO FILHO et al., 1991; NASCIMENTO FILHO, 1993; SIMABUCO, 1993; SIMABUCO e NASCIMENTO FILHO, 1994a; ZUCCHI E NASCIMENTO FILHO, 1994; CARNEIRO, 1994; etc). O mesmo não acontece com a variante reflexão total (TXRF), sendo que, na literatura nacional, apenas alguns trabalhos a descrevem, como por exemplo, NASCIMENTO FILHO et al., 1999a; NASCIMENTO FILHO, 1999b; MATSUMOTO E SIMABUCO, 1999; PARREIRA et al., 1999; PARREIRA, 2000; SIMABUCO E MATSUMOTO, 2000b, e, desse modo, será dada ênfase à ela.

Quando um feixe de radiação monoenergético passa de um meio (ar ou vácuo) e atinge uma superfície plana de um dado material, pode ocorrer a refração, adentrando pelo material, ou a reflexão, sendo refletido pela sua superfície, em um 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, denominado ângulo crítico ( $\phi_{crit}$ ) (AIGINGER, 1991; PRANGE e SCHWENKE, 1992), no qual a radiação não é refratada e tampouco refletida, permanecendo no plano da interface. Este ângulo crítico (em minutos) pode ser calculado pela equação 4.1, onde E representa a energia da radiação incidente (em keV),  $\rho$  a densidade do material ( $\text{g/cm}^3$ ), Z o número de elétrons em um átomo ou molécula e A o átomo-grama ou molécula-grama do material ( $\text{g/mol}$ ) (NASCIMENTO FILHO, 1999b).

$$\phi_{\text{crit}} = \frac{99,1}{E} \left( \frac{\rho Z}{A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.1)$$

Desse modo, se um feixe de radiação monoenergética incidir em uma superfície com ângulo maior que o crítico, ocorrerá a refração, e se for menor, a reflexão. Por outro lado, se um feixe policromático, contendo radiações desde zero até um valor máximo,  $E_{\text{max}}$ , incidir sobre um material com um ângulo crítico ( $\phi_{\text{crit}}$ ), os raios de energia  $E_{\text{crit}}$ , dada pelo inverso da equação 4.1, terá o sentido da interface, enquanto que as radiações de energia entre zero até este valor crítico sofrerão reflexão, e as de energia entre o valor crítico e o valor máximo sofrerão a refração (figura 4.1).

Assim, se uma alíquota de 50  $\mu\text{l}$  de uma solução bastante diluída (água de chuva, por exemplo), for pipetada sobre um suporte de quartzo e depois seca, de modo a formar uma mancha ("*spot*") de 5 mm de diâmetro e uma espessura da ordem de nanômetros, e se sobre ela incidir um feixe de raios X Mo-K $\alpha$  de 17,44 keV, em um ângulo de incidência de 5,5 min, o feixe incidente será totalmente refletido, não adentrando no suporte e portanto não sofrerá espalhamento pelos efeitos Rayleigh ou Compton. Entretanto, o feixe incidente atravessa todo o filme fino formado pela deposição da amostra, tanto no sentido da incidência como na emergência, e com isto há grande probabilidade de excitar os átomos que compõe a amostra.

Desse modo, 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 (a distância entre o suporte e a janela de Be do detector é da ordem de 5 mm). Nestas condições geométricas, de excitação/deteção tem-se então a denominada fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF), como variante da EDXRF, conforme pode ser visualizado na figura 4.2 e 4.3.

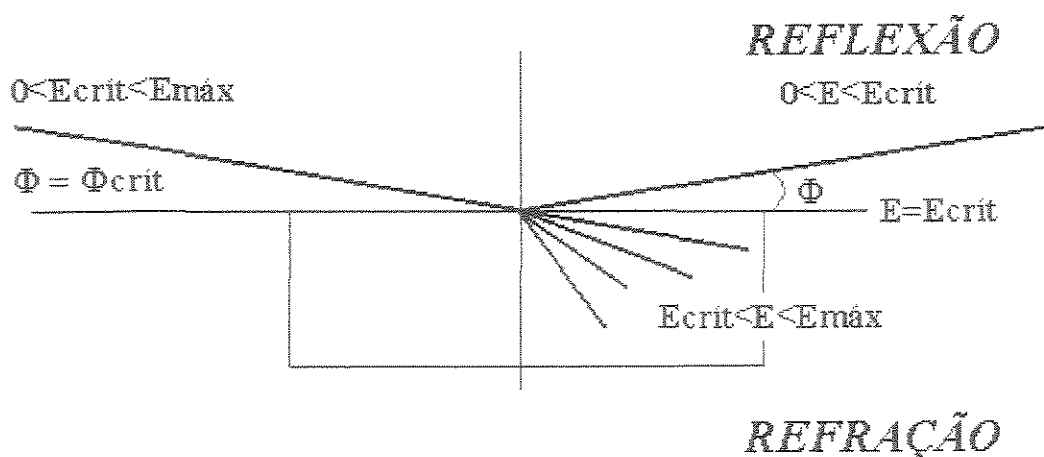


Figura 4.1 - Representação esquemática da refração e reflexão de um feixe de radiação policromático, incidindo sobre um material, a um ângulo  $\Phi$  qualquer (NASCIMENTO FILHO, 1999b).

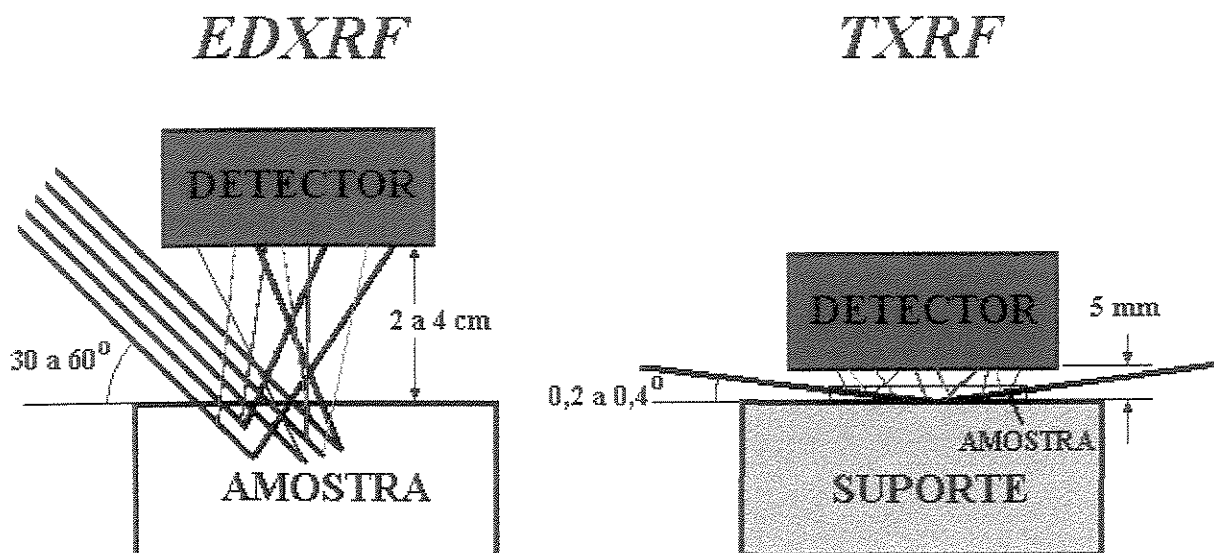


Figura 4.2 - Geometria de excitação/detecção da EDXRF e TXRF, com as linhas pretas representando os raios X incidentes e espalhados, e as coloridas, os característicos (NASCIMENTO FILHO, 1999b).

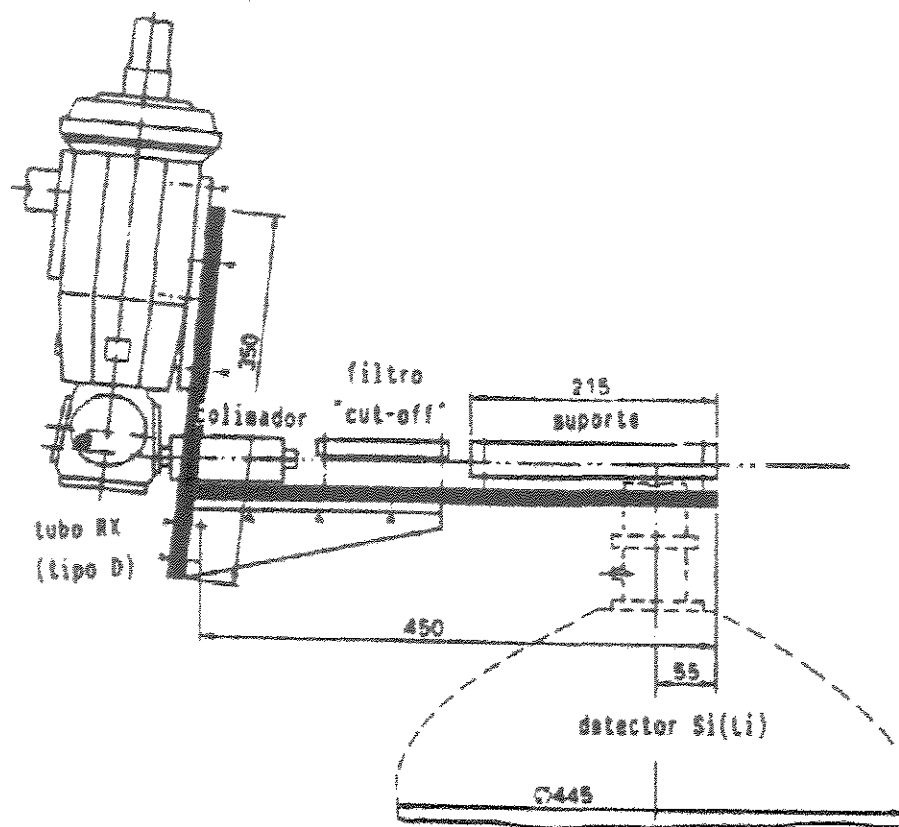


Figura 4.3 – Desenho (dimensões em mm) de um sistema de TXRF com excitação por tubo de raios X, visualizando-se o tubo de raios X à esquerda, o colimador e o filtro *cut-off* no centro, o suporte da amostra à direita e o detector dos raios X em baixo (WOBRAUSCHEK et al., 1991).

Deve ser lembrado que na EDXRF tradicional (TEFA e REFA), a amostra geralmente é espessa e o ângulo de incidência da ordem de  $45^\circ$  e neste caso, o feixe incidente é refratado, ocorrendo então os espalhamentos Rayleigh e Compton na amostra. Além disso, essas radiações espalhadas podem interagir com o detector, ocasionando outro efeito Compton e, conseqüentemente, contribuindo para o aumento da região do *continuum* sob os picos característicos.

## 4.2 Análise Quantitativa por TXRF

Na técnica de TXRF uma alíquota de 1 a 100 µl da amostra líquida *in natura* ou digerida é colocada no centro de um suporte de quartzo ou germânio e seca. O filme fino obtido, com massa entre 10 pg a 10 µg, cobrindo um círculo com aproximadamente 5 mm de diâmetro, está pronto para ser analisado por TXRF. No caso de amostras de aerossóis, um volume adequado é filtrado, obtendo-se desse modo, um filme fino sobre filtro de papel ou celulose, podendo ser analisado diretamente por REFA, TEFA e STEFA, ou digerido com ácidos, e analisado por TXRF, de modo idêntico às amostras líquidas.

Devido à diminuta espessura da amostra e alta energia dos raios X normalmente utilizados na excitação (raios X Mo-K $\alpha$  de 17,44 keV), não há a ocorrência do efeito de absorção e reforço na TXRF, e, conseqüentemente, não é necessária a correção para o efeito matriz. Neste caso, a equação básica para a análise quantitativa torna-se bastante simples:

$$I_i = s_i C_i \quad (4.2)$$

onde  $I_i$  representa a intensidade líquida de raios X (cps) da linha característica K ou L do elemento  $i$  de interesse,  $C_i$  a sua concentração (µg/ml) na solução pipetada no suporte, e  $s_i$  a sensibilidade elementar do sistema (cps.ml/µg).

Devido à ausência do efeito matriz, pode-se determinar a sensibilidade elementar de modo simultâneo para vários elementos, utilizando-se uma solução padrão multielementar, contendo esses elementos em baixa concentração (na faixa de ppm) e emissores de raios X de energias não muito próximas, evitando a ocorrência de sobreposição de picos.

Outro modo de se realizar a análise quantitativa na TXRF é adicionar um padrão interno na amostra e, neste caso, tem-se a vantagem de poder corrigir as instabilidades do sistema e erros operacionais. Vale a pena ressaltar que existe uma alta correlação matemática entre a sensibilidade elementar e o número atômico dos elementos. Assim, com base nas sensibilidades elementares dos elementos contidos na solução padrão multielementar, pode-se estimar a sensibilidade para um elemento detectado na amostra e, conseqüentemente, estimar a sua concentração, mesmo que o padrão não contenha este elemento.

No caso de análise direta dos filtros contendo o material particulado (aerossóis), poderá haver efeito matriz e, neste caso, a correção deste efeito poderá ser feita pelas técnicas de



emissão/transmissão (SIMABUCO, 1993; SIMABUCO e NASCIMENTO FILHO, 1994c), retroespalhamento (CARNEIRO, 1995) ou coeficientes empíricos (ZUCCHI e NASCIMENTO FILHO, 1994).

Os limites de detecção para a técnica de TXRF são melhores que os da fluorescência convencional (REFA, TEFA, STEFA e WDXRF), devido, principalmente, a três fatores: (1) baixa intensidade do *background* sob os picos característicos; (2) o fluxo da radiação primária disponível para a excitação da amostra é mais efetivo e, (3) 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 afetada pelo baixo rendimento de fluorescência e outras limitações, como baixo valor para o efeito fotoelétrico, absorção dos raios X característicos pela janela de Be e pelo ar contido entre a amostra e o detector. Trabalhando sob vácuo e com detector sem janela de Be, alguns autores tem obtidos limites de detecção de 10 ng (0,2 ppm) para Oxigênio e 800 pg (16 ppb) para o Magnésio utilizando TXRF (STRELI et al., 1992).

#### 4.3 Análise Quantitativa por EDXRF

Para amostras finas, onde não ocorre o efeito matriz, a análise quantitativa é descrita pela equação (SIMABUCO, 1993; NASCIMENTO FILHO, 1991),

$$I_i = s_i m_i \quad (4.3)$$

onde  $I_i$  representa a intensidade líquida de raios X (cps) da linha característica K ou L do elemento  $i$  de interesse,  $s_i$  a sensibilidade elementar do sistema (cps.cm<sup>2</sup>/μg) e  $m_i$  a densidade superficial para o elemento  $i$  (μg/cm<sup>2</sup>).

O cálculo da sensibilidade do sistema para o elemento de interesse pode ser realizado utilizando-se padrões, disponíveis comercialmente, como os fornecidos pela *MicroMatter*, preparados pela deposição do elemento ou composto, em um filme fino (*Mylar*).

## 4.4 Modelos Receptores

São modelos estatísticos utilizados para identificar e quantificar o impacto de fontes relevantes sobre um posto de coleta (receptor).

### 4.4.1 Modelo de Balanço Químico de Massa

O modelo receptor de balanço químico de massa (BQM) utiliza características químicas e físicas de gases e partículas medidas na fonte e receptor para identificar e quantificar contribuições de fontes de poluentes no receptor. Para a aplicação do modelo são necessárias as seguintes condições: a) as composições das fontes emissoras sejam constantes durante o período de amostragem, na fonte e no receptor; b) as espécies químicas não reajam entre si, isto é, adicionam-se linearmente; c) todas as fontes que tenham contribuições significativas no receptor devem ser identificadas e suas emissões caracterizadas; d) as contribuições das fontes sejam linearmente independentes uma das outras; e) o número de fontes ou categorias de fontes seja menor ou igual ao número de espécies químicas; f) incertezas nas medidas sejam aleatórias, não correlacionadas e distribuídas normalmente (HOPKE, 1991).

O BQM consiste na solução de uma série de equações lineares que expressam as concentrações de cada espécie química, no receptor, dada pela equação abaixo.

$$B_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} D_j \quad (4.4)$$

onde  $B_i$  = concentração do elemento  $i$ , no receptor.

$F_{ij}$  = fração da contribuição do elemento  $i$  na fonte  $j$ .

$D_j$  = contribuição da fonte  $j$  para a concentração no receptor.

### 4.4.2 Modelos de Análise Multivariada

Os modelos receptores multivariados geram uma hipótese estimando os números de fontes, a natureza física e química das fontes e os perfis das fontes sem ter o conhecimento prévio dos perfis de cada fonte, pois necessitam somente da variabilidade temporal dos dados medidos no

receptor (ALPERT e HOPKE, 1980; ALPERT e HOPKE, 1981; HEIDAM, 1982; MIRANDA et al., 1996; SAVAGE e HASWELL, 1998; ARTAXO et al., 1999b).

#### 4.4.2.1 Análise de Componentes Principais

A proposta da análise de componentes principais (ACP) é reduzir a dimensão de uma série de dados de variáveis interrelacionadas de tal maneira que um número mínimo de fatores possa explicar o máximo da variabilidade dos dados. As componentes principais são extraídas de modo que a primeira componente explique a maior quantidade da variação total dos dados, a segunda componente principal explique a quantidade máxima da variação total restante e assim por diante (HOPKE, 1991; ARTAXO et al., 1999b).

O número mínimo de amostras para que os resultados sejam estatisticamente significativos pode ser calculado pela equação:

$$n > 30 + \frac{(m + 3)}{2} \quad (4.5)$$

onde n é o número de amostras e m é o número de variáveis.

A ACP é baseada na seguinte equação (HOPKE, 1991):

$$B_{ij} = \sum_{k=1}^p G_{ik} F_{kj} \quad (4.6)$$

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

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

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

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

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

p é o número total das novas variáveis independentes.

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

A expressão 4.6 pode ser escrita em notação matricial como:

$$B = GF \quad (4.7)$$

Como a matriz de dados originais apresenta variáveis com ordens de grandezas e unidades físicas diferentes, as concentrações elementares são normalizadas para média zero e variância unitária. Com isto, é possível comparar os valores absolutos das diversas variáveis. A matriz das concentrações normalizadas é dada por SWIETLICKI et al. (1996).

$$Q_{ij} = \frac{B_{ij} - \bar{B}_i}{D_i} \quad (4.8)$$

onde:  $\bar{B}_i$  é o valor médio da variável i.

$D_i$  é o desvio padrão da variável i.

Após a normalização, a equação 4.6 torna-se:

$$Q_{ij} = \sum_{k=1}^p W_{ik} P_{kj} \quad (4.9)$$

ou em notação matricial,

$$Q = WP \quad (4.10)$$

onde: Q é a matriz das concentrações normalizadas.

P é a matriz das novas variáveis normalizadas (ou as Componentes Principais). Seus elementos são chamados de *Component Scores* (CS).

W é a matriz das novas variáveis após a normalização. Seus elementos são chamados de *Component Loadings* (CL).

A matriz de dados Z é decomposta no produto das matrizes W e P através da diagonalização da matriz de correlação U, pela solução de um problema de autovalores e autovetores.

$$U = Q Q^t \quad (4.11)$$

Quando o número de componentes principais obtidas é igual ao número de variáveis iniciais, tem-se a solução exata, onde toda a variabilidade original dos dados é explicada. Como existe correlação entre as variáveis, é possível explicar uma grande parcela desta variabilidade através de um número p de componentes principais, sendo  $p < m$ , obtido pelo truncamento do modelo estatístico. A importância das variáveis iniciais nas novas componentes principais está inserida na matriz W.

#### 4.4.2.1.1 Determinação do número de componentes principais

O número de componentes principais deve ser significativamente menor que o das variáveis iniciais e essas componentes devem explicar uma parcela significativa tanto da variabilidade total dos dados quanto da variabilidade de cada uma das variáveis iniciais individualmente. O truncamento da matriz P foi realizado restando-se somente as componentes cujos autovalores eram maiores ou iguais a um, pois como os autovalores indicam o número de variáveis que cada componente principal explica, não teria sentido reter uma componente que explica menos de uma variável. Este foi o procedimento utilizado neste trabalho.

#### 4.4.2.1.2 Rotação das componentes retidas na ACP

A interpretação do significado das componentes obtidas é facilitada quando efetua-se uma rotação ortogonal do novo sistema de eixos, preservando a independência estatística das componentes retidas. Foi utilizado o método chamado VARIMAX (KIM e MUELLER, 1988), baseado na maximização da seguinte função:

$$V = m \sum_{k=1}^p \sum_{i=1}^m \left( \frac{W_{ik}}{h_i} \right)^4 - \sum_{k=1}^p \left( \sum_{i=1}^m \frac{W_{ik}^2}{h_i^2} \right)^2 \quad (4.12)$$

onde  $h_i^2 = \sum W_{ik}^2$  representa a comunalidade associada à variável  $i$ , que é a taxa percentual da variabilidade explicada para esta variável.  $W_{ik}$  representa o *Component Loading* dessa variável na componente  $k$ . Por ser uma rotação ortogonal, o método VARIMAX tem por característica preservar o valor das comunalidades encontradas durante a rotação.

#### 4.4.2.1.3 Critério de significância para os *Component Loadings*

Neste trabalho considerou-se estatisticamente significativo, para a interpretação das componentes principais, apenas os *Component Loadings* (CL) numericamente maiores que três vezes o desvio padrão associado ao CL,  $W_i$ , para a variável  $Z_i$ . Este desvio padrão é calculado através da equação (HEIDAM, 1982):

$$\sigma w_i \cong \left[ \frac{(1-h_i^2)}{(n-p)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.13)$$

Mesmo após a rotação VARIMAX o valor do desvio padrão permanece o mesmo, pois o número de amostras (n) e o número de componentes retidas (p) são constantes e esta rotação mantém as communalidades  $h_i$  também constantes. Neste trabalho, considerou-se significativos os CL maiores que 0,4 (CASTANHO, 1999).

#### 4.4.2.1.4 Análise de componentes principais absoluta (ACPA)

À partir da ACP, obtém-se a matriz de *Factor Loadings* formada pelos *Component Loadings* (CL), que contém as informações das variáveis originais relacionadas com as novas variáveis, que são as componentes principais (CP) retidas. A importância das componentes retidas para cada uma das variáveis originais é indicada pelos elementos da matriz P, que são os *Component Scores* (CS). Utilizando o procedimento chamado de Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) (SWIETLICKI et al., 1996) juntamente com os dados da ACP, é possível determinar a contribuição de cada fonte (ou componente retida) no valor absoluto de cada variável medida.

Existem diferentes métodos de cálculo da ACPA para quantificar a contribuição dos elementos na composição das componentes retidas. Neste trabalho, utilizou-se o procedimento denominado Caso Zero, desenvolvido por Artaxo (CASTANHO, 1999).

Se no cálculo da ACP não fosse necessária a normalização das variáveis originais, poderíamos obter diretamente os  $G_{ik}$ , que representam as composições elementares em percentagem de massa, da componente k para cada amostra j.

O CS do Caso Zero é o *Component Score* de uma amostra onde todas as variáveis possuem concentração nula, ou seja, não possui contribuições de nenhuma das fontes.

Neste método, realiza-se novamente a ACP, após acrescentar junto à matriz de dados C uma amostra onde todas as concentrações são nulas, obtendo-se, com isto, as novas matrizes  $W'$  e  $P'$ , análogas às matrizes W e P da ACP inicial.

As matrizes  $W$  e  $W'$  possuem as mesmas dimensões, pois é levado em consideração o mesmo número de variáveis e retido o mesmo número de componentes nas duas ACP's. A matriz  $P'$  tem uma coluna a mais que a matriz  $P$ , devido ao acréscimo do caso zero. Esta é a única diferença entre as duas ACP's realizadas.

#### 4.4.2.2 Análise por agrupamento – Análise de *Cluster*

Na análise de *cluster* é utilizada uma base de dados semelhante à da ACP, ou seja, os valores iniciais tem que ser normalizados para média zero e variância unitária para que a comparação entre as variáveis possa ser realizada em valores absolutos, independentes das unidades físicas.

Para se determinar a correlação entre os casos ou entre as variáveis, é calculada a distância relativa. Neste trabalho foi utilizada a distância euclidiana quadrática dada pela equação (MIRANDA et al., 1996; SAVAGE e HASWELL, 1998; DE BOCK et al., 1998):

$$d_{ij}^2 = \sum_{k=1}^x (B_{ik} - B_{jk})^2 \quad (4.14)$$

onde se  $x = m$ , o agrupamento será realizado por casos (amostras).

se  $x = n$ , o agrupamento será realizado por variáveis.

O resultado obtido através da análise pode ser colocado na forma de dendograma, que mostra como as variáveis ou casos estão agrupados, através da distância relativa.

## **5 MATERIAL**

### **5.1 Instrumentação**

Na detecção dos raios X foi utilizado um espectrômetro de alta resolução, baseado em um detector semicondutor de Si(Li), com janela de berílio de 8  $\mu\text{m}$  de espessura, uma área ativa de 30  $\text{mm}^2$ , acoplado a um módulo amplificador e placa analisadora multicanal, inserida em um microcomputador da linha IBM PC. Na excitação das amostras foram utilizados tubo de raios X de alta potência, com anodo de Mo, acoplados a um gerador de alta tensão, na análise por fluorescência de raios X com energia dispersiva (EDXRF) e, radiação síncrotron, com feixe policromático, na análise por reflexão total (TXRF).

A análise por EDXRF foi realizada nos sistemas de fluorescência de raios X instalados no Laboratório de Instrumentação Nuclear – CENA/USP, Piracicaba, SP, e no Laboratório de Hidrologia da Faculdade de Engenharia Civil - FEC/UNICAMP, Campinas, SP e, por TXRF, utilizou-se a estação de trabalho de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, SP (PÉREZ et al., 1999).

#### **5.1.1 Principais características do sistema de fluorescência de raios X, dispersiva em energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF)**

- Tubo de raios X, Philips, modelo 2215/20, alvo de Mo e filtro de Zr.
- Gerador de alta tensão, Philips, modelo PW 1830, com tensões de 10 a 60 kV e corrente elétrica de 10 a 60 mA.
- Módulos para TXRF, com duplo cristal refletor.
- Módulo para EDXRF, com geometria de 45°.



- Detector semicondutor de Si(Li), com resolução de 175 eV à 5,9 keV.
- Seleção de energia do feixe através de filtros monocromadores.
- Fluxo de fótons da ordem de  $10^4$  a  $10^6$  fótons/s (PARREIRA, 2000).

Na análise, realizada por EDXRF, foram utilizados os raios X característicos do Mo-K $\alpha$ , cuja energia é de 17,44 keV.

Um esquema simplificado do funcionamento do tubo de raios X pode ser visto na figura 5.1 e na figura 5.2.

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

- Energia do elétron no anel de armazenamento: 1,37 GeV (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 mm<sup>2</sup>:  $4,2 \times 10^9$  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 tri-dimensional (PÉREZ, 1999; LNLS, 2000).

Uma vista geral do anel de armazenamento de elétrons do LNLS e o esquema da emissão de luz síncrotron num dipolo do anel são mostrados na figura 5.3, enquanto que a figura 5.4 mostra uma vista parcial da estação de fluorescência de raios X do LNLS e um detalhe do sistema de posicionamento da amostra.

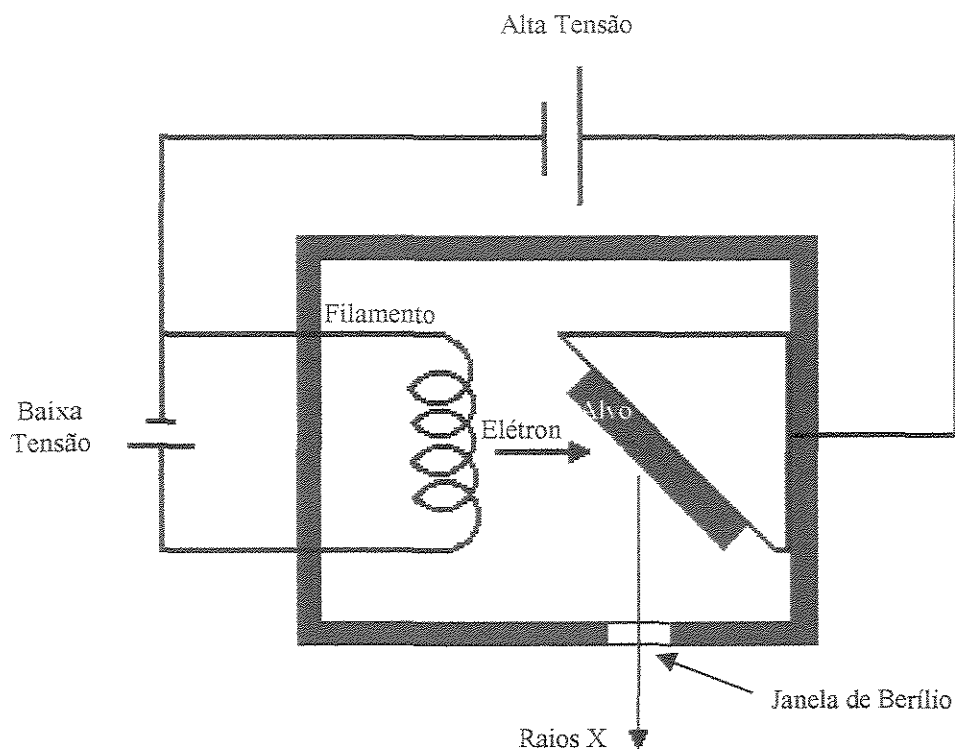


Figura 5.1 - Esquema simplificado do tubo de raios X. A fonte de baixa tensão fornece corrente elétrica necessária para que o filamento se aqueça e passe a emitir elétrons, que são acelerados pela fonte de alta tensão até se chocarem com o alvo de Mo, ocorrendo, então, a emissão dos raios X característicos do Mo-K $\alpha$ , cuja energia é de 17,44 keV.

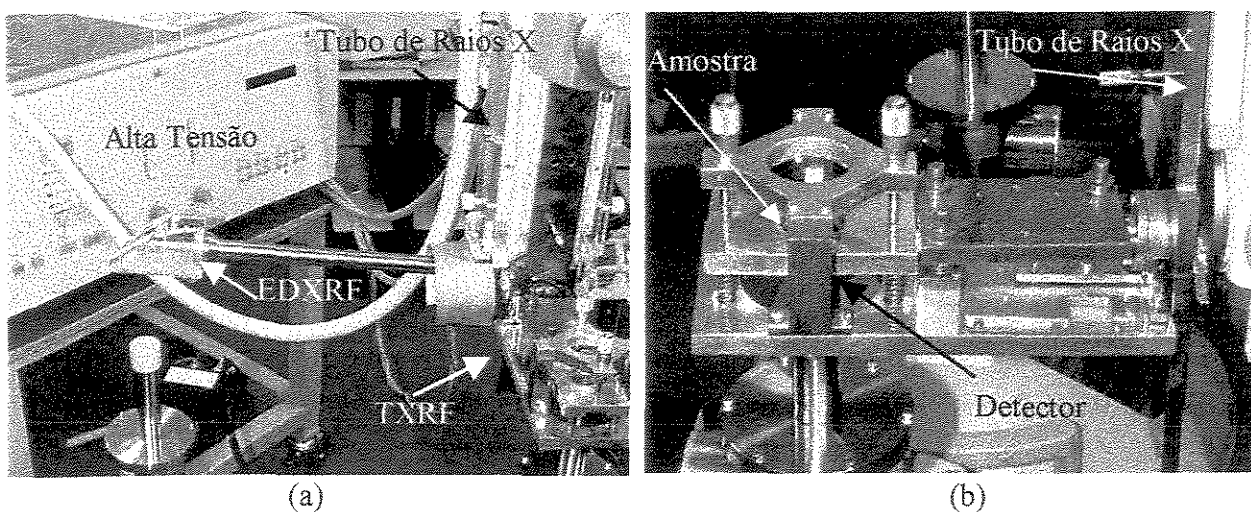
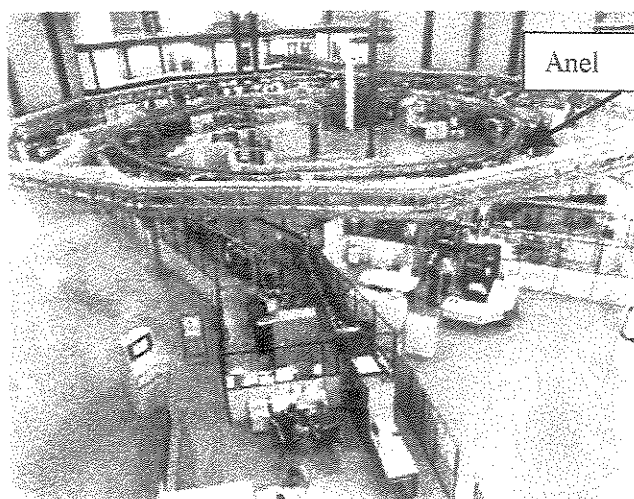
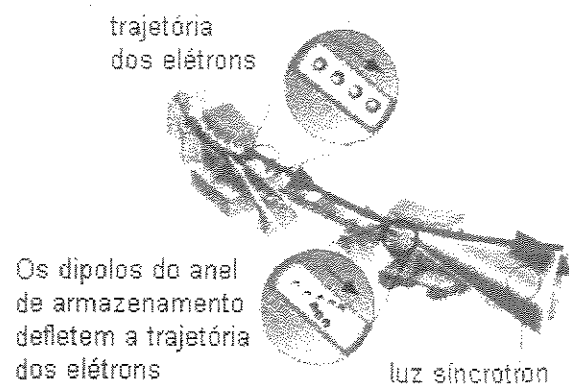


Figura 5.2 - (a) Vista parcial do tubo de raios X, com os módulos de EDXRF e TXRF acoplados, e o gerador de alta tensão; (b) Detalhe do módulo de TXRF.

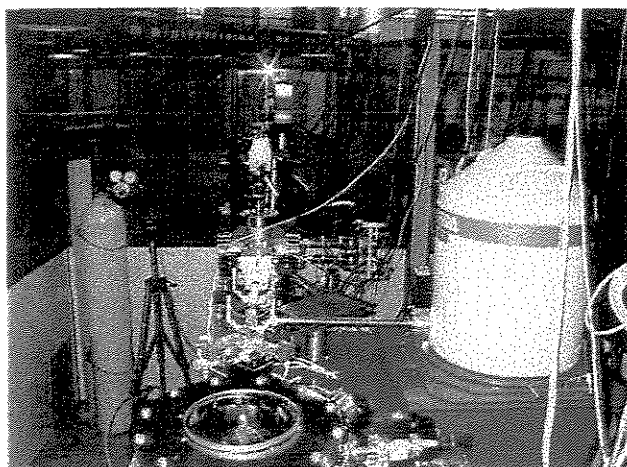


(a)

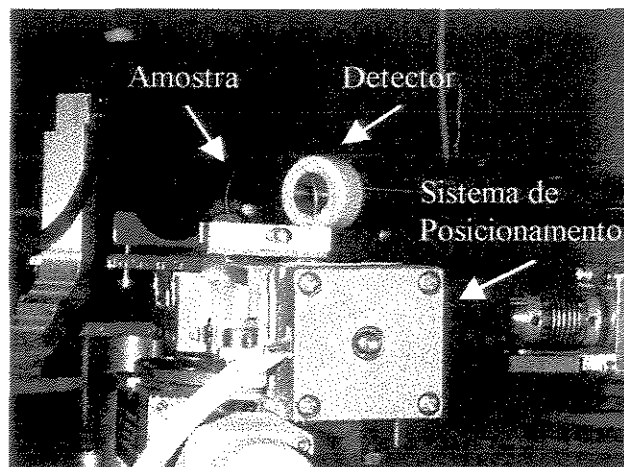


(b)

Figura 5.3 - (a) Vista geral do anel de armazenamento de elétrons do LNLS; (b) Emissão de luz síncrotron devido à aceleração dos elétrons num dipolo do anel de armazenamento, que altera a sua trajetória (LNLS, 2000).



(a)



(b)

Figura 5.4 - (a) Vista parcial da estação de fluorescência de raios X do LNLS; (b) Detalhe do sistema de posicionamento da amostra.

## 5.2 Suporte porta-amostra

Na análise por TXRF, para se produzir a reflexão, o suporte porta amostra deve ser polido e plano. Normalmente, suportes de quartzo são utilizados. Eles tem, entretanto, algumas desvantagens significativas: a radiação fluorescente do silício do quartzo torna impossível uma determinação quantitativa de silício na amostra. Além disso, os suportes de quartzo são caros, devem ser muito bem polidos e a limpeza, tanto dos suportes novos, quanto dos usados, deve ser feita cuidadosamente, caso contrário, pode permanecer uma contaminação, principalmente, de Fe, Cu e Zn.

O lucite (perspex) é um material que pode ser utilizado sem uma limpeza prévia e como é barato (custo de cada disco com diâmetro de 30 mm e espessura de 3 mm, em torno de 1 real), pode ser utilizado somente uma vez e descartado. Ele contém somente os elementos H, C e O e dificilmente são contaminados por outros elementos. Pode ser produzido na forma de chapas com superfícies muito lisas que não necessitam de polimento. Isto reduz o custo e o risco de contaminação. A superfície do lucite é protegida com um filme plástico fino para evitar arranhões e contaminação durante o manuseio. O lucite pode ser cortado facilmente no formato desejado e utilizado imediatamente após a retirada do filme plástico (SCHMITT et al., 1987).

## 5.3 Coleta e preparo das amostras

O presente estudo foi realizado na cidade de Campinas, Estado de São Paulo, localizada na latitude 22° 53' 20'' S e longitude 47° 04' 40'' W, a 680 metros de altitude, polo de uma região metropolitana formada por 22 cidades e 2,2 milhões de habitantes, está a 100 km de distância da capital, São Paulo. Esta região é responsável por 17% da produção industrial do Estado e 9% do Produto Interno Bruto (PIB). O município de Campinas possui uma população em torno de 804000 habitantes, distribuída em uma área de 798 km<sup>2</sup>, com uma frota total estimada em 331000 veículos, circulando por uma malha viária de, aproximadamente, 1600 km pavimentados (CAMPINET, 2000).

### 5.3.1 Amostra de aerossol

As emissões de poluentes atmosféricos podem ser classificadas em:

Antropogênicas: aquelas provocadas pela ação do homem (indústria, transporte, geração de energia, etc);

Naturais: causadas por processos naturais tais como emissões vulcânicas, processos microbiológicos, etc.

Por outro lado, os poluentes gasosos podem ser classificados em:

Primários: aqueles lançados diretamente na atmosfera, como resultado de processos industriais, gases de exaustão de motores de combustão interna, etc, como exemplo, tem-se os óxidos de enxofre ( $\text{SO}_x$ ), os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) e particulados.

Secundários: produtos de reações fotoquímicas, que ocorrem na atmosfera entre os poluentes primários. Pode-se citar, como exemplo, a formação de ozônio estratosférico e de poliacetilnitrato (PAN), como resultado da reação dos óxidos de nitrogênio com hidrocarbonetos na atmosfera (SEINFELD, 1986).

Os diversos constituintes da atmosfera terrestre interagem entre si sob o efeito da radiação solar, do movimento do planeta e das trocas de matéria e energia com a superfície terrestre, participando dos ciclos biogeoquímicos de diversos elementos (MÉSZÁROS, 1981). Um dos constituintes importantes são as partículas do aerossol atmosférico, que participam ativamente dessas interações.

O aerossol atmosférico é definido como sendo um sistema bi ou trifásico que consiste de partículas sólidas e/ou líquidas em suspensão em um gás (VAN ESPEN e ADAMS, 1974). Um termo usual para o aerossol atmosférico é material particulado em suspensão na atmosfera, definido como qualquer substância, exceto água pura, existente, seja no estado líquido ou sólido, na atmosfera sob condições normais e tendo dimensões microscópicas ou submicroscópicas, desde que superiores às dimensões moleculares características (maiores que 0,2 nm). Basicamente o aerossol atmosférico pode ser considerado como sendo composto de duas frações: fina ( $d_p < 2 \mu\text{m}$ ) e grossa ( $d_p > 2 \mu\text{m}$ ). Estas duas frações, fina e grossa, do aerossol atmosférico tem, em geral, características diferentes quanto às suas origens, aos processos de transformação e remoção que sofrem e quanto às suas composições químicas.

O tempo de residência dos particulados na atmosfera inferior varia desde alguns dias até uma semana. Os mecanismos de remoção dos mesmos são a sedimentação e o impacto em superfície e, a deposição úmida.

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

As partículas em suspensão no ar atmosférico espalham e absorvem radiação. O espalhamento da radiação solar por partículas de aerossol causa um dos efeitos mais imediatos da poluição do ar, que é a redução da visibilidade, além disto, estas partículas atuam como núcleos de condensação para a formação de nuvens. O material particulado participa ativamente dos mecanismos de remoção de sulfatos ou de nitratos da atmosfera, a chamada chuva ácida, ou mais genericamente, a deposição ácida (SEINFELD, 1986). Esta deposição em ambientes naturais é algo agressivo, capaz de degradar locais de outro modo intocado pelo homem, dada a capacidade que o material particulado tem de ser transportado à longa distância (TALBOT et al., 1990).

As partículas de aerossol também podem ser inaladas pelos seres vivos, e neste caso, o dano causado depende fundamentalmente de suas características. A fração fina do particulado é particularmente importante, pois esta pode chegar até os alvéolos pulmonares e, dependendo de sua composição química, causar grandes danos à saúde. A exposição cumulativa mensal à concentrações do material particulado inalável ( $d_p < 10 \mu m$ ) reduz a vazão nas vias aéreas pulmonares, e altas exposições no passado podem predispor a um maior decremento das funções pulmonares quando de novas exposições a altas concentrações de particulado (SPEKTOR, 1991).

Um padrão de qualidade do ar define legalmente um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico, que garanta a proteção da saúde e do bem-estar da população. Os padrões já estabelecidos baseiam-se em estudos sobre o efeito dos diferentes poluentes e prevêm uma margem de segurança.

Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency* - EPA) tem desenvolvido padrões de concentrações máximas de poluentes no ar ambiente e padrões de emissões máximas para novas fontes.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da Resolução nº 3 de 28/06/90, estabeleceu os padrões nacionais de qualidade (tabela 5.1). Esta resolução prevê as

normas relativas aos padrões primários e secundários. Os padrões primários podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de poluentes atmosféricos e, se ultrapassados, podem afetar a saúde da população. Os padrões secundários constituem os níveis máximos desejados de concentração dos poluentes. O Estado de São Paulo tem os seus próprios padrões de qualidade do ar (tabela 5.2).

Tabela 5.1 - Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA nº 3, de 28/06/90) (DERISIO, 1992).

Poluentes	Tempo de Amostragem (h)	Padrão Primário ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Padrão Secundário ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Partículas totais em suspensão	24 (1)	240	150
Dióxido de enxofre	24 (1)	365	100
Monóxido de carbono	1 (1)	40000	40000
Ozônio	1 (1)	160	160
Fumaça	24 (1)	150	100
Partículas inaláveis	24 (1)	150	150
Dióxido de nitrogênio	1 (1)	320	190

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

Tabela 5.2 - Padrões de qualidade do ar para o Estado de São Paulo (Decreto Estadual nº 8468-08/09/76) (DERISIO, 1992).

