

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**  
**CENTRO TECNOLÓGICO**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**



**MELINA MOREIRA CONTI**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DE**  
**PARTÍCULAS SEDIMENTADAS NA REGIÃO METROPOLITANA**  
**DA GRANDE VITÓRIA - ES**

**VITÓRIA**  
**2013**

**MELINA MOREIRA CONTI**

**CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DE  
PARTÍCULAS SEDIMENTADAS NA REGIÃO METROPOLITANA  
DA GRANDE VITÓRIA - ES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Ambiental, área de concentração Poluição do Ar.

Orientador: Prof. Dr. Neyval Costa Reis Jr.

VITÓRIA  
2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)  
(Biblioteca Setorial Tecnológica,  
Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

---

C759c Conti, Melina Moreira, 1981-  
Caracterização química e morfológica de partículas sedimentadas na  
Região Metropolitana da Grande Vitória - ES / Melina Moreira Conti. –  
2013.  
124 f. : il.

Orientador: Neyval Costa Reis Júnior.

Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal  
do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Microscópio eletrônico. 2. Ar - Poluição. 3. Partículas (Física,  
química, etc.). 4. Fluxo de deposição. 5. Partículas sedimentadas. I. Reis  
Júnior, Neyval Costa. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro  
Tecnológico. III. Título.

CDU: 628

---

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MORFOLÓGICA DE PARTÍCULAS  
SEDIMENTADAS NA REGIÃO METROPOLITANA DA GRANDE VITÓRIA - ES

MELINA MOREIRA CONTI

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutora em Engenharia Ambiental.

Aprovada em 25 / 06 / 2013 por:

---

Prof. Dr. Neyval Costa Reis Júnior – Orientador, UFES

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Jane Méri Santos – Examinadora interna, UFES

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Taciana Toledo de Almeida Albuquerque - Examinadora interna, UFES

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria de Fátima Andrade – Examinadora externa, USP-SP

---

Prof. Dr. Américo Adlai Franco Sansigolo Kerr – Examinador externo, USP-SP

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**  
**Vitória, junho de 2013**

*“Sonhos sem riscos produzem conquistas sem méritos”*

Augusto Cure

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus em primeiro lugar, por me presentear com o desenvolvimento desta pesquisa;

Ao Orientador e Prof. Neyval pela orientação, ensinamentos, motivação e confiança depositada em mim e no desenvolvimento deste trabalho;

À Fabrice Cazier, Dorothe, Paul e Agnés pelo apoio, orientações e amizade enquanto estive na França;

Aos Examinadores Internos Prof<sup>a</sup>. Jane e Prof<sup>a</sup>. Taciana pelas contribuições favorecendo o enriquecimento desta pesquisa;

Às professoras Daniela Depizzol, Elisa Valentim e Sandra Beghi pela contribuição e apoio;

Aos professores Cherlio e Marcelo por cederem o MEV/EDS para as análises e obtenção dos resultados;

À Flavio e Nishida pelo treinamento e auxílio nas análises no MEV/EDS;

Ao IEMA, em especial Aleksander, Larissa, Adriana e Patrícia pela colaboração no acesso às Estações da RAMQAr e acesso aos dados das mesmas;

À CAPES, CNPQ, FAPES e FACITEC pelo apoio financeiro para o desenvolvimento do projeto de pesquisa;

Aos colegas do grupo NQualiar: Nadir, Alexandre, Leovegildo, Edilson, Larissa, Israel, Mayana, Augusto, Antônio, Andler, Aires, Fernanda, Érica, Sartin, Enilene, Rita, Leandro, Harerton, Elson, Milena, Bruno, Camila, Brígida, Larissa, Nátaly, Bartolomeu e demais, pela companhia, apoio, discussões e aprendizado;

Aos amigos e colegas de trabalho do IFES campus Ibatiba pela amizade, paciência e compreensão;

Ao PPGEA-UFES em especial à Rose, Penha e Regina Keller;

