



Poluição Ambiental: Análise Quantitativa de Material Particulado (PM₁₀) por SR-TXRF

A. S. Melo Júnior^a; S. Moreira^b; D. M. Roston^c; J. E. Paternianni^d; P. J. G. Ferreira^e; F. Camargo^f

a. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)/Universidade Paulista, São Paulo; juniorariston@gmail.com

b. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); silvana@fec.unicamp.br

c. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); denis@feagri.unicamp.br

d. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP); pater@feagri.unicamp.br

e. Universidade Paulista, São Paulo; pedrojgf@unip.br

f. Universidade Paulista, São Paulo; fdcamargo@gmail.com

Resumo

Para estudar-se a qualidade do ar na região de Campinas montou-se três postos de coleta em localidades distintas: Barão Geraldo, centro de Campinas e Paulínia. O monitoramento ambiental além de pesquisar a quantidade de partículas totais em suspensão (PM₁₀) comparando os valores com o valor de referência para qualidade do ar considerado regular pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) de 150 µg.m⁻³. Depois as amostras foram preparadas por processo químico para medição pela técnica de reflexão total (SR-TXRF) com radiação síncrotron no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). A técnica detectou 19 elementos químicos: Al; Si; P; S; Cl; K; Ca; Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Se; Br e Pb, além de mensurar o percentual dos elementos químicos referente ao material particulado coletado. Ainda com o auxílio do método estatístico – PCA (Principal Components Analysis) agrupou-se os elementos em função de uma das 4 fontes emissoras que são elas: re-suspensão do solo, veicular, industrial e por sulfatos. Obtendo-se o percentual de poluição emitido por cada fonte.

Palavras-chave: Meio ambiente, particulado, reflexão total.

1- Introdução

Nos últimos anos tem crescido a preocupação de ambientalistas no mundo todo quanto à poluição atmosférica. Tal preocupação se deve a alterações na qualidade do ar no planeta devido à poluição gerada pelo desenvolvimento agroindustrial desenfreado, o que tem provocado um grande impacto ambiental com danos à flora e fauna. Uma das principais fontes associadas à poluição atmosférica é o material particulado, visto que trata-se de uma fonte que não constitui uma espécie química definida, mas um conjunto de partículas em estado sólido ou líquido, capaz de transportar elementos químicos (presentes no material particulado) e prolongar o tempo de ação desses no ar. As relações do material particulado com o meio ambiente são complexas, pois para descrever seu comportamento é necessário determinar a concentração, o tamanho, a fase e a morfologia (SEINFELD, 1998). Diferentes tecnologias têm sido testadas com o objetivo de caracterizar o material particulado na atmosfera, sendo de grande importância à determinação da concentração dos elementos químicos presentes, e não apenas a determinação das partículas totais em suspensão, denominada PM₁₀.

No Brasil o padrão utilizado para PM₁₀ é o estabelecido pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) onde o valor máximo de PM₁₀ para uma qualidade do ar considerada regular é de 150 µg.m⁻³ (CETESB, 2001) para uma amostragem de 24 horas.

O PM₁₀ refere-se ao total das partículas em que se dividem as frações grossa e fina, diferenciando as frações pelo diâmetro de poro, ou seja, partículas menores que 2,5 µm referem-se à fração fina e maior que 2,5 µm a fração grossa. A utilização da fluorescência de raios X com radiação síncrotron (SR-TXRF) representa uma importante ferramenta na caracterização dos elementos químicos contidos no material particulado, isso pelo fato dela possuir um alto grau de polarização do feixe e uma alta energia para detecção permitindo uma análise quantitativa da composição química multielementar contida nas amostras.

2- Objetivo

Estudar a qualidade do ar da região de Campinas quanto ao material particulado disperso na atmosfera local.