Poluentes	Tempo de Amostragem (h)	Padrão ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
Partículas totais em suspensão	24	240
Dióxido de enxofre	24 (1)	365
Monóxido de carbono	1 (1)	40000
Oxidantes fotoquímicos (como o ozônio)	1 (1)	160

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

Na Resolução nº 3 de 28/06/90 o CONAMA estabeleceu, também, os critérios para episódios agudos de poluição atmosférica, que são situações caracterizadas por altas concentrações de particulados durante um período determinado, provocando aumento da mortalidade em valores acima da média (tabela 5.3) (DERISIO, 1992).

Tabela 5.3 - Critérios para episódios agudos de poluição do ar (Resolução CONAMA nº 3, de 28/06/90) (DERISIO, 1992).

Poluentes	Tempo de Amostragem (h)	Níveis		
		Atenção	Alerta	Emergência
Dióxido de enxofre ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	24	800	1600	2100
Partículas totais em suspensão ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	24	375	625	875
Partículas inaláveis ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	24	250	420	500
Fumaça ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	24	250	420	500
Monóxido de carbono ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	8	15	30	40
Ozônio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	24	400	800	1000
Dióxido de nitrogênio ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	1	1130	2260	3000

A região sudeste do Estado de São Paulo é uma das mais desenvolvidas do Estado e, especialmente na região de Campinas, há uma grande concentração de indústrias metalúrgicas e químicas, além da maior refinaria do Brasil, a Refinaria do Planalto (REPLAN). Além disto, esta região se encontra muito próxima de zonas canavieiras, onde é tradicional a queima da cana-de-açúcar, para a despalha, antes do seu corte manual, principalmente nos meses de março a novembro. Desse modo, há formação de material particulado de vários tamanhos, contendo os elementos químicos S, K, Ca, Fe, Cu, Zn, e outros. Além dessa fonte de material particulado, existem outras fontes poluidoras de periculosidade não definida, devido à falta de dados quantitativos (SCHROEDER et al., 1987).

O sistema de amostragem de aerossóis adotado foi a filtração sequencial. Com este sistema (amostradores de particulado fino e grosso-AFG) obtêm-se as frações grossa e fina, que correspondem às frações inaláveis superior e inferior, respectivamente, importantes para a saúde humana.

Foi construído um suporte para dois filtros em série (AFG) (PARKER et al., 1977), o qual foi colocado em uma tubulação de admissão (*inlet*), projetada para capturar partículas com diâmetro aerodinâmico de até 10  $\mu\text{m}$ . O comprimento do *inlet* é desenhado para proporcionar uma deposição uniforme da partícula no primeiro filtro de coleta.

Na amostragem, a entrada do ar está localizada à uma altura de 2,15 m do solo e as partículas do aerossol foram coletadas em filtros Nuclepore, de 47 mm de diâmetro, montados no AFG. A coleta da fração grossa do aerossol foi feita nos filtros com poros de 8  $\mu\text{m}$  (coleta partículas com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10  $\mu\text{m}$ ) e, a fração fina, em filtros de 0,4  $\mu\text{m}$  de poros (coleta partículas com diâmetros aerodinâmico menores que 2,5  $\mu\text{m}$ ).



O AFG e o *inlet* foram ligados à uma bomba de vácuo, com capacidade de escoamento de 25 l/min e a um totalizador de volume (figura 5.5). Os sistemas foram instalados em dois pontos de coleta. O primeiro no posto de coleta da CETESB, localizado no Largo do Pará, na rua Francisco Glicério, próximo à avenida Aquidabã, região central da cidade de Campinas, SP (figura 5.6), e outro no posto meteorológico do CEPAGRI, localizado na FEAGRI/UNICAMP, Campinas, SP.

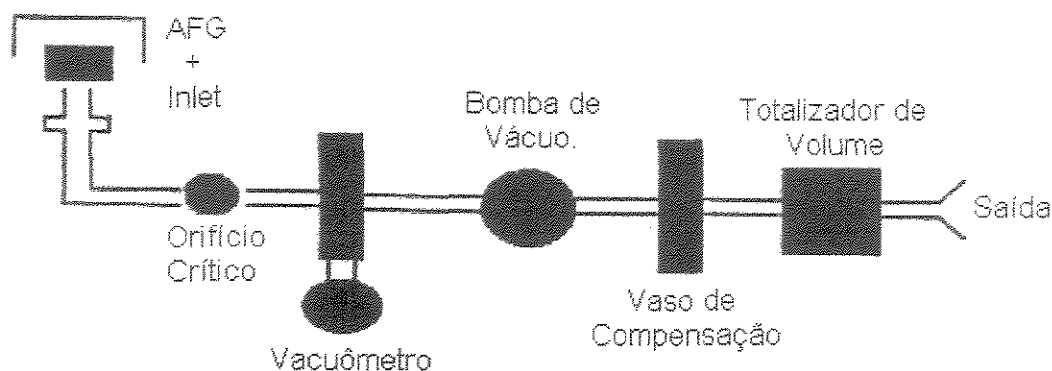


Figura 5.5 – Esquema da estação amostradora para aerossóis atmosféricos.



Figura 5.6 - Localização do sistema de amostragem de aerossol instalado no posto de coleta da CETESB, no Largo do Pará, Campinas.

A figura 5.7 apresenta a bomba e o totalizador de volume instalados no interior do posto de coleta, e a figura 5.8, o *inlet*, contendo o AFG em seu interior e uma cobertura protetora na extremidade superior.

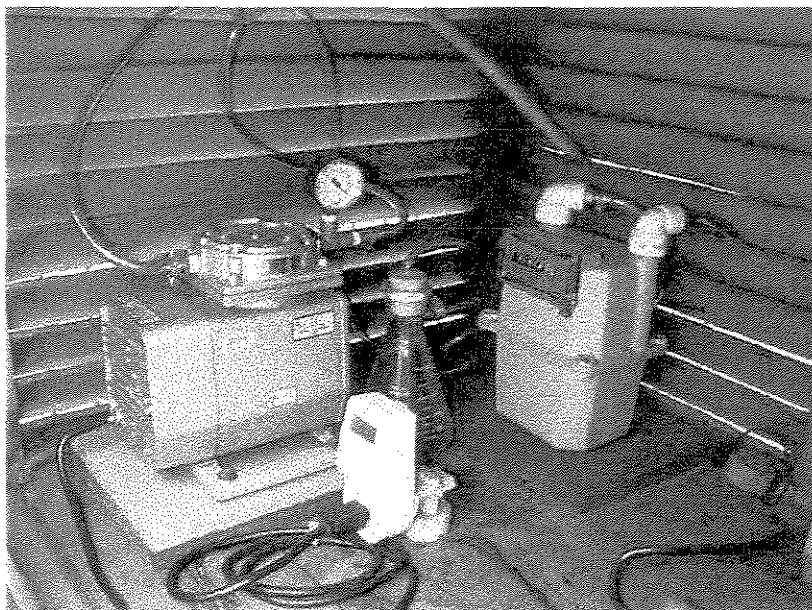


Figura 5.7 – Vista do interior do posto de coleta.

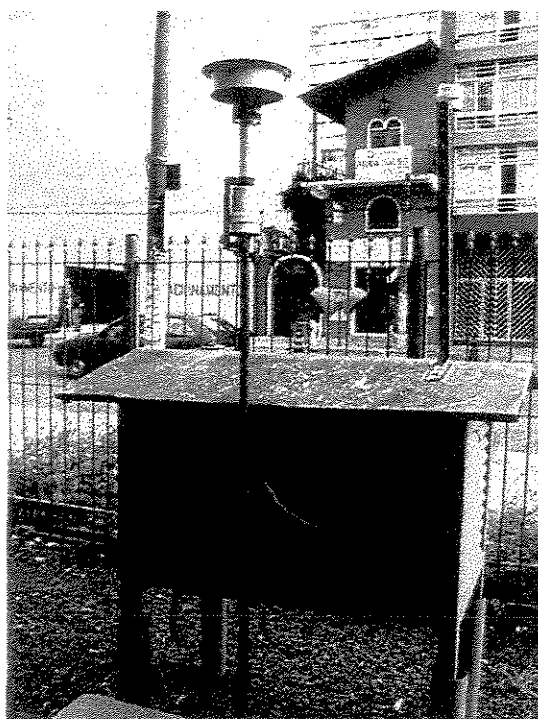


Figura 5.8 - Vista do *inlet*, na parte superior da figura.

O esquema do amostrador de particulado fino e grosso (AFG), pode ser visto, com maiores detalhes, na figura 5.9.

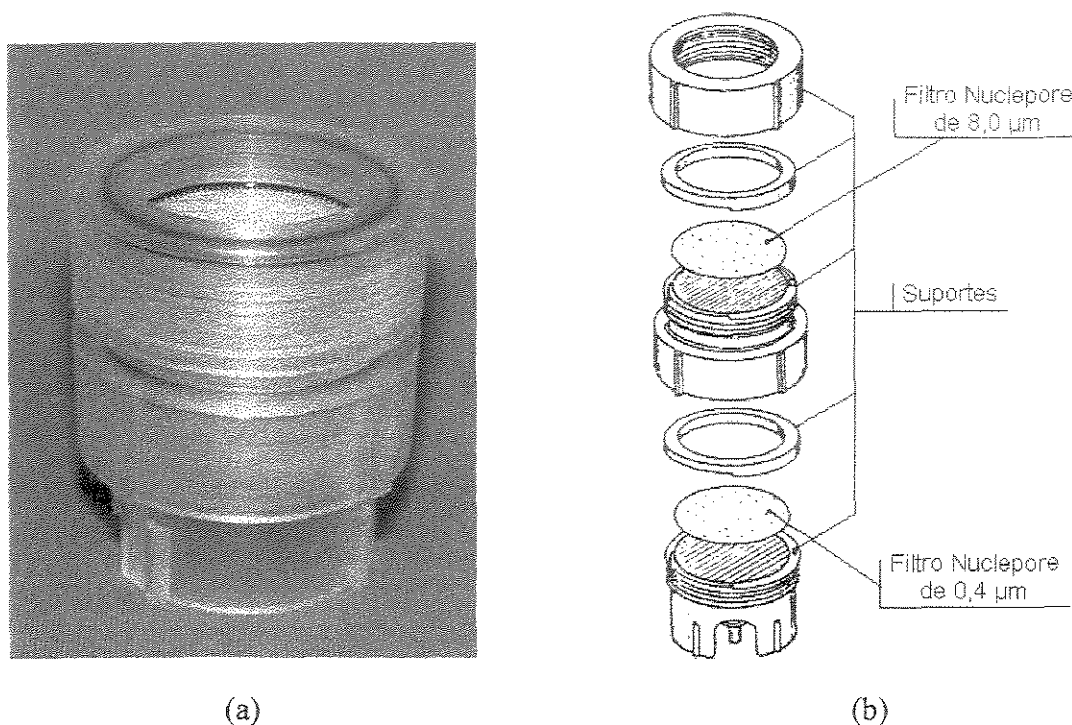


Figura 5.9 – (a) Foto do amostrador AFG; (b) Esquema mostrando os componentes do amostrador.

Neste trabalho, as amostras de particulado atmosférico foram coletadas por um tempo de 24 horas, das 14 h até as 14 h do dia seguinte, nos períodos de março a setembro de 1999 (outono/inverno) e de dezembro de 1999 a fevereiro de 2000 (verão), com uma frequência de duas amostragens por semana e, em alguns períodos, foram realizadas coletas diárias.

A concentração do material particulado depositado nos filtros foi realizada através da análise gravimétrica, que é a pesagem do filtro antes e depois da amostragem.

Os filtros contendo o material particulado podem ser analisados diretamente utilizando a EDXRF, enquanto que para a análise pela TXRF é necessária uma digestão ácida dos filtros. A digestão pode ser aberta ou fechada, sob pressão, em bombas de teflon. No caso da digestão, uma massa conhecida de um elemento utilizado como padrão interno é adicionado à amostra. A vantagem da digestão fechada é a recuperação de elementos voláteis e a utilização de pequenos volumes de ácido (INJUK e VAN GRIEKEN, 1995).

Neste trabalho, para o preparo das amostras, o filtro amostrado foi colocado em um *becker*, adicionado  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$  (1 ml + 3 ml) concentrados e, em seguida, colocado no banho de ultra-som para a retirada do material particulado (KLOCKENKÄMPER et al., 1995). Após a lavagem do filtro, utilizando a mesma solução de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{HCl}$ , a suspensão foi mantida em  $100^\circ\text{C}$  durante 2 horas, para a digestão. O material resultante foi recuperado em 10 ml utilizando água deionizada. Em seguida, foi adicionado 100  $\mu\text{l}$  de uma solução de gálio (1025  $\mu\text{g/ml}$ ) usado como padrão interno, resultando em uma concentração de 10,148  $\mu\text{g/ml}$  do padrão em cada amostra. O padrão interno é utilizado para eliminar o efeito de geometria, porque o filme fino formado sobre o substrato não possui geometria regular. Desta forma, a intensidade dos raios X obtida na irradiação da amostra depende da posição em que esta for colocada no suporte. Com a adição do padrão interno, o resultado obtido será sempre em relação a este padrão, não importando, dessa forma, a posição da amostra. Cinco microlitros da solução foi então pipetado no suporte de perspex (lucite) (SCHMITT, 1987) e secas com lâmpada infra-vermelha (SAVAGE e HASWELL, 1998). Toda a preparação das amostras foi realizada em uma câmara de fluxo laminar para evitar a contaminação através do material em suspensão no ar, dentro do laboratório.

As amostras foram medidas por 300 segundos, pela técnica da reflexão total, na linha de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, SP, utilizando feixe de radiação policromática na excitação das amostras.

### 5.3.2 Amostra de água fluvial

Os rios são de interesse em um contexto global porque, embora as características dos rios reflitam, predominantemente, as condições local e regional, eles são indicadores da saúde do ambiente geral (DUNNETTE e O'BRIEN, 1992).

As principais fontes potenciais de poluentes da água são:

#### a) Fontes Naturais:

Atmosfera, minerais dissolvidos, vegetação, desenvolvimento aquático, escoamento superficial.

b) Atividade agrícola:

Erosão, fertilizantes, pesticidas.

c) Efluentes:

Despejos sanitários, efluentes industriais, escoamento superficial urbano, despejos de embarcações, atividades de construção, mineração.

O material em suspensão na água é composto por partículas maiores do que moléculas e íons dissolvidos. Pode ser classificado em duas categorias: sólidos em suspensão e partículas coloidais. Os sólidos em suspensão podem ser removidos através de filtração ou podem se depositar no fundo dos rios. As partículas coloidais podem permanecer indefinidamente em suspensão e não serem removidos através de filtração. As moléculas e íons dissolvidos na água, normalmente, não depositam-se no fundo do rio e, também, não são removidos através de filtração (LAMB, 1985).

Os rios da região de Campinas são, na sua maioria, classificados como Classe 2, de acordo com a Legislação Federal de Controle da Poluição Ambiental (CETESB, 1991). Nesta classe estão as fontes de água doce destinadas:

- (a) ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional;
- (b) à proteção das comunidades aquáticas;
- (c) à recreação de contato primário;
- (d) à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas;
- (e) à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana.

Os teores máximos para substâncias potencialmente prejudiciais à saúde, para águas de rio Classe 2, de acordo com a resolução CONAMA nº 20, 1986 (CETESB, 1991), estão apresentados na tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Teores máximos de metais em águas e efeitos causados à saúde (Resolução CONAMA nº 20, 1986) (CETESB, 1991).

Elemento	Teor máximo (ng/ml)	Efeitos causados à saúde
V	100	Provoca irritação respiratória, tremores nos dedos e braços; altamente tóxico para animais.
Cr	III – 500	
	VI – 50	É bastante tóxico: produz irritação na pele e nariz.
Mn	100	
Fe	300	Não é tóxico. A inalação de vapores metálicos produz sideroses (pigmentação vermelha no pulmão).
Co	200	
Ni	25	
Cu	20	Possui baixa toxicidade.
Zn	180	É tóxico: provoca febre e calafrios por inalação dos vapores metálicos em baixas doses e tem efeito acumulativo.
Se	10	
Ag	10	
Cd	1	
Sn	2000	
Hg	0,2	É um poderoso veneno. Provoca envenenamento crônico, ataca o sistema nervoso central. Nas crianças, produz danos irreversíveis e, muitas vezes, letal.
Pb	30	Seu excesso provocam trocas sanguíneas, danos severos ao sistema nervoso e provocam, também, problemas digestivos.
U	20	

As amostras de água de rio fornecidas pela SANASA, Campinas, SP, foram coletadas semanalmente nos postos de captação de água dos rios Atibaia e Capivari e, também, no ribeirão Pinheiros, todos no município de Campinas, no período de março de 1998 a janeiro de 1999. As amostras foram armazenadas em frascos de 500 ml, acidificadas e mantidas sob refrigeração.

Para se efetuar a pré-concentração, por precipitação, dos elementos presentes nas amostras foi utilizado o agente quelante, não específico, denominado ditiocarbamato de pirrolidina de amônio (APDC). Este agente quelante forma complexos insolúveis com a maioria dos trinta metais de transição: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, W, Te, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi e U. A alta estabilidade e baixa solubilidade dos quelatos de ditiocarbamatos metálicos são suficientes para permitir a recuperação quantitativa de

muitos metais sem, praticamente, nenhum pré-tratamento de águas naturais (SIMABUCO et al., 1995).

No preparo da amostra, foi realizada uma pré-filtragem á vácuo utilizando filtro de celulose com diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ , tomado um volume de 200 ml sendo ajustado o pH para o valor 3, a seguir adicionados 4 ml de uma solução 1% de APDC e a mistura agitada durante 20 minutos. A mistura foi filtrada á vácuo em um filtro de celulose, com diâmetro de poro de 0,45  $\mu\text{m}$ , sendo posteriormente colocado em um dessecador durante várias horas, para secagem. As amostras foram medidas por 500 segundos utilizando a EDXRF, com tubos de raios X, alvo de molibdênio e filtro de zircônio dos sistemas de fluorescência de raios X instalado no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN), CENA/USP, Piracicaba, SP, e na FEC/UNICAMP, Campinas, SP.

### **5.3.3 Amostra de água pluvial**

A água da chuva, no instante da formação e precipitação, é muito pura porque se origina de um processo de evaporação da água, parte do ciclo hidrológico. Entretanto, a pureza da água precipitada é rapidamente deteriorada por causa do carregamento dos particulados e gases em suspensão na atmosfera. Entre os principais gases dissolvidos na água da chuva estão o dióxido de enxofre e os óxidos de nitrogênio, responsáveis pelo fenômeno da chuva ácida, que são prejudiciais para as construções, plantas e animais. Em seres humanos, ainda não foi detectado nenhum efeito significativo da chuva ácida (LAMB, 1985).

O pH de uma chuva normal é levemente ácida, em torno de 5 a 5,6. Esta pequena acidez é devido ao dióxido de carbono e outros materiais ácidos, incluindo sulfatos de origem natural que são adsorvidos durante o processo de precipitação (DUNNETTE e O'BRIEN, 1992).

As amostras de água de chuva foram coletadas em 4 pontos diferentes da cidade e município de Campinas, sendo um ponto de coleta localizado na estação de tratamento de água 1 e 2 (ETA's 1 e 2) próximo ao centro da cidade de Campinas; na ETA's 3 e 4, periferia da cidade; no ponto de captação de água no rio Atibaia, próximo à rodovia D. Pedro I e na ETA Capivari, próximo à rodovia dos Bandeirantes. As coletas foram realizadas pela SANASA, no período de maio de 1998 a março de 2000. Os pluviômetros utilizados na coleta da água foram lavados

diariamente com água destilada para a retirada do material depositado. As amostras coletadas foram acidificadas e armazenadas sob refrigeração em frascos de 20 ml (HOLYNSKA et al., 1996; MUIA et al., 1991; SIMABUCO e MATSUMOTO, 2000b).

Para a análise utilizando a TXRF, em um volume de 1 ml da amostra foi adicionado 10  $\mu$ l de uma solução padrão (1025  $\mu$ g/ml), contendo o elemento gálio utilizado como padrão interno. Uma pequena alíquota da amostra com o padrão interno, de 5  $\mu$ l, foi pipetada sobre o lucite (perspex) e seca à vácuo.

Estas amostras também foram medidas por 300 segundos, pela técnica da reflexão total, na linha de fluorescência de raios X do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, SP, utilizando feixe de radiação policromática na excitação das amostras.



## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Análise de amostras utilizando o sistema de fluorescência de raios X com reflexão total e radiação síncrotron

#### 6.1.1 Cálculo da sensibilidade relativa para o sistema

Para calcular a sensibilidade elementar, foram utilizadas dez soluções padrão contendo elementos conhecidos e em diferentes concentrações, acrescidas do elemento gálio (Ga), utilizado como padrão interno. As tabelas 6.1.a e 6.1.b apresentam os valores das concentrações dos elementos e do padrão interno em cada amostra padrão, para determinação da sensibilidade para as linhas K e L, respectivamente.

Tabela 6.1.a - Concentração ( $\mu\text{g/ml}$ ) dos elementos (Al, Si, K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Ga, Se, Sr e Mo) nas soluções padrão, sendo o Ga utilizado como padrão interno, para a determinação da sensibilidade das linhas K.

		Concentração dos Elementos nas Amostras Padrão ( $\mu\text{g/ml}$ )				
Z	Elemento	Padrão 1K	Padrão 2K	Padrão 3K	Padrão 4K	Padrão 5K
13	Al	13,792	25,904	36,627	46,186	54,761
14	Si	13,958	26,217	37,070	46,744	55,423
19	K	4,662	8,757	12,381	15,612	18,511
20	Ca	4,676	8,783	12,418	15,659	18,566
22	Ti	4,606	8,652	12,234	15,426	18,290
24	Cr	4,606	8,652	12,234	15,426	18,290
26	Fe	4,620	8,678	12,270	15,473	18,346
28	Ni	4,630	8,696	12,295	15,504	18,382
30	Zn	4,606	8,652	12,234	15,426	18,290
31	Ga	9,491	8,913	8,402	7,946	7,537
34	Se	4,537	8,522	12,049	15,194	18,015
38	Sr	4,786	9,220	13,341	17,179	20,764
42	Mo	4,762	9,174	13,274	17,094	20,661

Tabela 6.1.b - Concentração (µg/ml) dos elementos (Ga, Mo, Cd, Ba, Pt, Tl e Pb) nas soluções padrão, sendo o Ga utilizado como padrão interno, para a determinação da sensibilidade das linhas L.

Z	Elemento	Concentração dos Elementos nas Amostras Padrão (µg/ml)				
		Padrão 1L	Padrão 2L	Padrão 3L	Padrão 4L	Padrão 5L
31	Ga	9,762	9,404	9,071	8,761	8,471
42	Mo	4,762	9,174	13,274	17,094	20,661
48	Cd	4,762	9,174	13,274	17,094	20,661
56	Ba	4,810	9,266	13,407	17,265	20,868
78	Pt	4,619	8,899	12,876	16,581	20,041
81	Tl	4,762	9,174	13,274	17,094	20,661
82	Pb	4,810	9,266	13,407	17,265	20,868

Os espectros obtidos foram ajustados com o auxílio do software QXAS (*Quantitative X-ray Analysis System*) (IAEA), obtendo-se a área líquida dos raios X característicos dos elementos que compõem a amostra.

Utilizando a equação 4.2 podemos obter a razão entre a intensidade do elemento (i) e do padrão interno (Ga):

$$\frac{I_i}{I_{Ga}} = \frac{s_i}{s_{Ga}} \frac{C_i}{C_{Ga}}$$

$$\frac{I_i}{I_{Ga}} C_{Ga} = \frac{s_i}{s_{Ga}} C_i$$

Fazendo

$$R_i = \frac{I_i}{I_{Ga}} C_{Ga} \quad (6.1)$$

e 
$$S_i = \frac{s_i}{s_{Ga}}$$

tem-se

$$R_i = S_i C_i \quad (6.2)$$

onde,  $R_i$  = intensidade relativa.

$I_i$  = intensidade de raios X do elemento i na amostra.

$C_i$  = concentração do elemento i na amostra.

$I_{Ga}$  = intensidade de raios X do padrão interno (Ga) na amostra.

$C_{Ga}$  = concentração do padrão interno (Ga) na amostra.

$s_i$  = sensibilidade do sistema para o elemento i.

$s_{Ga}$  = sensibilidade do sistema para o padrão interno Ga.

$S_i$  = sensibilidade relativa do sistema para o elemento i.

O coeficiente angular ( $S_i$ ) da reta, no gráfico  $R_i \times C_i$ , representa a sensibilidade relativa do elemento i. Nas tabelas 6.2.a e 6.2.b tem-se os valores calculados para a intensidade relativa  $R_i$  de cada elemento, utilizando a equação 6.1, para as linhas K e L, respectivamente.

Tabela 6.2.a - Intensidade relativa  $R_i$  dos elementos nas amostras padrão para a determinação da sensibilidade das linhas K.

Z	Elemento	Intensidade Relativa $R_i$ nas Amostras Padrão ( $\mu\text{g/ml}$ )				
		Padrão 1K	Padrão 2K	Padrão 3K	Padrão 4K	Padrão 5K
13	Al	0,043	0,082	0,113	0,140	0,170
14	Si	0,048	0,129	0,149	0,179	0,222
19	K	0,376	0,585	0,702	0,905	1,293
20	Ca	0,443	1,004	1,167	1,512	1,912
22	Ti	0,818	1,517	2,139	2,645	3,355
24	Cr	1,670	3,141	3,833	4,715	7,013
26	Fe	2,910	4,166	5,911	7,692	8,851
28	Ni	3,611	7,542	8,566	11,374	14,187
30	Zn	4,719	9,299	10,176	13,938	18,051
31	Ga	9,491	8,913	8,402	7,946	7,537
34	Se	5,149	9,120	12,000	14,810	19,285
38	Sr	1,869	4,331	6,083	9,717	11,524
42	Mo	0,149	0,210	0,269	0,330	0,449

Tabela 6.2.b - Intensidade relativa  $R_i$  dos elementos nas amostras padrão para a determinação da sensibilidade das linhas L.

Z	Elemento	Intensidade Relativa $R_i$ nas Amostras Padrão ( $\mu\text{g/ml}$ )				
		1L	2L	3L	4L	5L
31	Ga	9,762	9,404	9,071	8,761	8,471
42	Mo	0,164	0,257	0,506	0,727	0,777
48	Cd	0,114	0,310	0,551	0,874	0,915
56	Ba	0,538	0,950	1,564	2,740	2,807
78	Pt	2,325	4,575	8,199	12,066	13,208
81	Tl	1,852	4,981	5,459	9,314	12,867
82	Pb	1,945	3,851	6,571	10,159	10,909

Utilizando os dados das tabelas 6.1.a, 6.1.b, 6.2.a e 6.2.b, foram obtidos os gráficos das regressões lineares para cada elemento (figuras 6.1 a 6.3) e, com isto, calculada a sensibilidade para cada elemento. Os gráficos apresentam os valores da sensibilidade e, também, os coeficientes de determinação,  $r^2$ , das curvas de  $R_i \times C_i$ .

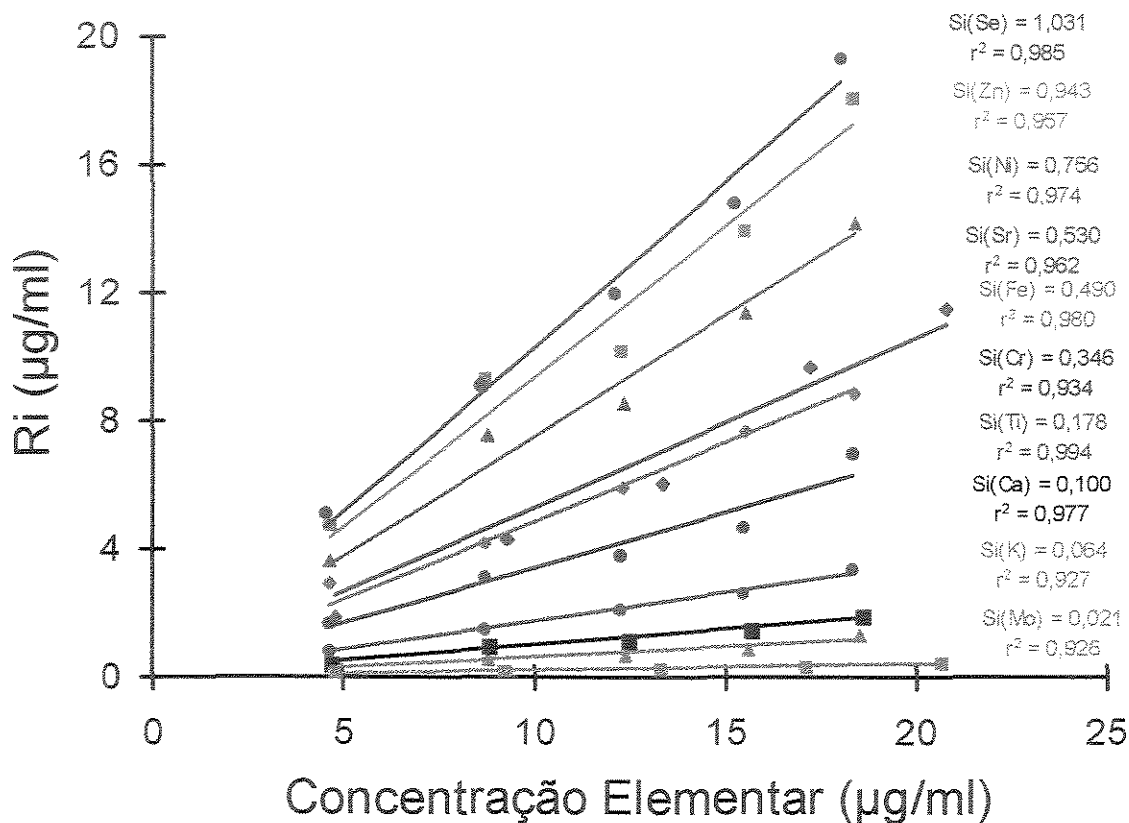


Figura 6.1 - Regressão linear para a obtenção da sensibilidade relativa para a série K dos elementos K, Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn, Se, Sr e Mo.

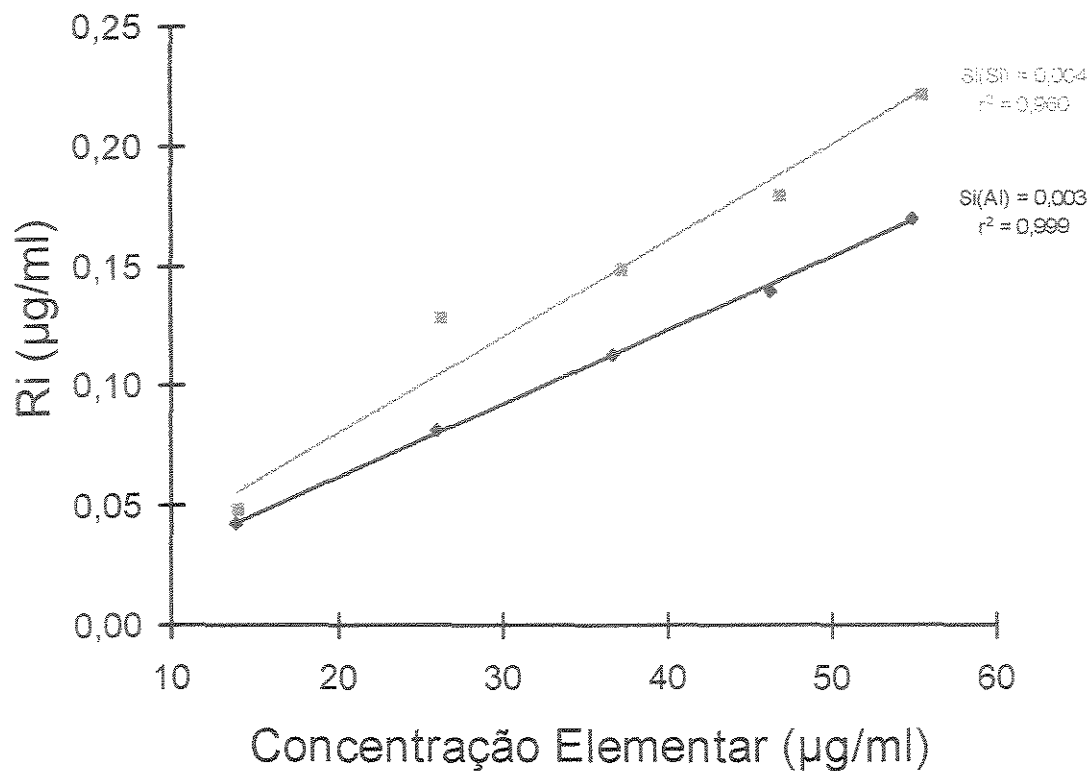


Figura 6.2 - Regressão linear para a obtenção da sensibilidade relativa para a série K dos elementos Al e Si.

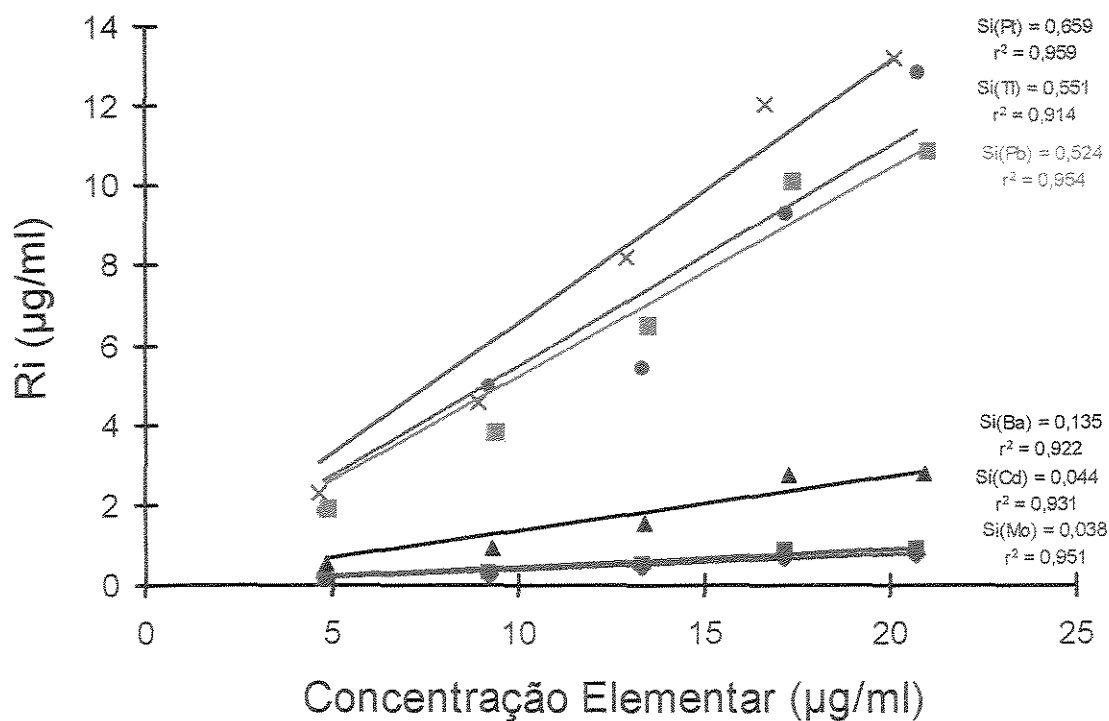


Figura 6.3 - Regressão linear para a obtenção da sensibilidade relativa para a série L dos elementos Mo, Cd, Ba, Pt, Tl e Pb.

As sensibilidades obtidas pelas regressões lineares estão apresentadas nas tabelas 6.3.a e 6.3.b.

Tabela 6.3.a - Sensibilidade relativa obtida pela regressão linear para as linha K (figuras 6.1 e 6.2).

<b>Z</b>	<b>Elemento</b>	<b>Sensibilidade (<math>S_i</math>)</b>
13	Al	0,003
14	Si	0,004
19	K	0,064
20	Ca	0,100
22	Ti	0,177
24	Cr	0,346
26	Fe	0,490
28	Ni	0,756
30	Zn	0,943
34	Se	1,031
38	Sr	0,530
42	Mo	0,021

Tabela 6.3.b - Sensibilidade relativa obtida pela regressão linear para as linhas L (figura 6.3).

<b>Z</b>	<b>Elemento</b>	<b>Sensibilidade (<math>S_i</math>)</b>
42	Mo	0,038
48	Cd	0,044
56	Ba	0,135
78	Pt	0,659
81	Tl	0,551
82	Pb	0,524

Com os dados das tabelas 6.3.a e 6.3.b foram obtidas as curvas da sensibilidade para as linhas K e L dos elementos na faixa de interesse e mesmo para os elementos não presentes nas amostras padrão (figuras 6.4 e 6.5).

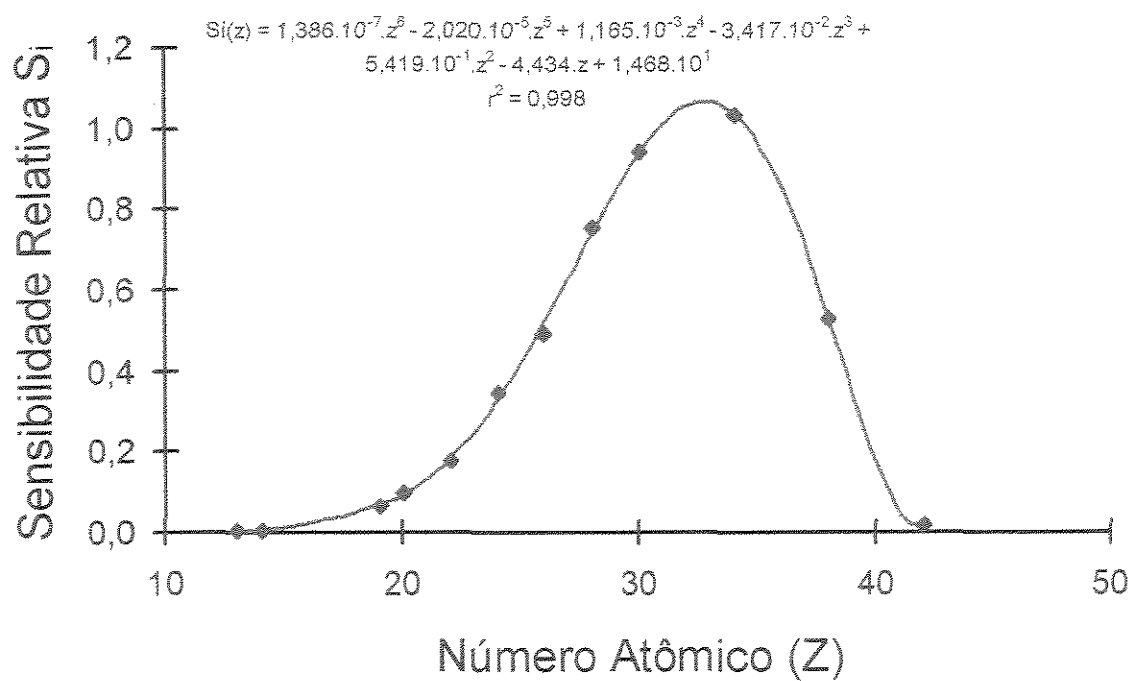


Figura 6.4 - Curva da Sensibilidade Relativa ( $S_i$ ) para a série K utilizando TXRF, com radiação síncrotron.

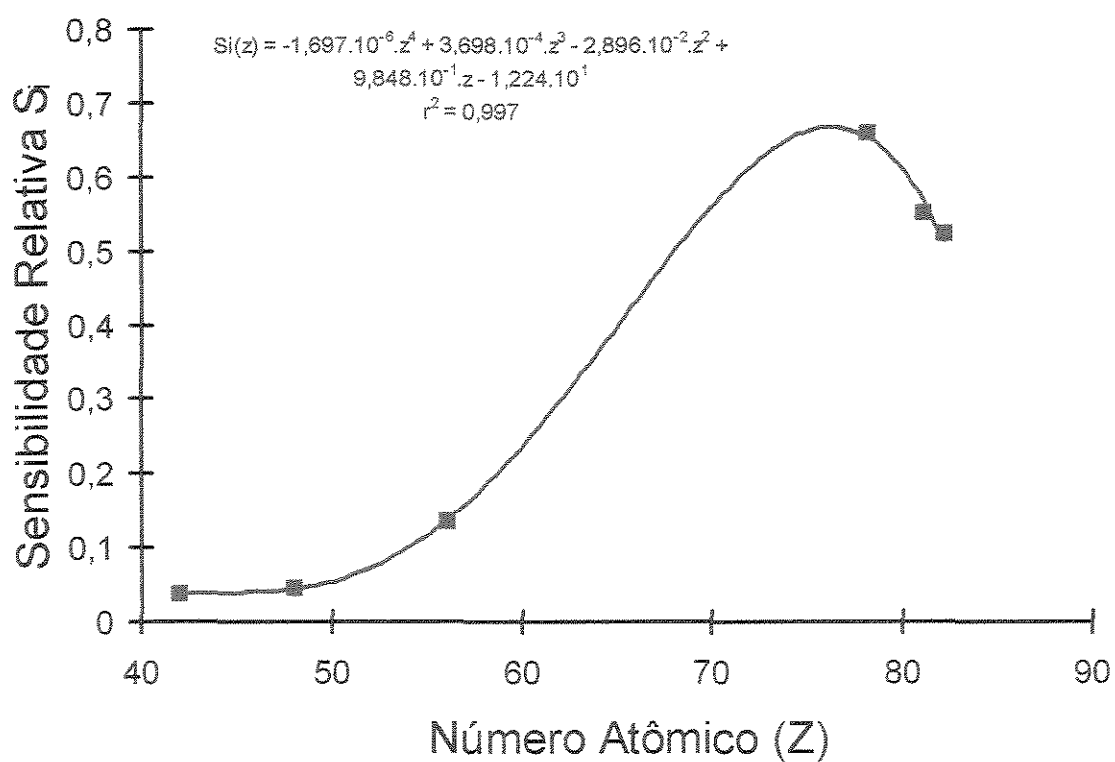


Figura 6.5 - Curva da Sensibilidade Relativa ( $S_i$ ) para a série L utilizando TXRF, com radiação síncrotron.

A equação obtida, que relaciona a sensibilidade relativa  $S_i$ , para a linha K, com o número atômico ( $z$ ) do elemento é dada por:

$$S_i(z) = 1,386.10^{-7}.z^6 - 2,020.10^{-5}.z^5 + 1,165.10^{-3}.z^4 - 3,417.10^{-2}.z^3 + 5,419.10^{-1}.z^2 - 4,434.z + 1,468.10^1 \quad (6.3)$$

e o coeficiente de determinação é  $r^2 = 0,998$ . Para a linha L, foi obtida a equação abaixo:

$$S_i(z) = -1,697.10^{-6}.z^4 + 3,698.10^{-4}.z^3 - 2,896.10^{-2}.z^2 + 9,848.10^{-1}.z - 1,224.10^1 \quad (6.4)$$

com um coeficiente de determinação  $r^2 = 0,997$ .