Com carinho especial, ao meu pai Josemar, minha mãe Ilma, minha irmã Micheli, minha madrastra Laura, meus sobrinhos Renzo, Sara e Luca, meus sogros Adelmo e Dalva, meus cunhados Fabricio, Bethânia e Wagner, e demais familiares por todo amor e alegria de fazerem parte da minha vida;

Ao meu esposo Victor pelo companheirismo, paciência e colaboração e ao meu filho Rian pela alegria de sua chegada.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar as Partículas Sedimentadas na Região Metropolitana da Grande Vitória (RMGV) incluindo análises do fluxo de deposição, composição físico-química, distribuição de tamanho e características morfológicas, de forma a separar categorias de fontes com alto grau de similaridade contribuindo com a identificação das principais fontes da região. As amostras foram coletadas nos meses de maio a novembro de 2010 em quatro localidades na RMGV por meio de amostradores baseados na norma americana ASTM D1739-98 (2004). Também foram utilizadas placas de cobre expostas por 10 dias entre os meses de julho a setembro de 2010. O fluxo de deposição foi determinado pelo método gravimétrico conforme a norma ABNT MB3402 (1991). As análises da composição química e da morfologia foram determinadas por Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado a um Detector de Raios-X por Energia Dispersiva (MEV/EDS). Os principais grupos de partículas encontradas foram partículas com alto teor de Si e Al e com baixas concentrações de K, Ti e Fe; partículas ricas em C; e partículas com alto Fe. O primeiro grupo são provavelmente aluminossilicatos relacionados à materiais da crosta. O segundo grupo pode ser partículas de origem orgânica, relacionadas a processos biogênicos, queima ou manuseio de carvão. O terceiro grupo são partículas provavelmente relacionadas às atividades siderúrgicas da região. Também foi encontrada a presença significativa de partícula de NaCl, C-CaO e com alto teor de Ca-Mg. Observou-se que mais de 95% das Partículas Sedimentadas são menores que 10  $\mu\text{m}$ , entretanto, mais de 95% da massa depositado corresponde a partículas maiores que 10  $\mu\text{m}$ . As comparações dos resultados obtidos no presente trabalho, quanto à origem possível das partículas, com os resultados obtidos pelo modelo CMB, indicam que as contribuições médias de cada fonte obtidas em ambos os trabalhos são consistentes, sendo a maioria das discrepâncias nos valores médios encontrados, inferiores às barras de erro associadas às variações das influências de cada fonte.

Palavras-chave: Partículas Sedimentadas, MEV/EDS, Distribuição de tamanho, Identificação de fontes.

## **ABSTRACT**

The main objective of this thesis is to study the dustfall in the Metropolitan Region of the Great Vitória (RMGV), including analysis of deposition flux, physico-chemical characterization, size distribution and morphological characterization to classify source categories with high degree of similarity and contributing to identify the main sources of the region. The samples were collected between the months of May and November 2010 at four sites in RMGV, by using copper plates and samplers based on the American Standard ASTM D1739-98 (2004). The deposition flux was determined by gravimetric method based on the Brazilian Standard ABNT MB3402 (1991). The analysis of the chemical composition and morphology were performed by Scanning Electron Microscopy coupled with individual-particle X-ray analysis (SEM/EDS). Three main groups of particles were found: particles with high content of Si and Al with low concentrations of K, Ti and Fe; particles with high content of C; and particles with high content of Fe. The first group is probably aluminum silicate materials related to the crust and dirt roads. The second group the particles may have an organic origin, related to biogenic processes, burning or coal handling. For the third group, the particles are probably related to iron-ore processing and steel manufacturing in the region. It was also found a significant presence of NaCl particles, C-Ca and high content of Ca-Mg. It was observed that more than 95% of the sampled particles are smaller than 10  $\mu\text{m}$  pelleted, however, more than 95% of deposited mass corresponds to particles larger than 10  $\mu\text{m}$ . Regarding the determination of origin of the particles, a comparison between the results obtained here and previous CMB source apportionment study, performed by using CMB, indicates that the results obtained by both techniques are fairly consistent, but the use of SEM/EDS enables better source separation/identification, since it relies not only on chemical composition but also on morphological characteristics of the particles.