3- Material e Método

3.1 Fase de coleta e preparação

Montou-se um experimento em três localidades distintas na região de Campinas, SP, Brasil, com o objetivo de avaliar o grau de poluição gerada pelo material particulado. Os locais foram: Distrito de Barão Geraldo, município de Paulínia e na região central da cidade de Campinas. Nos locais o sistema de coleta desenvolvido e instalado constituiu de uma bomba de vácuo (110V), totalizador de volume e kitassato de 1.000 mL, possuindo ainda acoplado ao sistema uma torre de amostrador. Essa torre era formada por uma base de cano de metal com um sistema de proteção em PVC onde se colocava o amostrador (numa altura de 2,15 m) de filtro das frações fina e grossa (AFG). Por um sistema de sucção à vácuo o ar foi captado e o material particulado disperso nesse ar foi depositado nos filtros de policarbonato colocados nos compartimentos do AFG. Os filtros utilizados têm diâmetro de poro de 8,0 µm e 0,4 µm correspondendo às frações grossa e fina, respectivamente.

O estudo durou 6 meses durante o ano 2007 (21 semanas) efetuando-se coletas semanais em cada posto num período de amostragem de 24 horas. As 21 semanas resultaram em 63 filtros (nos três postos somados) de policarbonato de diâmetro de poro 8,0 µm e mais 63 filtros de diâmetro de poro 0,4 µm. Primeiro se fez a análise gravimétrica, método que consiste na pesagem dos filtros antes e após o uso e dividiu-se a massa deposita pelo volume de ar (m³) captado pela bomba, a soma das frações dos filtros de 8,0 µm e 0,4 µm correspondente às frações grossa e fina resultou no PM₁₀ diário de cada posto. Obtido o valor do PM₁₀ diário os filtros passaram pela etapa de banho de ultra-som usando-se no processo a reação heterogênea de dois ácidos: nítrico (HNO₃) e ácido clorídrico (HCl) nas proporções de 1,0 mL e 3,0 mL respectivamente para remoção do particulado. Após o banho a solução foi aquecida à 100°C por 2 h e o volume recuperado em 10,0 mL com água deionizada. Depois retirou-se 1,0 mL da solução e acrescentou-se 100 µL de solução padrão Gálio (102,5 µg.mL⁻¹) e agitou-se a solução. Por fim, retirou-se 5,0 µL da solução final e se pipetou em refletor (lucite) que por fim foi secada sob lâmpada infravermelha.

3.2 Instrumentação

No Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) a geometria utilizada na instrumentação ficou disposta de modo a propiciar a reflexão total. A amostra deposita no refletor fica fixada no porta amostra, onde incide um feixe branco de luz síncrotron

sobre a alíquota depositada no refletor, o que permite a detecção dos elementos químicos contidos na amostra. A Fig. 1 mostra a montagem do equipamento.

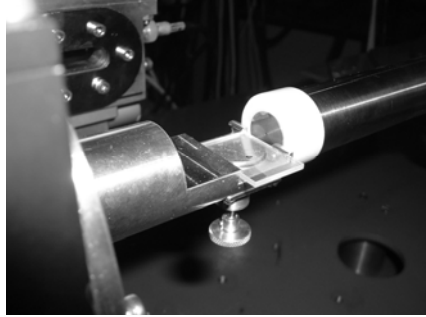


Fig. 1-Arranjo experimental para reflexão total (SR-TXRF) no LNLS.

4- Resultados e Discussão

4.1 Análise de PM₁₀ na região de Campinas

Durante 21 semanas foi feita a avaliação de PM₁₀ em cada local na região de Campinas, por gravimetria, o que permitiu comparar as diferentes concentrações regionais (Fig. 2).