### 6.1.2 Limite Mínimo Detectável (LMD)

O limite mínimo detectável (LMD) foi calculado para a TXRF, com radiação síncrotron e, para isto, foi ajustada a área abaixo do pico de cada elemento de interesse no espectro dos raios X característicos, obtendo-se as intensidades do *background*. Os ajustes foram realizados para amostras de material particulado atmosférico e água de chuva. Para o cálculo, utilizou-se a equação abaixo (CURRIE, 1968; KLOCKENKÄMPER, 1995):

$$LMD_i = 3 \sqrt{\frac{I_i(BG)}{t}} \frac{C_{Ga}}{I_{Ga} S_i} \quad (6.5)$$

onde,  $t$  = tempo de contagem (s).

Utilizando as equações 6.3, 6.4 e 6.5, com os dados das intensidades obtidas para o *background*, foram calculados os limites mínimos detectáveis, mostrados na tabela 6.4.a e 6.4.b, extrapolados para um tempo de 1000 s.

Com os dados das tabelas 6.4.a e 6.4.b foram levantadas as curvas do LMD para as linhas K e L, utilizando TXRF com radiação síncrotron (figuras 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9) para o material particulado atmosférico e para a água de chuva.



Tabela 6.4.a - Valores do limite mínimo detectável (LMD) para as linhas K, para o material particulado atmosférico e para a água de chuva, extrapolados para um tempo de contagem de 1000 s.

Z	Elemento	Material Particulado Atmosférico LMD (ng/m <sup>3</sup> )	Água de Chuva LMD (ng/ml)
13	Al	63,8	63,7
14	Si	41,3	48,8
15	P	15,7	27,6
16	S	8,8	10,4
19	K	3,0	5,2
20	Ca	2,1	2,7
22	Ti	1,1	1,6
23	V	0,8	1,2
24	Cr	0,6	0,9
25	Mn	0,5	0,8
26	Fe	0,4	0,7
27	Co	0,4	0,6
28	Ni	0,3	0,6
29	Cu	0,3	0,6
30	Zn	0,3	0,6
34	Se	0,5	0,7
35	Br	0,7	1,0
37	Rb	1,2	1,7
38	Sr	1,7	2,2
40	Zr	5,5	5,9
42	Mo	45,1	26,1

Tabela 6.4.b - Valores do limite mínimo detectável (LMD) para as linhas L, para o material particulado atmosférico e para a água de chuva, extrapolados para um tempo de contagem de 1000 s.

Z	Elemento	Material Particulado Atmosférico (LMD) (ng/m <sup>3</sup> )	Água de Chuva LMD (ng/ml)
42	Mo	8,9	11,1
48	Cd	4,8	8,0
56	Ba	1,5	2,1
73	Ta	0,4	1,0
80	Hg	0,6	1,3
81	Tl	0,7	1,3
82	Pb	0,9	1,3

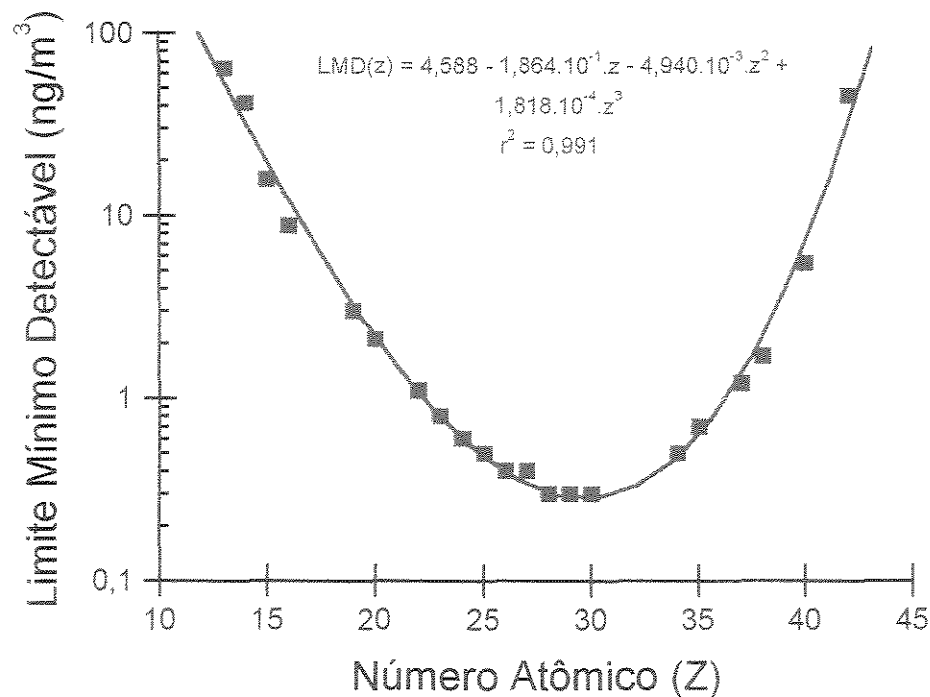


Figura 6.6 - Limite Mínimo Detectável (LMD) para a linha K, utilizando a TXRF com radiação síncrotron, para o material particulado atmosférico.

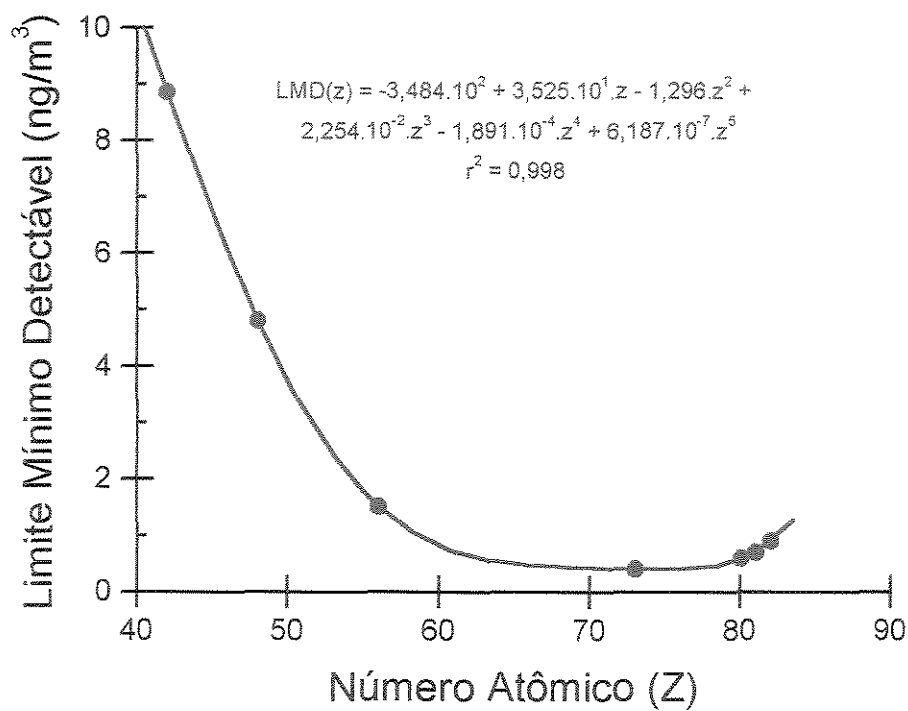


Figura 6.7 - Limite Mínimo Detectável (LMD) para a linha L, utilizando a TXRF com radiação síncrotron, para o material particulado atmosférico.

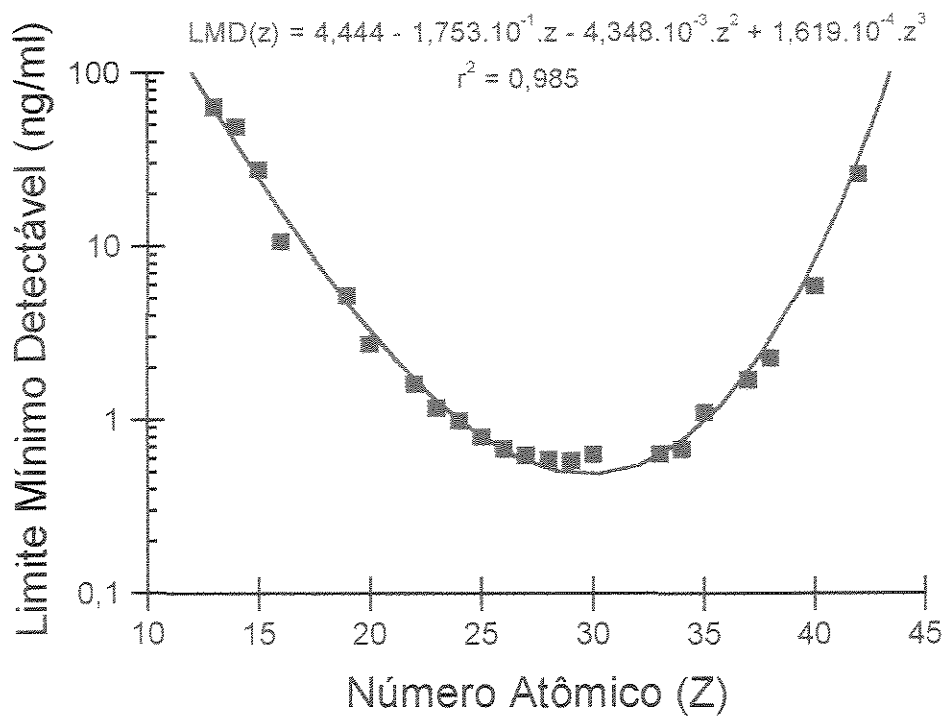


Figura 6.8 – Limite Mínimo Detectável (LMD) para a linha K, utilizando a TXRF, com radiação síncrotron, para a água de chuva.

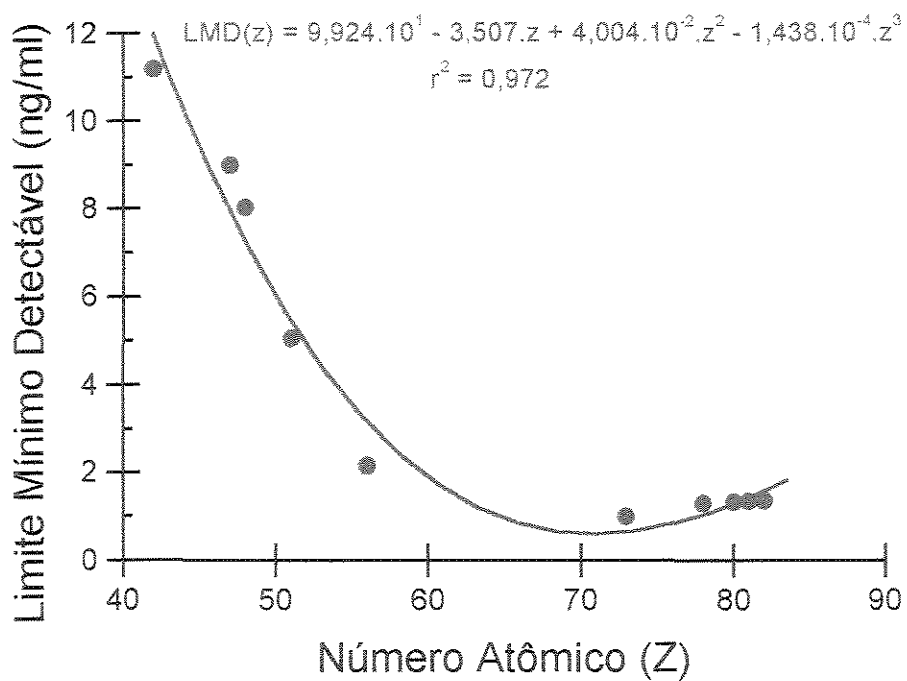


Figura 6.9 – Limite Mínimo Detectável (LMD) para a linha L, utilizando a TXRF, com radiação síncrotron, para a água de chuva.

Para verificar o ajuste da curva de calibração para as linhas K e L, foram analisados dois padrões líquidos certificados e os dados calculados comparados com os valores certificados. Na tabela 6.5 é apresentado o resultado para o padrão certificado da *Merck* (11355-ICP-*Multi Element Standard IV*), com 18 elementos analisados e valores certificados de  $1000 \pm 10 \mu\text{g/ml}$ . Podemos observar que os valores se aproximam bastante, apresentando um desvio máximo de 8 %.

Na tabela 6.6 é mostrado o resultado obtido para o padrão certificado da *Aldrich* (*Drinking Water Pollutants*), com 7 elementos e valores certificados variando de 5 a  $100 \mu\text{g/ml}$ . Os resultados mostram um desvio máximo de 12 %.

Nas análises de amostras de material particulado e de água de chuva foram utilizadas as curvas de calibração e os limites de detecção obtidos neste tópico.

Tabela 6.5 - Comparação entre os valores medido e certificado, obtidos da análise de um padrão líquido certificado da *Merck*, para verificação da curva de calibração.

Z	Elemento	Valor Medido ( $\mu\text{g/ml}$ )	Valor Certificado ( $\mu\text{g/ml}$ )	Erro (%)
13	Al	$1080,3 \pm 82,2$	$1000,0 \pm 10,0$	8,0
19	K	$939,8 \pm 112,9$	$1000,0 \pm 10,0$	6,0
20	Ca	$1054,4 \pm 40,0$	$1000,0 \pm 10,0$	5,4
24	Cr	$1004,9 \pm 4,0$	$1000,0 \pm 10,0$	0,5
25	Mn	$1062,9 \pm 28,9$	$1000,0 \pm 10,0$	6,3
26	Fe	$1051,2 \pm 16,6$	$1000,0 \pm 10,0$	5,1
27	Co	$949,0 \pm 28,9$	$1000,0 \pm 10,0$	5,1
28	Ni	$997,0 \pm 12,6$	$1000,0 \pm 10,0$	0,3
29	Cu	$1027,6 \pm 3,5$	$1000,0 \pm 10,0$	2,8
30	Zn	$1046,8 \pm 8,1$	$1000,0 \pm 10,0$	4,7
38	Sr	$958,5 \pm 3,0$	$1000,0 \pm 10,0$	4,1
47	Ag	$1055,8 \pm 26,7$	$1000,0 \pm 10,0$	5,6
48	Cd	$1046,5 \pm 152,8$	$1000,0 \pm 10,0$	4,6
49	In	$1026,8 \pm 105,0$	$1000,0 \pm 10,0$	2,7
56	Ba	$919,8 \pm 8,9$	$1000,0 \pm 10,0$	8,0
81	Tl	$943,2 \pm 26,5$	$1000,0 \pm 10,0$	5,7
82	Pb	$929,1 \pm 15,8$	$1000,0 \pm 10,0$	7,1
83	Bi	$936,4 \pm 21,1$	$1000,0 \pm 10,0$	6,4

Tabela 6.6 - Comparação entre os valores medido e certificado, obtidos da análise de um padrão líquido certificado da *Aldrich*, para verificação da curva de calibração.

<b>Z</b>	<b>Elemento</b>	<b>Valor Medido (<math>\mu\text{g/ml}</math>)</b>	<b>Valor Certificado (<math>\mu\text{g/ml}</math>)</b>	<b>Erro (%)</b>
24	Cr	$9,4 \pm 0,4$	$10,0 \pm 0,5$	6,0
33	As	$8,8 \pm 0,9$	$10,0 \pm 0,5$	12,0
34	Se	$4,5 \pm 0,6$	$5,0 \pm 0,3$	10,0
47	Ag	$9,7 \pm 0,7$	$10,0 \pm 0,5$	3,0
48	Cd	$5,6 \pm 0,9$	$5,0 \pm 0,3$	12,0
56	Ba	$110,2 \pm 8,4$	$100,0 \pm 5,0$	10,2
82	Pb	$9,0 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,5$	10,0

### 6.1.3 Análise dos resultados para as amostras de aerossol coletadas no posto da CETESB

#### 6.1.3.1 Caracterização média da concentração elementar do material particulado

Na figura 6.10 tem-se o espectro dos raios X característicos dos elementos de uma amostra de particulado fino coletada no dia 01/08/99, no posto da CETESB.

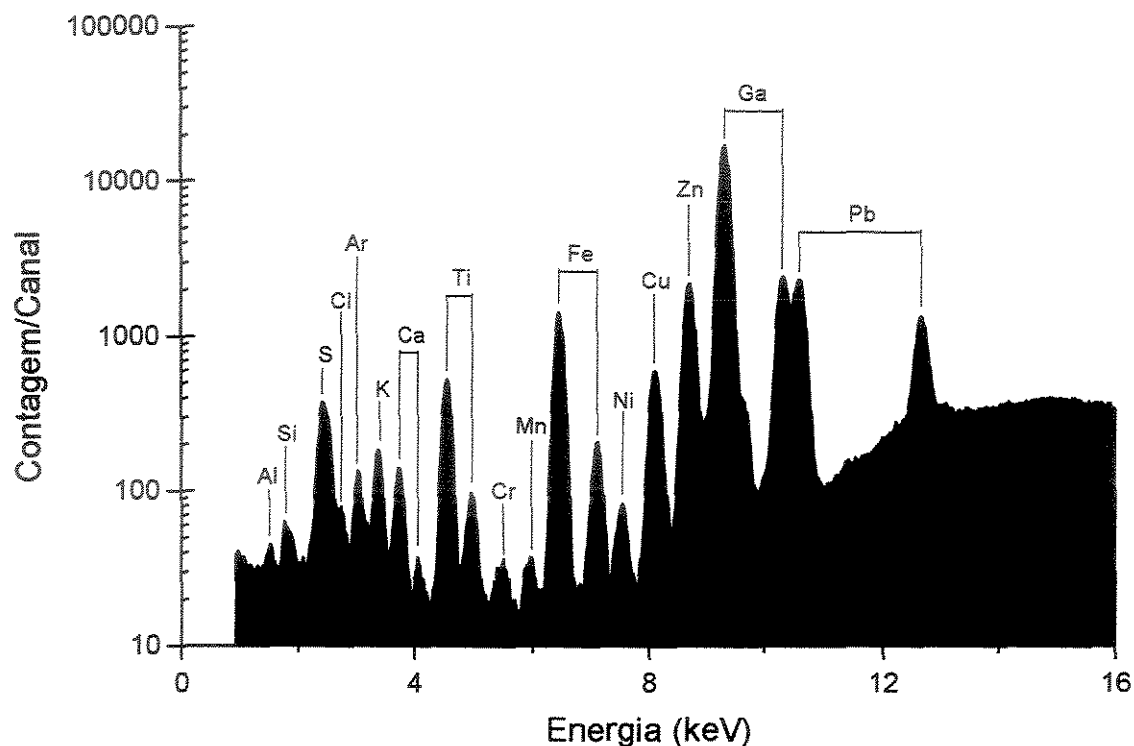


Figura 6.10 – Espectro dos raios X característicos dos elementos na amostra de particulado fino coletada no dia 01/08/99, no posto da CETESB.

As concentrações elementares mínima, máxima e média para as amostras coletadas durante o outono/inverno de 1999 e no verão de 1999/2000 são apresentadas nas tabelas 6.7 e 6.8. Pode-se observar que, quando comparados os valores médios, os elementos Al, Si, Ti e Fe apresentam maiores concentrações no material particulado grosso (MPG) e o S aparece com maiores valores no material particulado fino (MPF).

Quando comparados os valores médios obtidos no outono/inverno e verão, verifica-se que ocorre uma redução nas concentrações elementares médias, de maneira geral, no período de verão. A redução, porém, não ocorre na mesma proporção, sendo, por exemplo, em torno de 60% para Si, Ti e Fe e de 40% para o Al e S. Este comportamento mostra que os processos de produção e/ou remoção de particulados da atmosfera são diferentes para as duas estações climáticas.

Tabela 6.7 – Concentrações elementares mínima, máxima e média para os particulados fino e grosso coletados durante o outono/inverno/99, no posto CETESB, na região central de Campinas, SP.

	Nº Amostras	Mínimo (ng/m <sup>3</sup> )	Máximo (ng/m <sup>3</sup> )	Média (ng/m <sup>3</sup> )	D. P. (ng/m <sup>3</sup> )
MPF*	69	3,0	49,9	18,0	9,8
Est.*	69	0,0	80,0	21,6	22,8
Al	69	71,1	1053,1	274,1	182,2
Si	69	48,9	1365,5	361,5	318,1
P	17	16,8	73,0	30,1	14,0
S	69	56,6	3240,7	577,9	561,9
K	69	30,0	478,4	209,1	118,6
Ca	69	67,2	613,1	198,1	113,0
Ti	69	3,0	384,2	36,3	55,7
V	7	1,8	10,2	5,7	3,5
Cr	69	0,6	29,4	7,5	5,3
Mn	69	1,3	12,3	5,2	2,4
Fe	69	76,7	901,8	299,3	169,7
Co	43	0,4	9,1	2,0	2,0
Ni	69	0,7	12,8	3,7	2,8
Cu	69	2,0	154,4	14,2	25,2
Zn	69	16,1	605,0	73,1	97,0
Se	35	0,5	5,6	1,8	1,1
Br	30	1,0	13,6	2,8	2,8
Rb	40	1,6	16,5	5,2	3,5
Sr	37	1,7	13,5	5,5	3,3
Zr	31	6,1	169,8	26,6	31,6
Ba	30	2,0	55,2	8,7	13,1
Hg	55	0,9	30,9	8,0	6,8
Tl	45	0,9	88,5	34,1	20,1
Pb	39	0,9	45,5	7,9	10,7

(a) Material Particulado Fino

	Nº Amostras	Mínimo (ng/m <sup>3</sup> )	Máximo (ng/m <sup>3</sup> )	Média (ng/m <sup>3</sup> )	D. P. (ng/m <sup>3</sup> )
MPG**	69	12,4	156,3	53,5	30,1
Est.*	69	0,0	80,0	21,6	22,8
Al	69	74,6	2032,5	602,7	469,9
Si	69	260,2	8334,3	2496,6	1856,6
P	22	15,8	89,0	31,7	16,1
S	69	107,9	1451,3	529,7	321,1
K	69	46,9	2937,1	607,1	523,9
Ca	69	317,0	4345,9	1468,0	829,8
Ti	69	27,9	1154,8	246,1	213,0
V	19	0,8	44,1	13,6	12,2
Cr	69	1,2	248,9	23,9	30,8
Mn	69	7,5	125,8	28,8	18,9
Fe	69	291,0	6305,8	1968,9	1293,2
Co	69	0,8	24,1	7,0	5,2
Ni	69	0,8	15,7	6,0	3,5
Cu	69	5,8	46,0	20,8	9,5
Zn	69	28,5	369,0	94,1	55,5
Se	15	0,7	2,6	1,3	0,6
Br	24	0,7	12,2	2,6	2,6
Rb	48	1,8	16,7	6,5	3,8
Sr	46	1,9	31,4	5,7	4,9
Zr	57	7,0	175,0	43,9	35,6
Ba	25	1,7	25,5	10,8	6,9
Hg	58	1,0	16,2	6,4	3,6
Tl	49	1,1	92,8	31,1	23,4
Pb	56	1,0	25,0	6,6	5,1

(b) Material Particulado Grosso

Nº Amostras = número de amostras em que cada elemento foi detectado.

D.P. = desvio padrão da variável.

\*Material Particulado Fino, em µg/m<sup>3</sup>.

\*Estiagem, em dias.

\*\*Material Particulado Grosso, em µg/m<sup>3</sup>.

Tabela 6.8 – Concentrações elementares mínima, máxima e média para os particulados fino e grosso coletados durante o verão/99/00, no posto CETESB, na região central de Campinas, SP.

	Nº de Amostras	Mínimo (ng/m <sup>3</sup> )	Máximo (ng/m <sup>3</sup> )	Média (ng/m <sup>3</sup> )	D. P. (ng/m <sup>3</sup> )
MPF*	40	2,9	23,1	9,0	4,5
Est.*	40	0,0	10,0	2,6	2,8
Al	40	63,8	648,0	174,3	133,8
Si	40	41,3	1086,0	164,8	195,9
P	8	16,7	35,2	26,5	7,3
S	40	28,0	1450,6	374,4	361,7
K	40	11,2	215,7	52,0	41,3
Ca	40	16,2	431,9	89,9	88,5
Ti	40	1,6	88,7	12,2	16,5
V	13	1,1	30,0	6,1	7,9
Cr	40	1,1	216,9	19,3	36,5
Mn	40	0,8	18,7	3,9	3,4
Fe	40	26,2	418,0	107,5	85,2
Co	18	0,4	2,2	0,8	0,4
Ni	40	0,6	8,1	2,8	1,7
Cu	40	1,4	15,3	5,2	2,9
Zn	40	6,4	89,7	33,1	14,9
Se	25	0,6	6,4	1,9	1,4
Br	4	1,2	3,9	2,2	1,2
Rb	28	1,3	28,6	5,5	6,2
Sr	17	1,8	20,3	7,0	5,8
Zr	14	5,8	63,6	21,6	17,6
Ba	14	2,0	8,5	3,7	1,7
Hg	32	1,8	31,5	16,4	7,2
Tl	21	1,4	85,5	31,2	27,3
Pb	25	0,9	17,0	5,0	4,1

(a) Material Particulado Fino

	Nº de Amostras	Mínimo (ng/m <sup>3</sup> )	Máximo (ng/m <sup>3</sup> )	Média (ng/m <sup>3</sup> )	D. P. (ng/m <sup>3</sup> )
MPG**	41	2,0	62,6	25,4	15,0
Est.*	41	0,0	10,0	2,6	2,7
Al	41	72,1	1177,1	371,1	268,6
Si	41	77,3	4309,6	1041,4	1022,0
P	7	16,8	51,0	27,8	11,8
S	41	75,8	963,8	315,9	184,3
K	41	50,4	848,3	214,4	149,0
Ca	41	192,3	2219,6	848,7	467,0
Ti	41	8,3	528,8	106,2	99,0
V	3	2,0	17,8	7,7	8,8
Cr	41	1,9	26,8	9,6	5,3
Mn	41	2,9	37,3	14,4	7,5
Fe	41	162,0	4023,8	905,4	676,0
Co	41	0,4	21,5	2,9	3,4
Ni	41	1,3	9,2	4,5	2,1
Cu	41	3,6	31,9	13,0	6,0
Zn	41	20,9	425,2	77,7	62,5
Se	4	0,7	2,8	1,2	1,0
Br	4	0,8	2,8	1,8	0,8
Rb	26	1,4	14,1	4,5	3,2
Sr	22	1,8	10,2	4,7	2,3
Zr	33	8,8	81,6	27,4	17,7
Ba	18	1,6	23,0	7,7	5,1
Hg	33	3,3	23,8	12,8	4,5
Tl	24	4,0	71,0	29,6	20,9
Pb	19	1,0	8,6	4,1	2,3

(b) Material Particulado Grosso

Nº Amostras = número de amostras em que cada elemento foi detectado.

D.P. = desvio padrão da variável.

\*Material Particulado Fino, em µg/m<sup>3</sup>.

\*Estiagem, em dias.

\*\*Material Particulado Grosso, em µg/m<sup>3</sup>.

### 6.1.3.2. Série temporal das concentrações de poluentes

A série temporal das concentrações de particulado inalável (PM<sub>10</sub>), cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 10 µm, são apresentadas nas figuras 6.11 e 6.12 e também estão agrupadas de acordo com as estações climáticas. A série, dada pela soma do material particulado fino (MPF) e grosso (MPG), foi obtida pela análise gravimétrica dos filtros. Verifica-se uma grande variação nas concentrações, de 21 µg/m<sup>3</sup> a 187 µg/m<sup>3</sup>, para o período do outono/inverno e de 9 µg/m<sup>3</sup> a 86 µg/m<sup>3</sup>, no verão.



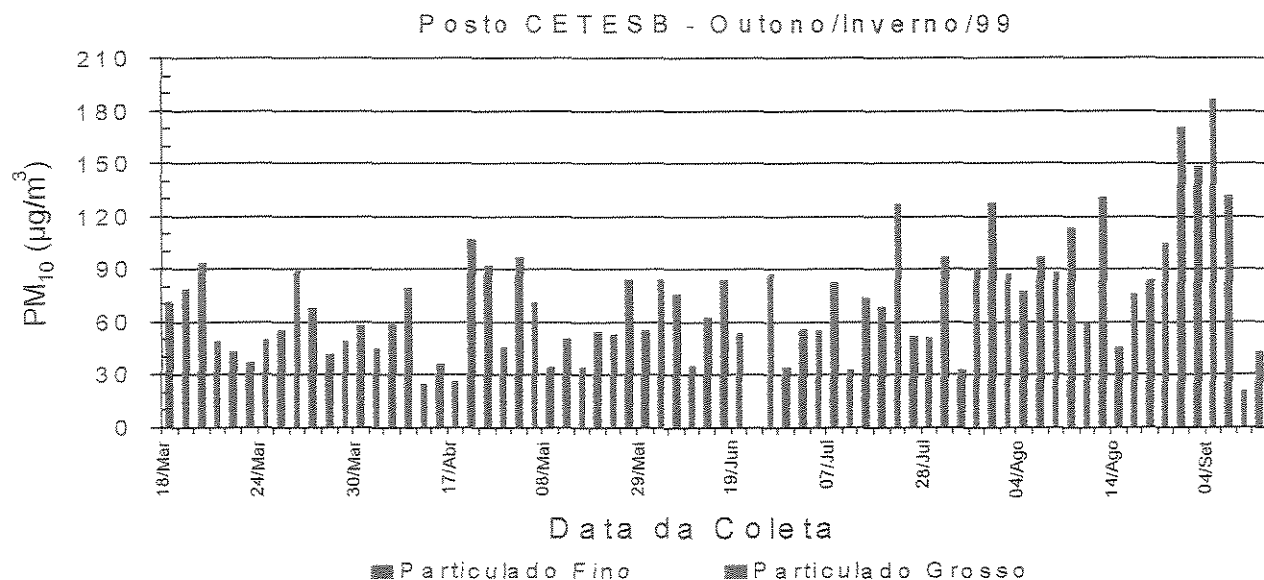


Figura 6.11 – Série temporal das concentrações de particulado inalável ( $PM_{10}$ ), dado pela soma do particulado fino e grosso, obtidos pela análise gravimétrica dos filtros do AFG, coletados durante o outono/inverno/99, no posto CETESB. São representadas médias de 24 horas para comparação com o padrão máximo para a qualidade do ar, que é de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (para um período de 24 horas).

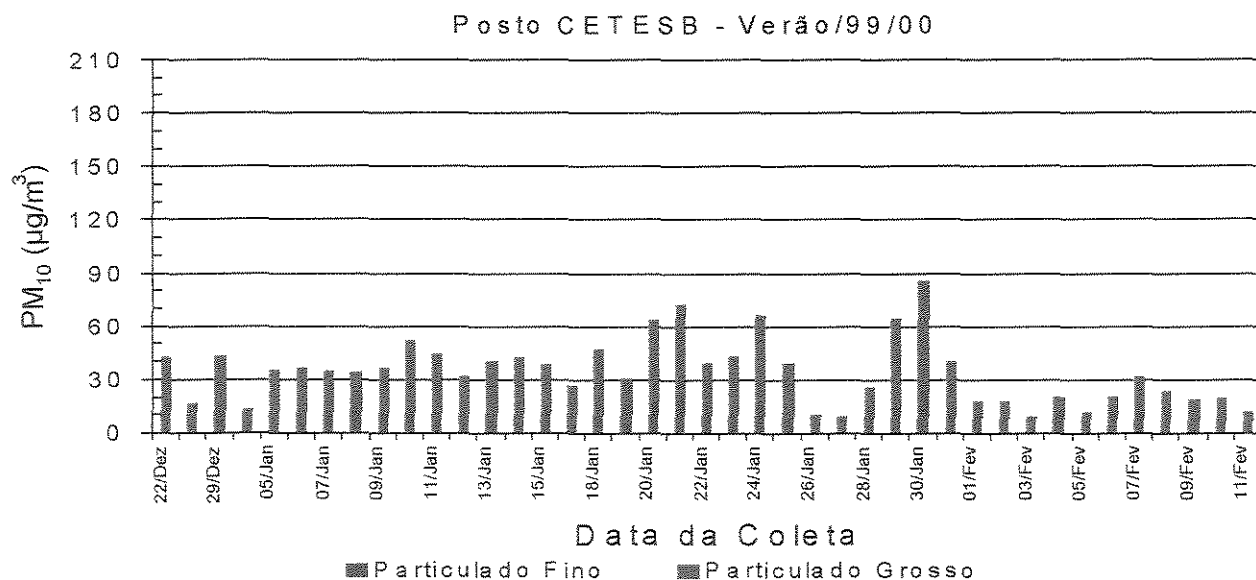


Figura 6.12 – Série temporal das concentrações de particulado inalável ( $PM_{10}$ ), dado pela soma do particulado fino e grosso, obtidos pela análise gravimétrica dos filtros do AFG, coletados durante o verão/99/00, no posto CETESB. São representadas médias de 24 horas para comparação com o padrão máximo para a qualidade do ar, que é de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (para um período de 24 horas).

Observa-se, com isto, uma substancial redução nos valores de  $PM_{10}$  durante o verão, sendo que o valor médio durante o outono/inverno foi de  $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e de  $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$  no verão. Isto ocorre devido às características meteorológicas de cada estação climática. Os dias que apresentaram concentrações menores, foram caracterizados por ocorrência de chuvas ou instabilidades atmosféricas que promovem uma maior dispersão dos poluentes.

Apesar desta redução, verifica-se que a contribuição do particulado fino é de 26% do  $PM_{10}$  e do particulado grosso, de 74%, isto tanto no período do outono/inverno, quanto do verão. Isto mostra que a remoção ocorre de maneira semelhante para as duas frações de particulados.

De acordo com o CONAMA (DERISIO, 1992), a concentração máxima admissível para o particulado inalável, para uma amostragem média de 24 horas, é de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Este limite foi ultrapassado em duas amostragens realizadas no período de inverno, uma no dia 28/08/99 ( $171 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e a outra no dia 04/09/99 ( $187 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Os valores médios do MPG são em torno de 3 vezes maior do que os do MPF (figura 6.13) e independente da época do ano, esta proporção se mantém. A concentração média do MPF e MPG reduziu-se à metade no período de verão.

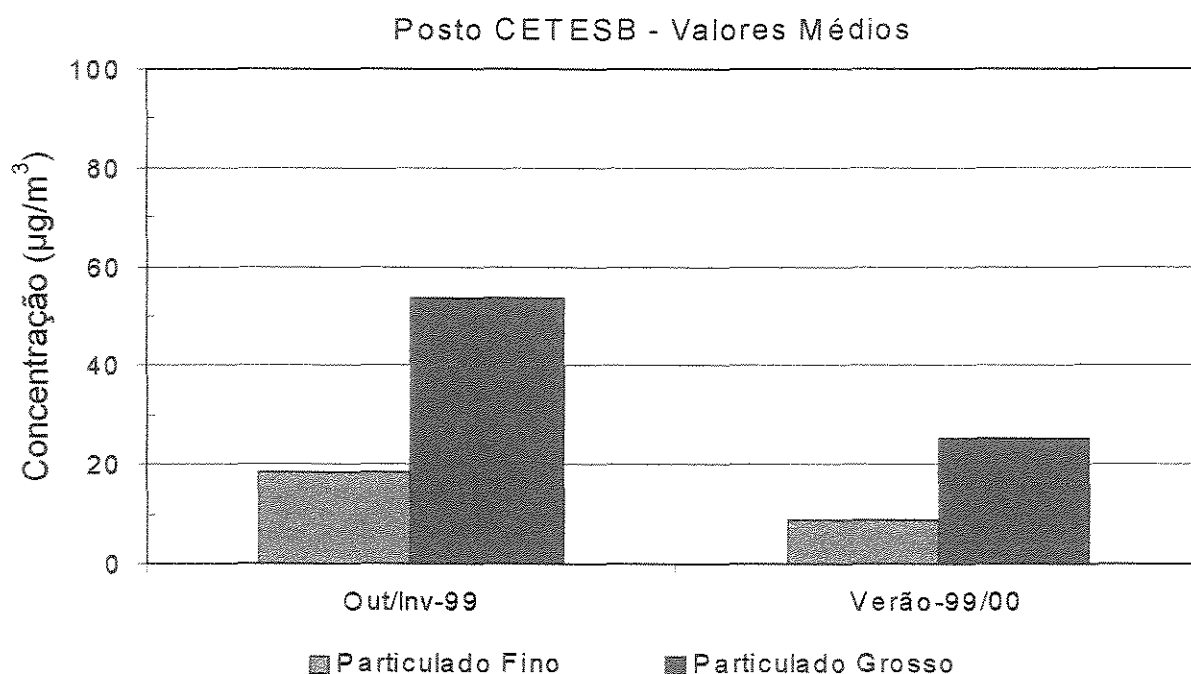


Figura 6.13 – Comparação entre os valores médios dos particulados fino e grosso, em cada estação climática, para as amostras coletadas no posto da CETESB.

### 6.1.3.3. Identificação de fontes do material particulado fino (MPF) para os períodos do outono/inverno e verão

#### 6.1.3.3.1. Análise de Componentes Principais do particulado fino

Considerando-se os dados dos elementos detectados em, pelo menos, 90% das amostras analisadas, foi aplicada a análise de componentes principais (ACP) utilizando 14 variáveis (elementos) tanto para o período do outono/inverno, quanto para o verão.

Após a análise, obteve-se quatro fatores (fontes emissoras) que explicam 89,2% da variabilidade dos dados para o período de outono/inverno e 91,3% para o verão. Os valores das communalidades são superiores a 0,83, o que indica que os fatores obtidos explicam bem a variabilidade de cada variável. Nas tabelas 6.9 e 6.10 temos as matrizes de *factor loadings*, onde os valores indicam como as variáveis estão correlacionadas com as fontes (quanto mais próximo do valor 1, mais correlacionada é a variável com o fator).

Tabela 6.9 – Matriz de *factor loadings* para o particulado fino das amostras coletadas no posto de coleta da CETESB, no outono/inverno/99.

	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Sulfatos	Fator 4 Emissões Veiculares	Comunalidades
Si	<b>0,98</b>		0,14	0,11	0,99
Al	<b>0,89</b>	0,17		0,18	0,85
Ti	<b>0,87</b>		0,25	0,28	0,90
Fe	<b>0,78</b>	0,18	0,16	<b>0,54</b>	0,96
Ca	<b>0,72</b>	0,32	0,33	0,34	0,85
Cu		0,34	0,36	<b>0,84</b>	0,95
Zn	0,28	<b>0,82</b>		0,35	0,87
Ni	0,38	<b>0,66</b>	0,37	0,34	0,83
Cr	0,37	<b>0,64</b>	0,37	0,38	0,83
Mn	0,39	<b>0,64</b>	0,38	0,35	0,83
S		<b>0,52</b>	<b>0,81</b>	0,19	0,96
MPF	0,28	0,24	<b>0,67</b>	<b>0,52</b>	0,86
K	<b>0,58</b>	0,34	<b>0,59</b>	0,37	0,94
Estiagem	<b>0,56</b>	0,38	0,36	<b>0,50</b>	0,84
Autovalor	4,9	2,8	2,5	2,4	Total
Variância (%)	35,1	20,0	17,8	16,4	89,2

Tabela 6.10 – Matriz de *factor loadings* para o particulado fino das amostras coletadas no posto de coleta da CETESB, no verão/99/00.

	Fator 1 Ressuspensão de solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Sulfatos	Fator 4 Emissões Veiculares	Comunalidades
Al	0,87	0,22	0,30	0,26	0,96
Si	0,85	0,21	0,33	0,18	0,91
Ca	0,81	0,29	0,31	0,15	0,86
Fe	0,71	0,51	0,45	0,15	0,99
Ti	0,69	0,33	0,34	0,37	0,84
Cu	0,28	0,35	0,36	0,79	0,95
Zn	0,34	0,77	0,29	0,35	0,91
Mn	0,36	0,71	0,38	0,34	0,89
Ni	0,37	0,70	0,36	0,39	0,91
Cr	0,38	0,69	0,34	0,36	0,87
S	0,30	0,50	0,75	0,21	0,95
MPF	0,31	0,26	0,65	0,56	0,90
K	0,58	0,36	0,63	0,36	0,99
Estiagem	0,57	0,37	0,38	0,55	0,91
Autovalor	4,5	3,3	2,8	2,2	Total
Variância (%)	32,2	23,6	20,0	15,7	91,3

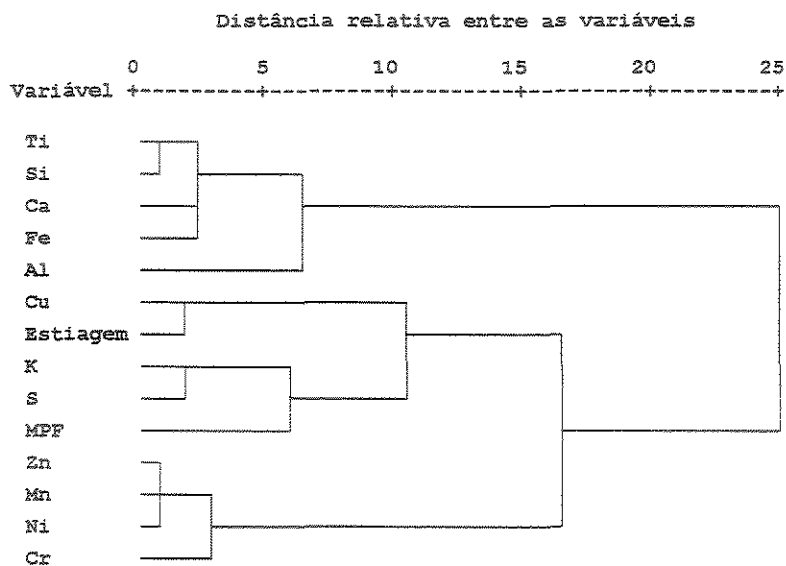
Os *factor loadings* significativos são aqueles maiores que 0,4. De acordo com este dado, podemos identificar fatores semelhantes nos dois períodos.

Para o período do outono/inverno e verão, o fator 1 está associado aos elementos Al, Si, Ti, Fe, Ca e K (MASON, 1966; CASTANHO, 1999). Este fator pode ser identificado como fonte de ressuspensão de solo. O fator 2 possui associação com Zn, Ni, Cr, Mn e S e estão relacionados com emissões industriais e fundições. O fator 3 está associado ao S na forma de sulfatos, emitidos principalmente pela queima de combustíveis fósseis (CASTANHO, 1999) e da cana-de-açúcar. O fator 4 possui uma alta associação com o Cu que é um produto de emissão veicular (CASTANHO, 1999; CHOW et al., 1994; ARTAXO, 1999b).