Key words: Dustfall, SEM/EDX, Size distribution, Source apportionment.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. São indicados as principais faixas, as fontes e os mecanismos de formação e remoção das partículas (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000) .....	25
Figura 2.2 - Típica distribuição de aerossol urbano para número, superfície e volume em função do diâmetro aerodinâmico (SEINFELD & PANDIS, 1998) .....	27
Figura 2.3 - Deposição de partículas no sistema respiratório (HOLGATE, 1999) .....	28
Figura 2.4 - Vista superior de uma placa sobreposta. (SHANNIGRAHI et al., 2005) .....	34
Figura 2.5 - Dispositivo de amostragem alternativo (TRIVUNCEVIC et al., 2009).....	34
Figura 2.6 - Imagem de um <i>frisbee</i> . (a) Vista lateral do anel defletor. (b) Imagem de um <i>frisbee</i> com anel defletor e bolinhas de vidro (SOW et al., 2006) .....	35
Figura 2.7 - Morfologia das Partículas Sedimentadas (“a” até “f”) partículas de minerais; (“g” até “i”) partículas de cinzas; (“j” até “l”) partículas biológicas (HU et al., 2006) .....	42
Figura 2.8 - Imagens obtidas por MEV/EDS de partículas amostradas em ambientes internos (SRIVASTAVA E JAIN, 2006) .....	46
Figura 2.9 - Imagem MEV em alta resolução e espectro de microanálises de Raios - X. (a) aglomerado de partículas de cinzas emitidas por processos de combustão; (b) Partículas de MP <sub>2,5</sub> ricas em aluminossilicatos; (c) partícula grossa rica em Fe em amostra de MP <sub>2,5</sub> (TASIC, 2006).....	47
Figura 2.10 - Distribuição de MP <sub>2,5</sub> (TASIC, 2006).....	48
Figura 3.1 - Região Metropolitana da Grande Vitória - RMGV identificando os municípios que compõem (IJSN, 2008).....	53
Figura 3.2 - Detalhes topográficos da RMGV e indicação da localização das estações Meteorológicas de superfície (SANTIAGO, 2009).....	53
Figura 3.3 - Variação da temperatura (°C) ao longo dos meses do ano com dados de média de 10 anos (2001-2011) .....	54
Figura 3.4 - Variação da pluviosidade (mm) ao longo dos meses do ano com dados de média de 10 anos (2001-2011) .....	54

Figura 3.5 - Rosa dos ventos na estação do Aeroporto de Vitória da REDEMED para as médias anuais de (a) 2010, (b) 2011 e (c) 2012.....	55
Figura 3.6 - Mapas da Região Metropolitana da Grande Vitória - RMGV identificando (a) as principais fontes de emissões fixas e (b) principais vias de tráfego de veículos (IEMA & ECOSOFT, 2011) .....	56
Figura 3.7 - Localização da Região Metropolitana da Grande Vitória – RMGV identificando as oito Estações de Monitoramento da RAMQAR .....	60
Figura 3.8 - Perfil químico das amostras de PS coletadas em 5 estações de monitoramento (Laranjeiras, Enseada do Suá, Ceasa/Cariacica, Íbis e Ilha do Boi) (SANTOS E REIS, 2010).....	62
Figura 3.9 - Contribuição percentual em massa de PS das fontes naturais e antropogênicas nas estações de monitoramento de partículas sedimentadas da RMGV (SANTOS E REIS, 2010).....	63
Figura 4.1 – . Representação esquemática da RMGV (sistema de coordenadas UTM) e os respectivos pontos de monitoramento.....	65
Figura 4.2 - Coletores de Partículas Sedimentadas: (a) coletor baseado na norma ASTM D1739 e (b) Placa de cobre coberta com fita adesiva.....	66
Figura 4.3 - Diâmetro de Feret (CAETANO, 2010).....	68
Figura 4.4 - (a) Morfologias principais das partículas, (b) Partículas com forma anisotrópica (ISO, 2004).....	69
Figura 4.5 - MEV/EDS utilizado para identificar a morfologia e composição química das partículas.....	72
Figura 4.6 - Processo de metalização da amostra em um metalizador modelo EMITECH.....	72
Figura 5.1 - (a) Fluxo de deposição nos pontos S1 e S2, obtido pela média entre os quatro amostradores posicionados em cada estação e as barras de erro indicam os valores máximos e mínimos obtidos entre os quatro amostradores; (b) médias diárias de concentração de MP <sub>10</sub> e TSP em S1 durante o período de medição.....	80
Figura 5.2 - Rosa dos ventos referente a média mensal de (a) maio; (b) junho; (c) julho; (d) agosto e (e) setembro, do ano de 2010.....	81