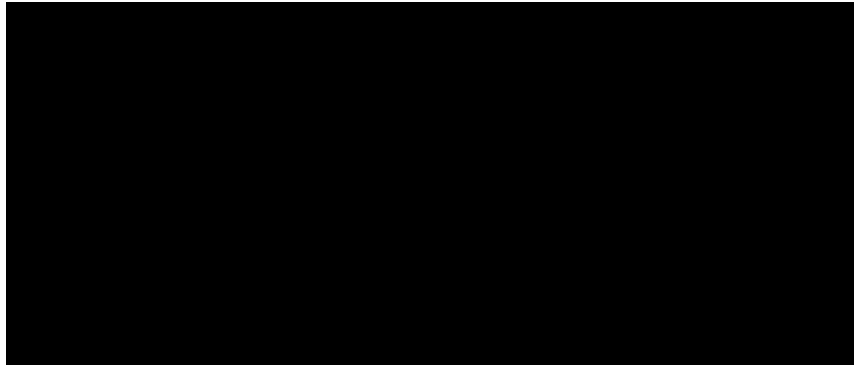


Fig. 2- Concentração ($\mu\text{g.m}^{-3}$) de PM₁₀ nos três postos de coleta pelas semanas de estudo.

A Fig. 2 verifica-se que a maioria dos dados nos postos foi inferior à $150 \mu\text{g.m}^{-3}$, porém nas 3^a, 5^a, 7^a e 10^a coleta no centro da cidade de Campinas os valores de PM₁₀ foram iguais a $157,74 \mu\text{g.m}^{-3}$ no dia 05/11/2005; $195,74 \mu\text{g.m}^{-3}$ em 19/11/05; $193,48 \mu\text{g.m}^{-3}$ em 03/12/05 e $171,57 \mu\text{g.m}^{-3}$ em 24/12/2005 valores superiores ao padrão regular da CETESB. Ainda observa-se que em Paulínia o valor de referência foi ultrapassado na 3^a semana, cujo valor foi de $218,50 \mu\text{g.m}^{-3}$ em 03/11/2005. Em Barão Geraldo os valores foram inferiores ao valor de referência. Comparando os dados de Barão Geraldo e centro de Campinas com valores obtidos por MATSUMOTO (2001) entre 1999-2000 (no período verão) nas duas localidades; em Barão Geraldo a concentração de PM₁₀ ficou por volta de $90 \mu\text{g.m}^{-3}$, valor esse próximo aos obtidos por Matsumoto ($70 \mu\text{g.m}^{-3}$). Contudo, no centro de Campinas, os valores foram superiores aos encontrados por Matsumoto ($60 \mu\text{g.m}^{-3}$), com valores superiores a $100 \mu\text{g.m}^{-3}$. Tal constatação retrata que a quantidade de PM₁₀ dispersa no ar vem aumentando para a região.

4.2 Calibração da SR-TXRF

Para calibração calculou-se as sensibilidades relativas das séries K e L. Foram utilizadas 10 soluções padrão contendo elementos em diferentes concentrações, acrescido de Gálio como padrão interno. Os padrões (série K e L) formados pelas 10 soluções resultaram em 5 amostras padrão de diferentes concentrações. Fizeram-se 15

medidas de cada amostra por reflexão total (SR-TXRF) com luz síncrotron com tempo de contagem de 100 s. As Tabelas 1 e 2 apresentam os valores médios das concentrações elementares na determinação das sensibilidades para as séries K e L, respectivamente.