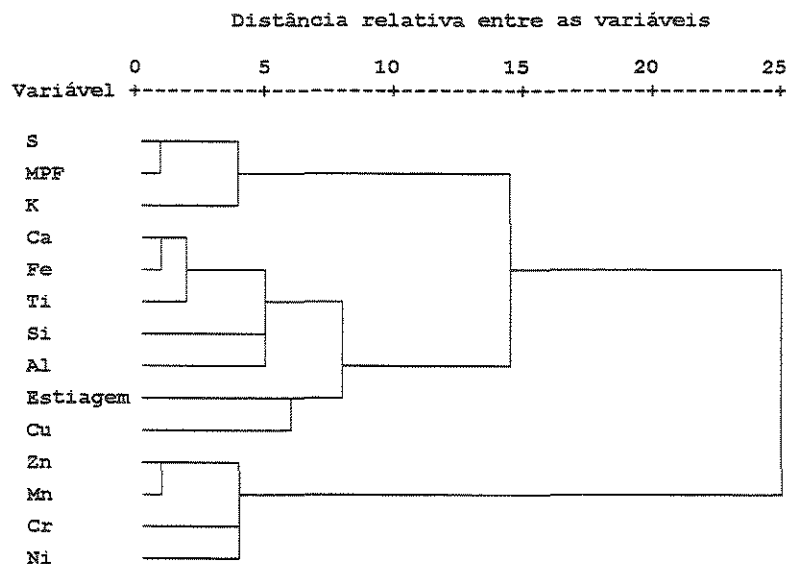
#### 6.1.3.3.2. Análise de *Cluster* para o particulado fino.

Utilizando os mesmos dados da ACP, foram obtidos os dendogramas para os períodos do outono/inverno e verão. Este tipo de agrupamento fornece uma idéia da associação entre as variáveis. Observando os dendogramas (figura 6.14) pode-se ver que as variáveis estão associadas de maneira semelhante à obtida pela ACP. Existe uma associação entre Ti, Si, Ca, Fe e Al indicando a presença de solo. Associa Cu com período de estiagem, indicando a emissão veicular.

Verifica-se um agrupamento entre Zn, Mn, Ni e Cr emitidos por fontes industriais. Agrupa K, S e MPF indicando uma fonte de sulfatos.



(a) outono/inverno/99



(b) verão/99/00

Figura 6.14 – Dendogramas obtidos pela análise de *cluster* das variáveis do particulado fino.

#### 6.1.3.3.3. Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para o particulado fino

Realizando regressões lineares para as variáveis da ACP, pode-se quantificar as concentrações elementares para cada fator identificado. Na tabela 6.11 tem-se os valores associados a cada fator.

Tabela 6.11 – Concentrações elementares, em  $\text{ng/m}^3$ , associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para o particulado fino.

\*Material Particulado Fino, em  $\mu\text{g/m}^3$ ; <sup>†</sup>Estiagem, em dias.

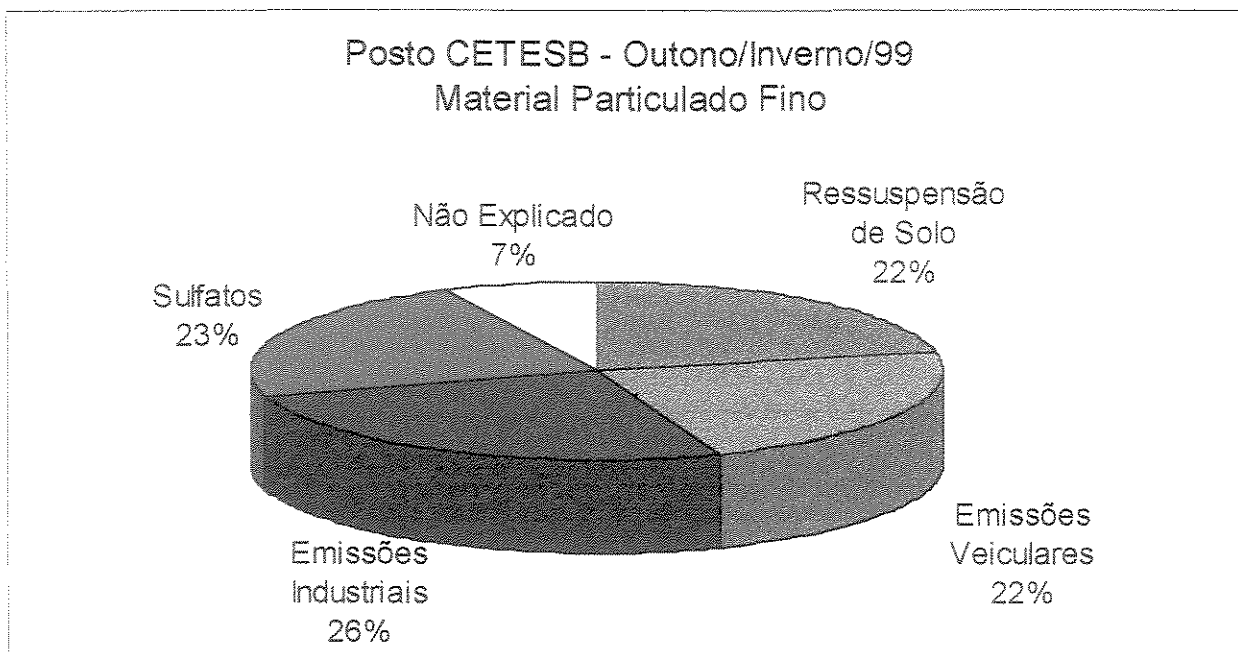
	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Sulfatos	Fator 4 Emissões Veiculares	Total Fino	Média	Total Fino Média
Si	279,7	32,2	19,7	41,7	373,3	361,5	1,03
Al	191,1	56,2	7,8	8,8	263,9	274,1	0,96
Ti	20,4	2,1	8,9	4,7	36,1	36,3	0,99
Fe	148,5	35,9	16,5	96,3	297,1	299,3	0,99
Ca	166,4	1,7	6,3	16,1	190,6	198,1	0,96
Cu	1,4	2,6	2,4	6,7	13,1	14,2	0,93
Zn	8,9	50,4		12,5	71,8	73,1	0,98
Ni	0,5	2,3		0,9	3,7	3,7	1,00
Cr	0,9	5,4	0,1	0,6	7,1	7,5	0,95
Mn	0,2	3,4	0,3	1,1	5,0	5,2	0,96
S	13,2	162,5	341,6	56,2	573,6	577,9	0,99
MPF*	3,0	4,3	3,6	3,8	14,7	18,0	0,82
K	85,6	25,9	63,4	23,9	198,8	209,1	0,95
Estiagem <sup>†</sup>	5,3			16,5	21,9	21,6	1,01

(a) outono/inverno/99

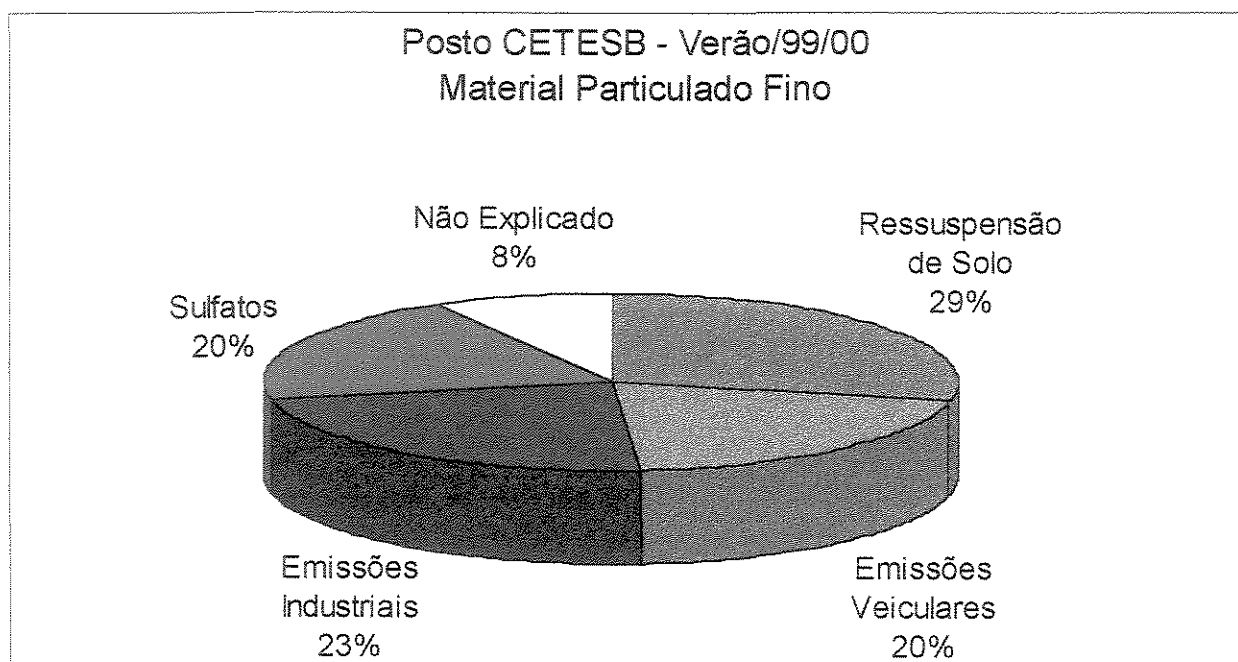
	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Sulfatos	Fator 4 Emissões Veiculares	Total Fino	Média	Total Fino Média
Al	128,5	17,6		11,6	157,7	174,3	0,90
Si	135,4	13,5	8,6	11,3	168,9	164,8	1,02
Ca	56,5	13,5		18,4	88,4	89,9	0,98
Fe	55,5	24,5	13,9	15,8	109,7	107,5	1,02
Ti	8,2	1,3	1,0	1,1	11,7	12,2	0,96
Cu		0,8	0,7	3,6	5,1	5,2	0,98
Zn	4,5	17,8	3,9	5,7	31,8	33,1	0,96
Mn	0,6	2,5	0,1	0,6	3,8	3,9	0,98
Ni	0,4	1,5	0,4	0,5	2,8	2,8	1,00
Cr		14,5		4,3	18,8	19,3	0,98
S	65,3	135,5	168,2	5,7	374,7	374,4	1,00
MPF*	2,1	2,0	1,6	1,7	7,4	9,0	0,82
K	21,4	5,9	18,8	4,6	50,7	52,0	0,98
Estiagem <sup>†</sup>	1,1			1,3	2,4	2,6	0,92

(b) verão/99/00

Utilizando os dados obtidos pela ACPA obteve-se a contribuição percentual associada a cada fator em relação ao material particulado fino (figura 6.15).



(a) outono/inverno/99



(b) verão/99/00

Figura 6.15 – Taxa da concentração de particulado fino associada a cada fonte emissora.

Analisando as contribuições de cada fonte, nos períodos do outono/inverno e verão, nota-se que os valores percentuais em relação ao MPF, sofrem uma pequena variação, indicando uma mesma taxa de contribuição no MPF, independente do período climático.

#### **6.1.3.4 Identificação de fontes do material particulado grosso (MPG) para os períodos do outono/inverno e verão**

##### **6.1.3.4.1 Análise de Componentes Principais do particulado grosso**

A análise de componentes principais (ACP) foi aplicada utilizando 14 variáveis (elementos) tanto para o período do outono/inverno, quanto para o verão.

Quatro fatores (fontes emissoras) foram identificados, os quais explicam 90,7% da variabilidade dos dados para o período de outono/inverno e 91,5% para o verão. As comunalidades apresentam valores superiores a 0,84, indicando que a variabilidade das variáveis está sendo bem explicada pelos fatores. Nas tabelas 6.12 e 6.13 temos os fatores para o particulado grosso, no outono/inverno e verão.

O fator 1 mostra uma associação com os elementos Fe, Si, Ti, K, Al e Ca que são característicos do solo, juntamente com os elementos Mn, Co, Cu, S e Zn que devem ter como origem outras fontes emissoras, cujos elementos foram incorporados à poeira do solo através da deposição seca ou úmida. O fator 2 associa os elementos Cu, Ni, S, Zn e Cr indicando ser uma fonte de emissão industrial. Este comportamento é semelhante tanto no período do outono/inverno, quanto no verão.



Tabela 6.12 – Matriz de *factor loadings* para o particulado grosso das amostras coletadas no posto de coleta da CETESB, no outono/inverno/99.

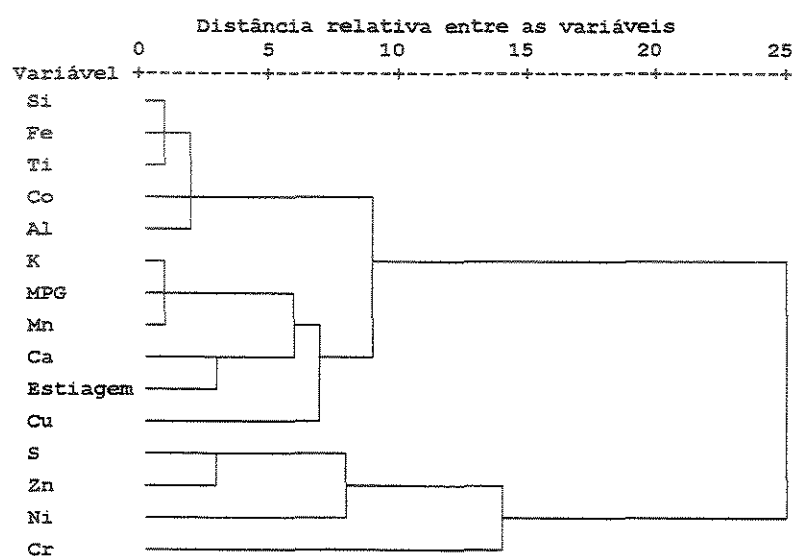
	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Comunalidades
Fe	0,94	0,25	0,95
Si	0,92	0,21	0,89
Ti	0,92	0,25	0,91
K	0,91	0,35	0,95
Al	0,89	0,22	0,84
MPG	0,89	0,42	0,97
Mn	0,88	0,25	0,84
Co	0,88	0,36	0,90
Estiagem	0,87	0,37	0,89
Ca	0,87	0,38	0,90
Cu	0,80	0,53	0,92
Ni	0,28	0,89	0,87
S	0,45	0,87	0,96
Zn	0,45	0,86	0,94
Cr	0,39	0,85	0,87
Autovalor	9,4	4,2	Total
Variância (%)	62,7	28,0	90,7

Tabela 6.13 – Matriz de *factor loadings* para o particulado grosso das amostras coletadas no posto de coleta da CETESB, no verão/99/00.

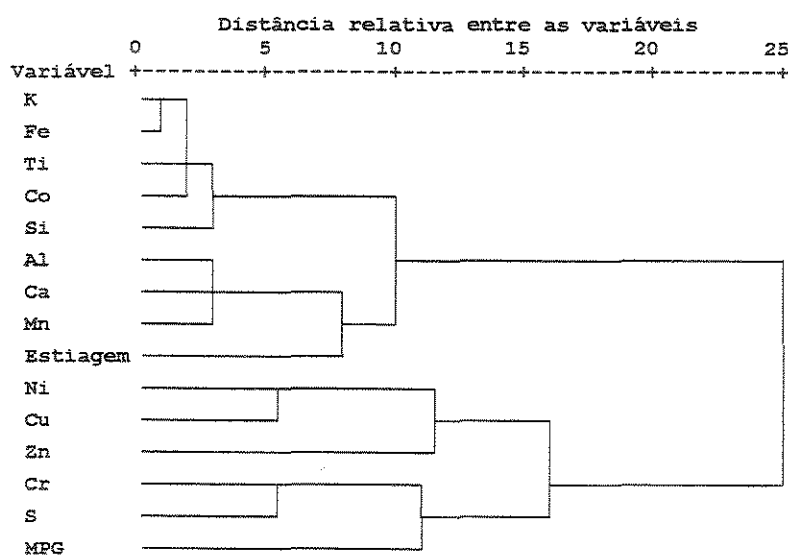
	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Comunalidades
Ti	0,93	0,34	0,98
Fe	0,91	0,41	0,99
Si	0,90	0,34	0,93
K	0,89	0,37	0,93
Co	0,86	0,38	0,88
Mn	0,85	0,51	0,98
Estiagem	0,84	0,37	0,84
Al	0,84	0,38	0,85
Ca	0,83	0,39	0,84
S	0,55	0,74	0,85
Ni	0,37	0,88	0,91
MPG	0,50	0,86	0,99
Cu	0,48	0,86	0,97
Zn	0,38	0,85	0,87
Cr	0,38	0,84	0,85
Autovalor	8,1	5,6	Total
Variância (%)	54,0	37,4	91,5

#### 6.1.3.4.2 Análise de *Cluster* para o particulado grosso

Através da análise de *cluster* foram obtidos os agrupamentos utilizando os dados do particulado grosso, para os períodos do outono/inverno e verão. Observando os dendogramas da figura 6.16, nota-se que um agrupamento relacionado com elementos característicos do solo e outro associado à emissão industrial. Os resultados obtidos através da análise de *cluster* e da análise de componentes principais são semelhantes, indicando que os fatores obtidos realmente conseguem explicar a variabilidade de cada variável.



(a) outono/inverno/99



(b) verão/99/00

Figura 6.16 – Dendogramas obtidos pela análise de *cluster* das variáveis do particulado grosso.

#### 6.1.3.4.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para o particulado grosso

Aplicando a ACPA para os dados do particulado grosso, quantificou-se a concentração elementar para cada fonte emissora. Os valores associados a cada fator estão mostrados na tabela 6.14.

Tabela 6.14 – Concentrações elementares, em  $\text{ng/m}^3$ , associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para o particulado grosso.

\*Material Particulado Grosso, em  $\mu\text{g/m}^3$ ; †Estiagem, em dias

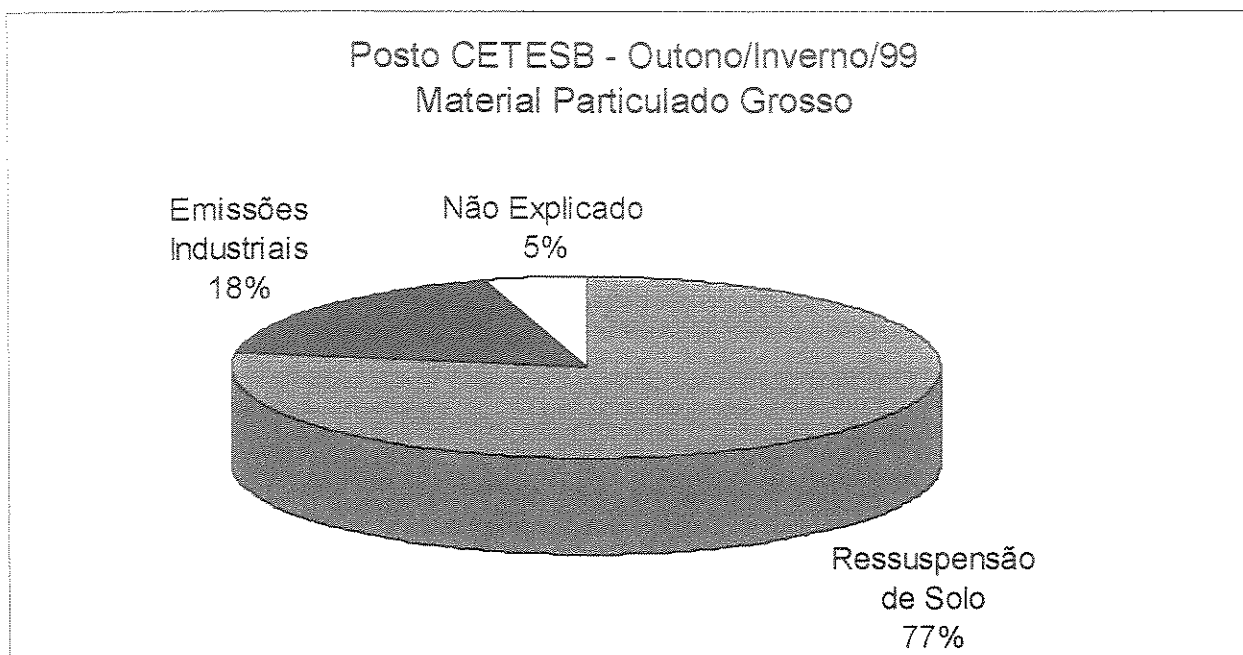
	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Total Grosso	Média	<u>Total Grosso</u> Média
Fe	1624,4	311,5	1935,9	1968,9	0,98
Si	2258,2	250,9	2509,1	2496,6	1,01
Ti	221,6	24,2	245,8	246,1	1,00
K	523,5	60,9	584,3	607,1	0,96
Al	504,9	99,5	604,4	602,7	1,00
MPG*	34,5	9,4	43,9	53,5	0,82
Mn	24,9	4,3	29,1	28,8	1,01
Co	5,4	1,5	6,9	7,0	0,98
Estiagem†	19,9	1,3	21,2	21,6	0,98
Ca	1418,5	40,8	1459,3	1468,0	0,99
Cu	9,6	10,9	20,5	20,8	0,98
Ni	0,4	5,5	5,9	6,0	0,98
S	337,4	197,8	535,2	529,7	1,01
Zn	39,5	53,2	92,7	94,1	0,98
Cr	1,9	21,5	23,4	23,9	0,98

(a) outono/inverno/99

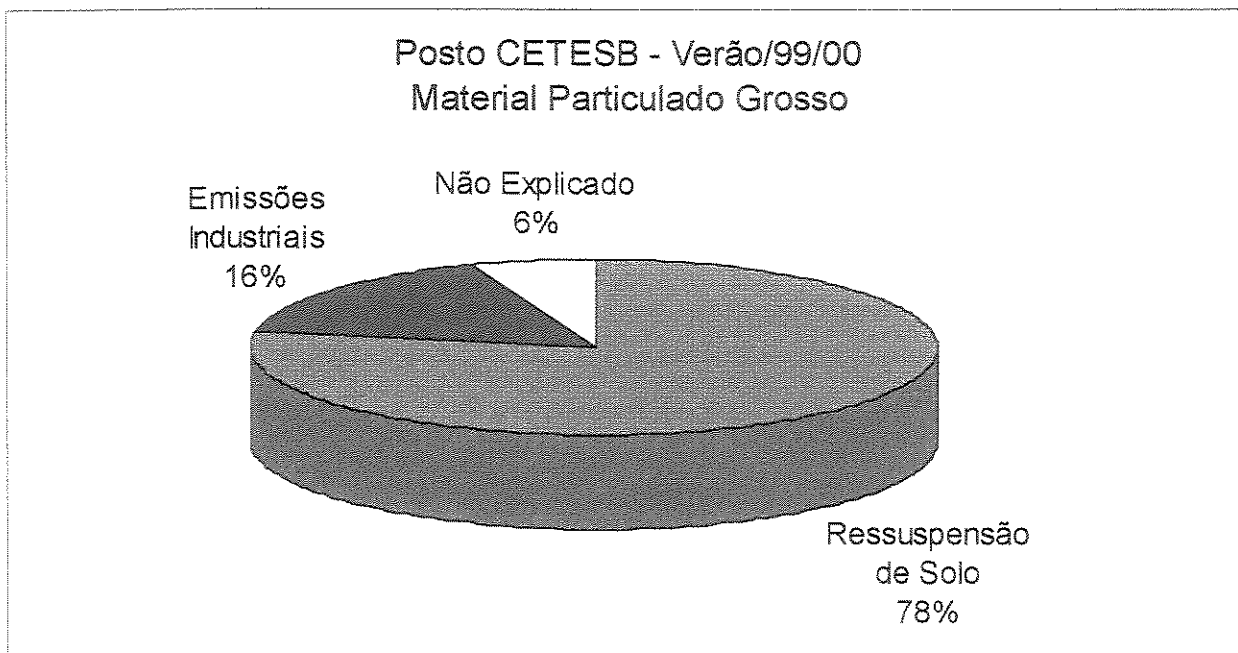
	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Total Grosso	Média	<u>Total Grosso</u> Média
Ti	87,0	17,9	104,9	106,2	0,99
Fe	694,4	191,2	885,6	905,4	0,98
Si	981,8	65,4	1047,2	1041,4	1,01
K	175,7	39,7	215,4	214,4	1,00
Co	2,2	0,7	2,9	2,9	1,00
Mn	10,9	3,6	14,5	14,4	1,01
Estiagem†	2,0	0,6	2,6	2,6	1,00
Al	321,5	49,9	371,4	371,1	1,00
Ca	762,4	81,7	844,2	848,7	0,99
S	178,1	126,6	304,7	315,9	0,96
Ni	0,6	3,8	4,4	4,5	0,98
MPG*	17,5	3,5	21,0	25,4	0,83
Cu	9,8	2,9	12,7	13,0	0,98
Zn	31,5	47,8	79,3	77,7	1,02
Cr	1,0	8,3	9,3	9,6	0,97

(b) verão/99/00.

Utilizando os valores obtidos pela ACPA, pode-se determinar a taxa de contribuição de cada em relação ao MPG, visto na figura 6.17. Observa-se que além das fontes determinadas serem as mesmas, para os períodos do outono/inverno e verão, a taxa de contribuição é praticamente a mesma.



(a) outono/inverno/99



(b) verão/99/00

Figura 6.17 - Taxa da concentração de particulado grosso associada a cada fonte emissora.

## 6.1.4 Análise dos resultados para as amostras de aerossol coletadas no posto do CEPAGRI

### 6.1.4.1 Caracterização média da concentração elementar do material particulado

O comportamento das concentrações elementares mínima, máxima e média para as amostras coletadas durante o outono/inverno de 1999 e no verão de 1999/2000 são apresentadas nas tabelas 6.15 e 6.16. Observa-se que, assim como para o posto da CETESB, os elementos Al, Si, Ti e Fe apresentam maiores concentrações no material particulado grosso (MPG) e o S aparece com maiores valores no material particulado fino (MPF).

Tabela 6.15 – Concentrações elementares mínima, máxima e média para os particulados fino e grosso coletados durante o outono/inverno/99, no posto CEPAGRI, no campus da UNICAMP, Campinas, SP.

	Nº de Amostras	Mínimo (ng/m <sup>3</sup> )	Máximo (ng/m <sup>3</sup> )	Média (ng/m <sup>3</sup> )	D. P. (ng/m <sup>3</sup> )
MPF*	69	2,7	66,6	19,9	11,2
Est.*	69	0,0	62,0	14,1	16,1
U.R.**	69	30,0	97,0	58,2	11,9
Temp.*	69	16,0	28,0	21,6	3,2
Al	69	63,8	1269,6	212,6	179,9
Si	69	41,4	1198,4	278,8	218,8
P	6	18,0	60,7	31,3	15,5
S	69	126,2	1770,7	601,0	388,2
K	69	34,0	767,5	237,0	153,3
Ca	69	31,0	391,7	123,5	72,9
Ti	69	1,4	124,6	27,7	20,8
V	28	0,8	20,5	7,3	5,5
Cr	69	0,6	38,4	7,6	6,4
Mn	69	0,9	16,1	6,1	3,3
Fe	69	18,3	659,3	227,7	132,4
Co	46	0,4	2,7	1,1	0,6
Ni	69	0,8	18,9	4,5	3,2
Cu	69	0,4	79,5	7,2	9,6
Zn	69	9,3	117,9	43,6	22,6
Se	39	0,5	4,6	1,4	0,9
Br	12	1,0	3,8	2,0	1,0
Rb	44	1,3	14,2	4,0	2,8
Sr	27	1,8	15,9	4,1	2,8
Zr	39	5,6	63,9	18,6	15,1
Ba	6	1,9	16,7	5,9	5,6
Hg	55	0,7	25,7	10,0	6,5
Tl	45	2,3	86,1	27,1	19,7
Pb	55	0,9	17,5	4,6	3,3

(a) Material Particulado Fino

Nº de Amostras = número de amostras em que cada elemento foi detectado.

D.P. = desvio padrão da variável.

\*Material Particulado Fino, em µg/m<sup>3</sup>.

	Nº de Amostras	Mínimo (ng/m <sup>3</sup> )	Máximo (ng/m <sup>3</sup> )	Média (ng/m <sup>3</sup> )	D. P. (ng/m <sup>3</sup> )
MPG**	69	5,4	90,4	31,3	20,2
Est.*	69	0,0	62,0	14,1	16,1
U.R.**	69	30,0	81,0	57,8	10,8
Temp.*	69	16,0	28,0	21,6	3,2
Al	69	63,9	2607,2	450,5	460,3
Si	69	55,0	6127,0	1384,0	1213,4
P	10	18,7	57,7	30,9	13,1
S	69	44,1	907,0	228,0	180,6
K	69	46,9	1834,4	329,9	328,4
Ca	69	120,8	1787,3	667,7	438,8
Ti	69	7,3	561,2	158,3	133,2
V	34	0,9	44,1	14,9	12,8
Cr	69	1,4	56,5	13,0	10,9
Mn	69	3,4	62,8	18,0	13,0
Fe	69	107,8	3781,6	1204,4	937,0
Co	69	0,5	15,6	4,4	3,8
Ni	69	0,6	32,8	4,8	4,3
Cu	69	1,4	194,2	10,8	24,4
Zn	69	12,5	360,0	56,4	50,4
Se	4	0,7	1,2	0,9	0,2
Br	12	1,0	3,5	2,2	0,8
Rb	42	1,3	15,8	4,4	3,2
Sr	28	1,8	20,4	4,1	3,6
Zr	57	5,8	99,1	29,0	20,4
Ba	2	1,9	4,3	3,1	1,7
Hg	56	0,8	28,2	9,2	5,4
Tl	44	1,4	73,8	21,4	18,3
Pb	45	0,9	25,5	5,2	4,7

(b) Material Particulado Grosso

\*Estiagem, em dias.

\*\*Umidade Relativa do ar, em %.

\*Temperatura, em °C.

Tabela 6.16 – Concentrações elementares mínima, máxima e média para os particulados fino e grosso coletados durante o verão/99/00, no posto CEPAGRI, no campus da UNICAMP, Campinas, SP.

	Nº de Amostras	Mínimo (ng/m <sup>3</sup> )	Máximo (ng/m <sup>3</sup> )	Média (ng/m <sup>3</sup> )	D. P. (ng/m <sup>3</sup> )
MPF*	41	1,9	23,2	9,0	4,7
Est.*	41	0,0	7,0	1,3	1,8
U.R.**	41	43,0	97,0	69,7	12,9
Temp.*	41	22,0	28,0	25,1	1,6
Al	41	63,8	447,3	140,8	81,0
Si	41	43,1	289,2	120,6	67,6
P	1	25,0	25,0	25,0	
S	41	16,0	1453,0	409,7	306,9
K	41	20,6	119,9	56,4	24,3
Ca	41	23,5	164,4	65,0	33,0
Ti	41	1,1	19,6	6,0	3,8
V	13	0,8	8,5	4,1	2,3
Cr	41	0,6	11,8	3,8	2,8
Mn	41	0,5	9,8	3,2	2,1
Fe	41	1,9	138,7	52,7	31,1
Co	15	0,4	1,4	0,8	0,3
Ni	41	0,5	5,3	2,7	1,0
Cu	41	0,4	9,8	3,2	2,0
Zn	41	15,4	105,0	32,6	17,1
Se	19	0,6	2,4	1,3	0,5
Br	1	2,1	2,1	2,1	
Rb	19	1,4	12,5	3,2	2,4
Sr	10	2,0	7,2	3,6	2,1
Zr	14	6,3	27,1	13,5	6,6
Ba	14	1,6	6,4	3,2	1,3
Hg	34	9,0	31,8	17,4	6,0
Tl	17	2,2	27,6	12,1	8,8
Pb	27	1,3	19,4	5,3	3,9

(a) Material Particulado Fino

	Nº de Amostras	Mínimo (ng/m <sup>3</sup> )	Máximo (ng/m <sup>3</sup> )	Média (ng/m <sup>3</sup> )	D. P. (ng/m <sup>3</sup> )
MPG**	41	1,3	43,2	18,5	11,0
Est.*	41	0,0	7,0	1,3	1,8
U.R.**	41	43,0	97,0	69,7	12,9
Temp.*	41	22,0	28,0	25,1	1,6
Al	41	60,1	955,6	283,7	207,0
Si	41	41,3	2063,9	443,1	541,5
P	1	25,0	25,0	25,0	
S	41	24,1	224,6	104,9	53,1
K	41	40,3	440,5	136,1	86,6
Ca	41	39,2	795,5	308,1	181,2
Ti	41	2,0	226,1	60,5	62,4
V	16	1,1	39,3	6,9	9,1
Cr	41	0,9	19,2	5,5	4,6
Mn	41	1,3	18,5	7,3	4,8
Fe	41	32,3	2097,8	452,5	484,8
Co	41	0,4	5,7	1,4	1,3
Ni	41	0,6	4,5	2,6	1,1
Cu	41	0,4	21,8	3,6	4,6
Zn	41	16,3	170,6	35,7	26,9
Se					
Br					
Rb	28	1,3	9,7	3,5	2,0
Sr	4	2,9	6,6	4,2	1,6
Zr	29	5,7	49,5	20,3	10,2
Ba	6	1,9	6,1	4,0	1,6
Hg	32	8,0	25,1	16,4	5,2
Tl	16	0,7	35,0	13,2	11,4
Pb	24	1,0	9,2	3,9	2,4

(b) Material Particulado Grosso

Nº de Amostras = número de amostras em que cada elemento foi detectado.

D.P. = desvio padrão da variável.

\*Material Particulado Fino, em µg/m<sup>3</sup>.

\*\*Estiagem, em dias.

\*\*\*Umidade Relativa do ar, em %.

\*Temperatura, em °C.

Ocorre uma redução nas concentrações elementares médias, de maneira geral, no período de verão. Quando comparados os valores obtidos no outono/inverno e verão, verifica-se que essa redução é semelhante à que foi obtida para o posto da CETESB, ou seja, em torno de 60% para Si, Ti e Fe e de 40% para o Al e S. Isto mostra que os processos de produção e/ou remoção de particulados da atmosfera são diferentes para as duas estações climáticas.

#### 6.1.4.2 Série temporal das concentrações de poluentes

A série temporal de particulado inalável ( $PM_{10}$ ), cujas concentrações são apresentadas nas figuras 6.18 e 6.19, também estão agrupadas de acordo com as estações climáticas. Verifica-se uma grande variação nas concentrações, de  $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , para o período do outono/inverno e de  $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a  $64 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , no verão.

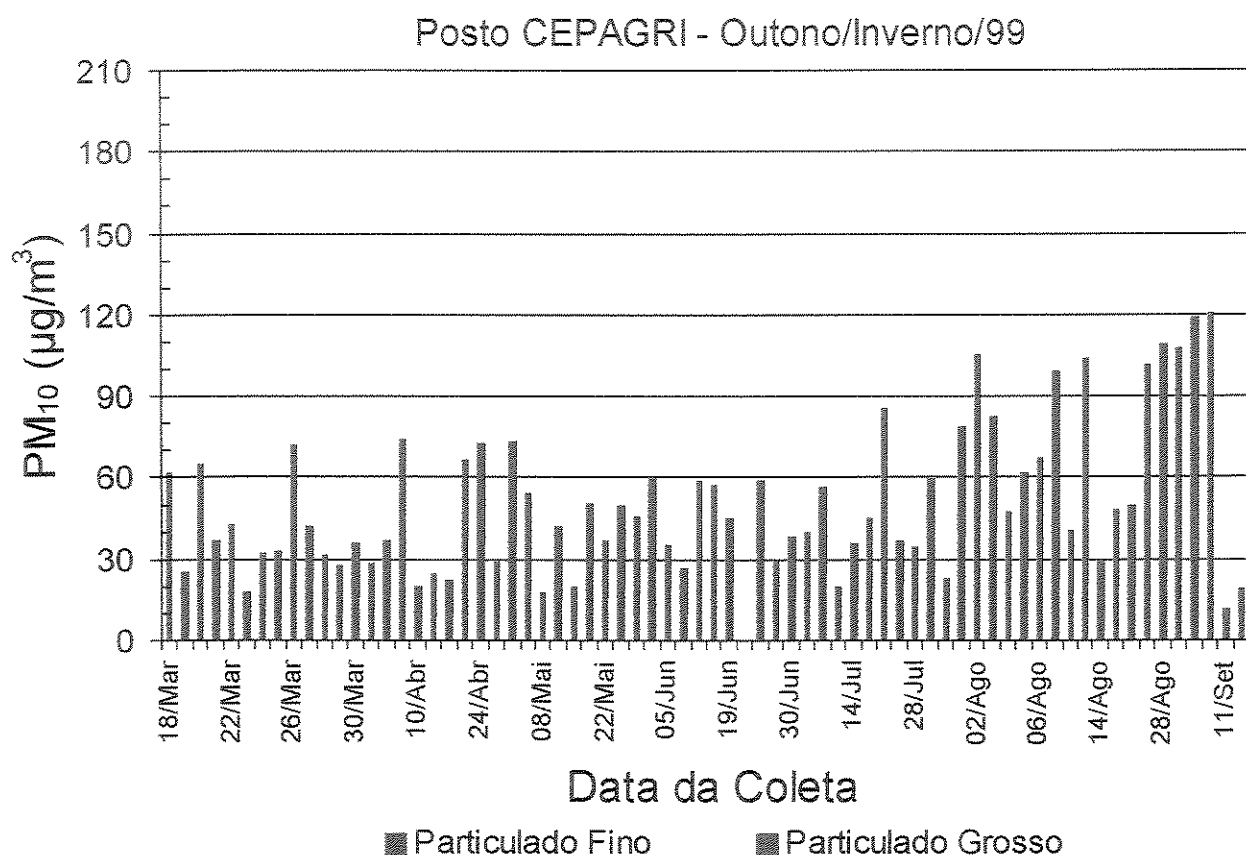


Figura 6.18 – Série temporal das concentrações de particulado inalável ( $PM_{10}$ ), dado pela soma do particulado fino e grosso, obtidos pela análise gravimétrica dos filtros do AFG, coletados durante o outono/inverno/99, no posto CEPAGRI. São representadas médias de 24 horas para comparação com o padrão máximo para a qualidade do ar, que é de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (para um período de 24 horas).

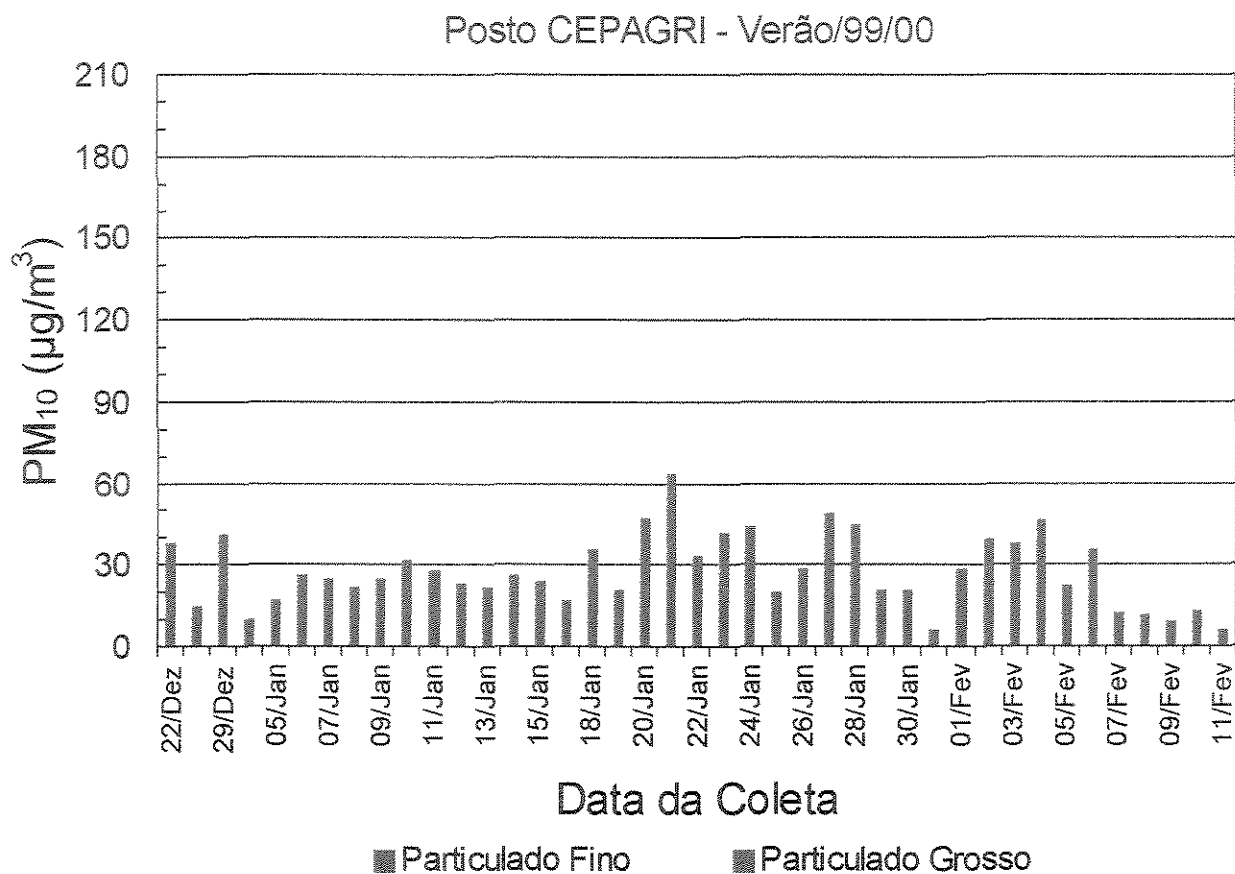


Figura 6.19 – Série temporal das concentrações de particulado inalável (PM<sub>10</sub>), dado pela soma do particulado fino e grosso, obtidos pela análise gravimétrica dos filtros do AFG, coletados durante o verão/99/00, no posto CEPAGRI. São representadas médias de 24 horas para comparação com o padrão máximo para a qualidade do ar, que é de 150 µg/m<sup>3</sup> (para um período de 24 horas).

A redução nas concentrações de PM<sub>10</sub>, durante o verão, é claramente observável e para o período do outono/inverno obteve-se um valor médio de 51 µg/m<sup>3</sup> e de 28 µg/m<sup>3</sup> no verão.

As contribuições das duas frações de particulados são semelhantes nos dois períodos climáticos, sendo, para o particulado fino, de 36% do PM<sub>10</sub> e de 64% para o grosso. O limite de 150 µg/m<sup>3</sup> para uma média de 24 horas não foi ultrapassado em nenhum dia de amostragem.