Figura 5.3 – Imagem MEV com magnificação de 100 X apresentando uma vista geral da placa de coleta de partículas após a exposição por 10 dias em S1.....	82
Figura 5.4 - Imagens das amostras coletadas nos dois pontos de coleta; (a) vista geral da placa de coleta de partículas após a exposição por 10 dias em S1, (b até d) partículas com alto Si e Al (d até f) partículas ricas em C, (g até i) partículas com alto Fe, (j até k) Sal marinho, (l) C-Ca.....	83
Figura 5.5 – Imagem MEV com magnificação de 10.000 vezes de uma partícula de Si e Al mostrando pequenas partículas de composição diferente, com presença de S, K, Na e Ca.....	84
Figura 5.6 - Distribuição percentual das partículas em relação ao total de partículas na amostra em classes de tamanho, composição química e formato em (a) S1 e (b) S2 e distribuição percentual das partículas em relação ao total de partículas de composição similar na amostra em classes de tamanho, composição química e formato em (c) S1 e (d) S2.....	85
Figura 5.7 - Distribuição de tamanhos das partículas. (a, b) distribuição em número em S1 e S2, respectivamente; (c, d) curvas de distribuição de massa de partículas para os pontos S1 e S2 , respectivamente.....	87
Figura 5.8 - Distribuição acumulativa de frequência (a) e de massa (b) em função do diâmetro das partículas.....	88
Figura 5.9 - Distribuição percentual de partículas de cada grupo de composição química e a contribuição de cada fonte nos pontos de amostragem: (a) S1 - Ilha do Boi, (b) S2 - Enseada do Suá, (c) S3 - Vila Velha e (d) S4 - Vitória.....	95
Figura 5.10 - Comparação entre as contribuições das fontes obtidas pelo modelo CMB e por MEV para cada ponto de amostragem: (a) S1 - Ilha do Boi; (b) S2 - Enseada do Suá; (c) S3 - Vila Velha; (d) S4 - Vitória. Observações: * Os resultados apresentados por Santos e Reis (2010) incluem a influência das atividades de manuseio de minério de ferro e manuseio de pelotas como uma só fonte, representada aqui pela designação Pelota. ** Os resultados apresentados por Santos e Reis (2010) incluem o agrupamento entre solo e ressuspensão de vias, visto que a semelhança química entre os dois tipos de fonte não permitiu sua separação com o CMB, sendo representados aqui pela designação Crosta.....	97

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Processo de formação e de transformação para os constituintes do aerossol atmosférico (JACOBSON, 2012).....	31
Tabela 2.2 - Padrões referenciais da taxa de deposição de Partículas Sedimentadas.....	36
Tabela 3.1 - Taxas médias de emissão de Material Particulado total (MPT) em T/ano para as atividades inventariadas na RMGV (IEMA E ECOSOFT, 2011) .....	58
Tabela 4.1 - Descrição dos parâmetros morfológicos utilizados para caracterização das partículas.....	70
Tabela 4.2 - Parâmetros de operação utilizados para as análises no MEV/EDS.....	73
Tabela 4.3 - Exemplo do sistema de pontuação em cada regra.....	77
Tabela 5.1 - Grupos de partículas de composição semelhante presentes nas amostras.....	90
Tabela 5.2 - Intervalos de variação entre os percentis P05 e P95 das características químicas e físicas das partículas analisadas nas amostras de cada fonte.....	91
Tabela 5.3 - Regras de separação para partículas ricas em Fe, Si e Al de cada fonte .....	94