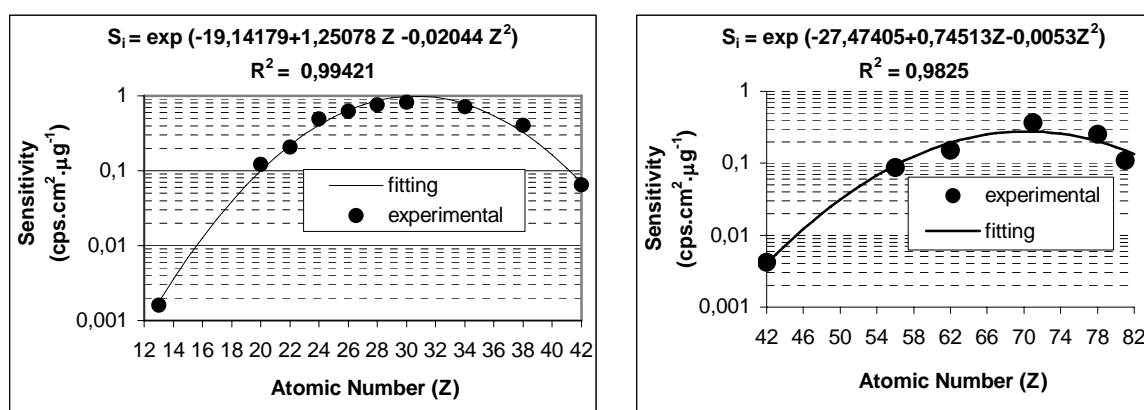
Tabela 1- Concentração (mg.L⁻¹) para determinação da sensibilidade da série K por SR-TXRF.

Número Atômico (Z)	Elemento	Padrões				
		1K	2K	3K	4K	5K
13	Al	120,36	180,55	216,65	232,96	240,73
14	Si	121,82	182,73	219,27	235,78	243,64
19	K	6,10	9,15	10,99	14,77	18,31
20	Ca	6,12	9,18	11,02	14,81	18,36
22	Ti	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
24	Cr	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
26	Fe	6,05	9,07	10,89	14,63	18,15
28	Ni	6,06	9,09	10,91	14,66	18,18
30	Zn	6,03	9,05	10,85	14,59	18,09
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
34	Se	5,94	8,91	10,69	14,37	17,82
38	Sr	6,09	9,14	10,96	14,74	18,27
42	Mo	6,06	9,09	10,91	14,66	18,18

Tabela 2- Concentração (mg.L⁻¹) para determinação da sensibilidade da série L por SR-TXRF.

Número Atômico (Z)	Elemento	Padrões				
		1L	2L	3L	4L	5L
31	Ga	9,32	9,32	9,32	9,32	9,32
42	Mo	17,15	32,47	46,22	58,65	69,93
56	Ba	5,77	10,93	15,56	19,75	23,54
62	Sm	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
71	Lu	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
78	Pt	5,55	10,50	14,95	18,96	22,61
81	Tl	5,72	10,82	15,41	19,55	23,31
82	Pb	5,77	10,93	15,56	19,75	23,54

Das concentrações obteve-se as sensibilidades elementares e o ajuste dos valores experimentais para se obter a curva de sensibilidade em função do número atômico para a faixa de energia. A Fig. 3 traz as curvas de sensibilidade da série K (3a) e L (3b).



(a) série K

(b) série L

Fig. 3- Relative sensitivities of series K and L by SR-TXRF.

4.3 Validação da calibração por SR-TXRF

Para validação da calibração mediu-se por SR-TXRF um padrão certificado – Drinking Water Pollutants da Aldrich, onde fez-se 10 medidas com tempo de contagem de 100 s (Tabela 3).

Tabela 3- Valores medidos e certificados da Drinking Water Pollutants por SR-TXRF.

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

Os valores medidos apresentaram desvios padrões relativos inferiores a 9% na maioria dos elementos, validando a curva de calibração para técnica SR-TXRF.

4.4 Análise dos dados

Detectou-se no material particulado 19 elementos químicos são eles: Al; Si; P; S; Cl; K; Ca; Ti; V; Cr; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Se; Br e Pb. Nas Figs. 4 e 5 são apresentados os valores percentuais dos elementos detectados por SR-TXRF em relação à massa total de material particulado nas frações: grossa e fina, respectivamente.