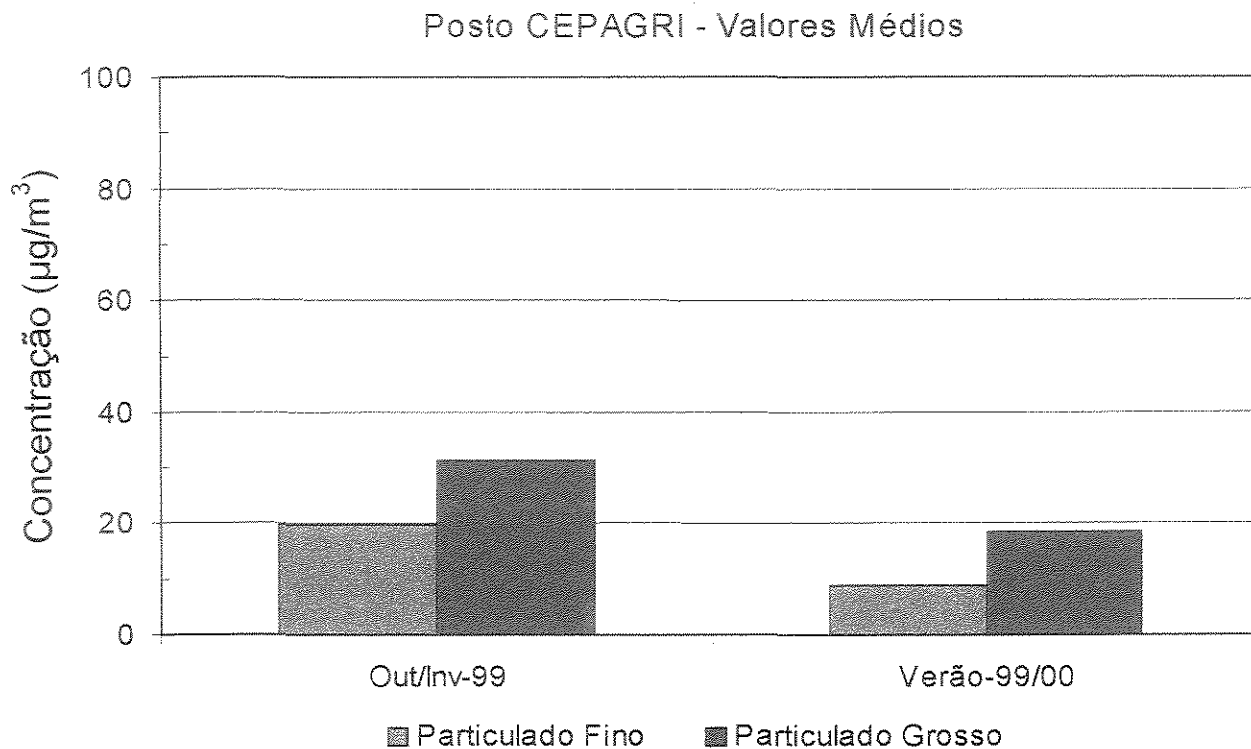


Figura 6.20 – Comparação entre os valores médios dos particulados fino e grosso, em cada estação climática, para as amostras coletadas no posto do CEPAGRI.

Os valores médios do MPG foram em torno de 1,5 a 2 vezes maiores do que os do MPF e esta proporção se mantém independente do período. As concentrações médias, no verão, do MPF e MPG baixaram para a metade dos valores apresentados no outono/inverno (figura 6.20).

#### 6.1.4.3 Identificação de fontes do material particulado fino (MPF) para os períodos do outono/inverno e verão.

##### 6.1.4.3.1 Análise de Componentes Principais do particulado fino

Aplicando a análise de componentes principais utilizando 14 variáveis, foram obtidos quatro fatores que explicam um total de 92,2% e de 91,2%, para os dados do outono/inverno e verão, respectivamente. Comunalidades superiores a 0,84 indicam que os fatores obtidos explicam bem a variabilidade das concentrações elementares médias (tabelas 6.17 e 6.18).

Tabela 6.17 – Matriz de *factor loadings* para o particulado fino das amostras coletadas no posto do CEPAGRI, no outono/inverno/99.

	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Sulfatos	Fator 4 Emissões Veiculares	Comunalidades
Ti	<b>0,93</b>	0,21	0,15	0,22	0,98
Fe	<b>0,85</b>	0,17	0,12	<b>0,47</b>	0,99
Ca	<b>0,82</b>	0,24	0,29	0,22	0,98
K	<b>0,82</b>	0,11	<b>0,56</b>		0,86
Al	<b>0,81</b>	0,18	0,31	0,30	0,87
Estiagem	<b>0,80</b>	0,31	0,34	0,29	0,93
Si	<b>0,80</b>	0,35	0,32	0,33	0,97
Mn	<b>0,79</b>	<b>0,45</b>	0,21	0,34	0,98
Cr		<b>0,83</b>	0,32	0,22	0,84
Zn	0,19	<b>0,83</b>	0,31	0,13	0,84
S		<b>0,72</b>	<b>0,65</b>	0,12	0,95
Ni	0,38	<b>0,69</b>	0,36	0,39	0,90
Cu		0,21	<b>0,53</b>	<b>0,78</b>	0,93
MPF	0,23	0,30	<b>0,49</b>	<b>0,72</b>	0,89
Autovalor	5,7	3,1	2,1	2,0	Total
Variância (%)	40,7	22,1	15,0	14,3	92,2

Tabela 6.18 – Matriz de *factor loadings* para o particulado fino das amostras coletadas no posto do CEPAGRI, no verão/99/00.

	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Sulfatos	Fator 4 Emissões Veiculares	Comunalidades
Ti	<b>0,88</b>	0,28	0,23	0,21	0,95
Al	<b>0,83</b>	0,23	0,33	0,35	0,97
K	<b>0,78</b>	0,29	<b>0,44</b>	0,31	0,98
Si	<b>0,77</b>	0,33	0,34	0,37	0,95
Ca	<b>0,72</b>	0,36	0,38	0,35	0,91
Fe	<b>0,61</b>	<b>0,58</b>	<b>0,50</b>		0,96
Cr	0,21	<b>0,88</b>	0,28	0,18	0,93
Mn	0,27	<b>0,83</b>	0,23	0,25	0,88
Zn	0,36	<b>0,80</b>	0,32	0,22	0,92
Cu	0,29	0,31	0,33	<b>0,76</b>	0,87
S	0,14	<b>0,67</b>	<b>0,68</b>	0,15	0,95
Ni	0,38	<b>0,66</b>	0,35	0,39	0,85
MPF	0,34	0,20	<b>0,62</b>	<b>0,57</b>	0,86
Estiagem	<b>0,56</b>	0,34	0,33	<b>0,56</b>	0,85
Autovalor	4,4	4,0	2,3	2,1	Total
Variância (%)	31,4	28,6	16,4	15,0	91,2

Analisando as matrizes de *factor loadings* (tabela 6.17 e 6.18), observa-se que o fator 1 está associado ao Ti, Fe, Ca, K, Al e Si, que são característicos da composição de solo. O fator 2 associa-se ao Mn, Cr, Zn, S e Ni para o período do outono/inverno e ao Fe, Cr, Mn, Zn, S e Ni para o verão. Este fator 2 está relacionado com emissões industriais.

O fator 3 associa-se com o K, S, Cu e MPF para o período do outono/inverno e com o Fe, K, S e MPF, para o verão. Este fator está relacionado com sulfatos emitidos pela queima de combustíveis fósseis e da cana-de-açúcar. Os elementos Fe, Cu e MPF estão associados ao fator 4, no período do outono/inverno e aos elementos Cu, MPF e estiagem, no verão. Este fator relaciona-se com emissões veiculares.

#### **6.1.4.3.2 Análise de *Cluster* para o particulado fino**

A análise de agrupamentos foi realizado sobre a base de dados de particulado fino dos períodos do outono/inverno e verão.

Nos dendogramas da figura 6.21 nota-se a formação de quatro agrupamentos caracterizados como solo, sulfatos, emissões veiculares e emissões industriais. Estes resultados mostram uma grande semelhança com os fatores obtidos pela ACP.

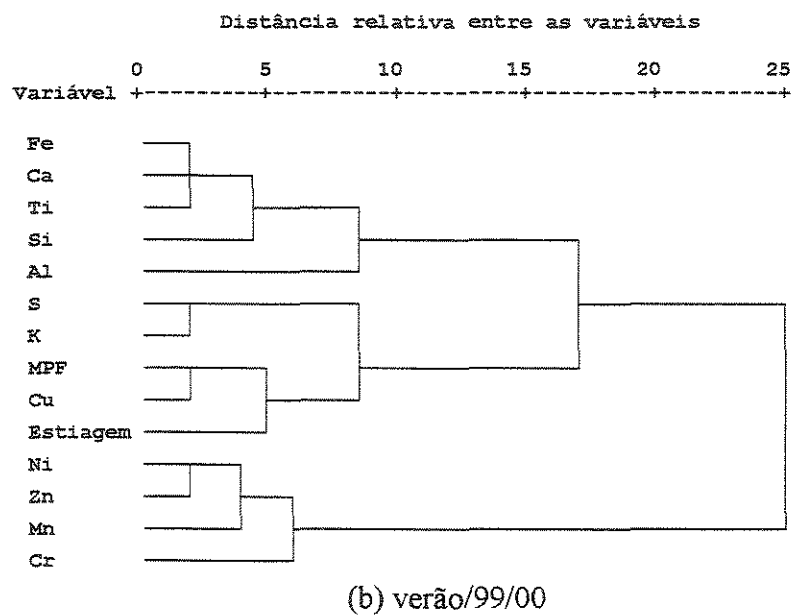
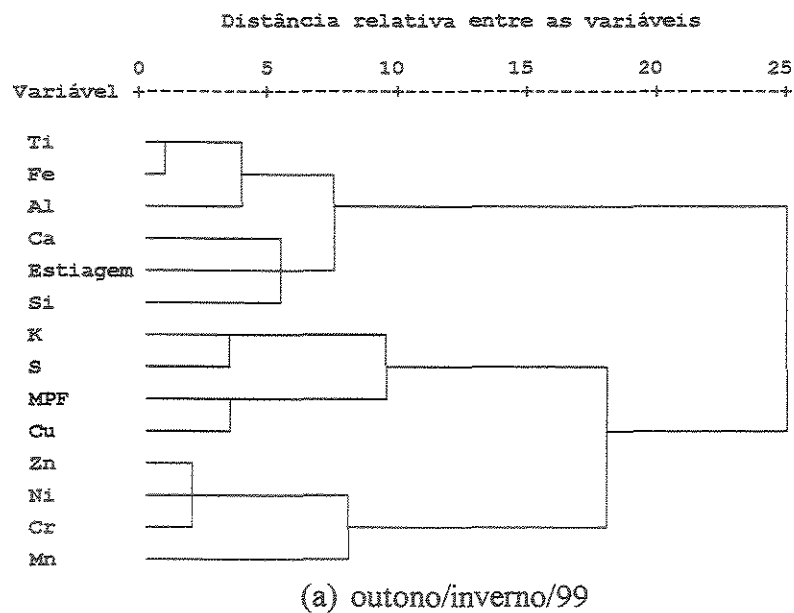


Figura 6.21– Dendogramas obtidos pela análise de *cluster* das variáveis do particulado fino.

#### 6.1.4.3.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para o particulado fino

Através da ACPA, a contribuição elementar de cada fator identificado é quantificada. Os valores são mostrados na tabela 6.19.

Tabela 6.19 – Concentrações elementares, em ng/m<sup>3</sup>, associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para o particulado fino.

\*Material Particulado Fino, em µg/m<sup>3</sup>; <sup>+</sup>Estiagem, em dias.

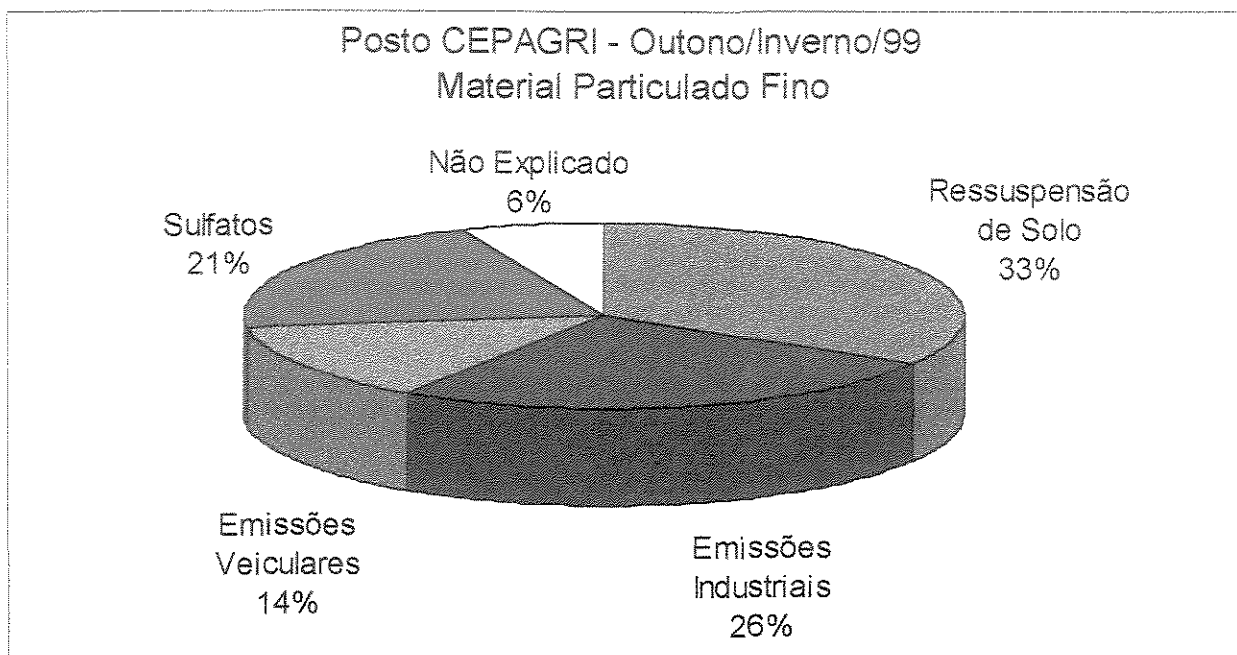
	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Sulfatos	Fator 4 Emissões Veiculares	Total Fino	Média	Total Fino Média
Ti	25,3	0,9	1,2		27,4	27,7	0,99
Fe	163,2	41,6	13,1	5,0	222,9	227,7	0,98
Ca	90,6	1,0	16,8	13,3	121,7	123,5	0,99
K	161,9	15,7	41,2	20,0	238,7	237,0	1,01
Al	170,2	13,1	21,8	5,3	210,5	212,6	0,99
Estiagem <sup>+</sup>	11,9	1,9			13,8	14,1	0,98
Si	242,2	14,9		12,8	269,9	278,8	0,97
Mn	2,8	2,7	0,5		6,0	6,1	0,98
Cr	0,6	5,8	0,6	0,5	7,6	7,6	1,00
Zn	7,7	30,8	1,8	1,9	42,1	43,6	0,97
S	12,6	188,7	364,2	32,4	597,9	601,0	0,99
Ni	0,4	3,0	0,6	0,5	4,4	4,5	0,98
Cu	0,6	2,5	2,8	0,8	6,7	7,2	0,93
MPF*	5,8	4,8	3,7	2,6	16,9	19,9	0,85

(a) outono/inverno/99

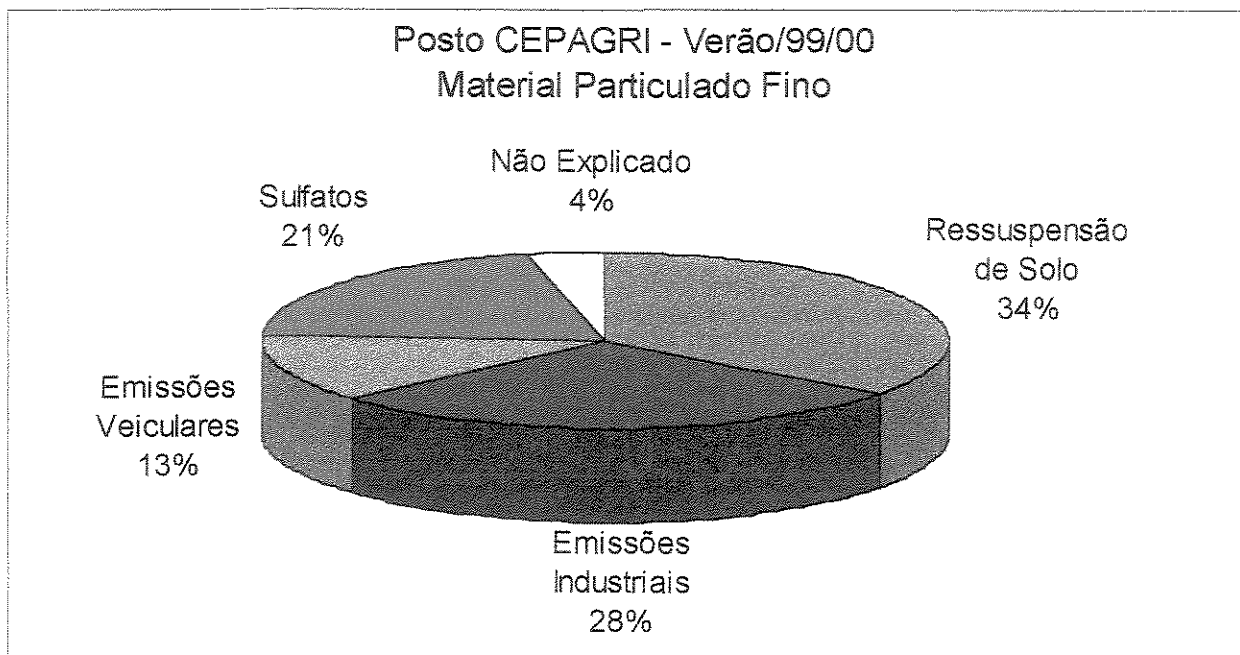
	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Sulfatos	Fator 4 Emissões Veiculares	Total Fino	Média	Total Fino Média
Ti	4,3	0,8	0,5	0,5	6,0	6,0	1,01
Al	110,1	13,6	2,2	6,8	132,7	140,8	0,94
K	26,8	5,3	20,6	2,2	54,8	56,4	0,97
Si	105,9	15,2			121,2	120,6	1,00
Ca	35,0	18,9		10,1	63,9	65,0	0,98
Fe	25,4	14,7	8,6	3,5	52,1	52,7	0,99
Cr		2,2		1,5	3,7	3,8	0,97
Mn	0,7	1,6	0,4	0,4	3,1	3,2	0,97
Zn	5,8	20,2	4,6	2,4	33,0	32,6	1,01
Cu		0,9	0,6	1,6	3,1	3,2	0,97
S	57,7	115,7	232,7		406,1	409,7	0,99
Ni	0,3	1,4	0,5	0,4	2,6	2,7	0,96
MPF*	2,8	2,3	1,6	1,1	7,8	9,0	0,87
Estiagem <sup>+</sup>	0,9			0,4	1,3	1,3	1,00

(b) verão/99/00

Com os valores da contribuição elementar, calcula-se a contribuição percentual de cada fonte no MPF. Analisando a figura 6.22, nota-se que foram identificados os mesmos tipos de fontes para os dois períodos climáticos e as contribuições para o MPF também são iguais.



(a) outono/inverno/99



(b) verão/99/00

Figura 6.22 - Taxa da concentração de particulado fino associada a cada fonte emissora.

#### 6.1.4.4 Identificação de fontes do material particulado grosso (MPG) para os períodos do outono/inverno e verão

##### 6.1.4.4.1 Análise de Componentes Principais do particulado grosso

Utilizando a ACP, dois fatores foram identificados, explicando 88,5% da variabilidade para o período do outono/inverno e de 89,3% para o verão. As comunalidades apresentam valores acima de 0,84.

Analisando as matrizes de *factor loadings*, tabelas 6.20 e 6.21, verifica-se que o fator 1 está associado aos elementos Ti, Fe, Si, K, Ca e Al que são característicos da composição de solo. Apresenta, também, associação com Co, Cu e S que indicam contaminação por outras fontes emissoras, através da deposição seca ou úmida, que adicionam estes elementos à poeira do solo. Isto ocorre tanto para o período do outono/inverno, quanto para o verão.

O fator 2 associa Ni, Zn, Cu, Cr e S indicando a presença de emissões industriais. Este comportamento é semelhante para os períodos do outono/inverno e para o verão.

Tabela 6.20 – Matriz de *factor loadings* para o particulado grosso das amostras coletadas no posto do CEPAGRI, no outono/inverno/99.

	Fator 1 Ressuspensão de solo	Fator 2 Emissões Industriais	Comunalidades
Ti	0,95	0,11	0,91
Fe	0,94	0,17	0,91
Si	0,94	0,11	0,90
Mn	0,92	0,16	0,87
K	0,91	0,29	0,91
Ca	0,90	0,19	0,85
Co	0,89	0,22	0,84
Al	0,88	0,28	0,85
Estiagem	0,85	0,38	0,87
MPG	0,82	0,52	0,94
Ni	0,17	0,94	0,91
Cr	0,24	0,89	0,85
Cu	0,45	0,85	0,92
Zn	0,49	0,81	0,90
S	0,58	0,72	0,85
Autovalor	9,0	4,3	Total
Variância (%)	60,0	28,6	88,5

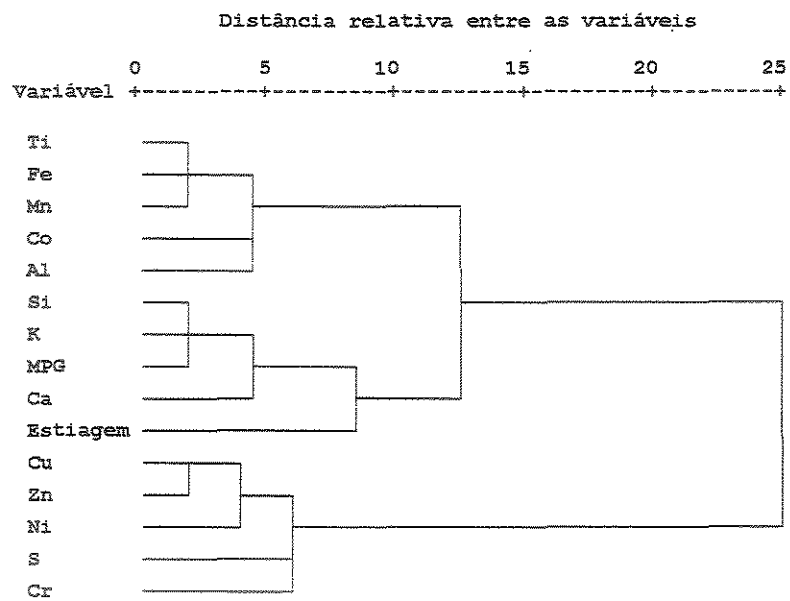
Tabela 6.21 – Matriz de *factor loadings* para o particulado grosso das amostras coletadas no posto do CEPAGRI, no verão/99/00.

	Fator 1 Ressuspensão de solo	Fator 2 Emissões Industriais	Comunalidades
Si	0,95	0,18	0,93
Al	0,93	0,16	0,89
Fe	0,87	0,48	0,99
Ti	0,85	0,42	0,90
Estiagem	0,85	0,34	0,84
Co	0,84	0,39	0,86
K	0,84	0,38	0,85
Ca	0,83	0,39	0,84
Mn	0,78	0,52	0,88
MPG	0,75	0,60	0,92
Zn	0,31	0,88	0,87
Cr	0,29	0,88	0,86
Ni	0,38	0,87	0,90
Cu	0,44	0,86	0,93
S	0,46	0,85	0,93
Autovalor	8,0	5,4	Total
Variância (%)	53,3	36,0	89,3

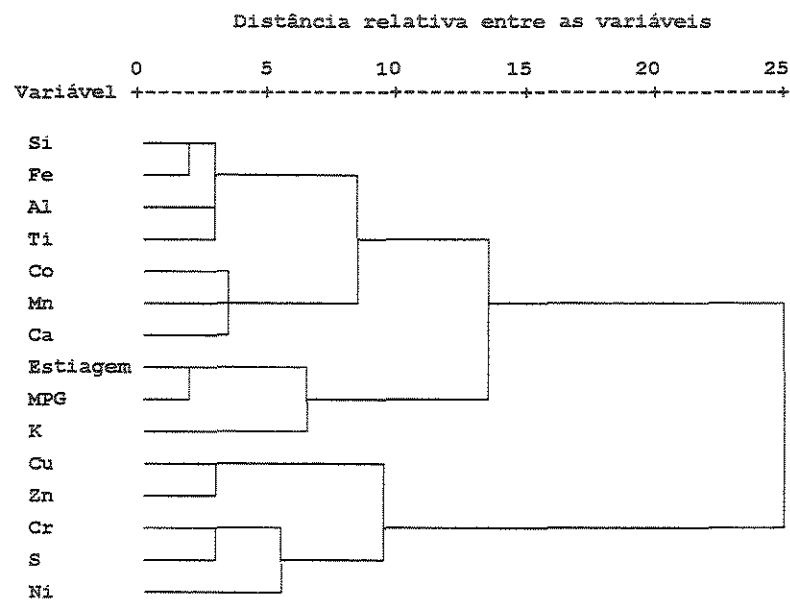
#### 6.1.4.4.2 Análise de *Cluster* para o particulado grosso

Nos dendogramas obtidos pela análise de *Cluster* (figura 6.23) observa-se a formação de dois agrupamentos, um associando elementos característicos de solo (Al, Si, Ti, K, Ca e Fe) e outro com elementos de emissões industriais (Cu, Zn, Ni, S e Cr). Este resultado assemelha-se com o obtido na ACP.





(a) outono/inverno/99



(b) verão/99/00

Figura 6.23 – Dendrogramas obtidos pela análise de *cluster* das variáveis do particulado grosso.

#### 6.1.4.4.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para o particulado grosso.

Os valores das concentrações elementares associados a cada fator identificado são obtidos através de regressões lineares para as variáveis da ACP. Os resultados são mostrados na tabela 6.22.

Tabela 6.22 – Concentrações elementares, em  $\text{ng/m}^3$ , associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para o particulado grosso

\*Material Particulado Grosso, em  $\mu\text{g/m}^3$ ; <sup>†</sup>Estiagem, em dias.

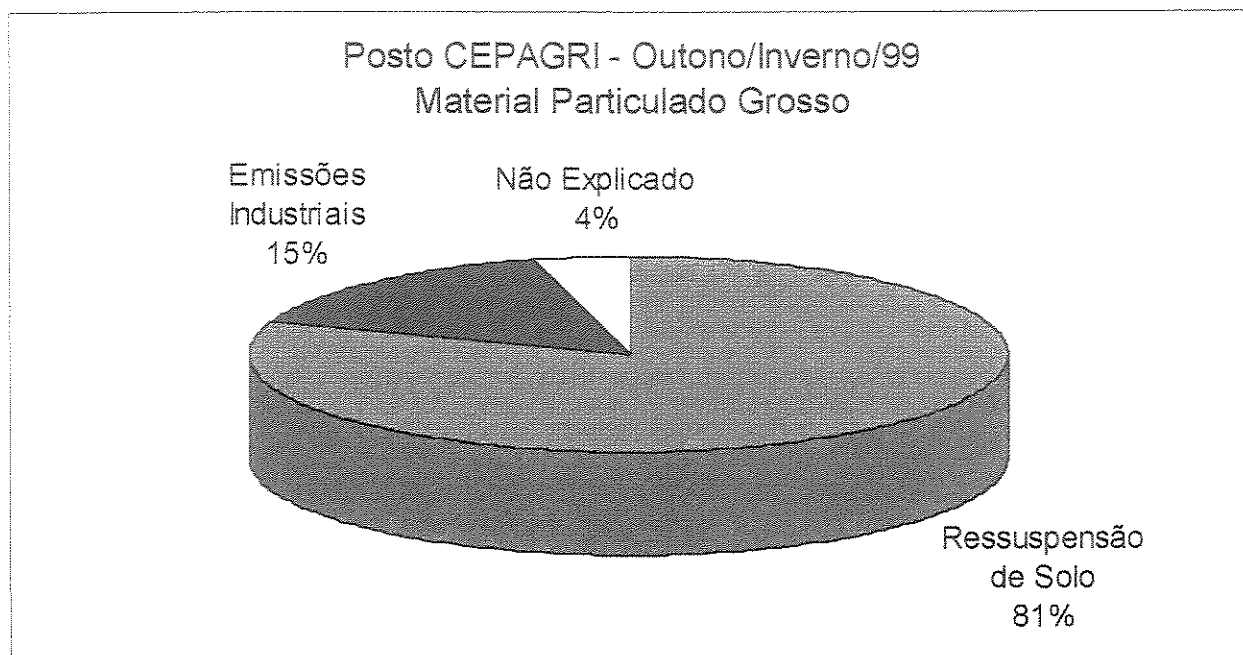
	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Total Grosso	Média	<u>Total Grosso</u> Média
Ti	150,2	9,6	159,8	158,3	1,01
Fe	1072,7	125,1	1197,7	1204,4	0,99
Si	1327,8	85,3	1413,2	1384,0	1,02
Mn	14,2	3,5	17,7	18,0	0,98
K	304,2	24,4	328,5	329,9	1,00
Ca	561,0	96,1	657,1	667,7	0,98
Co	3,4	0,9	4,3	4,4	0,98
Al	395,6	42,1	437,7	450,5	0,97
Estiagem <sup>†</sup>	12,5	1,1	13,6	14,1	0,96
MPG*	21,2	4,3	25,5	31,3	0,82
Ni	0,8	3,8	4,7	4,8	0,97
Cr	0,9	11,9	12,9	13,0	0,99
Cu	4,6	6,2	10,9	10,8	1,01
Zn	31,9	24,2	56,1	56,4	0,99
S	124,6	101,5	226,1	228,0	0,99

(a) outono/inverno/99.

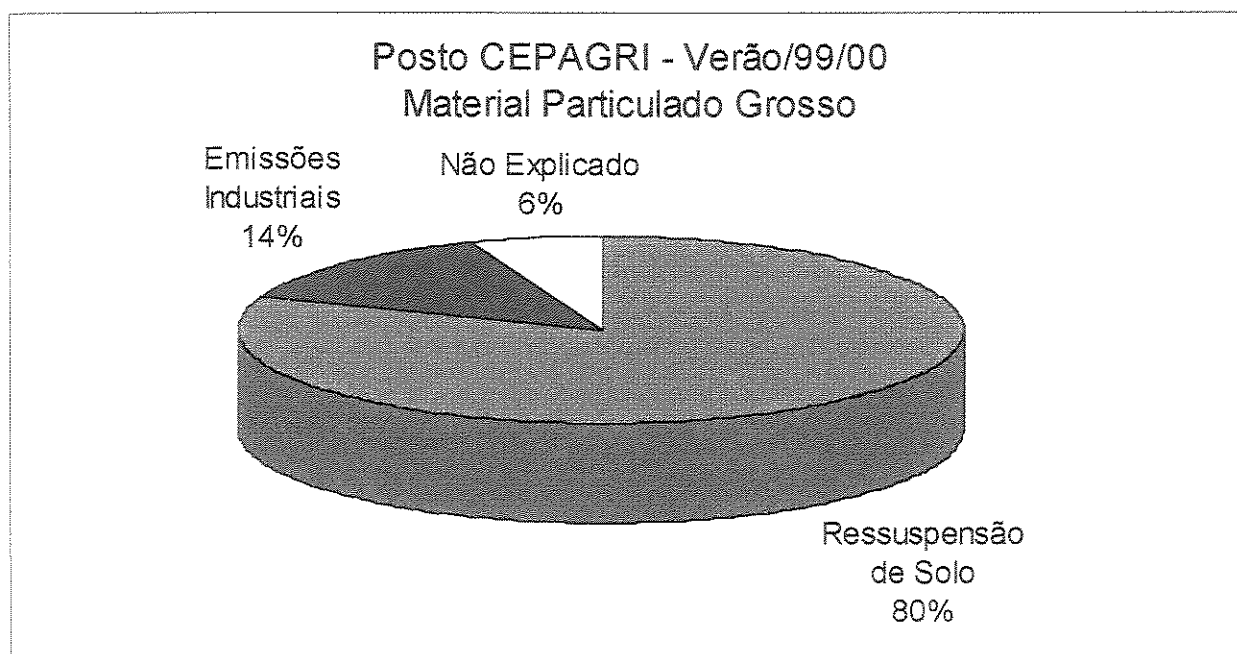
	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Total Grosso	Média	<u>Total Grosso</u> Média
Si	397,6	41,2	438,8	443,1	0,99
Al	246,3	31,1	277,4	283,7	0,98
Fe	374,4	85,2	459,6	452,5	1,02
Ti	43,7	16,8	60,6	60,5	1,00
Estiagem <sup>†</sup>	0,7	0,6	1,3	1,3	1,00
Co	0,9	0,4	1,3	1,4	0,93
K	116,7	15,5	132,2	136,1	0,97
Ca	275,9	40,8	316,8	308,1	1,03
Mn	5,5	1,5	7,0	7,3	0,96
MPG*	13,5	2,2	15,7	18,5	0,85
Zn	12,9	21,7	34,6	35,7	0,97
Cr	0,9	4,5	5,4	5,5	0,98
Ni	0,6	1,9	2,5	2,6	0,96
Cu	2,7	1,0	3,7	3,6	1,03
S	31,0	69,6	100,6	104,9	0,96

(b) verão/99/00.

Com os dados obtidos utilizando a ACPA, determina-se a contribuição percentual de cada fonte no MPG, que é mostrada na figura 6.24, onde observa-se a mesma taxa de contribuição nos dois períodos climáticos, assim como os tipos de fontes são os mesmos.



(a) outono/inverno/99



(b) verão/99/00

Figura 6.24 - Taxa da concentração de particulado grosso associada a cada fonte emissora.

### 6.1.5 Resultados comparativos entre os postos de coleta da CETESB e do CEPAGRI

Comparando os valores médios do MPF, figura 6.25, verifica-se que as concentrações são semelhantes nos dois postos de coleta, quando analisados por estação climática, sendo em torno de  $19 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para o período do outono/inverno e de  $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para o verão. Para o MPG, figura 6.26, os valores para o posto da CETESB são em torno de 1,5 vezes maiores se comparados por estação climática, apresentando valores de  $53 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , para o outono/inverno e, de  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , para o verão, nos postos da CETESB e CEPAGRI respectivamente.

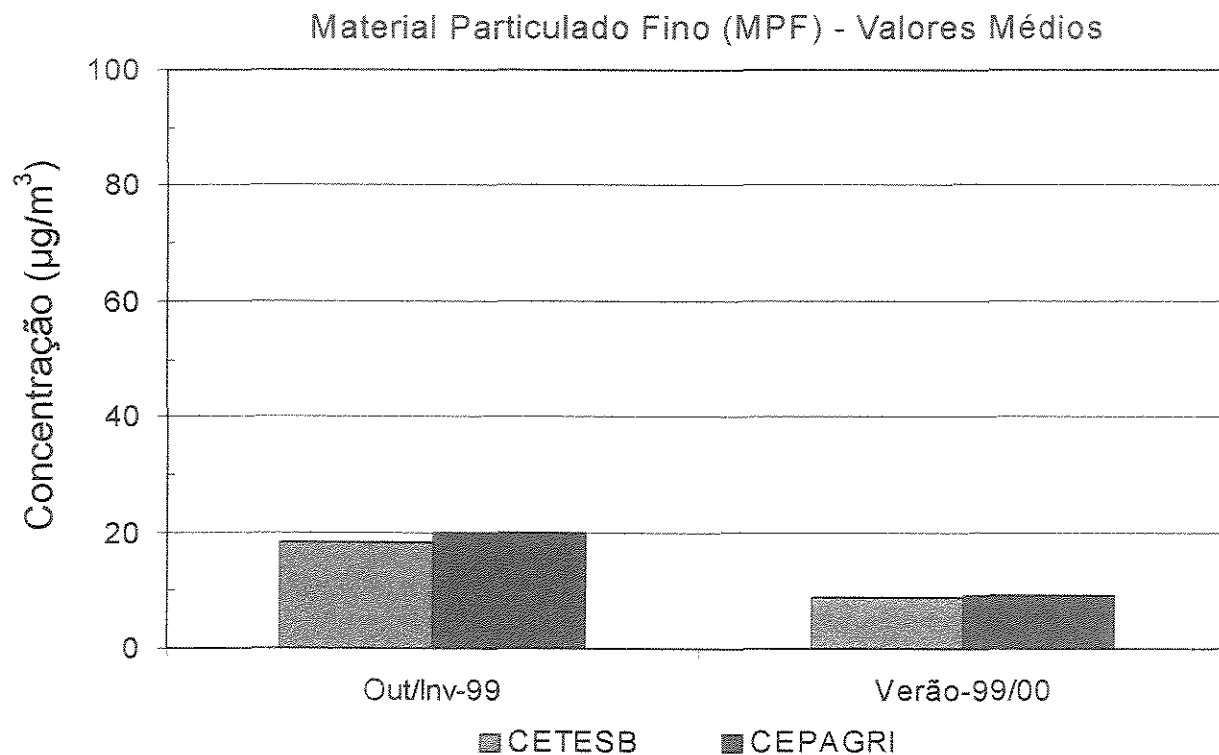


Figura 6.25 – Comparação entre os valores médios do material particulado fino (MPF), em cada estação climática, para as amostras coletadas nos postos da CETESB e do CEPAGRI.

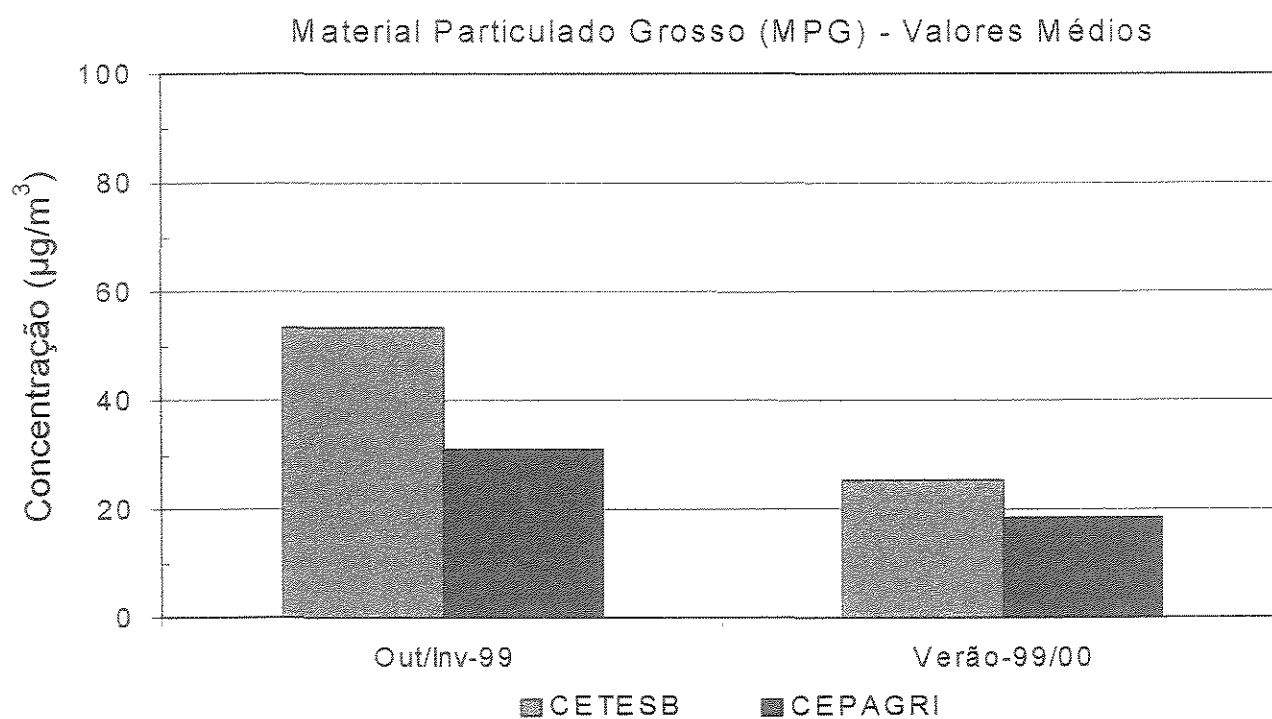


Figura 6.26 – Comparação entre os valores médios do material particulado grosso (MPG), em cada estação climática, para as amostras coletadas nos postos da CETESB e do CEPAGRI.

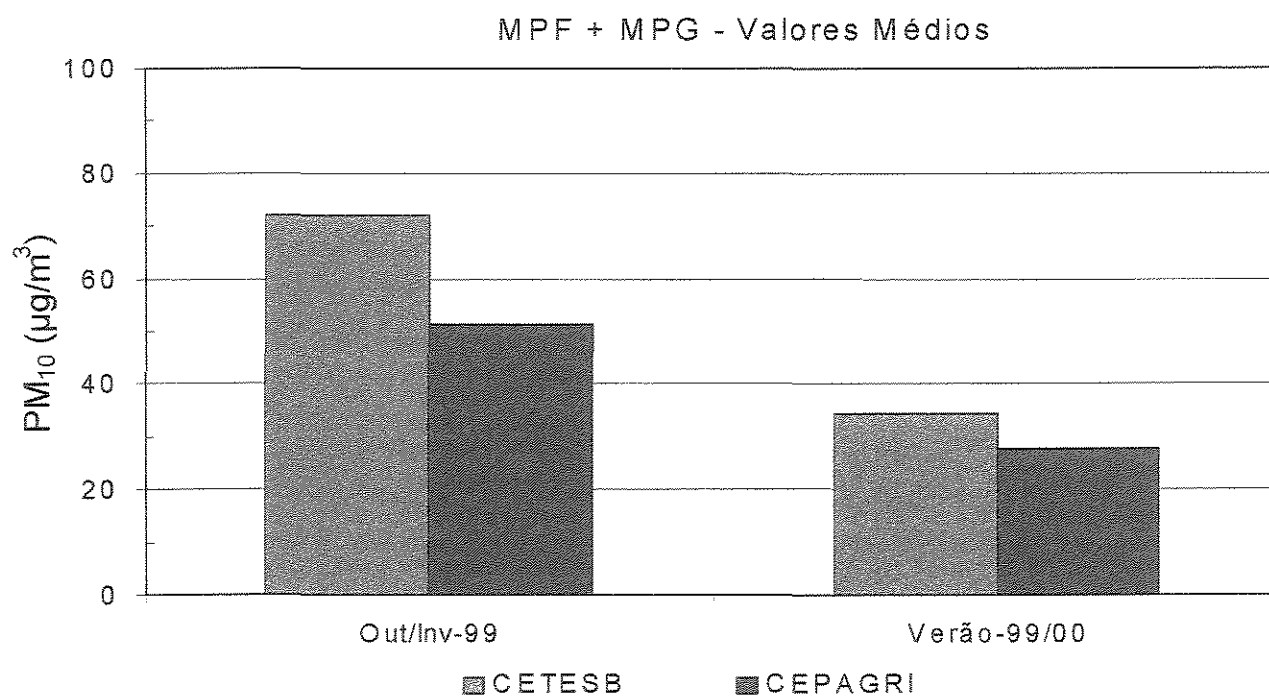


Figura 6.27 – Comparação entre os valores médios do particulado inalável  $PM_{10}$  (MPF + MPG), em cada estação climática, para as amostras coletadas nos postos da CETESB e do CEPAGRI.

Analisando o  $PM_{10}$ , figura 6.27, nota-se que os valores do posto da CETESB são maiores por um fator de 1,3, aproximadamente, comparando-se por estação. Apresentam valores de  $72 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , para o outono/inverno e, de  $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , para o verão, nos postos da CETESB e CEPAGRI, respectivamente.

Nas figuras 6.28 a 6.31 são apresentadas comparações entre as concentrações elementares dos postos da CETESB e CEPAGRI, normalizadas pelo material particulado fino ou grosso e separadas por estação climática.

Neste trabalho não foi quantificado o *black carbon*, que é um particulado fino resultante de combustão incompleta. Analisando as concentrações para o MPF, nota-se que, de maneira geral, os valores para o posto da CETESB são ligeiramente superiores e isto ocorre tanto para o período do outono/inverno quanto para o verão. Este fato mostra um certo enriquecimento dos elementos contidos no MPF para as amostras do posto da CETESB em relação às do CEPAGRI, que pode estar relacionado com o número de unidades emissoras de poluentes e/ou fontes.