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas técnicas
ACP	Análise de Componentes Principais
AF	Análise Fatorial
ASTM	American Standard Test Method
BC	Black Carbon
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CNPQ	Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico
CMB	Chemical Mass Balance (Balanço Químico de Massa - CMB)
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
EDX	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
EUA	Estados Unidos
IEMA	Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Espírito Santo
ICP/ES	Inductive Coupled Plasma Emission Spectrometry
ICP/MS	Inductive Coupled Plasma Mass Spectrometry
EAL	Espectrômetro de Aerossol a Laser (LAS)
FMP	Fatorização de Matriz Positiva (MPF)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Handi-Vol	Coletor de poeira de pequeno volume
MP <sub>2,5</sub>	Material Particulado Fino menor que 2,5 µm
MP <sub>10</sub>	Material Particulado Grosso menor que 10 µm
MPT	Material Particulado Total
OMS	Organização Mundial de Saúde
PS	Partículas Sedimentadas
PSA	Analisador de tamanho de partículas
PTS	Partículas Totais em Suspensão
REDMET	Rede de Meteorologia do Comando da Aeronáutica
RAMQAr	Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar
RMGV	Região Metropolitana da Grande Vitória
XRD	Difratometria de Raios - X

UFES Universidade Federal do Espírito Santo

USEPA Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>6</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>7</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>12</b>
<b>LISTA DE SIGLAS</b> .....	<b>13</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA .....	22
1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO .....	22
<b>2. REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>23</b>
2.1 MATERIAL PARTICULADO NA ATMOSFERA .....	23
2.1.1 Origem .....	24
2.1.1.1 Distribuição de tamanho .....	24
2.1.2 Morfologia e composição química .....	28
2.1.3 Impactos à saúde e ao meio ambiente .....	30
2.1.4 Deposição de partículas .....	32
2.1.4.1 Legislação internacional sobre Partículas Sedimentadas .....	35
2.2 ESTADO DA ARTE SOBRE O ESTUDO DE PARTÍCULAS SEDIMENTADAS .....	38
2.3 MEV/EDS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS.....	44
<b>3 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE ESTUDO</b> .....	<b>52</b>
3.1 RELEVO E CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS .....	52
3.2 FONTES DE EMISSÃO E QUALIDADE DO AR.....	55
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>64</b>
4.1 AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE DEPOSIÇÃO .....	64
4.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR MEV/EDS .....	67
4.2.1 Caracterização morfológica das amostras .....	67
4.2.2 Caracterização química das amostras .....	71
4.2.2.1 Aspectos Quantitativos da composição química das partículas .....	73

4.3 CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES .....	75
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>78</b>
5.1 FLUXO DE DEPOSIÇÃO .....	78
5.2 ANÁLISE QUÍMICA E MORFOLÓGICA DE PS .....	81
5.3 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO .....	84
5.4 IDENTIFICAÇÃO DE ORIGEM DAS PARTÍCULAS .....	88
<b>6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>98</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>101</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>111</b>
<b>APÊNDICE B.....</b>	<b>118</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Um poluente atmosférico pode ser considerado como qualquer substância presente no ar que pela sua concentração possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (SEINFELD & PANDIS, 2006). O impacto associado ao material particulado em suspensão na atmosfera está significativamente relacionado ao tamanho, forma e composição química das partículas. Tipicamente, o diâmetro dessas partículas presentes na atmosfera varia desde 0,005  $\mu\text{m}$  a maiores que 100  $\mu\text{m}$ . As partículas finas, menores que 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ), tendem a alojar-se nos bronquíolos terminais quando inaladas, estando principalmente associadas a efeitos diretos à saúde humana (HOLGATE et al., 1999). Estas partículas tendem a permanecer por longos períodos na atmosfera, enquanto que as partículas maiores tendem a sedimentar mais rapidamente, próximo à fonte emissora (SEINFELD & PANDIS, 2006).