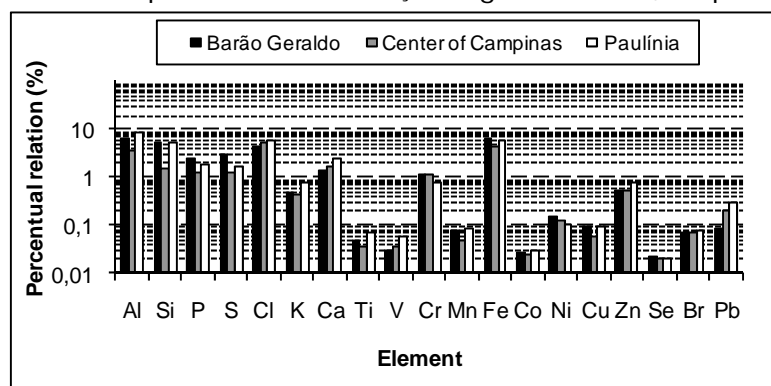


Fig. 4- Relação percentual média das concentrações elementares nos três postos para fração grossa do material particulado (por SR-TXRF).

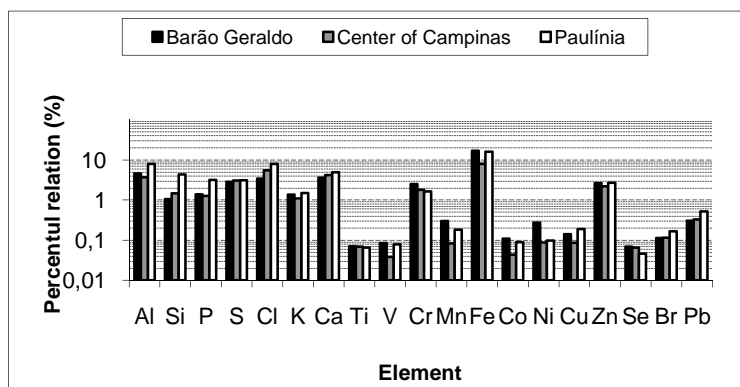
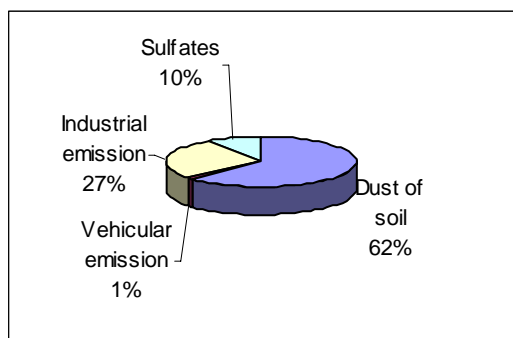
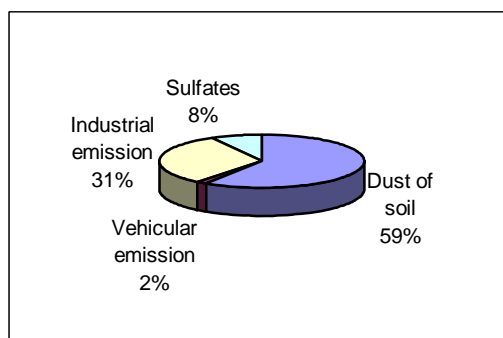


Fig. 5- Relação percentual média das concentrações elementares nos três postos para fração fina do material particulado (por SR-TXRF).

Os valores percentuais referentes às concentrações elementares contidas no particulado que contribuem com as fontes emissoras: veicular; industrial; re-suspensão do solo e por sulfatos foi obtida pela análise estatística por PCA (Principal Components Analysis) sendo observada nas Figs. 6, 7 e 8.