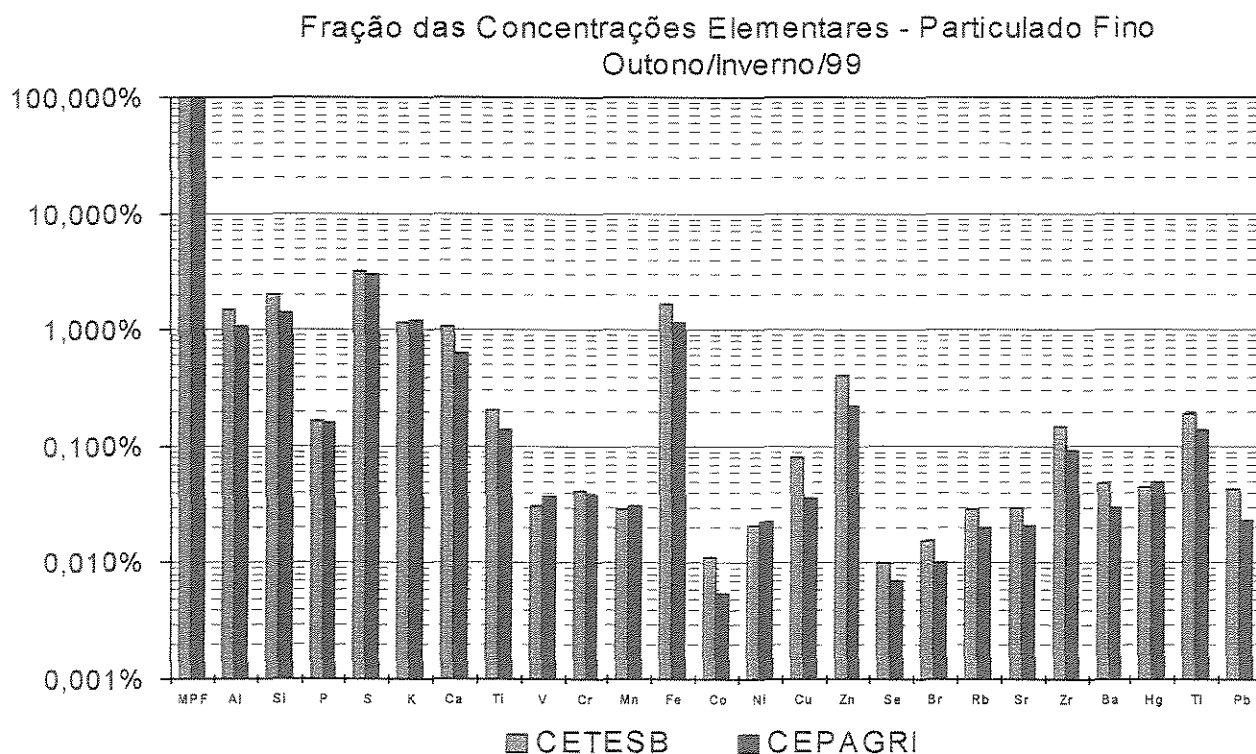


Figura 6.28 – Fração das concentrações elementares, com relação ao particulado fino, obtida para o período do outono/inverno de 1999, nos postos de coleta da CETESB e do CEPAGRI.

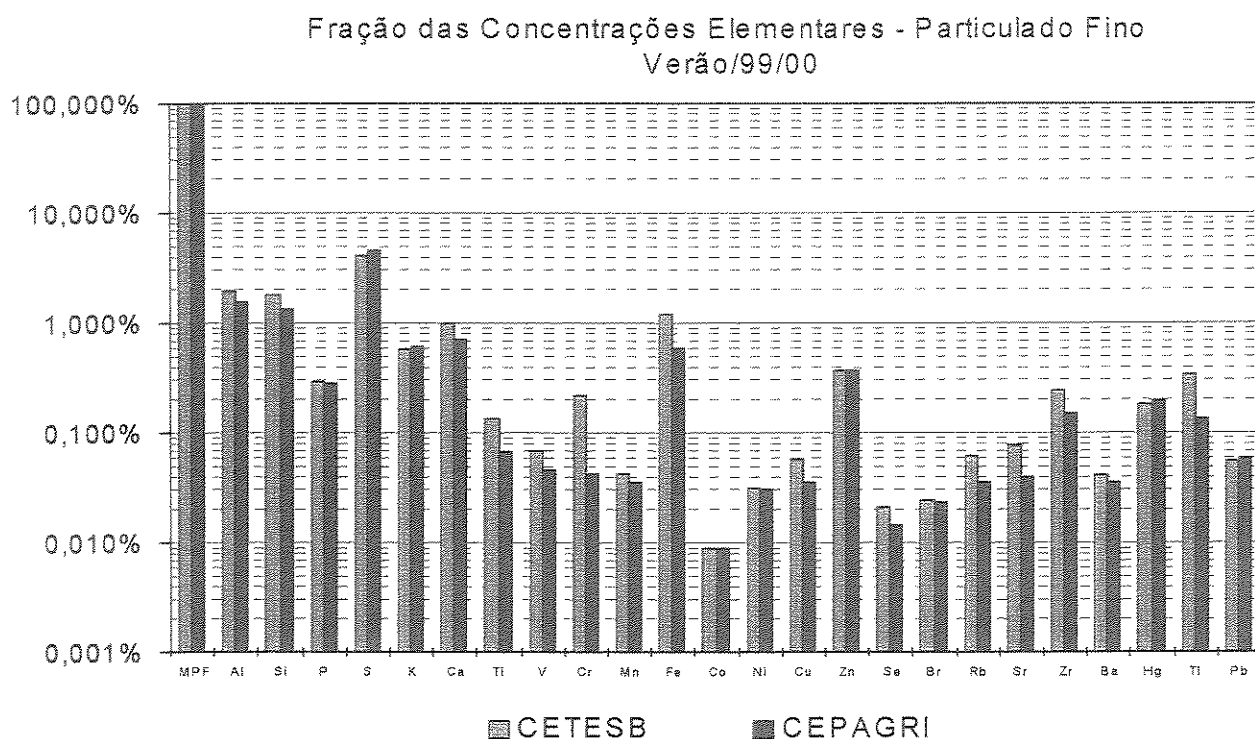


Figura 6.29 – Fração das concentrações elementares, com relação ao particulado fino, obtida para o período do verão de 1999/2000, nos postos de coleta da CETESB e do CEPAGRI.

Para o MPG, ocorre um comportamento diferente, pois os valores para o período do outono/inverno são, de maneira geral, maiores para o posto do CEPAGRI e, no verão, acontece o oposto, ou seja, os valores são maiores para o posto da CETESB. Isto pode estar relacionado com as características meteorológicas de cada estação climática, processo de produção e/ou retirada do material particulado da atmosfera, localização dos postos de coleta.

Fração das Concentrações Elementares - Particulado Grosso  
Outono/Inverno/99

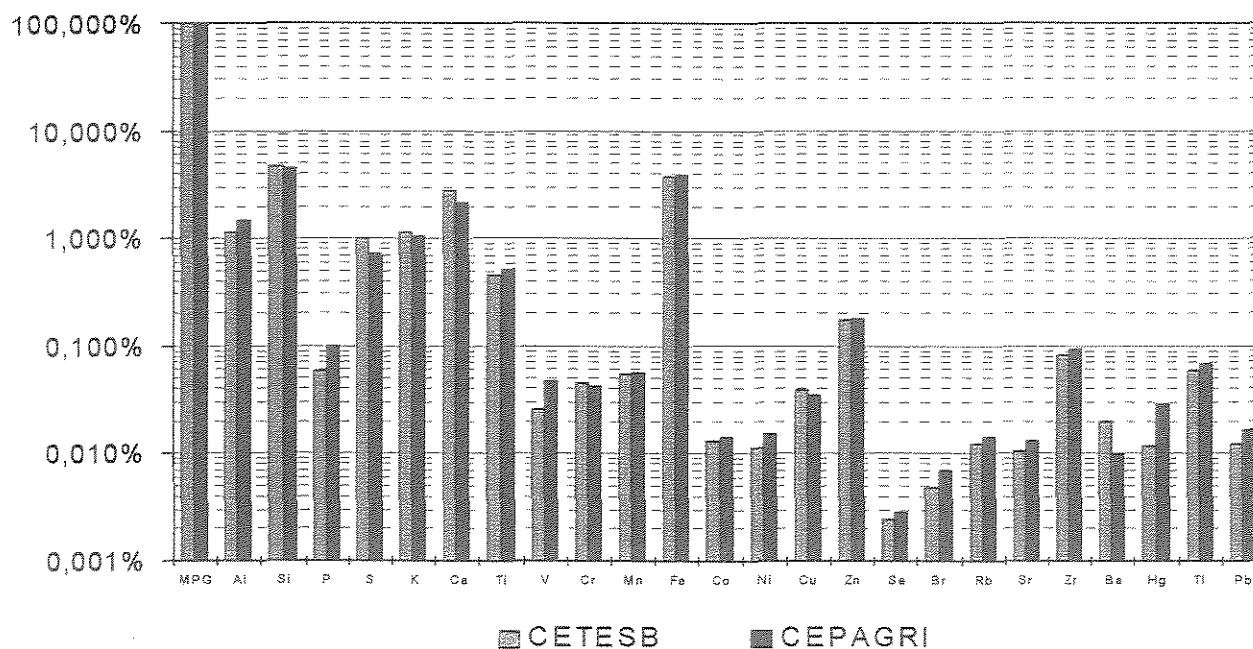


Figura 6.30 – Fração das concentrações elementares, com relação ao particulado grosso, obtida para o período do outono/inverno de 1999, nos postos de coleta da CETESB e do CEPAGRI.

Fração das Concentrações Elementares - Particulado Grosso  
Verão/99/00

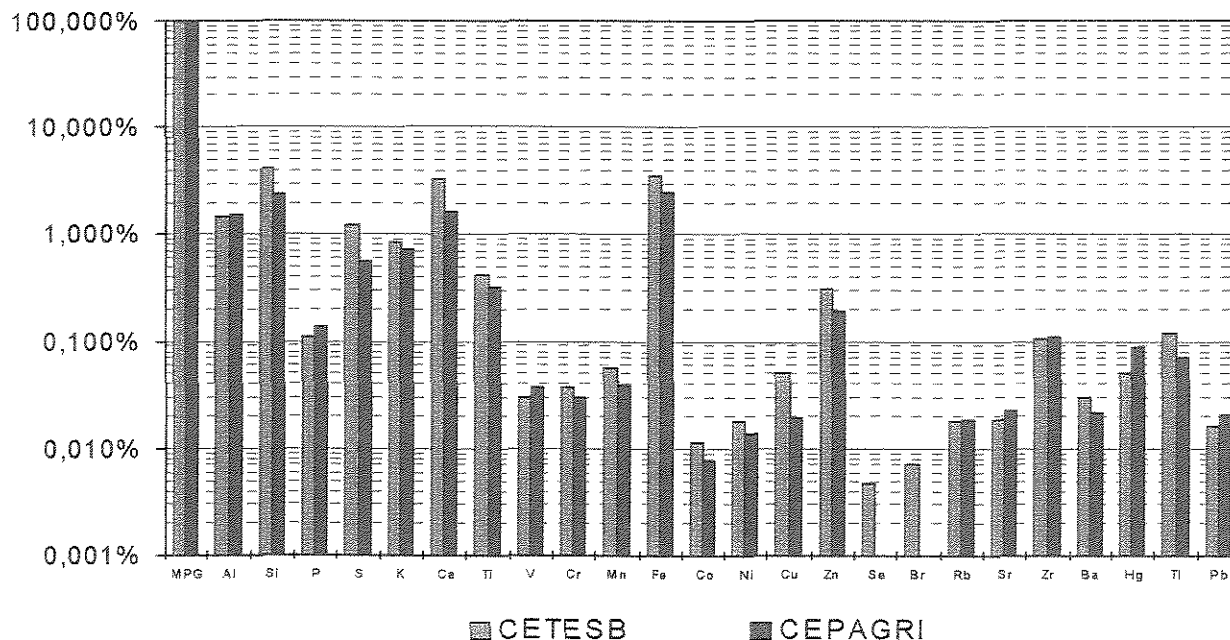


Figura 6.31 – Fração das concentrações elementares, com relação ao particulado grosso, obtida para o período do verão de 1999/2000, nos postos de coleta da CETESB e do CEPAGRI.



Os valores médios da concentração elementar foram comparados, por fontes emissoras, com valores obtidos por outros autores. A figura 6.32 apresenta valores normalizados pelo  $PM_{10}$  e correspondem ao perfil de poeira de solo. O gráfico mostra os valores para o perfil médio da crosta terrestre (MASON, 1966), para o perfil da cidade de São Paulo, obtido por CASTANHO (1999), para o perfil da poeira de solo da região central da Califórnia, EUA, obtido por CHOW et al. (1994) e para o perfil obtido por ARTAXO et al. (1999b), para a cidade de Santiago do Chile. Nota-se que, de maneira geral, os perfis para os postos CETESB e CEPAGRI apresentam uma certa concordância com os outros perfis, principalmente com os perfis da cidade de São Paulo (Castanho, 1999).

Para o perfil de emissão veicular, as concentrações médias elementares são normalizadas pelo MPF. Na figura 6.33 tem-se a comparação entre os perfis obtidos por CASTANHO (1999), para a cidade de São Paulo, por CHOW et al. (1994), através da medida direta da emissão nos escapamentos dos veículos e por ARTAXO et al. (1999b), para a cidade de Santiago do Chile. Pode ser verificado que os valores para o perfil do posto da CETESB aparece com uma certa concordância, já para o posto do CEPAGRI, ocorrem valores discrepantes, principalmente para alguns elementos como, Al, Ti, Fe e Zn que estão bem abaixo dos outros perfis. Isto sugere que a fonte de emissão veicular, para o posto do CEPAGRI, não está bem caracterizado, podendo estar associado a um outro tipo de fonte emissora.

Foi verificado que além das fontes emissoras de poluentes serem as mesmas para o período do outono/inverno e verão, a taxa percentual de contribuição para o material particulado também é a mesma, isto considerando para um mesmo posto de coleta. Se a comparação for realizada entre os postos de coleta, verifica-se os mesmos tipos de fontes, mas as taxas de contribuição diferem sensivelmente para os dados da emissão veicular. Uma possível explicação para este fato deve estar relacionada com as diferentes características dos postos de coleta, enquanto o posto da CETESB está localizado na região central da cidade de Campinas, o posto do CEPAGRI se encontra instalado no campus da UNICAMP, no distrito de Barão Geraldo, que é bem menos urbanizado.

### Perfil de Poeira de Solo

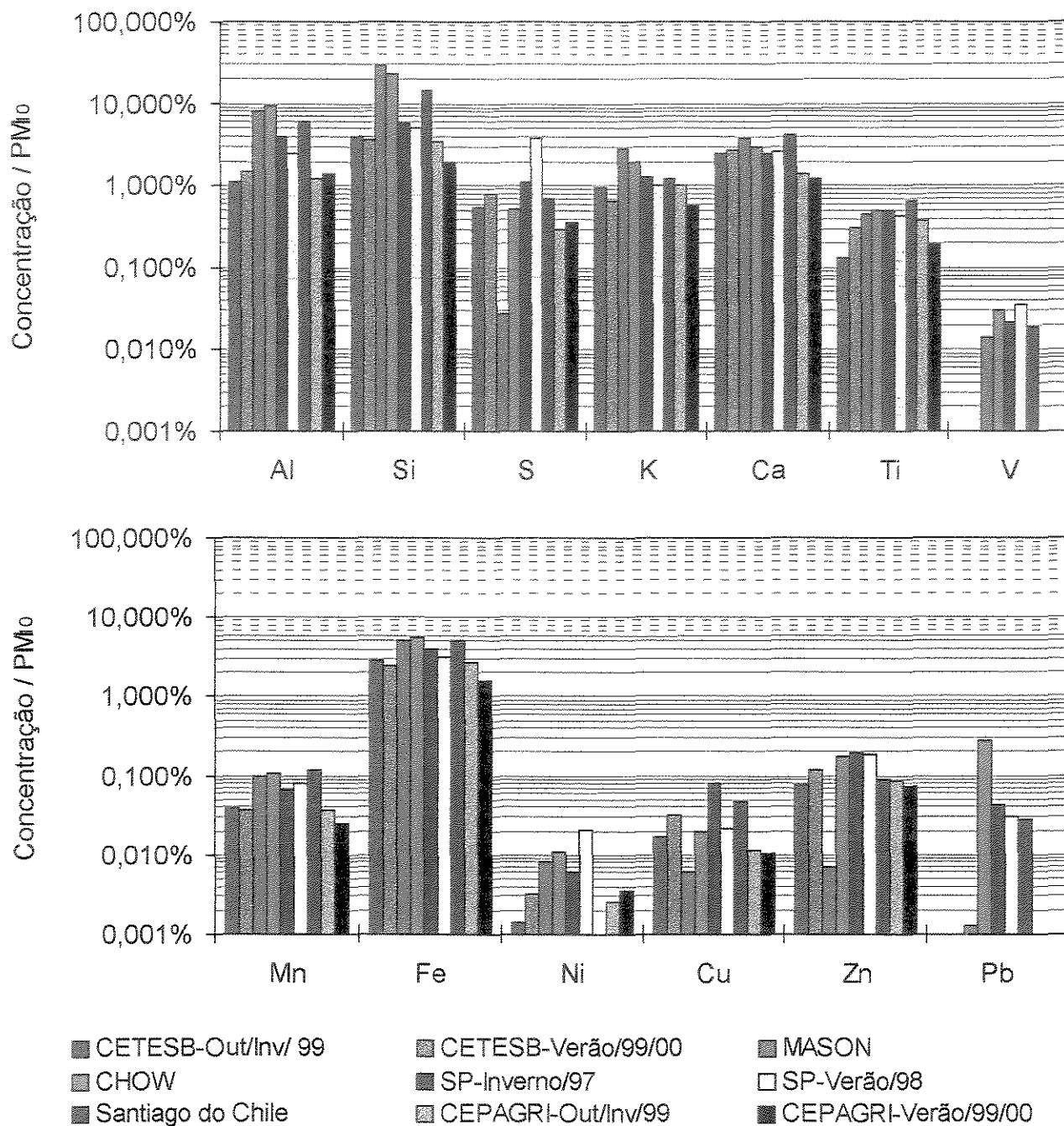


Figura 6.32 – Perfis de ressuspensão de solo obtida pela análise de componentes principais absoluta (ACPA), para a cidade de Campinas, nos períodos de outono/inverno de 1999 e verão de 1999/2000, comparados com assinaturas de solo obtidos por CASTANHO (1999) (São Paulo), MASON (1966) (crosta terrestre), CHOW et al. (1994) (Califórnia, EUA) e ARTAXO et al. (1999b) (Santiago do Chile).

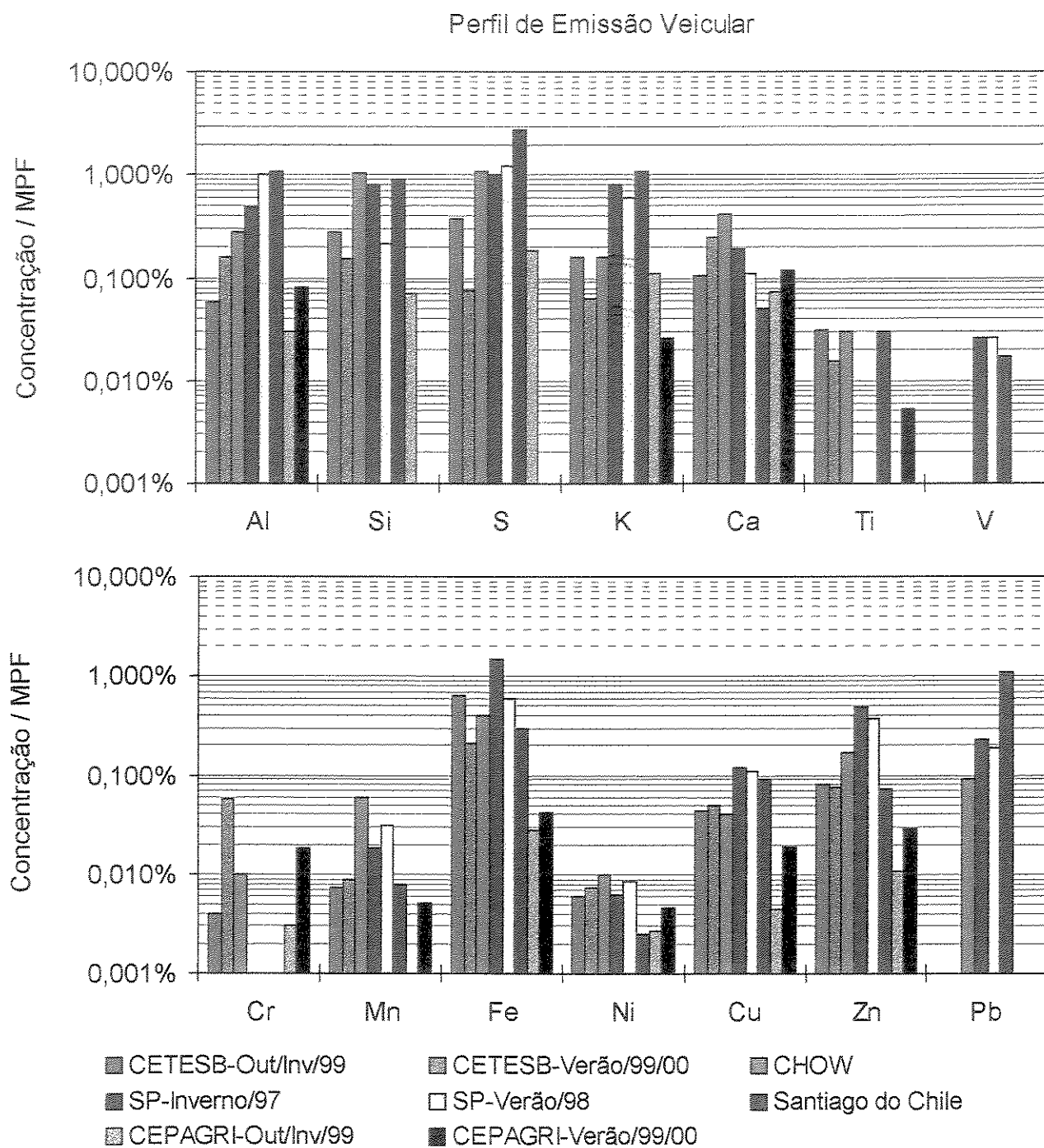


Figura 6.33 – Perfis de emissão veicular obtida pela análise de componentes principais absoluta (ACPA), para a cidade de Campinas, nos períodos de outono/inverno de 1999 e verão de 1999/2000, comparados com assinaturas de veículos obtidos por CASTANHO (1999) (São Paulo), CHOW et al. (1994) (medida no escapamento dos veículos) e ARTAXO et al. (1999b) (Santiago do Chile).

### 6.1.6 Análise dos resultados para as amostras de água de chuva

Na figura abaixo temos o espectro dos raios X característicos dos elementos na amostra de água de chuva coletada no dia 13/01/99, no posto da ETA Capivari.

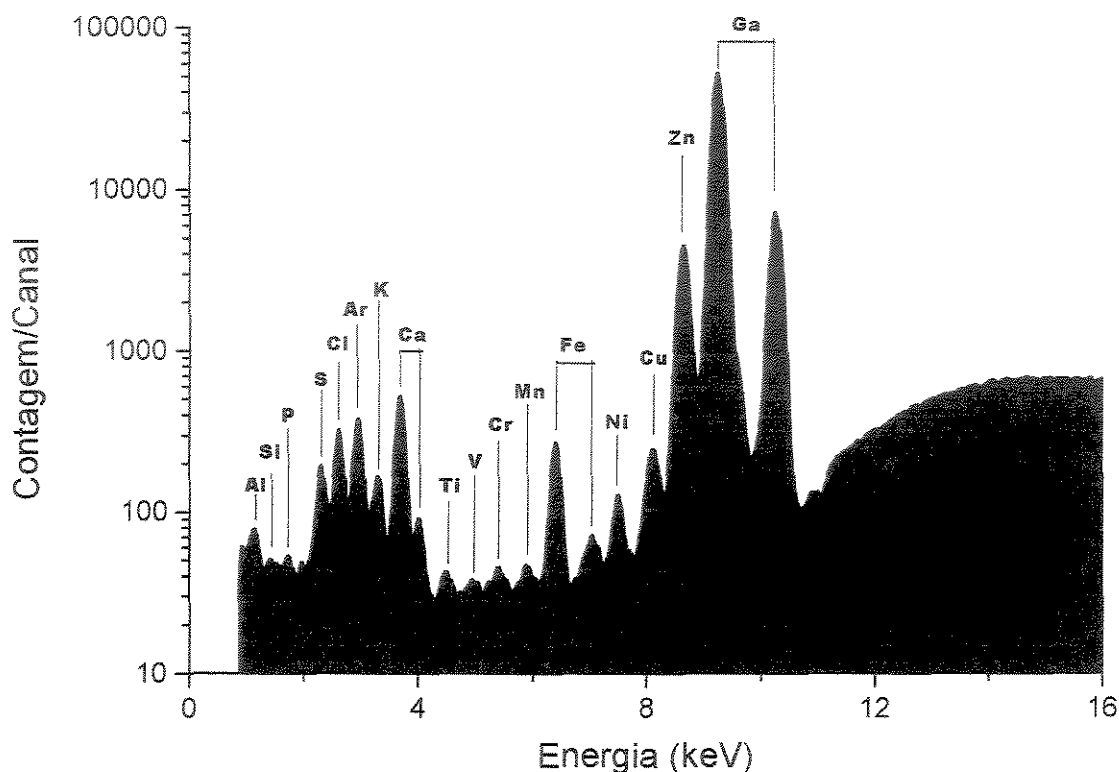


Figura 6.34 – Espectro dos raios X característicos dos elementos na amostra de água de chuva coletada no dia 13/01/99, no posto da ETA Capivari.

#### 6.1.6.1 Caracterização média da concentração elementar da água de chuva

As concentrações mínima, máxima e média dos elementos detectados nas amostras de água de chuva coletadas nos postos ETA's 1 e 2, ETA's 3 e 4, ETA Capivari e Captação Atibaia são apresentadas nas tabelas 6.23 a 6.26.

Observa-se valores mais elevados para a concentração do S, de 971 ng/ml (ETA Capivari) a 2087 ng/ml (ETA's 3 e 4); Cl, de 534 ng/ml (ETA's 1 e 2) a 1500 ng/ml (Captação Atibaia); K, de 240 ng/ml (ETA Capivari) a 1570 ng/ml (Captação Atibaia); Ca, de 1108 ng/ml

(ETA Capivari) a 3210 ng/ml (Captação Atibaia) e Zn, de 679 ng/ml (Captação Atibaia) a 1357 ng/ml (ETA's 3 e 4).

Tabela 6.23 – Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.

	Nº de Amostras	Mínimo (ng/ml)	Máximo (ng/ml)	Média (ng/ml)	D. P. (ng/ml)
Precipitação*	125	2,6	80,9	21,5	16,5
pH	125	6,0	7,2	6,8	0,3
Estiagem**	125	0,0	80,0	4,9	8,9
Al	125	100,1	3232,1	817,0	702,6
Si	125	71,8	2169,6	608,0	471,8
S	80	78,8	5167,4	1668,0	1189,5
Cl	125	23,3	2304,2	534,8	410,7
K	125	8,1	7649,4	831,7	1091,8
Ca	125	605,4	7371,8	2016,2	939,5
Ti	43	2,5	163,6	17,8	29,6
V	125	1,6	123,0	39,8	28,9
Cr	62	2,0	51,1	13,5	9,5
Mn	125	1,1	75,8	13,0	9,2
Fe	125	25,7	323,3	75,2	39,5
Co	125	0,6	20,3	3,4	2,4
Ni	125	0,6	13,4	3,7	2,2
Cu	125	7,1	276,8	35,9	29,5
Zn	125	402,8	5228,7	1246,6	636,6
As	94	1,2	99,2	28,2	19,7
Se	99	0,7	14,7	4,7	2,8
Br	63	1,1	54,9	10,2	8,9
Rb	24	1,7	42,1	11,6	11,1
Sr	71	2,5	94,7	10,9	12,7
Mo	36	104,4	871,3	409,5	184,2
Cd	23	22,1	721,1	219,8	226,7
Sb	11	27,9	179,8	78,9	45,6
Ba	46	2,7	57,5	18,9	15,4
Hg	99	2,2	41,8	13,2	8,4
Tl	49	1,7	153,3	41,4	31,5
Pb	5	13,7	85,4	41,0	32,0

Nº Amostras = número de amostras em que cada elemento foi detectado.

D.P. = desvio padrão da variável.

\*Precipitação, em mm de chuva.

\*\*Estiagem, em dias.

Tabela 6.24 – Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4.

	Nº de Amostras	Mínimo (ng/ml)	Máximo (ng/ml)	Média (ng/ml)	D. P. (ng/ml)
Precipitação*	140	0,4	91,0	19,0	16,8
pH	140	5,7	7,2	6,5	0,3
Estiagem**	140	0,0	80,0	4,6	8,6
Al	140	94,9	1987,3	573,1	385,2
Si	140	23,0	2563,8	593,0	454,8
S	89	172,1	7085,2	2087,5	1434,4
Cl	140	25,2	4343,2	1389,0	822,9
K	140	7,3	1321,0	255,0	246,4
Ca	140	581,4	5808,4	2152,2	1131,2
Ti	66	1,9	133,1	22,1	27,1
V	140	1,3	135,6	42,3	30,3
Cr	65	1,5	53,0	16,0	12,1
Mn	140	1,5	51,7	12,9	9,0
Fe	140	24,1	360,1	120,7	71,1
Co	140	0,8	12,7	4,6	2,8
Ni	140	0,6	17,3	3,8	3,3
Cu	140	11,9	183,4	52,9	37,9
Zn	140	340,3	3611,7	1357,0	724,5
As	71	0,9	58,5	21,1	13,6
Se	92	0,7	13,0	4,2	2,4
Br	49	1,2	31,1	7,8	6,0
Rb	26	2,5	43,2	13,2	10,4
Sr	102	2,3	61,9	14,9	12,6
Mo	43	180,4	966,0	495,5	215,0
Cd	19	9,0	796,1	100,1	188,0
Sb	14	17,1	174,0	89,0	46,3
Ba	40	2,7	52,7	21,9	15,7
Hg	116	1,6	38,1	11,2	6,6
Tl	47	4,8	215,7	51,4	44,5
Pb	6	24,7	66,3	40,8	13,9

Nº Amostras = número de amostras em que cada elemento foi detectado.

D.P. = desvio padrão.

\*Precipitação, em mm de chuva.

\*\*Estiagem, em dias.

Tabela 6.25 – Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari.

	Nº de Amostras	Mínimo (ng/ml)	Máximo (ng/ml)	Média (ng/ml)	D. P. (ng/ml)
Precipitação*	120	5,1	124,4	21,8	20,6
pH	120	5,2	7,1	6,4	0,3
Estiagem**	120	0,0	80,0	5,6	10,0
Al	83	101,7	1426,4	354,2	230,2
Si	80	69,9	1137,5	411,7	260,2
S	44	62,5	2675,5	971,4	504,7
Cl	120	158,6	3179,6	1189,7	484,4
K	120	12,1	1226,5	240,8	205,8
Ca	120	168,9	4282,5	1108,7	750,6
Ti	46	1,6	198,9	26,9	49,6
V	80	1,8	282,4	33,3	35,1
Cr	42	1,0	117,7	15,9	22,7
Mn	120	1,9	172,7	10,6	16,2
Fe	120	23,8	629,7	119,1	123,3
Co	83	0,7	8,3	2,7	1,6
Ni	63	0,7	7,4	2,7	1,8
Cu	120	5,2	188,0	28,0	25,7
Zn	120	302,6	3041,5	800,6	385,8
As	55	0,8	68,0	24,2	15,1
Se	98	0,8	10,8	3,8	2,1
Br	63	1,1	14,3	4,9	3,0
Rb	15	1,7	30,0	8,0	8,0
Sr	49	2,3	28,2	9,1	5,7
Mo	53	26,2	615,5	306,6	157,1
Cd	20	8,3	49,1	28,1	14,4
Sb	11	6,6	183,4	58,8	65,8
Ba	30	2,2	34,8	11,7	9,0
Hg	90	1,4	28,0	10,2	5,6
Tl	55	2,4	82,0	27,6	19,0
Pb	10	14,7	57,5	38,0	14,9

Nº Amostras = número de amostras em que cada elemento foi detectado.

D.P. = desvio padrão.

\*Precipitação, em mm de chuva.

\*\*Estiagem, em dias.

Tabela 6.26 – Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia.

	Nº de Amostras	Mínimo (ng/ml)	Máximo (ng/ml)	Média (ng/ml)	D. P. (ng/ml)
Precipitação*	119	1,1	62,1	18,5	13,8
pH	119	5,7	7,6	6,8	0,3
Estiagem**	119	0,0	80,0	5,6	9,6
Al	86	126,4	4516,1	653,7	786,1
Si	119	71,5	4972,1	657,3	628,8
S	66	140,0	4551,7	1160,7	929,5
Cl	119	372,7	5240,7	1500,1	944,5
K	119	16,8	7594,1	1569,0	1703,9
Ca	119	738,5	7315,6	3210,2	1409,0
Ti	68	1,6	224,7	19,2	30,2
V	77	1,5	193,5	35,2	33,2
Cr	40	1,6	192,8	19,6	34,0
Mn	119	1,2	71,8	13,0	11,0
Fe	119	21,8	584,3	118,3	116,7
Co	119	0,6	20,5	3,6	3,0
Ni	93	0,8	36,7	5,9	6,4
Cu	119	4,5	290,6	29,9	39,2
Zn	119	4,6	3517,0	679,6	493,2
As	64	2,2	116,2	23,2	22,1
Se	101	0,7	8,7	3,7	1,6
Br	76	1,3	141,3	11,5	22,4
Rb	11	3,3	44,8	19,8	16,4
Sr	71	2,3	26,1	8,8	5,2
Mo	37	96,2	960,5	429,9	251,8
Cd	52	11,2	315,8	94,3	83,1
Sb	10	8,6	152,4	78,2	42,7
Ba	31	2,2	93,3	17,3	23,1
Hg	106	1,4	38,9	10,5	7,0
Tl	69	2,5	98,4	35,3	22,2
Pb	5	21,5	45,7	30,1	10,4

Nº Amostras = número de amostras em que cada elemento foi detectado.

D.P. = desvio padrão.

\*Precipitação, em mm de chuva.

\*\*Estiagem, em dias.

As concentrações médias obtidas possuem valores semelhantes para a grande maioria dos elementos, o que pode ser observado na figura 6.35.



### Concentrações Elementares - Valores Médios

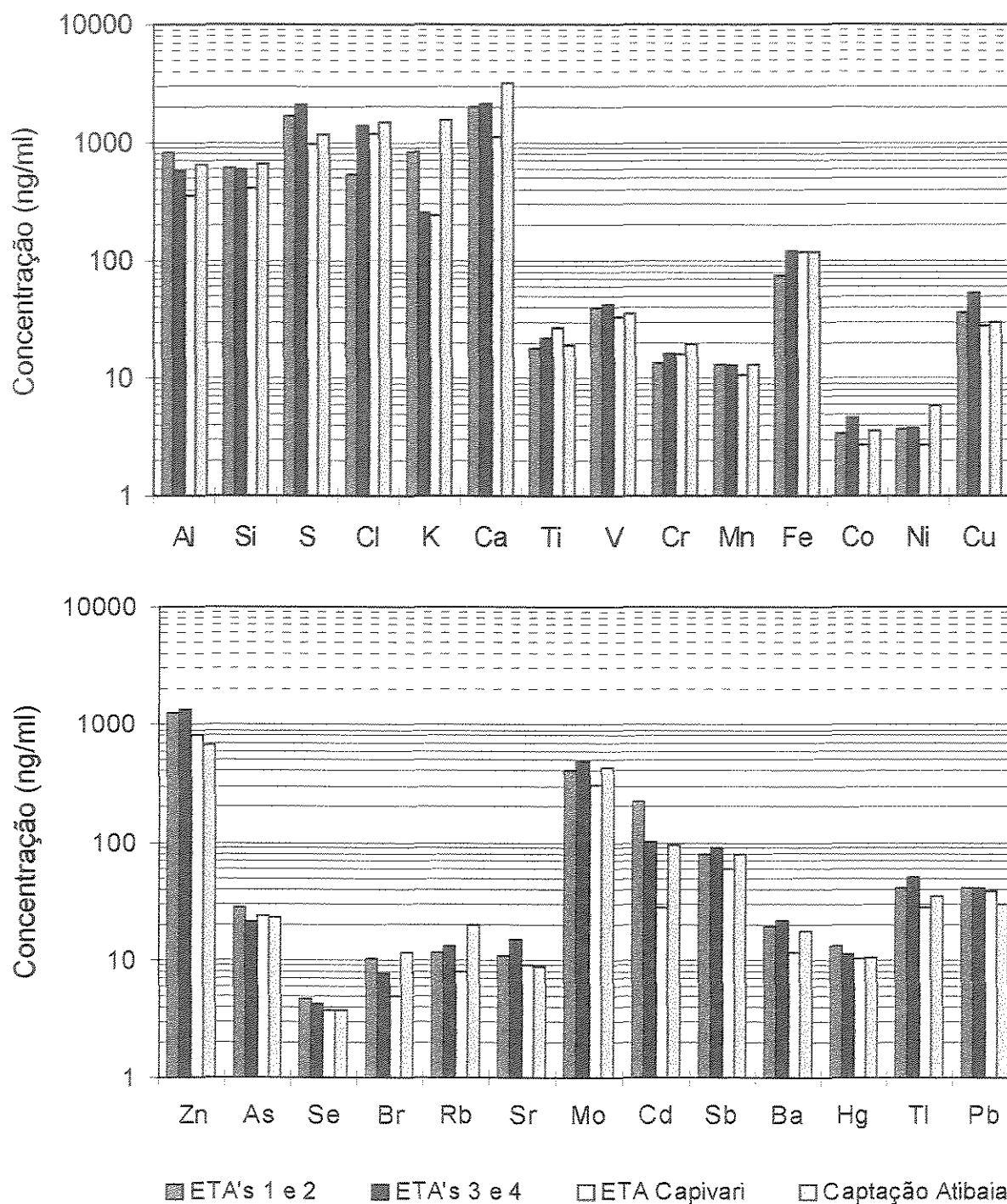


Figura 6.35 - Comparação entre as concentrações elementares médias nas amostras de água de chuva coletadas nos postos ETA's 1 e 2, ETA's 3 e 4, ETA Capivari e Captação Atibaia, localizados no município de Campinas, SP.

### 6.1.6.2 Identificação de fontes dos elementos presentes nas amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.

#### 6.1.6.2.1 Análise de Componentes Principais das amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.

Aplicando a ACP para as 13 variáveis detectadas em, pelo menos 90% das amostras, foram identificados três fatores que explicam 90,6% da variabilidade dos dados. Como as communalidades são superiores a 0,86, os fatores explicam bem a variabilidade de cada variável. Na tabela 6.27 tem-se a matriz de *factor loadings*, que indicam as correlações entre fator e variável. O fator 1 associa os elementos Al, Si, Ca, K e Fe que são característicos de solo. O fator 2 está associado ao Co, Ni, Mn, Cu e Fe, caracterizando uma fonte de emissão industrial.

O fator 3 possui uma associação com o Cl e Cu. Este fator está associado à emissão de cloretos e industrial.

Tabela 6.27 – Matriz de *factor loadings* para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.

	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Cl	Comunalidades
Al	<b>0,91</b>	0,11	0,20	0,88
Ca	<b>0,89</b>	0,23	0,26	0,91
Si	<b>0,86</b>	0,34	0,31	0,95
Zn	<b>0,83</b>	<b>0,42</b>	0,29	0,95
Estiagem	<b>0,77</b>	<b>0,44</b>	<b>0,43</b>	0,97
Fe	<b>0,76</b>	<b>0,54</b>	0,23	0,92
K	<b>0,74</b>	<b>0,51</b>	0,33	0,92
Co	0,24	<b>0,89</b>	0,16	0,87
Ni	0,35	<b>0,87</b>	0,25	0,94
Mn	0,29	<b>0,86</b>	0,28	0,90
Cu	0,12	<b>0,79</b>	<b>0,49</b>	0,88
V	0,34	<b>0,78</b>	0,38	0,86
Cl	0,22	0,20	<b>0,87</b>	0,85
Autovalor	5,2	4,7	1,9	
Variância (%)	40,0	36,1	14,6	90,6

#### 6.1.6.2.2 Análise de *Cluster* para as amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.

A partir dos mesmos dados da ACP, foi obtido o dendograma da figura 6.36, que mostra três agrupamentos. O primeiro associa o Co, Fe, Mn, K, Ni e V que caracteriza uma fonte de emissão industrial. Agrupa, também, o Cu e o Cl, caracterizando uma emissão de cloretos e industrial. Em outro agrupamento estão associados o Al, Si e Ca, que são elementos característicos de solo.

Este resultado é semelhante ao obtido na ACP.

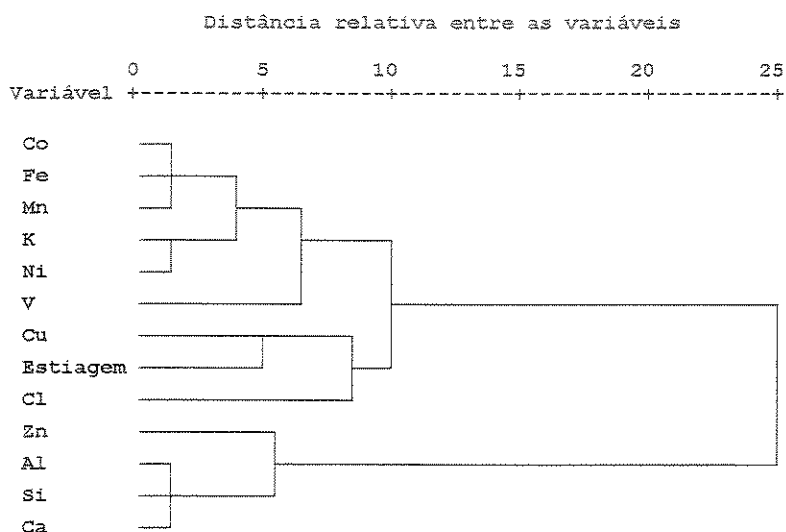


Figura 6.36 – Dendograma obtido pela análise de *cluster* das variáveis das amostras de água de chuva, coletadas no posto ETA's 1 e 2.

#### 6.1.6.2.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para as amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.

Utilizando a ACPA, determinou-se as concentrações elementares para cada fator identificado. A tabela 6.28 mostra os valores obtidos.

Tabela 6.28 – Concentrações elementares, em ng/ml, associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.