Apesar do maior interesse pelas partículas finas, as partículas maiores também têm requerido um considerável nível de atenção, visto que a precipitação de material particulado é uma fonte considerável de incômodo para várias populações. As reações mais comuns dizem respeito à impossibilidade de gozo pleno da propriedade e ao desconforto que pode gerar tensões psicológicas ao sentir-se afetado pelo incômodo da sujidade gerada pela deposição de material sobre as superfícies de uso cotidiano (VALLACK & SHILITO, 1998; FARFEL et al, 2005). Estas partículas também podem ocasionar reações alérgicas

por se alojarem nas vias superiores. Além do incômodo, as partículas podem se depositar sobre a vegetação, os materiais, edificações e monumentos podendo ocasionar modificação das propriedades óticas das folhas e a conseqüente diminuição da atividade fotossintética das plantas, a descoloração e a decomposição de materiais de construção, entre outros efeitos (HU et al., 2006). Apesar de sua importância, existem poucos estudos de caracterização e determinação de origem e/ou responsabilidade com foco específico em Partículas Sedimentadas (PS), entre outros Tripathi e Misra (1991), Liu et al. (2004), Hu et al. (2006), Zdanowicz et al. (2006), Sakata e Asakura (2011).

Vários países possuem padrões referenciais para o valor limite da taxa de deposição de PS, que quando ultrapassados, poderão causar incômodo à população, entre outros: Argentina, Estados Unidos, Espanha e Finlândia. Os valores limites adotados para a taxa de deposição de PS variam entre os diferentes países, e muitas vezes entre regiões de um mesmo país; por exemplo, nos EUA e Canadá, existem padrões diferentes para os estados. De maneira geral, os valores limites adotados para a taxa de deposição de PS estão entre 3,0 e 15 g/m<sup>2</sup>/mês, variando em áreas residenciais, comerciais ou industriais, sendo a maioria dos padrões empregados entre 5,0 e 10 g/m<sup>2</sup>/mês – Argentina, Estados Unidos, Espanha, Finlândia e Austrália (VALLACK & SHILITO, 1998; DECNY, 2009; DEQM, 2005).

A Região Metropolitana da Grande Vitória (RMGV) possui áreas densamente habitadas localizadas próximas ao principal pólo industrial da região. A poluição causada por PS é de grande importância, tendo a população se mostrado constantemente incomodada (aproximadamente 25% das reclamações que chegaram ao órgão ambiental, em 2008-2012, dizem respeito à poluição atmosférica). Apesar dos níveis de concentração de partículas menores do que 10 µm (MP<sub>10</sub>) e Partículas Totais em Suspensão (PTS) atenderem a legislação brasileira, um estudo prospectivo sobre o incômodo causado à população da RMGV identificou que 47% dos entrevistados se sentem muito incomodados com a poeira, 28% se sentem extremamente incomodados, enquanto 24% se sentem pouco incomodados com a poeira; sendo que 1% não manifestou incômodo (ALVES et al., 2006). Uma pesquisa desenvolvida por Souza (2011) mostrou que 98,6% dos moradores da Ilha do Boi, em Vitória, sentem-se incomodados com a poeira depositada em suas residências. Destes, 62,3% como muito ou extremamente incomodados. Atualmente, os níveis medidos

de taxa de deposição de partículas variam entre 3,0 a 20 g/m<sup>2</sup>/mês, em áreas residenciais. Desta forma, a caracterização destas partículas e o conhecimento sobre suas fontes prováveis é bastante importante.

Os primeiros estudos reportados na literatura científica foram realizados por Souza Jr. et al. (1998), Souza Jr. et al. (2000) e Souza Jr. et al. (2002), no qual foram empregadas técnicas de espectroscopia Mössbauer, difratometria de Raio-X e PIXE para a caracterização de amostras de partículas totais em suspensão e MP<sub>10</sub> coletadas em 4 localidades na RMGV entre 1995 e 1999. Posteriormente, algumas empresas da região financiaram trabalhos investigativos (Queiroz, 2005) com o objetivo de avaliar as contribuições das principais fontes de poluentes para os níveis de material particulado sedimentado em algumas localidades, principalmente nas Ilhas do Boi e do Frade. Todavia, os relatórios provenientes deste estudo são de circulação restrita. Em todos estes estudos foi apontada uma contribuição significativa das fontes industriais ligadas à processos siderúrgicos, principalmente relacionados ao manuseio de miério de ferro, pelotas de minério de ferro, carvão e coke.