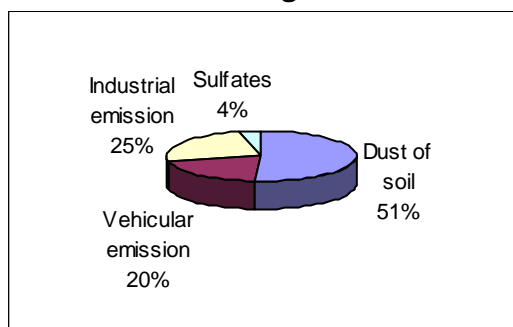


(a) Fração grossa

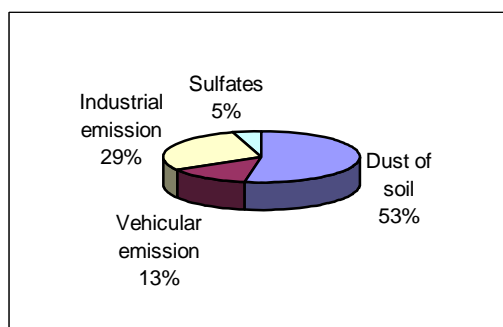


(a) Fração fina
(b)

Fig. 6 - Fontes de emissão em Barão Geraldo.



(a) Fração grossa



(a) Fração fina

Fig. 7 - Fontes de emissão em Paulínia.

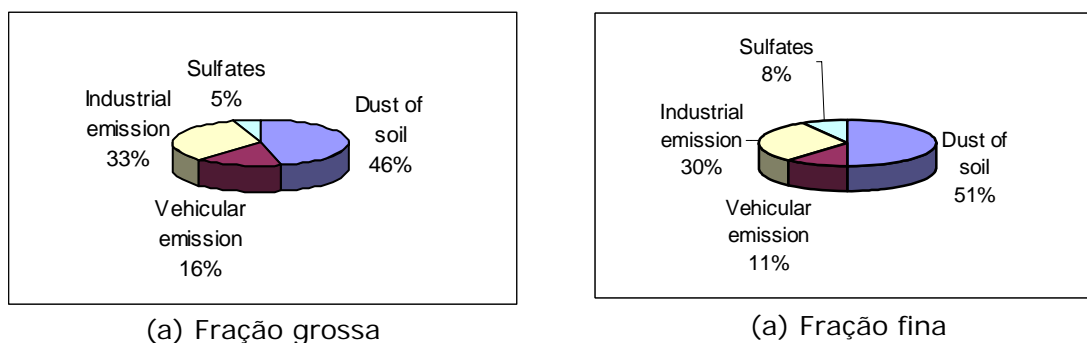


Fig. 8 - Fontes de emissão centro de Campinas.

5- Conclusão

A pesquisa mostrou que a quantidade de poluentes emitidos em zonas mais industrializadas como em Paulínia região que possui a maior refinaria de petróleo do Brasil e no centro de Campinas com grande fluxo veicular tende a piorar a qualidade ambiental se comparada a áreas com menor interferência pelo crescimento industrial como em Barão Geraldo, onde o local é um campo experimental com muito verde e nenhuma interferência por veículos. Porém, mesmo em Barão Geraldo devido à proximidade com Paulínia há a influência da poluição industrial oriunda de Paulínia e por sulfatos originária pela queima de biomassa (LEVINE et al., 1995).

Pode-se notar ainda que na quantificação do percentual dos elementos em relação à massa total de particulado alguns elementos encontram-se mais associados à fração grossa do que a fina, sendo uma característica de cada elemento químico.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) pelo auxílio na pesquisa, projeto D09B-XRF 4659/06.

6- Referências Bibliográficas

1. CETESB, **Relatório da qualidade do ar no Estado de São Paulo** – 2001. São Paulo: CETESB. 117p., 2002.
2. MATSUMOTO, E. **Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (ED-XRF) e reflexão total (TXRF)**. 2001. 148f. Tese de Doutorado – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas. Campinas.
3. SEINFELD, J. H; PANDIS, S. N. **Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate changes**. John Wiley & Sons, New York, 1326p., 1998.
4. LEVINE, J. S.; COFER, W. R., CAHOON, D. R. et al. Biomass burning: a driver for global change. **Environmental Science and Technology**, v. 24, nº 3, p. 120-125, 1995.