	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Cl	Total	Média	<u>Total</u> <u>Média</u>
Al	643,2	115,5	48,6	807,3	816,9	0,99
Ca	1345,3	426,2	86,3	1857,9	2016,2	0,92
Si	387,2	117,3	109,1	613,6	608,0	1,01
Zn	825,6	346,9	54,7	1227,2	1246,6	0,98
Estiagem*	2,4	1,0	1,1	4,5	4,9	0,92
Fe	58,9	10,8	2,8	72,5	75,2	0,96
K	564,3	205,3	75,6	845,3	831,7	1,02
Co	0,6	2,1	0,3	3,1	3,4	0,90
Ni	0,9	1,7	1,1	3,7	3,7	0,99
Mn	2,4	8,2	1,2	11,9	13,0	0,91
Cu	1,6	22,8	5,6	30,0	35,9	0,84
V	4,7	26,1	2,6	33,4	39,8	0,84
Cl	8,5	67,5	435,7	511,7	534,8	0,96

\*Estiagem, em dias.

Com os dados da tabela 6.28, calculou-se as taxas de contribuições das fontes para a concentração total de poluentes nas amostras, considerando somente os elementos analisados (figura 6.37).

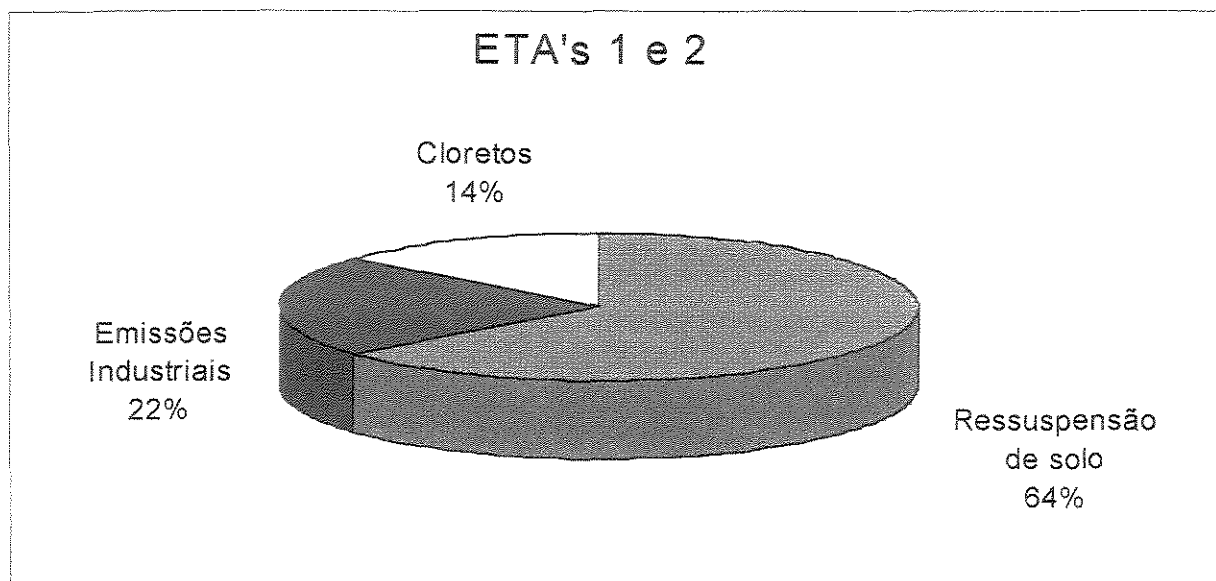


Figura 6.37 – Taxa de contribuição de cada fonte emissora de poluente em relação à concentração total de poluente analisado para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 1 e 2.

### 6.1.6.3 Identificação de fontes dos elementos presentes nas amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4.

#### 6.1.6.3.1 Análise de Componentes Principais das amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4.

Através da ACP, aplicadas para 13 variáveis, três fatores foram identificados, explicando 89,7% da variabilidade e apresentando comunalidades superiores a 0,84. Os dados da tabela 6.29 mostram três fatores, onde o fator 1 associa os elementos Co, Cu, Mn, Fe, Ni, V e Zn, indicando uma fonte de emissão industrial. A fator 2 associa o Si, Al, Ca, Zn e K, identificando uma ressuspensão de solo. O fator 3 está associado ao Cu, Mn, Zn, K e Cl. O Cl pode estar associado à uma fonte de cloretos e emissão industrial.

Tabela 6.29 – Matriz de *factor loadings* para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4.

	<b>Fator 1 Emissões Industriais</b>	<b>Fator 2 Ressuspensão de Solo</b>	<b>Fator 3 Cl</b>	<b>Comunalidades</b>
Co	<b>0,90</b>	0,25	0,10	0,88
V	<b>0,83</b>	0,32	0,35	0,91
Cu	<b>0,82</b>	0,10	<b>0,52</b>	0,95
Ni	<b>0,81</b>	0,34	0,33	0,88
Mn	<b>0,74</b>	<b>0,46</b>	<b>0,43</b>	0,94
Fe	<b>0,71</b>	<b>0,52</b>	0,35	0,90
Si	0,32	<b>0,84</b>	0,34	0,92
Al	0,21	<b>0,84</b>	0,33	0,86
Ca	0,32	<b>0,83</b>	0,28	0,87
Estiagem	<b>0,54</b>	<b>0,59</b>	<b>0,45</b>	0,84
Zn	<b>0,49</b>	<b>0,58</b>	<b>0,57</b>	0,90
K	0,11	<b>0,52</b>	<b>0,83</b>	0,97
Cl	0,28	0,28	<b>0,83</b>	0,85
Autovalor	4,8	3,9	3,0	
Variância (%)	36,9	30,0	23,0	89,7

#### 6.1.6.3.2 Análise de *Cluster* para as amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e

4

A figura 6.38 mostra os agrupamentos obtidos pela análise de *cluster* sobre os dados da ACP. O dendograma associa o Co, Zn, Ni, V, Cu e Fe como elementos emitidos por fontes

industriais. O Cl, Mn e K aparecem como constituintes de fonte de cloretos e emissão industrial. O outro agrupamento associa o Al, Si e Ca, que são característicos de solo.

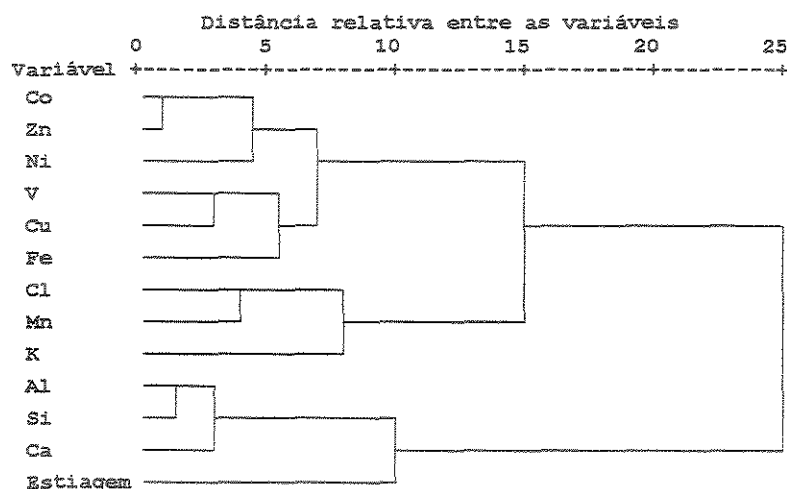


Figura 6.38 – Dendrograma obtido pela análise de *cluster* das variáveis das amostras de água de chuva, coletadas no posto ETA's 3 e 4.

#### 6.1.6.3.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para as amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4

As concentrações elementares para cada fator, foram quantificadas utilizando a ACPA. Estes valores são mostrados na tabela 6.30.

Tabela 6.30 – Concentrações elementares, em ng/ml, associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4. \*Estiagem, em dias.

	Fator 1 Emissões Industriais	Fator 2 Ressuspensão de Solo	Fator 3 Cl	Total	Média	Total Média
Co	3,3	0,8	0,6	4,7	4,6	1,02
V	28,5	8,4	2,4	39,3	42,3	0,93
Cu	43,7	0,7	7,5	52,0	52,9	0,98
Ni	2,7	0,6	0,5	3,9	3,8	1,01
Mn	6,3	4,2	2,2	12,8	12,9	0,99
Fe	80,9	36,2	1,7	118,8	120,7	0,98
Si	85,6	432,8	35,9	554,3	593,0	0,93
Al	139,4	418,2	16,5	574,1	573,1	1,00
Ca	283,4	1837,6	14,4	2135,4	2152,2	0,99
Estiagem*	2,2	0,6	1,8	4,6	4,6	1,00
Zn	348,7	935,8	20,4	1305,0	1357,0	0,96
K	9,9	85,3	153,4	248,6	255,0	0,98
Cl	125,4	42,2	1127,4	1295,0	1389,0	0,93

Considerando somente os elementos analisados, calculou-se as taxas de contribuições das fontes para a concentração total de poluentes nas amostras, utilizando os dados da tabela 6.30. As contribuições estão mostradas na figura 6.39.

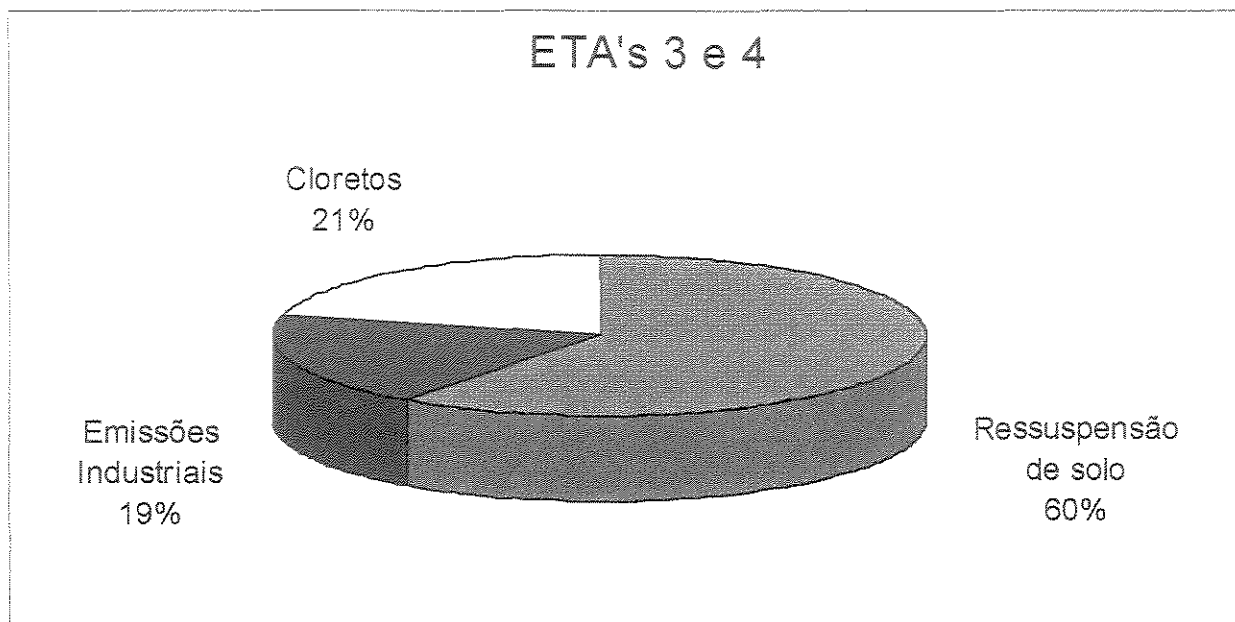


Figura 6.39 – Taxa de contribuição de cada fonte emissora de poluente em relação à concentração total de poluente analisado para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA's 3 e 4.

#### **6.1.6.4 Identificação de fontes dos elementos presentes nas amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari.**

##### **6.1.6.4.1 Análise de Componentes Principais das amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari.**

Após a ACP aplicada para 8 variáveis, obteve-se três fatores, que explicam 88,5% da variabilidade, e valores superiores a 0,84 para as comunalidades. Na tabela 6.31, o fator 1 está associado com a Ca, Fe e K, que são característicos de solo. O fator 2 associa Fe, Mn e Cu, que caracteriza as emissões industriais. O fator 3 associa Cl, K e Mn, cujas fontes são de cloretos e emissão industrial.

Tabela 6.31 – Matriz de *factor loadings* para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari.

	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Cl	Comunalidades
Ca	0,92	0,17	0,11	0,89
Zn	0,85	0,29	0,27	0,88
Fe	0,50	0,85	0,12	0,98
Cu	0,26	0,83	0,30	0,85
Mn	0,42	0,75	0,41	0,91
Estiagem	0,47	0,50	0,61	0,84
Cl	0,29	0,20	0,85	0,85
K	0,42	0,13	0,82	0,87
Autovalor	2,6	2,4	2,1	
Variância (%)	32,5	30,0	26,2	88,5

#### 6.1.6.4.2 Análise de *Cluster* para as amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari

O dendograma, obtido à partir dos dados da ACP, apresenta três agrupamentos, um associando o Mn, Fe e Cu como emissão industrial, o outro associa o Ca e Zn como ressuspensão de solo e, por fim, associa o Cl e K como emissão de cloretos e industrial (figura 6.40).

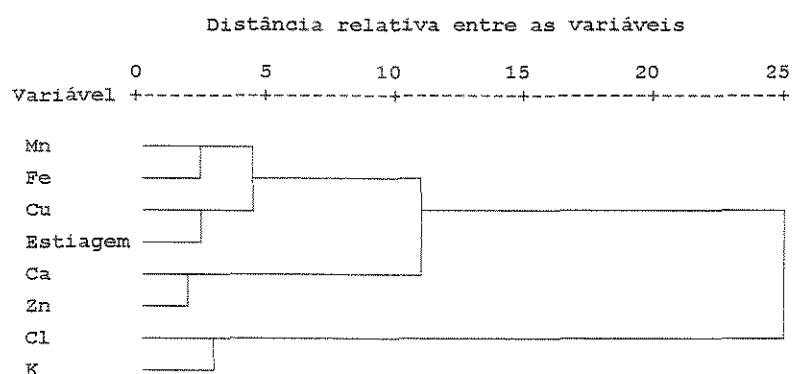


Figura 6.40 – Dendograma obtido pela análise de *cluster* das variáveis das amostras de água de chuva, coletadas no posto ETA Capivari.

#### 6.1.6.4.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para as amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari

As concentrações elementares para cada fator foram determinadas através da ACPA. Na tabela 6.32 são apresentados estes valores.



Tabela 6.32 – Concentrações elementares, em ng/ml, associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari.

	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Cl	Total	Média	<u>Total</u> <u>Média</u>
Ca	1012,4	38,3	9,0	1059,7	1108,7	0,96
Zn	670,7	37,9	4,1	712,7	800,6	0,89
Fe	25,6	76,9	5,0	107,5	119,1	0,90
Cu	1,6	23,0	3,1	27,7	28,0	0,99
Mn	5,4	3,2	1,5	10,2	10,6	0,96
Estiagem*	1,3	1,4	2,6	5,3	5,6	0,95
Cl	11,8	52,4	1024,4	1088,6	1189,7	0,92
K	34,9	12,4	177,1	224,5	240,8	0,93

\*Estiagem, em dias.

As taxas de contribuições das fontes para a concentração total de poluentes foram calculadas, utilizando dos dados da tabela 6.32, considerando somente os elementos analisados. Estes valores são apresentados na figura 6.41.

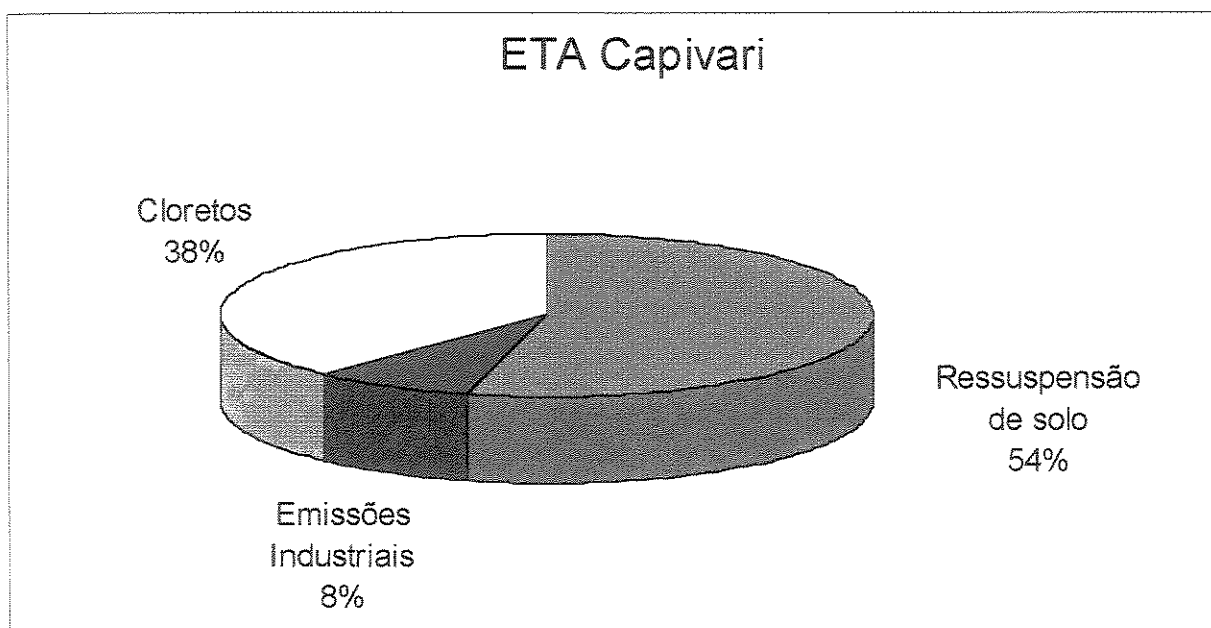


Figura 6.41 – Taxa de contribuição de cada fonte emissora de poluente em relação à concentração total de poluente analisado para amostras de água de chuva coletadas no posto ETA Capivari.

#### 6.1.6.5 Identificação de fontes dos elementos presentes nas amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia

##### 6.1.6.5.1 Análise de Componentes Principais das amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia

Aplicando a ACP para as 10 variáveis, três fatores foram identificados, explicando 87,9% da variabilidade. As comunalidades apresentam valores superiores a 0,84. Na tabela 6.33, o fator 1 associa os elementos Si, Ca, Fe e K, que caracterizam a ressuspensão de solo. O fator 2 está associado ao Mn, Fe, Zn, Cu e Co, identificado como emissão industrial e o fator 3, que associa o Cl, K e Cu, de origem industrial e cloretos.

Tabela 6.33 – Matriz de *factor loadings* para amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia.

	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Cl	Comunalidades
Si	0,93	0,18	0,12	0,91
Ca	0,90	0,20	0,10	0,86
Mn	0,76	0,50	0,22	0,88
Fe	0,65	0,58	0,29	0,84
Zn	0,63	0,57	0,38	0,87
Estiagem	0,58	0,51	0,52	0,87
Cu	0,11	0,86	0,43	0,94
Co	0,28	0,85	0,32	0,90
Cl	0,24	0,21	0,87	0,86
K	0,46	0,21	0,78	0,86
Autovalor	3,7	2,8	2,2	
Variância (%)	37,5	28,2	22,2	87,9

##### 6.1.6.5.2 Análise de *Cluster* para as amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia

Na análise de *cluster*, o dendograma obtido mostram os agrupamentos característicos de solo (Fe, Mn, Zn, Ca e Si), indústria (Cu e Co) e Cl (K e Cl) (figura 6.42). Este agrupamento é semelhante ao resultado obtido pela ACP.

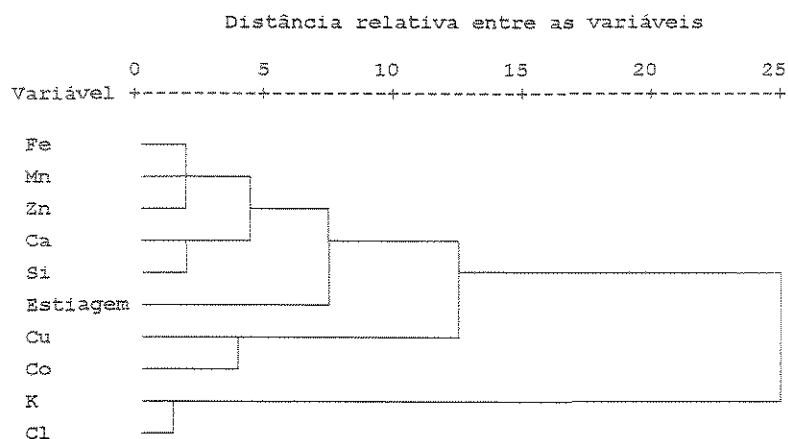


Figura 6.42 – Dendrograma obtido pela análise de *cluster* das variáveis das amostras de água de chuva, coletadas no posto Captação Atibaia.

#### 6.1.6.5.3 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) para as amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia

As concentrações elementares foram determinadas para cada fator identificado. Estes valores são mostrados na tabela 6.34.

Tabela 6.34 – Concentrações elementares, em ng/ml, associadas a cada fator, obtidas pela análise de componentes principais absoluta (ACPA) para amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia.

	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Cl	Total	Média	<u>Total</u> <u>Média</u>
Si	537,9	85,6	15,4	638,9	657,2	0,97
Ca	2753,4	92,5	65,4	2911,3	3210,2	0,91
Mn	8,3	3,7	0,8	12,8	13,0	0,98
Fe	71,3	32,0	8,6	111,9	118,3	0,95
Zn	585,6	71,5	11,6	668,8	679,6	0,98
Estiagem*	2,2	2,1	1,1	5,5	5,6	0,98
Cu	4,4	18,3	6,4	29,1	29,9	0,97
Co	0,9	2,1	0,5	3,5	3,6	0,98
Cl	61,2	146,1	1245,6	1453,0	1500,1	0,97
K	113,6	85,7	1305,2	1504,6	1569,0	0,96

\*Estiagem, em dias.

Utilizando os dados da tabela 6.34, foram calculadas as taxas de contribuições das fontes para a concentração total de poluentes, considerando somente os elementos analisados. Estes valores são apresentados na figura 6.43.

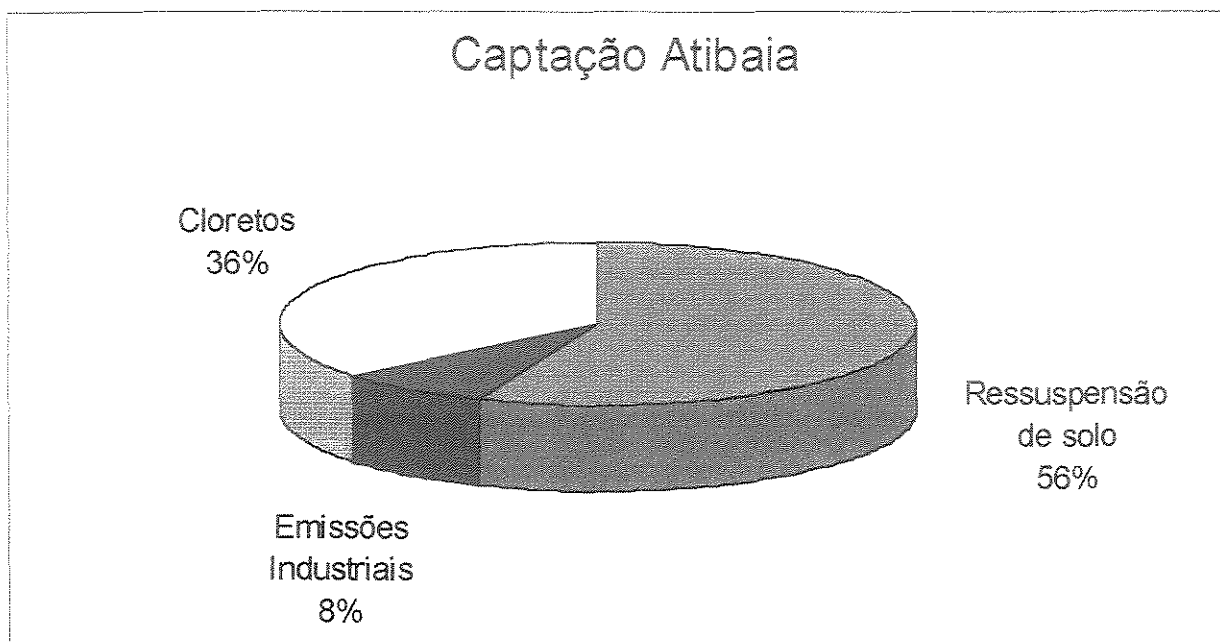


Figura 6.43 – Taxa de contribuição de cada fonte emissora de poluente em relação à concentração total de poluente analisado para amostras de água de chuva coletadas no posto Captação Atibaia.

#### 6.1.6.6 Análise dos resultados obtidos pela ACP e ACPA para as amostras de água de chuva

Na ACP aplicada para as amostras de água de chuva, foram estimadas as mesmas fontes emissoras de poluentes, para os quatro postos de coleta: ressuspensão de solo, emissão industrial e cloretos.

Considerando somente os elementos analisados, observa-se que as taxas de contribuições das fontes de ressuspensão de solo e emissões industriais (em torno de 60% e 20%, respectivamente) são maiores e semelhantes para os postos de coleta ETA's 1 e 2 e ETA's 3 e 4.

Isto mostra que a atividade de transporte deve estar contribuindo com a ressuspensão de solo, pois estes dois postos de coleta são urbanos, mas não foi possível caracterizar esta atividade como uma outra fonte separadamente. Observa-se, também, que nestes dois postos a atividade industrial tem uma contribuição maior, isto devido à proximidade das indústrias e/ou os processos de transporte dos poluentes.

Nos postos de coleta ETA Capivari e Captação Atibaia as contribuições das fontes identificadas como cloretos foram semelhantes, com uma taxa em torno de 37%, maior do que os valores obtidos para os postos urbanos. Não foi encontrado uma explicação para este fato, mas como nos quatro postos de coleta também são realizados o tratamento de água e o cloro é utilizado para isto, é possível que uma atmosfera contendo cloro esteja sendo criada nas proximidades destes postos e posteriormente depositado através da chuva.

## **6.2 Análise de água fluvial utilizando a EDXRF**

### **6.2.1 Cálculo da sensibilidade elementar**

As análises foram efetuadas com tubo de raios X, alvo de Mo, filtro de Zr, 15 kV, 40 mA. Para levantar a curva da sensibilidade do detector, nesta configuração, foram utilizados os padrões de filme fino da *MicroMatter* e os espectros obtidos foram ajustados com o auxílio do software QXAS (*Quantitative X-ray Analysis System*), obtendo-se a área líquida dos raios X característicos dos elementos que compõem a amostra. O tempo de contagem foi de 400 s para K, Ca e Ti e de 200 s para os demais elementos.

A tabela 6.35 apresenta os dados da densidade superficial do elemento  $i$  ( $m_i$ ), a intensidade ( $I_i$ ) e a sensibilidade ( $s_i$ ) de cada elemento, calculada através da equação 4.3.

Tabela 6.35 - Relação entre a sensibilidade experimental e o número atômico, para excitação por tubo de raios X.

Padrão Elementar	N <sup>o</sup> Atômico (Z)	m <sub>i</sub> (μg/cm <sup>2</sup> )	I <sub>i</sub> (cps)	s <sub>i</sub> (cps.cm <sup>2</sup> /μg)
K	19	26,7	4,387 ± 0,105	0,164 ± 0,004
Ca	20	30,9	8,172 ± 0,137	0,264 ± 0,004
Ti	22	43,3	21,897 ± 0,222	0,506 ± 0,005
Mn	25	44,7	57,725 ± 0,505	1,291 ± 0,011
Fe	26	49,4	86,240 ± 0,620	1,746 ± 0,012
Cu	29	42,3	137,270 ± 0,552	3,245 ± 0,013
Zn	30	15,4	63,450 ± 0,545	4,120 ± 0,035
Pb	82	48,3	44,425 ± 0,515	0,920 ± 0,011

Utilizando-se os dados da tabela acima, foi obtida a curva de sensibilidade para os elementos na faixa de interesse, mostrada na figura 6.44. A sensibilidade elementar está relacionada com o número atômico de acordo com a equação:

$$s_i(Z) = -1,758 + 4,801 \cdot 10^{-1} Z - 3,772 \cdot 10^{-2} Z^2 + 9,366 \cdot 10^{-4} Z^3 \quad (6.6)$$

O coeficiente de determinação obtido para o ajuste da equação acima foi  $r^2 = 0,999$ .

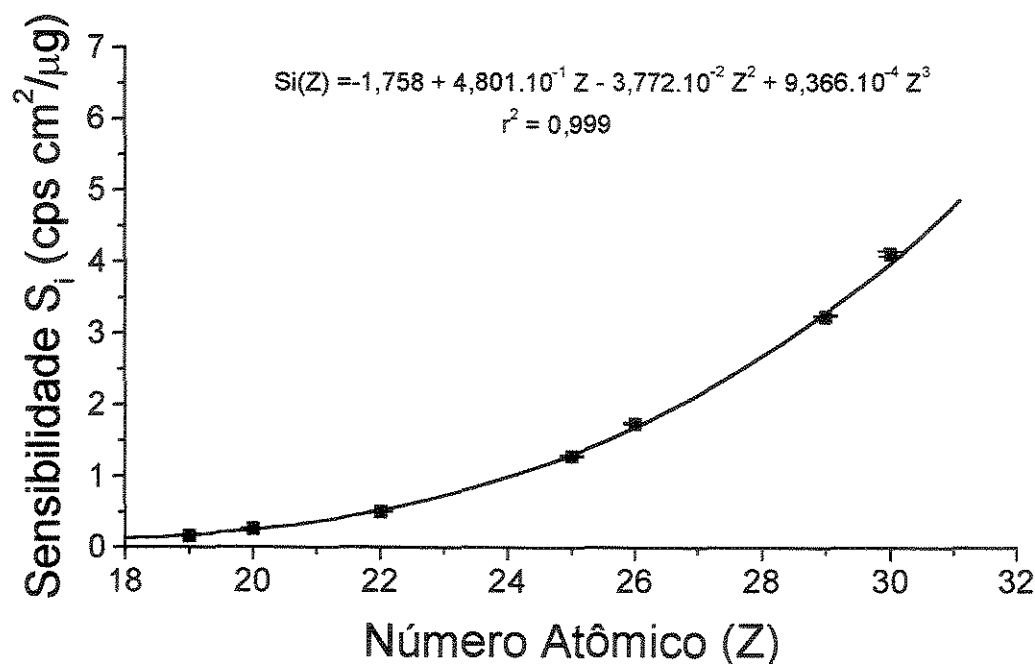


Figura 6.44 - Curva da Sensibilidade Elementar  $s_i$  para EDXRF, alvo de Mo, filtro de Zr, 15 kV, 40 mA.

### 6.2.2 Limite Mínimo Detectável (LMD)

O LMD para os elementos na amostra de água pluvial foi calculado utilizando a intensidade do *background* (cps) de amostras reais e as equações 6.6 e 6.7, para um tempo de contagem de 1000 s, cujos valores são mostrados na tabela 6.36.

$$LMD_i = \frac{3}{S_i} \sqrt{I_i(BG)} \quad (6.7)$$

onde, t = tempo de contagem, em segundos.

$s_i$  = sensibilidade para o elemento i.

Tabela 6.36 – Limite Mínimo Detectável (ng/ml) para água fluvial.

Z	Elemento	LMD (ng/ml)
23	V	4,9
24	Cr	3,4
25	Mn	2,4
26	Fe	1,8
27	Co	1,5
28	Ni	1,3
29	Cu	1,2
30	Zn	1,3
82	Pb	18,0

Com os dados da tabela 6.36, para um tempo de contagem de 1000 s, foi obtida a curva do LMD, utilizando a EDXRF (figura 6.45).

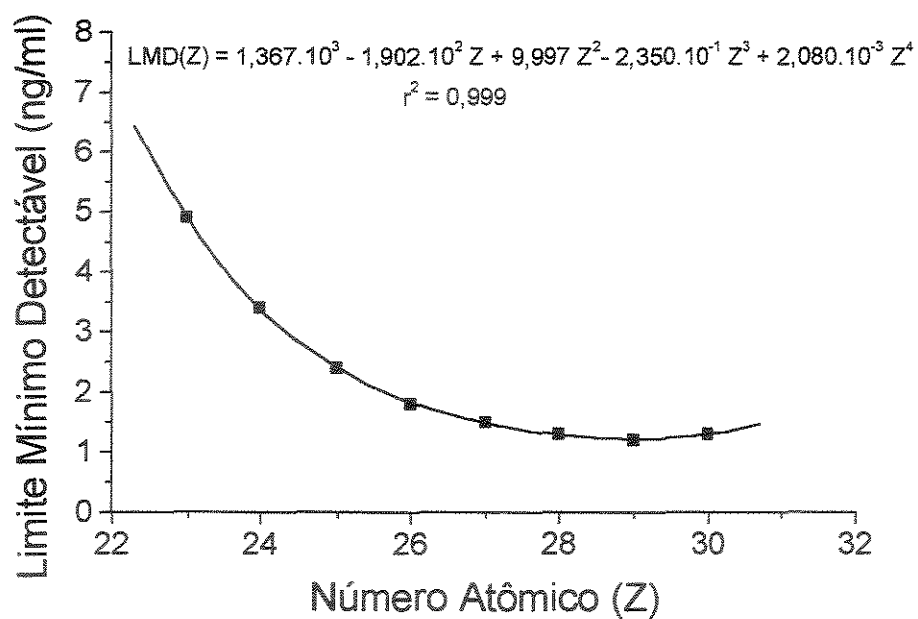


Figura 6.45 - Limite Mínimo Detectável (LMD) utilizando a EDXRF, para água de rio.

A figura 6.46 apresenta o espectro dos raios X característicos de uma amostra do ribeirão Pinheiros, coletada no dia 31/08/98.

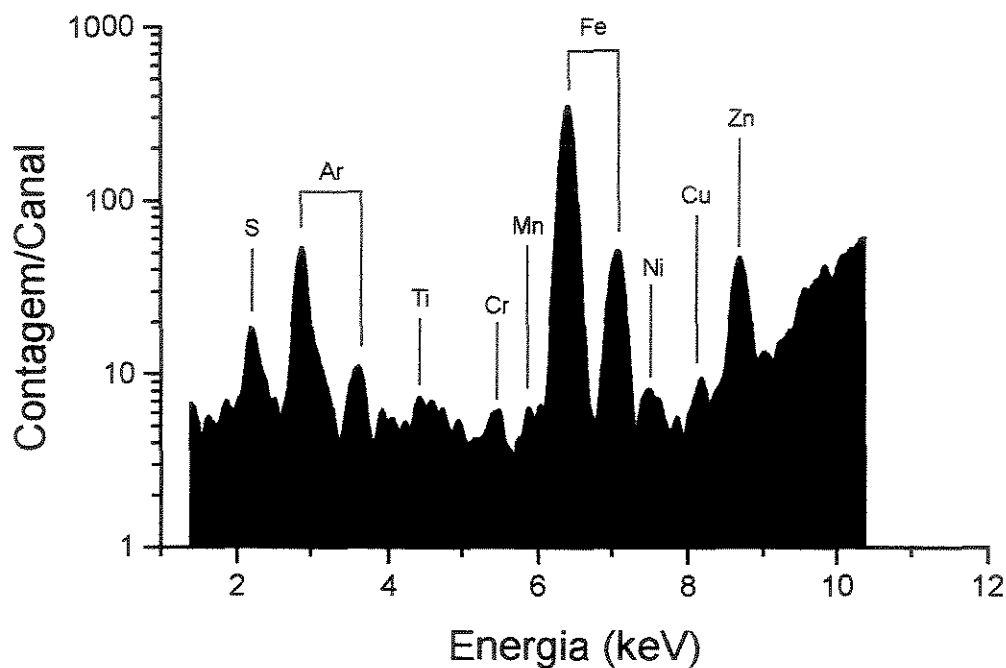


Figura 6.46 - Espectro dos raios X característicos dos elementos na amostra de água do Ribeirão Pinheiros, coletada no dia 31/08/98.



### 6.2.3 Análise dos resultados para as amostras de água de rio, coletadas nos rios Atibaia, Capivari e ribeirão Pinheiros

Nas tabelas 6.37 a 6.39 são apresentados os valores mínimo, máximo e médio das concentrações elementares para as amostras coletadas semanalmente nos postos de captação de água dos rios Atibaia e Capivari e, também, no ribeirão Pinheiros, todos no município de Campinas, no período de março de 1998 a janeiro de 1999.

Tabela 6.37 – Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de rio, coletadas no rio Atibaia.

	Nº de Amostras	Mínimo (ng/ml)	Máximo (ng/ml)	Média (ng/ml)	D. P. (ng/ml)
Cr	2	3,7	4,0	3,9	0,2
Mn	24	2,9	22,3	10,6	4,7
Fe	41	48,8	2720,8	699,6	580,3
Co	32	1,5	273,9	12,6	47,8
Ni	21	1,3	162,1	18,5	33,4
Cu	24	1,2	38,3	4,3	7,3
Zn	37	1,4	48,4	12,9	10,9
Pb	1	19,1	19,1	19,1	

Nº de Amostras = número de amostras em que cada elemento foi detectado.  
D.P. = desvio padrão da variável.

Tabela 6.38 – Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de rio, coletadas no rio Capivari.

	Nº de Amostras	Mínimo (ng/ml)	Máximo (ng/ml)	Média (ng/ml)	D. P. (ng/ml)
Cr	3	3,6	6,8	4,8	1,8
Mn	37	4,3	56,5	19,1	11,6
Fe	40	183,1	3009,8	870,1	543,3
Co	30	1,8	59,4	6,7	10,4
Ni	22	1,3	42,7	12,4	8,8
Cu	28	1,2	17,2	3,2	3,0
Zn	36	1,4	38,4	12,6	7,8
Pb	1	18,5	18,5	18,5	

Nº de Amostras = número de amostras em que cada elemento foi detectado.  
D.P. = desvio padrão da variável.

Tabela 6.39 – Concentrações elementares mínima, máxima e média para amostras de água de rio, coletadas no ribeirão Pinheiros.

	Nº de Amostras	Mínimo (ng/ml)	Máximo (ng/ml)	Média (ng/ml)	D. P. (ng/ml)
Cr	1	8,7	8,7	8,7	
Mn	28	2,4	22,9	10,0	5,4
Fe	39	304,4	14986,6	2475,4	2849,7
Co	25	1,7	20,9	5,9	4,1
Ni	24	1,6	20,6	12,0	6,8
Cu	26	1,3	5,7	3,5	1,4
Zn	35	1,4	104,4	35,2	27,2
Pb					

Nº de Amostras = número de amostras em que cada elemento foi detectado.

D.P. = desvio padrão da variável.

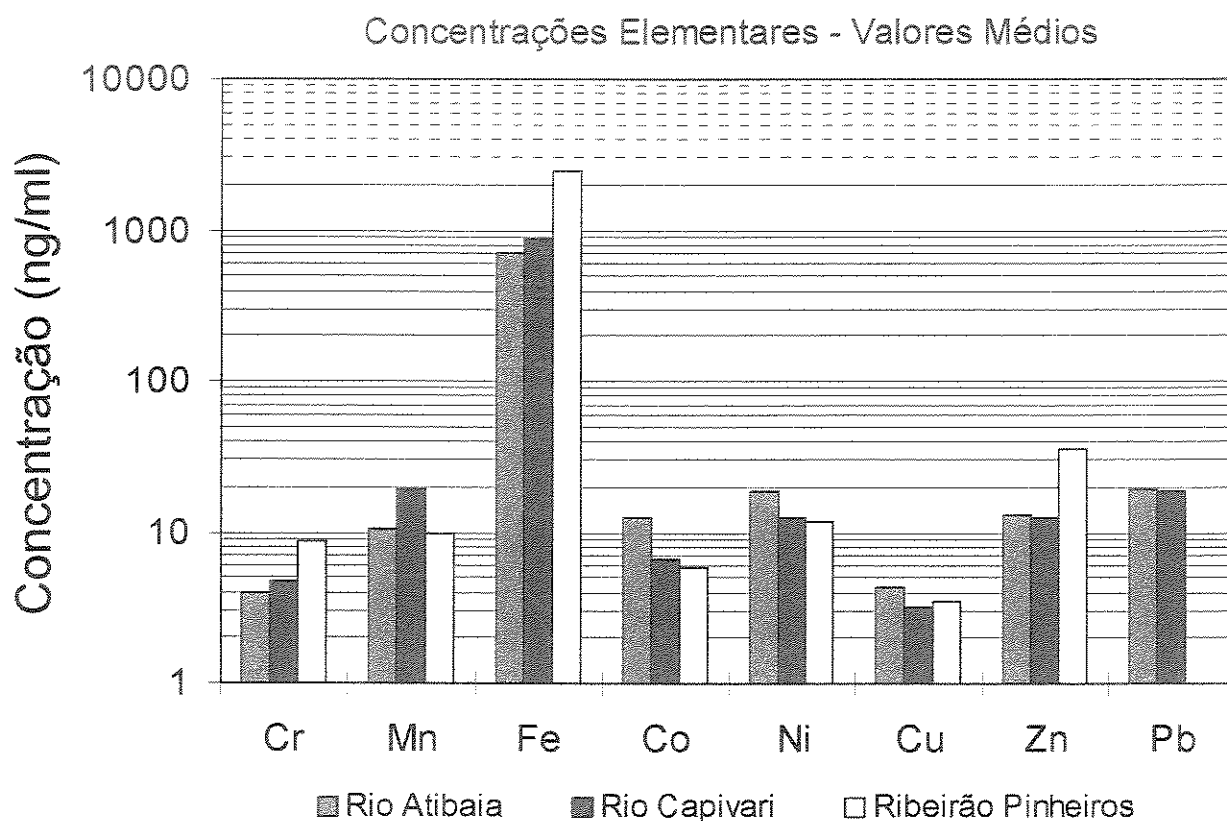


Figura 6.47 – Comparação entre os valores médios das concentrações elementares obtidas para as amostras de água coletadas nos rios Atibaia, Capivari e ribeirão Pinheiros.

As variações nas concentrações de Cr, Mn e Cu mantiveram-se pequenas nas amostras dos três rios. O Fe apresenta as maiores variações nas concentrações, em todos os pontos de coleta, sendo que o maior valor, de quase 15000 ng/ml, apareceu na amostra do ribeirão Pinheiros.

As maiores concentrações de Co e Ni apareceram nas amostras do rio Atibaia, sendo de 274 ng/ml para o Co e 162 ng/ml para o Ni. O Zn aparece em maior concentração no ribeirão Pinheiros, atingindo um valor máximo de 104 ng/ml.

Considerando os valores médios mostrados na figura 6.47, nota-se que existe uma pequena variação na concentração de todos os elementos, sendo que o Pb não foi detectado em nenhuma amostra do ribeirão Pinheiros e aparece em apenas uma amostra nos rios Atibaia e Capivari. O Cr também foi muito pouco detectado. As maiores diferenças nos valores médios aparecem para o Fe, cujas médias foram de 699 ng/ml no rio Atibaia, de 870 ng/ml no rio Capivari e de 2475 ng/ml no ribeirão Pinheiros; para o Co, as médias foram de 12,6 ng/ml, 6,7 ng/ml e 5,9 ng/ml, respectivamente; para o Zn, de 12,9 ng/ml, 12,6 ng/ml e 35,2 ng/ml, respectivamente.