Santos e Reis (2010) apresentam os resultados da contribuição percentual em massa de Partículas Sedimentadas nos meses de abril a setembro de 2009 em 08 pontos de monitoramento da RMGV. Para a determinação da origem das Partículas Sedimentadas no estudo, foi utilizado o modelo *Chemical Mass Balance* (CMB) da Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA). As fontes foram agrupadas em: Siderurgia (minério de ferro + pelota), ressuspensão de solos (ressuspensão de vias + poeira da crosta), mar, carvão, pedreiras, construção civil, veículos, fábricas de cimento e demais emissões industriais. Destes grupos, os 4 primeiros (siderurgia, ressuspensão de solos, mar e carvão) corresponderam a maioria das contribuições. As partículas coletadas nos pontos mais próximos do distrito industrial e dos principais portos da região, apresentam uma maior quantidade de ferro. Os pontos de amostragem mais distantes apresentaram uma maior contribuição de Ca, Si e Al, que são uma forte indicação de poeira do solo. Além disso, existe uma forte presença de cloro nas amostras, que podem ser relacionadas com a proximidade do mar, ou seja, com a presença de aerossóis marinhos.

Os métodos de estimativa de origem de contaminantes atmosféricos geralmente são baseados em modelos receptores, que aplicam métodos de estatística multivariada voltada para a identificação de fontes e distribuição quantitativa de poluentes do ar (OGULEI et al., 2006). Tais modelos são baseados na correlação entre a composição química das partículas encontradas nos pontos de amostragem e a composição das partículas emitidas pelas principais fontes poluidoras de uma região (RIZZO e SCHEFF, 2007; LEE, 2008; VIANA, 2008, entre outros). Diferentes modelos, incluindo Análise de Componentes Principais (ACP) (PEREIRA et al., 2007; CALLÉN. et al, 2009), Unmix (SONG et al, 2006a; OLSON e NORRIS, 2008), Balanço Químico de Massa (CMB) (CHEN, et al., 2010; THURSTON et al., 2011) e Fatoração de Matriz Positiva (PMF) (PAATERO E TAPPER, 1994) têm sido aplicados para identificar e determinar contribuição de fontes de partículas.

O estado da arte atual tem mostrado que um dos maiores obstáculos para a determinação da origem das partículas é a presença de partículas oriundas de fontes com alto grau de similaridade, como emissões de queimas de fornos industriais e queimadas ou emissões referentes à movimentação de solo e pedreiras, visto que os métodos atuais baseiam-se na caracterização química (VIANA et al. 2008; OANH et al, 2009 e YIN et al, 2010). Alguns estudos mostraram dificuldade em determinar a origem de elementos emitidos por várias fontes, tais como o Fe e S que estão presentes em solos ressuspensos, processos siderúrgicos e metalúrgicos (PEREIRA et al., 2007; MAZZEI et al., 2008). Como forma de contornar este problema, muitos estudos têm agrupado as fontes similares em uma única categoria de fontes (WATSON et al., 2010; THURSTON et al., 2011; GREEN et al., 2013). Entretanto, para definir estratégias adequadas de mitigação ou controle da poluição em uma região é necessário identificar contribuições separadamente, mesmo que oriundas de fontes de perfil quimicamente similar.