Como a maioria dos elementos foram detectados em menos de 90% do total de amostras analisadas, não foi possível aplicar a análise de componentes principais na determinação de possíveis fontes emissoras de poluentes.

### **6.3 Comparação entre os limites de detecção (LMD) obtidos para água de chuva e água de rio**

Analisando os dados do LMD para amostras líquidas (figura 6.48), observa-se que os valores obtidos para água de chuva, utilizando a TXRF com radiação síncrotron, são de 2 a 4 vezes menores do que para água de rio, mesmo com pré-concentração da amostra, utilizando a EDXRF, com tubo de raios X.

Neste trabalho foi utilizado a TXRF somente com radiação síncrotron, mas, com tubo de raios X também pode-se obter limites de detecção da mesma ordem de grandeza (MATSUMOTO et al., 1998). O limite de detecção é um fator que pode restringir a utilização de uma técnica analítica na determinação de elementos traços, ou seja, valores altos para o LMD implicam numa quantidade pequena de informações que se pode obter em uma análise.

Por isto, a utilização da fluorescência de raios X com reflexão total (TXRF) representa um incremento na capacidade e na sensibilidade analítica em relação à EDXRF com APDC.

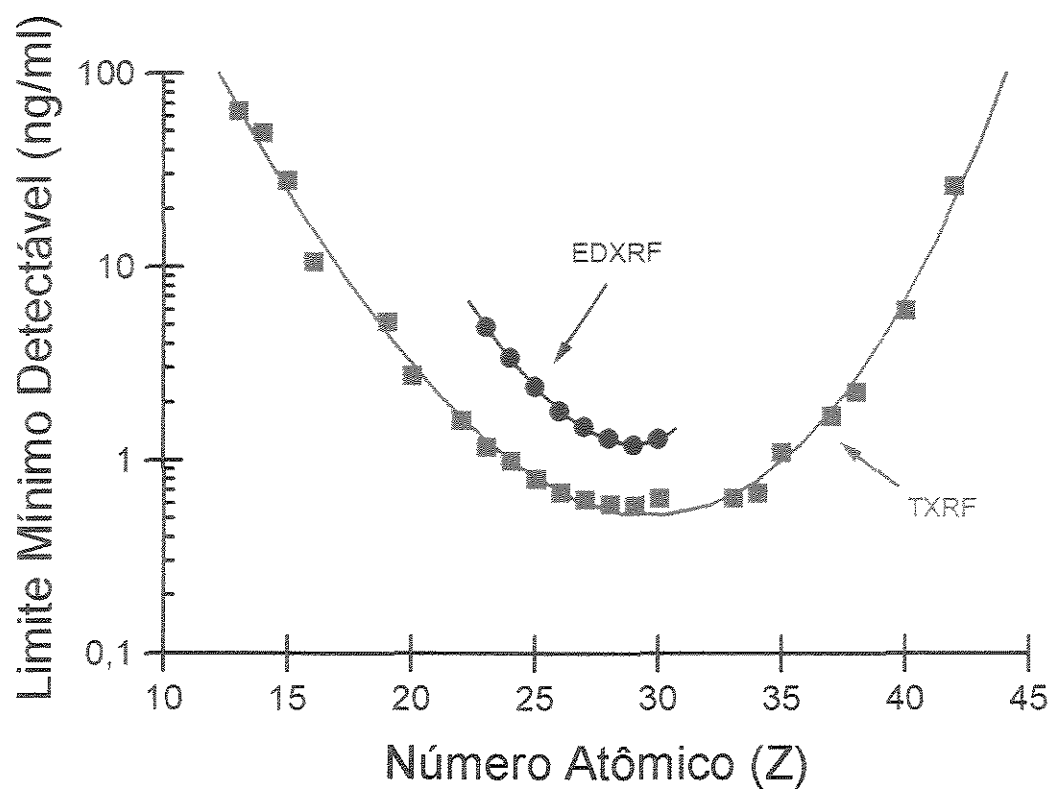


Figura 6.48 – Comparação entre os limites de detecção (LMD) obtidos para água de chuva, utilizando a TXRF, com radiação síncrotron e para água de rio, utilizando a EDXRF, com pré-concentração da amostra com APDC e tubo de raios X.

## 7 CONCLUSÕES

Com a metodologia utilizada foi possível analisar amostras de particulado atmosférico, água pluvial e fluvial coletadas no município de Campinas, SP.

Os valores obtidos para o material particulado mostraram uma grande variabilidade temporal nas concentrações do particulado inalável, principalmente para as amostras coletadas no período do outono/inverno. Ocorreu uma substancial redução na concentração de  $PM_{10}$  durante o verão, isto devido às características meteorológicas de cada estação climática. Os dias que apresentaram concentrações menores, foram caracterizados por ocorrência de chuvas ou instabilidades atmosféricas, que promovem uma maior dispersão dos poluentes. Os valores obtidos para o posto da CETESB são 1,3 vezes maiores que os do CEPAGRI, quando comparados por estação climática. Considerando o limite estabelecido pelo CONAMA, de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para um período de 24 h de amostragem, verificou-se que foi ultrapassado somente em duas ocasiões nas amostras coletadas no posto CETESB. Isto mostra que, de maneira geral, as concentrações do  $PM_{10}$  estão abaixo do limite estabelecido pelo CONAMA.

A contribuição do material particulado fino (MPF) é de 26% do particulado inalável ( $PM_{10}$ ) e do material particulado grosso (MPG), uma taxa de 74%, nas amostras coletadas no posto da CETESB e, de 36% e 64%, respectivamente, para as amostras do posto do CEPAGRI, tanto para o período do outono/inverno, quanto para o verão.

Os valores médios para o MPG são de 2 a 3 vezes maiores do que para o MPF, nos dois períodos de amostragem, sendo que as concentrações médias do MPF e MPG reduziram-se à metade, no período do verão.

Observou-se uma redução nas concentrações elementares médias no período do verão, como era de se esperar, pois ocorre, também, uma redução no  $PM_{10}$ . Como a taxa de redução não

é uniforme para todos os elementos, isto mostra que os processos de produção e/ou remoção de particulados são diferentes para as duas estações climáticas.

As concentrações médias elementares da fração fina, normalizadas pelo MPF, apresentam-se ligeiramente superiores no posto da CETESB, indicando um certo enriquecimento dos elementos, que pode estar relacionado com as unidades emissoras de poluentes e/ou fontes.

A fração grossa, normalizada pelo MPG, tem um comportamento diferente, pois os valores para o período do outono/inverno são, de maneira geral, maiores para o posto CEPAGRI e, no verão, os valores são maiores no posto CETESB.

Isto pode estar relacionado com as características meteorológicas de cada período, processo de produção e/ou retirada de particulado da atmosfera e localização dos postos de coleta.

Utilizando a análise de componentes principais (ACP) foram estimadas as fontes emissoras de material particulado. Foram identificadas quatro fontes para o MPF, para as amostras do posto da CETESB. A fonte de ressuspensão de solo contribuiu com 22% e 29% do particulado fino total, no outono/inverno e verão, respectivamente. A emissão industrial foi responsável por 26% e 23% do MPF. O fator de emissão veicular respondeu por 22% e 20% do MPF e a fonte de sulfatos, com 23 % e 20%. As queimadas efetuadas nas plantações de cana de açúcar, na época da colheita, liberam particulados de enxofre (S), por isto, é provável que esta seja a fonte emissora classificada como sulfatos.

Para os dados do posto do CEPAGRI foram identificadas as mesmas fontes emissoras, com valores de contribuição semelhantes às do posto da CETESB, exceto para a ressuspensão de solo, que possui uma contribuição maior e a emissão veicular, com uma taxa menor.

Para o MPG foram identificadas duas fontes emissoras. O fator de ressuspensão de solo contribuiu com 77% e 78% do particulado grosso total, no outono/inverno e verão, respectivamente, e a emissão industrial, com 18% e 16%.

Os perfis obtidos para a ressuspensão de solo e emissão veicular foram comparados com perfis de outros centros urbanos. Os resultados apresentam uma certa concordância, principalmente, com os perfis da cidade de São Paulo.

Para o perfil de emissão veicular obtido para o posto do CEPAGRI, os resultados apresentam discrepâncias para alguns elementos. Isto sugere que a fonte de emissão veicular não está bem caracterizado, podendo estar associado a outro tipo de fonte.

Na análise de amostras de água de chuva, de maneira geral, os mesmos elementos foram detectados nos quatro postos de coleta.

Os postos mais urbanos, ou seja, ETA's 1 e 2 e ETA's 3 e 4, apresentaram um número maior de elementos detectados em todas as amostras analisadas. Isto sugere uma maior concentração desses elementos na atmosfera urbana.

Os valores médios das concentrações elementares para os quatro postos de coleta apresentaram resultados, de maneira geral, bastante semelhantes. Foram identificados os mesmos tipos de fontes: Ressuspensão de solo, emissão industrial e cloretos.

Considerando somente os elementos analisados, foram obtidos as taxas de contribuições de cada fonte estimada. Os valores para os postos ETA's 1 e 2 e ETA's 3 e 4, foram semelhantes e em torno de 60%, 20% e 18%, respectivamente, para ressuspensão de solo, emissões industriais e cloretos. Para os postos ETA Capivari e Captação Atibaia também foram semelhantes, com taxas de 55%, 8% e 37%, para ressuspensão de solo, emissões industriais e cloretos, respectivamente.

De acordo com dados do Instituto Astronômico e Geofísico (IAG/USP-São Paulo) e dos resultados obtidos por Castanho (1999), no final da tarde, ocorre a entrada de uma brisa marinha na cidade de São Paulo que segue no sentido do interior. Como o cloro é um elemento característico dessa brisa, é provável que esta seja, também, uma das procedências do cloro detectado nas amostras de água de chuva.

Para as amostras de água de rio, os valores máximos para Fe, Co, Ni e Cu estabelecidos pelo CONAMA, para rios de classe 2, foram ultrapassados em algumas amostras do rio Atibaia. Os teores de Fe e Ni, em algumas amostras do rio Capivari, e Fe, em algumas amostras do ribeirão Pinheiros, excederam o limite do CONAMA. Isto mostra que as emissões de esgotos domésticos e efluentes industriais estão contribuindo para o aumento nas concentrações de alguns elementos analisados.

Este estudo mostra que o nível de concentração de particulados na atmosfera é satisfatório, enquanto que os rios apresentam indícios de contaminação por alguns elementos.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIGINGER, H. Historical development and principles of total reflection X-ray fluorescence analysis (TXRF). **Spectrochimica Acta**, 46B, p. 1313-1321, 1991.
- AIGINGER, H.; WOBRAUSCHEK, P. A method for quantitative X-ray fluorescence analysis in the nanogram region. **Nuclear Instruments and Methods**, 114, p. 157, 1974.
- ALPERT, D. J.; HOPKE, P. K. A quantitative determination of sources in the Boston urban aerosol. **Atmospheric Environment**, 14, p. 1137-1146, 1980.
- ALPERT, D. J.; HOPKE, P. K. A determination of the sources of airborne particles collected during the regional air pollution study. **Atmospheric Environment**, 15(5), p. 675-687, 1981.
- ALVES, L. C.; REIS, M. A.; FREITAS, M. C.; GOUVEIA, M. A. Elemental analysis of particulate matter and source identification in Lisbon. **X-Ray Spectrometry**, 27, p. 313-320, 1998.
- ARTAXO, P.; CASTANHO, A. D. A.; YAMASOE, M. A.; MARTINS, J. V.; LONGO, K. M. Analysis of atmospheric aerosols by PIXE: the importance of real time and complementary measurements. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, 150B, p. 312-321, 1999a.
- ARTAXO, P.; OYOLA, P.; MARTINEZ, R. Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, 150B, p. 409-416, 1999b.
- BOAZI, M.; GABAY, J.; DEVIR, S.; SHENBERG, C. Detection of air pollution sources in Israel by isotope-induced XRF. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, 45, p. 395-406, 1978.
- BOUMANS, P.; KLOCKENKÄMPER, R. Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. PROCEEDINGS OF THE SECOND WORKSHOP ON TXRF, Dortmund, 1988. **Spectrochimica Acta**, 44B, p. 433-549, 1989.



- BOUMANS, P.; WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. PROCEEDINGS OF THE THIRD WORKSHOP ON TXRF, Viena, 1990. *Spectrochimica Acta*, 46B, p. 1313-1436, 1991.
- BOUMANS, P.; PRANGE, A. Total reflection X-ray fluorescence spectrometry. PROCEEDINGS OF THE FOURTH WORKSHOP ON TXRF, Geesthacht, 1992. *Spectrochimica Acta*, 48B, p. 107-299, 1993.
- CAMPINET, página da Prefeitura de Campinas na Internet. <www.campinet.sp.gov.br>. Acesso em: 21 ago. 2000.
- CARNEIRO, A. E. V. **Análise quantitativa da composição química do sedimento depositado nas planícies de inundação de alguns rios da Amazônia**. 1995. 219 f. Tese de Doutorado - IPEN/CNEN, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CASTANHO, A. D. A. **A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo**. 1999. 131 f. Dissertação de mestrado - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CETESB. **Legislação Federal: Controle da Poluição Ambiental**. Resolução CONAMA nº 20 de 1986, São Paulo, 1991.
- CHOW, J. C.; WATSON, J. G.; HOUCK, J. E.; PRICHETT, L. C.; ROGERS, C. F.; FRAZIER, C. R.; EGAMI, R. T. A laboratory resuspension chamber to measure fugitive dust size distributions and chemical compositions. *Atmospheric Environment*, 28 (21), p. 3463-3481, 1994.
- CURRIE, L. A. Limits for qualitative detection and quantitative determination. *Analytical Chemistry*, 40(3), p. 586-593, 1968.
- DAMS, R.; RAHN, K. A.; WINCHESTER, J. W. Evaluation of filter materials and impactation surfaces for nondestructive neutron activation analysis of aerosols. *Environmental Science and Technology*, 6, p. 441-448, 1972.
- DE BOCK, L. A.; TREIGER, B.; VAN DER AUWERA, L.; VAN GRIEKEN, R. E. Extraction of environmental information from large aerosol data sets through combined application of cluster and factor analysis. *Mikrochimica Acta*, 128, p. 191-200, 1998.
- DE BOER, D. K. G.; KLOCKENKÄMPER, R. Total reflection X-ray fluorescence analysis. PROCEEDINGS OF THE SIXTH CONFERENCE ON TXRF AND RELATED

- METHODS, Eindhoven and Dortmund, 1996. **Spectrochimica Acta**, 52B, p. 795-1072, 1997.
- DERISIO, J. C. **Introdução ao controle ambiental**. CETESB, São Paulo, 201 f., 1992.
- DUNNETTE, D. A.; O'BRIEN, R. J. **The Science of Global Change**, American Chemical Society, Washington, 498 p., 1992.
- DZUBAY, T. G. **X-Ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples**. Ann Arbor Science, Michigan, 2ª edição, 310 p., 1978.
- ELLIS, A. T.; LEYDEN, D. E.; WEGSCHEIDER, W.; JABLONSKI, B. B.; BODNAR, W. B. Preconcentration methods for the determination of trace elements in water by X-ray fluorescence spectrometry. Part 1. Response characteristics. **Analytica Chimica Acta**, 142, p. 73-87, 1982.
- ELLIS, A. T.; LEYDEN, D. E.; WEGSCHEIDER, W.; JABLONSKI, B. B.; BODNAR, W. B. Preconcentration methods for the determination of trace elements in water by X-ray fluorescence spectrometry. Part 2. Interference studies. **Analytica Chimica Acta**, 142, p. 89-100, 1982.
- ELTAYEB, M. A. H.; VAN GRIEKEN, R. E. Coprecipitation with aluminum hydroxide and X-ray fluorescence determination of trace metals in water. **Analytica Chimica Acta**, 268, p. 177-183, 1992.
- FLORKOWSKI, T.; et al. - X-ray fluorescence techniques in analysis of environmental pollutants. In: IAEA, ed. - **Measurement, Detection and Control of Environmental Pollutants**. Viena, p. 213, 1976.
- GAARENSTROOM, P. D.; PERONE, S. P.; MOYERS, J. L. Application of pattern recognition and factor analysis for characterization of atmospheric particulate composition in Southwest Desert atmosphere. **Environmental Science & Technology**, 11(8), p. 795-800, 1977.
- GALLORINI, M.; GENOVA, N.; ORVINI, E.; STELLA, R. Radioisotope-induced X-ray fluorescence in the analysis of atmospheric particulates: quantitative determination of zinc and lead. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, 34, p. 135-139, 1976.
- GATEBE, C. K.; KINYUA, A. M.; MANGALA, M. J.; KWACH, R.; NJAU, L. N.; MUKOLWE, E. A.; MAINA, D. M. Determination of suspended particulates matter of major

- significance to human health using nuclear techniques in Kenya. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, articles, 203(1), p. 125-134, 1996.
- GERWINSKY, W.; GOETZ, D. Multielemental analysis of standard reference material with total reflection X-ray fluorescence (TXRF). **Fresenius Zeitschrift Analytische Chemie**, 327, p. 690-693, 1987.
- GÖRGEL, R.; WOBRAUSCHEK, P.; KREGSAMER, P.; STRELI, C.; HALLER, M.; KNÖCHEL, A.; RADTKE, M. Total reflection X-ray fluorescence analysis excited by synchrotron radiation (SR-TXRF): Variation of excitation conditions and sample geometries, **X-Ray Spectrometry**, 26, p. 189-194, 1997.
- HAARICH, M.; SCHIMDT, D.; FREIMANN, P.; JACOBSEN, A. North Sea research projects ZISCH and PRISMA: application of total reflection X-ray spectrometry in seawater analysis. **Spectrochimica Acta**, 48B, p. 183-192, 1993.
- HAMMERLE, R. H.; PIERSON, W. R. Sources and elemental composition of aerosol in Pasadena, Calif., by energy-dispersive X-ray fluorescence. **Environmental Science & Technology**, 9(12), p. 1058-1068, 1975.
- HAUPT, O.; SCHAEFER, C.; STRAUB, S.; DANNECKER, W. Production of calibration standards for X-ray fluorescence analysis of aerosol particles precipitated on different filter materials. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 355, p. 375-378, 1996.
- HEIDAM, N. Z. Atmospheric aerosol factor models, mass and missing data. **Atmospheric Environment**, 16 (8), p. 1923-1931, 1982.
- HINDS, W. C. **Aerosol Technology - Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles**. John Wiley & Sons, New York, 1982.
- HIRAYAMA, K.; LEYDEN, D. E. Determination of trace amounts of vanadium (IV) and (V) in water by energy-dispersive fluorescence spectrometry combined with preconcentration and separation. **Analytica Chimica Acta**, 188, p. 1-7, 1986.
- HOLYNSKA, B.; OSTACHOWICZ, B.; WEGRZYNEK, D. Simple method of determination of copper, mercury and lead in potable water with preliminary pre-concentration by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta**, 51BM, p. 769-773, 1996.
- HOPKE, P. K. **Receptor modeling for air quality management**. Elsevier, Amsterdam, 329 p., 1991.

- IAEA. **Quantitative X-ray Analysis System (QXAS) software package**, Vienna.
- INJUK, J.; VAN GRIEKEN, R. Optimization of total-reflection X-ray fluorescence for aerosol analysis. **Spectrochimica Acta**, 50B, p. 1787-1803, 1995.
- INJUK, J.; VAN GRIEKEN, R.; KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A.; KUMP, P. Performance and characteristics of two total-reflection X-ray fluorescence and a particle induced X-ray emission setup for aerosol analysis. **Spectrochimica Acta**, 52B, p. 977-984, 1997.
- JACKSON, J. E. **A User's Guide to Principal Components**. John Wiley & Sons, New York, 569 p., 1991.
- KIM, J. O.; MUELLER, C. W. **Factor Analysis – Statistical Methods and Practical Issues**. Sage Publications, Beverly Hills, 88 p., 1988.
- KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. Determination of the critical thickness and the sensitivity for thin-film analysis by total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta**, 44B(5), p. 461-469, 1989.
- KLOCKENKÄMPER, R.; KNOTH, J.; PRANGE, A.; SCHWENKE, H. Total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. **Analytical Chemistry**, 64, p. 1115A-1123A, 1992.
- KLOCKENKÄMPER, R.; BAYER, H.; VON BOHLEN, A.; SCHMELING, M.; KLOCKOW, D. Collection of airborne particulate matter for a subsequent analysis by total reflection X-ray fluorescence. **Analytical Sciences**, 11, June, p. 495-498, 1995.
- KLOCKENKÄMPER, R.; VON BOHLEN, A. Elemental analysis of environmental samples by total reflection X-ray fluorescence: a review. **X-Ray Spectrometry**, 25, p. 156-162, 1996.
- KNOTH, J.; SCHWENKE, H. An X-ray fluorescence spectrometer with totally reflecting sample support for trace analysis at the ppb level. **Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie**, 291, p. 200-204, 1978.
- KNOTH, J.; SCHWENKE, H. A new totally X-ray fluorescence spectrometer with detection limits below 10 pg. **Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie**, 301, p. 7-9, 1980.
- KOOPMANN, C.; PRANGE, A. Multielement determination in sediments from the German Wadden Sea - investigations on sample preparation techniques. **Spectrochimica Acta**, 46B, p. 1395-1402, 1991.

- KOWALSKI, B. R.; BENDER, C. F. Pattern recognition: a powerful approach to interpreting chemical data. **Journal of American Chemistry Society**, 94, p. 5632-5639, 1972.
- KREGSAMER, P. Fundamentals of total reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta**, 46B(10), p. 1333-1340, 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.
- LADISICH, W.; RIEDER, R.; WOBRAUSCHEK, P. Quantitative total reflection X-ray fluorescence analysis with monoenergetic excitation. **X-Ray Spectrometry**, 23, p. 173-177, 1994.
- LAMB, J. C. **Water Quality and Its Control**. John Wiley & Sons, New York, 384 p., 1985.
- LEENANUPAN, V.; SRICHOM, K. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of airborne particulate matter. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, articles, 207(1), p. 137-144, 1996.
- LELAND, D.; BILBREY, D. B.; LEYDEN, D. E.; WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H.; PUXBAUM, H. Analysis of aerosols using total reflection X-ray spectrometry. **Analytical Chemistry**, 59, p. 1911-1914, 1987.
- LIESER, K. H.; FLAKOWSKY, M.; HOFFMANN, P. Determination of trace elements in small water samples by total reflection X-ray fluorescence (TXRF) and by neutron activation analysis. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 350, p. 135-138, 1994.
- LNLS, página do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na Internet. <[www.lnls.br](http://www.lnls.br)>. Acesso em: 05 set. 2000.
- MARIJANOVIC, P.; MAKJANIC, J.; VALKOVIC, V. Trace element analysis of waters by X-ray emission spectroscopy. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, articles, 81(2), p. 353-357, 1984.
- MARKOWICZ, A.; HASELBERGER, N.; DARGIE, M.; TAJANI, A.; TCHANTCHANE, A.; VALKOVIC, V.; DANESI, P. R. Application of X-ray fluorescence spectrometry in assessment of environmental pollution. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, articles, 206(2), p. 269-277, 1996.

- MARQUES, K. A. **Caracterização do material particulado suspenso na atmosfera da cidade de São Carlos (SP)**. 2000. 171 f. Tese de mestrado – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- MASON, J. **Principles of Geochemistry**. John Wiley & Sons, New York, 1966.
- MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Análise química de amostras de aerossóis utilizando a técnica de fluorescência de raios X. In: ENCONTRO CIENTÍFICO DOS PÓS-GRADUANDOS DO CENA/USP, 3., 1997, Piracicaba. **Resumos**. Piracicaba: CENA/USP, 1997, p. 64.
- MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Análise química de amostras de aerossóis utilizando a técnica de fluorescência de raios X. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 7., 1998, Belo Horizonte. **Anais**. Belo Horizonte: ABEN, 1998. 1 CD.
- MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S. M. Uso da reflexão total com luz síncrotron (SR-XRF) na análise de amostras de água de chuva. In: REUNIÃO ANUAL DE USUÁRIOS DO LNLS, 9., 1999, Campinas. **Resumos**. Campinas: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNSL)/MCT/CNPq, 1999, p. 121.
- MÉSZÁROS, E. **Atmospheric Chemistry Fundamental Aspects**. Elsevier Scientific Publishing Company, Budapest, 1981.
- MIRANDA, J.; ANDRADE, E.; LÓPEZ-SUÁREZ, A.; LEDESMA, R.; CAHILL, T. A.; WAKABAYASHI, P. H. A receptor model for atmospheric aerosols from a southwestern site in Mexico City. **Atmospheric Environment**, 30(20), p.3471-3479, 1996.
- MUIA, L. M.; RAZAFINDRAMISA, F. L.; VAN GRIEKEN, R. E. Total reflection X-ray fluorescence analysis using an extended focus tube for the determination of dissolved elements in rain water. **Spectrochimica Acta**, 46B(10), p. 1421-1427, 1991.
- MUKHTAR, S.; HASWELL, S. J.; ELLIS, A. T.; HAWKE, D. T. Application of total reflection X-ray fluorescence spectrometers to elemental determinations in water, soil and sewage sludge samples. **Analyst**, 116, p. 333-338, 1991.
- NASCIMENTO, A. P.; COIADO, E. M.; MARTINS, M. E. Estimativa da carga de lavagem transportada pelo rio Atibaia, SP, Brasil. In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE

- HIDRÁULICA, 19., 2000, Córdoba, Argentina. **Anais.** Córdoba, Argentina: 2000a, p. 271-279.
- NASCIMENTO, A. P.; COIADO, E. M. Análise sobre a representatividade da carga de lavagem em escoamento à superfície livre - rio Atibaia, SP. In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE SEDIMENTOS, 4., 2000, Santa Maria, RS. **Anais.** Santa Maria, RS: 2000b, 1 CD.
- NASCIMENTO, A. P. **Estimativa da carga de lavagem transportada pelo rio Atibaia, SP.** 2001. 175 f. Dissertação de mestrado - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- NASCIMENTO FILHO, V. F.; MENDES FILHO, M.; CARNEIRO, A. E. V.; SILVA, L. R. N. Emprego da análise por fluorescência de raios X com dispersão de energia na pesquisa agrônômica. In: ENCONTRO REGIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 1., 1991, Recife. **Anais.** Recife: 1991, p. 67-78.
- NASCIMENTO FILHO, V. F. Sistema de fluorescência de raios X por dispersão de energia com excitação radioisotópica. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 2., 1993, Caxambu. **Anais.** Caxambu: 1993, p. 85.
- NASCIMENTO FILHO, V. F.; POBLETE, V. H.; PARREIRA, P. S.; MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S. M.; ESPINOZA, E. P.; NAVARRO, A. A. Limits of detection of a total reflection X-ray fluorescence system with double reflection module. **Biological Trace Element Research**, 71-72, winter, p. 423-430, 1999a.
- NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF).** Piracicaba. Apostila, ESALQ-CENA/USP, 33 p., 1999b.
- PARADELLIS, T.; KATSELIS, V. X-ray fluorescence analysis of airborne particulates in an industrial Greek city. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, 42, p. 153-158, 1978.
- PARKER, R. D.; BUZZARD, G. H.; DZUBAY, T. G.; BELL, J. P. A two stage respirable aerosol sampler using Nuclepore filters in series. **Atmospheric Environment**, 11, p. 617-621, 1977.
- PARREIRA, P. S.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; PÉREZ, C. A.; MATSUMOTO, E.; SIMABUCO, S. M. Análise multielementar por TXRF com luz síncrotron, utilizando

- suportes de quartzo e de lucite. In: REUNIÃO ANUAL DE USUÁRIOS DO LNLS, 9., 1999, Campinas. **Resumos**. Campinas: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)/MCT/CNPq, 1999.
- PARREIRA, P. S. **Implantação da técnica de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF) para a determinação de tório e urânio em amostras de interesse agrícola e ambiental**. 2000. 111 f. Tese de doutorado – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.
- PÉREZ, C. A.; RADTKE, M.; SÁNCHEZ, H. J.; TOLENTINO, H.; NEUENSHWANDER, 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**, 28, p. 320-326, 1999.
- PIÓREK, S. Solving of some environmental pollution problems by X-ray fluorescence analysis. **Journal of Radioanalytical Chemistry**, 58, p. 373-380, 1980.
- PRANGE, A.; KNOTH, J.; STÖBEL, R. P.; BÖDDEKER, H.; KRAMER, K. Determination of trace elements in the water cycle by total-reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 195, p. 275-287, 1987.
- PRANGE, A. Total reflection X-ray spectrometry: method and applications. **Spectrochimica Acta**, 44B, p. 437-451, 1989.
- PRANGE, A.; SCHWENKE, H. Trace element analysis using total reflection X-ray fluorescence spectrometry. **Advances in X-Ray Analysis**, 35, p. 899, 1992.
- PRANGE, A.; BÖDDEKER, H.; KRAMER, K. Determination of trace elements in river-water using total-reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta**, 48B(2), p. 207-215, 1993.
- PUSHKIN, S. G.; MIZGINA, T. I.; FEDOROV, V. K. Elemental composition study of atmospheric aerosols by the x-ray fluorescence method using synchrotron radiation. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, 26A(1), p. 290-291, 1987.
- RAOOF, S. A.; AL-SAHAF, M. Study of particulate pollutants in the air of Riyadh by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Atmospheric Environment**, 26B(3), p. 421-423, 1992.



- RHODES, J. R.; PRADZYNSKI, A. H.; HUNTER, C. B.; PAYNE, J. S.; LINDGREN, J. L. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of air particulate in Texas. **Environmental Science & Technology**, 6(10), p. 922-927, 1972.
- ROBBERECHT, H. J.; VAN GRIEKEN, R. E. Sub-part-per-billion determination of total dissolved selenium and selenite in environmental waters by X-ray fluorescence spectrometry. **Analytical Chemistry**, 52(3), p. 449-453, 1980.
- ROJAS, C. M.; ARTAXO, P.; VAN GRIEKEN, R. E. Aerosols in Santiago de Chile: A study using receptor modeling with X-ray fluorescence and single particle analysis. **Atmospheric Environment**, 24B(2), p. 227-241, 1990.
- SAVAGE, I.; HASWELL, S. J. Multivariate experimental methodology for the evaluation of sample preparation techniques used in simultaneous multielemental analysis using total reflection X-ray fluorescence spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, 376, p. 145-151, 1998.
- SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E.; ZAGATTO, E. A. G. Pattern recognition classification of mineral waters based on spectrochemical analysis. **Energia Nuclear e Agricultura**, 4, p. 99-111, 1982.
- SCHÄFER, C.; HAUPT, O.; DANNECKER W. Comparison of two different approaches to calibrate an energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer for the analysis of aerosol-loaded filters. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 355, p. 379-381, 1996.
- SCHMELING, M.; KLOCKENKÄMPER, R.; KLOCKOW, D. Application of total-reflection X-ray fluorescence spectrometry to the analysis of airborne particulate matter. **Spectrochimica Acta**, 52B, p. 985-994, 1997a.
- SCHMELING, M.; KLOCKOW, D. Sample collection and preparation for analysis of airborne particulate matter by total reflection X-ray fluorescence spectrometry, **Analytica Chimica Acta**, 346, p. 121-126, 1997b.
- SCHMITT, M.; HOFFMANN, P.; LIESER, K. H. Perspex as sample carrier in TXRF. **Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie**, 328, p. 593-594, 1987.
- SCHNEIDER, B. The determination of atmospheric trace metal concentration by collection of aerosol particles on sample holders for total-reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta**, 44B(5), p. 519-523, 1989.

- SCHROEDER, W. H.; et al. - Toxic trace element associated with airborne particulate matter: a review. **Journal of Air Pollution Control Association**, 37, p. 1267, 1987.
- SCHWENKE, H.; KNOTH, J. A highly sensitive energy-dispersive X-ray spectrometer with multiple total reflection of the exciting beam. **Nuclear Instruments and Methods**, 193, p. 239, 1982.
- SEINFELD, J. H. **Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution**. John Wiley & Sons, New York, 738 p., 1986.
- SIMABUCO, S. M. **Emprego da fluorescência de raios X por dispersão de energia no estudo da dinâmica da vinhaça no solo**. 1993. 153 f. Tese de Doutorado - IPEN/CNEN, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Análise quantitativa por fluorescência de raios X com dispersão de energia em amostras de água e efluentes industriais. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 5., 1994, Rio de Janeiro. **Anais**. Rio de Janeiro: 1994a, p. 841-845.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Study on vinasse dynamics in soil using energy dispersive X-ray fluorescence with radioisotopic excitation. **Scientia Agricola**, 51, p. 207-215, 1994b.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Quantitative analysis by energy dispersive X-ray fluorescence by transmission method applied geological samples. **Scientia Agricola**, 51, p. 197-206, 1994c.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Detección de metales pesados en aguas residuales y efluentes industriales: análisis cuantitativa por fluorescencia de rayos X con dispersión de energia. In: SEMINÁRIO LATINO-AMERICANO DE ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAYOS X, 4., 1994, Punta de Tralca, Chile. **Anais**. Punta de Tralca, Chile: 1994d, p. 137-142.
- SIMABUCO, S. M.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; INÁCIO, G. R. Monitoramento de metais a nível de traços, em águas naturais, da região de Campinas, por fluorescência de raios X com dispersão de energia e excitação radioisotópica. In: ENCONTRO NACIONAL DE APLICAÇÕES NUCLEARES, 3., 1995, Águas de Lindóia. **Anais**. Águas de Lindóia: 1995, p. 298-304.

- SIMABUCO, S. M.; MATSUMOTO, E., NASCIMENTO FILHO, V. F. Metals preconcentration in natural waters by synchrotron radiation X-ray fluorescence analysis. **Activity Report 97/98** – Relatório de atividades do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, Campinas, p. 6.5-5 e 6.5-6, 1999a.
- SIMABUCO, S. M.; MATSUMOTO, E. Synchrotron radiation total reflection (SR-XRF) for rainwater analysis. **Activity Report 97/98** – Relatório de atividades do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, LNLS, Campinas, p. 6.5-9 e 6.5-10, 1999b.
- SIMABUCO, S. M.; MATSUMOTO, E., NASCIMENTO FILHO, V. F. Pré-concentração de metais pesados em águas naturais por fluorescência de raios-X com excitação por radiação síncrotron. In: REUNIÃO ANUAL DE USUÁRIOS DO LNLS, 9., 1999, Campinas. **Resumos**. Campinas: Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNSL)/MCT/CNPq, 1999c, p. 124.
- SIMABUCO, S. M.; MATSUMOTO, E., NASCIMENTO FILHO, V. F. Determinação de metais pesados em águas naturais por fluorescência de raios X com radiação síncrotron. In: SEMINARIO LATINOAMERICANO DE ANÁLISIS POR TÉCNICAS DE RAIOS X, 6., 1998, Huerta Grande. **Avances en análisis por técnicas de rayos X**, vol. X. Córdoba: Facultad de Matemática, Astronomía y Física, Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 2000a, p. 84-89.
- SIMABUCO, S. M.; MATSUMOTO, E. Synchrotron radiation total reflection for rainwater analysis. **Spectrochimica Acta**, 55B, p. 1173-1179, 2000b.
- SIMABUCO, S. M. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. 2000c. 144 p. Tese de Livre Docência - Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- SKOGERBOE, R. K.; DICK, D. L.; LAMOTHE, P. J. Evaluation of filter inefficiencies for particulate collection under low loading conditions. **Atmospheric Environment**, 11, p. 243-249, 1977.
- SMITS, J.; NELISSEN, J.; VAN GRIEKEN, R. Comparison of preconcentration procedures for metals in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, 111, p. 215-226, 1979.
- SPEKTOR, D. M.; HOFMEISTER, V. A.; ARTAXO, P.; BRAGUE, J. A. P.; ECHALAR, F.; NOGUEIRA, D. P.; HAYES, C. P.; THURSTON, G. D.; LIPPMANN, M. Effects of Heavy

- Industrial Pollution on Respiratory Function in the Children of Cubatão, Brazil. A Preliminary Report. **Environmental Health Perspectives**, 94, p. 51-54, 1991.
- STEIGER, M.; NAUMANN, K.; SCHULZ, M.; SCHWIKOWSKI, M.; DANNECKER, W. Quantitative determination of sources in urban aerosols using chemical receptor models. **Journal of Aerosol Science**, 21(1), p. s271-s274, 1990.
- STÖSSEL, R.P.; PRANGE, A. Determination of trace elements in rainwater by total-reflection X-ray fluorescence. **Analytical Chemistry**, 57(14), p. 2880-2885, 1985.
- STRELI, C.; et al. Light element analysis with TXRF. **Advances in X-Ray Analysis**, 35, p. 947, 1992.
- STRELI, C.; AIGINGER, H.; WOBRAUSCHEK, P. Light element analysis with a new spectrometer for total-reflection X-ray fluorescence. **Spectrochimica Acta**, 48B(2), p. 163-170, 1993.
- STRELI, C. Light element trace analysis by means of TXRF using synchrotron radiation. **Journal Trace and Microprobe Techniques**, 13(2), p. 109-117, 1995.
- SWIETLICKI, E.; PURI, S.; HANSSON, H. C.; EDNER, H. Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques. **Atmospheric Environment**, 30(15), p. 2795-2809, 1996.
- TABACNIKS, M. H.; MACHADO, H.; PESSOA, S. A. **Avaliação da qualidade do ar na Mina Velha da Companhia de Mineração Morro Velho S.A.** 1989. 70 f. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- TALBOT, R. W.; ANDREAE, M. O.; BERRESHEIM, H.; ARTAXO, P.; GARSTANG, M.; HARRISS, R. C.; BEECHER, K. M.; LI, S. M. Aerosol Chemistry During the Wet Season in Central Amazonia: The Influence of Long-Range Transport. **Journal of Geophysical Research**, 95D, p. 16955-16969, 1990.
- TÖLG, G.; KLOCKENKÄMPER, R. The role of total-reflection X-ray fluorescence in atomic spectroscopy. **Spectrochimica Acta**, 48B(2), p. 111-127, 1993.
- THURSTON, G. D.; LIOY, P. J. Receptor Modeling and Aerosol Transport. **Atmospheric Environment**, 21(3), p. 687-698, 1987.

- VAN ESPEN, P.; ADAMS, F. Tube-excited energy-dispersive X-ray fluorescence analysis. Part II: Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of air particulate material. **Analytica Chimica Acta**, 75, p. 61-85, 1974.
- VAN GRIEKEN, R. Preconcentration methods for the analysis of water by X-ray spectrometric techniques. Review. **Analytica Chimica Acta**, 143, p. 3-34, 1982.
- WATSON, J. W. **Chemical element balance receptor model methodology for assessing the source of fine and total suspended particulate matter in Portland, Oregon**. 1979. PhD. Tese, Oregon Graduate Center, Oregon.
- WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Total reflection X-ray fluorescence spectrometric determination of elements in nanogram amounts. **Analytical Chemistry**, 47(6), p. 852-855, 1975.
- WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. X-ray fluorescence analysis in the ng region using total reflection of the primary beam. **Spectrochimica Acta**, 35B(10), p. 607-614, 1980.
- WOBRAUSCHEK, P.; AIGINGER, H. Analytical application of total reflection and polarized X-ray. **Fresenius Zeitschrift Analytische Chemie**, 324, p. 865-874, 1986.
- WOBRAUSCHEK, P.; KREGSAMER, P.; STRELI, C.; AIGINGER, H. Instrumental developments in total reflection X-ray fluorescence analysis for K-lines from oxygen to the rare earth elements. **X-ray Spectrometry**, 20, p. 23-28, 1991.
- WOBRAUSCHEK, P.; et al. TXRF with various excitation sources. **Advances in X-Ray Analysis**, 35, p. 925, 1992.
- YONEDA, Y.; HORIUCHI, T. Optical flats for use in X-ray spectrochemical microanalysis. **Review of Scientific Instruments**, 42, p. 1069-1070, 1971.
- ZAITZ, M. A.; WOBRAUSCHEK, P. Total reflection X-ray fluorescence analysis. PROCEEDINGS OF THE SEVENTH CONFERENCE ON TXRF AND RELATED METHODS, Austin, 1998. **Spectrochimica Acta**, 54B, p. 1383-1544, 1999.
- ZUCCHI, O. L. A. D.; NASCIMENTO FILHO, V. F. Caracterização qualitativa e quantitativa de elementos, pela técnica de fluorescência de raios X, em suplementos minerais para animais. Parte 1: Dispersão de comprimento de onda. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, 30(12), p. 1427-1439, 1994.

## 9 ABSTRACT

**MATSUMOTO, E. Atmospheric environmental and superficial waters contamination study, using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) and total reflection (TXRF). 2001. 150 p. PhD. Thesis - Civil Engineering Faculty, Campinas State University, Campinas, Brazil.**

The environmental pollution is an existing problem to be solved in large urban centers. And it has been spreading to other population centers in fast industrial expansion. Such growth has created metropolitan centers in the outskirts of large capitals without proper planning to minimize the emission of pollutants. Campinas, a city in the state of São Paulo, Brazil, where the study described herein was conducted, is a typical center.

To obtain some information related to the level of environmental pollution in Campinas, samples of atmospheric particulate matter, rain and river water were analyzed. The analytical technique of X-ray fluorescence, in the two variants, energy dispersive (EDXRF), with X-ray tube, for river water analysis and, total reflection (TXRF), with synchrotron radiation, for atmospheric particulate and rain water analysis, were used .

The gravimetric analysis of the inhalable particulate matter deposited on the filters, over a 24 hour-period sampling, has shown that the limit established by Environment National Council (CONAMA), which is  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , was exceeded in two occasions only in the samples collected at the downtown Campinas city.

Through the principal components analysis (PCA) it was identified the same types of issuing sources for the samples collected at the downtown Campinas city and at the Campinas State University (UNICAMP) sites. In general, the soil dust source contributed with 22% and 29% of the Fine Particulate Matter (FPM), in the autumn/winter and summer periods, respectively, whereas the industrial emission was responsible for 26% and 23% of the FPM. The

rate for motor vehicle emissions corresponded to 22% and 20% of the FPM and the sulfate source to 23% and 20%. The sulfates are emitted mainly for the sugar cane burning.

For the Coarse Particulate Matter (CPM), two issuing sources were identified. The soil dust factor has contributed with 77% and 78% of the CPM in the autumn/winter and summer periods, respectively, and the industrial emission with 18% and 16%.

In the rainwater samples, analyzed by TXRF with synchrotron radiation, 27 elements were detected. The results obtained show basically the same elements detected at different collection sites. The same types of sources at the four stations analyzed were identified: soil dust, industrial emission and chloride.

In the river water analysis, 8 elements were detected, after preconcentration with APDC and using the EDXRF with X-ray tube. The maximum values for the elements Fe, Co, Ni and Cu established by CONAMA, for the class 2 rivers, were exceeded in some samples from Atibaia River. The same fact occurred for Capivari River, the values for Fe and Ni exceeded the limit established, whereas at Pinheiros River only the element Fe.

This study has shown that the particulate concentration level in the atmosphere is satisfactory, whereas that the rivers exhibit contamination for some elements as described above.

**Key Words:** Rainwater, river water, synchrotron radiation, energy dispersive, X-ray fluorescence, water-pollution, air-pollution.