Desta forma, a similaridade entre fontes, leva à necessidade de encontrar indicadores mais específicos da origem das partículas tais como caracterização de tamanho, forma de cada partícula (morfologia) e a presença de elementos ou compostos químicos traçadores característicos de fontes específicas. Muitos trabalhos têm sido publicados na literatura empregando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a um detector de

Raios-X por Energia Dispersiva (MEV/EDS) com o objetivo de identificação de origem de partículas em amostras ambientais, entre outros Gentaz et al. (2012), Wagner et al. (2012), Speak et al. (2012) e Wang et al. (2013). As imagens obtidas por MEV permitem a visualização individual de cada partícula e sua caracterização física/morfológica, enquanto que o EDS permite a caracterização química de cada partícula. Desta forma, as análises baseadas em MEV/EDS têm o potencial de permitir uma melhor identificação, visto que podem utilizar informações morfológicas em conjunto com a caracterização química (TASIC et al. 2006).

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é caracterizar as Partículas Sedimentadas, incluindo análise química e morfológica das partículas e sua distribuição de tamanhos, de forma a separar categorias de fontes com alto grau de similaridade contribuindo com a identificação das principais fontes da RMGV. Com base neste objetivo, são definidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização físico-química das partículas amostradas (distribuição de tamanho, morfologia, espécies químicas) através de análises individuais das partículas por meio do MEV/EDS;
- Identificação das prováveis fontes emissoras por meio de análises quantitativas dos parâmetros morfológicos e especiação química;
- Comparação dos resultados obtidos com os obtidos pelo modelo CMB.

## 1.1 CONTRIBUIÇÃO CIENTÍFICA

Além de empregar a técnica de identificação individual de partículas baseada em MEV/EDS, este trabalho introduz uma nova abordagem para a utilização das características morfológicas das partículas, onde parâmetros morfológicos de cada partícula não são apenas utilizados qualitativamente para identificar as fontes prováveis de cada partícula como em trabalhos anteriores (WAGNER et al., 2012; SPEAK et al., 2012 e WANG et al., 2013). Neste trabalho, parâmetros morfológicos, tais como diâmetro, rugosidade, circularidade, perímetro e razão de aspecto, foram usados de forma quantitativa para gerar intervalos numéricos baseados na variação interquartilica de cada amostra de fonte permitindo a classificação automática das partículas. Desta forma, o potencial das técnicas MEV/EDS para identificação de contribuição de fontes pôde ser ampliado.

## 1.2 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Esta tese está dividida em 6 capítulos. Após este capítulo introdutório, o Capítulo 2 apresenta uma revisão de literatura. O Capítulo 3 descreve as características da região estudada (RMGV) quanto a sua topografia, condições meteorológicas, principais fontes poluidoras e quanto aos níveis de poluição por partículas. O Capítulo 4 apresenta a metodologia desenvolvida na pesquisa e os aparatos utilizados na realização das análises. O Capítulo 5 apresenta os resultados obtidos e a discussão. Finalmente, o Capítulo 6 apresenta as conclusões relevantes deste estudo e as principais recomendações para trabalhos futuros.

## **2. REVISÃO DE LITERATURA**

Este capítulo apresenta uma revisão de literatura com a finalidade de fornecer um embasamento teórico sobre o material particulado e descrever alguns estudos científicos na área. A seção 2.1 apresenta uma revisão bibliográfica referente ao material particulado atmosférico abordando os seguintes assuntos: origem e distribuição de tamanho das partículas; características químicas e morfológicas das partículas; efeitos gerados a saúde e ao meio ambiente pelo material particulado; deposição de partículas e a legislação específica para Partículas Sedimentadas. A seção 2.2 descreve o resumo de alguns trabalhos correlatos sobre o estudo das Partículas Sedimentadas e identificação da origem de partículas.

### **2.1 MATERIAL PARTICULADO NA ATMOSFERA**

Segundo Seinfeld e Pandis (2006), o material particulado, também conhecido como aerossol, é constituído por partículas sólidas ou líquidas em suspensão emitidas diretamente como partículas primárias ou formadas na atmosfera por processos de conversão gás-partícula, denominadas de partículas secundárias. Assim, o material particulado na atmosfera é produzido por diversas fontes de emissão e consiste em um

conjunto de partículas de tamanhos variados, com propriedades físico-químicas diferenciadas e apresentando diferentes graus de toxicidade.

### 2.1.1 Origem

As fontes de emissão de partículas e/ou gases para a atmosfera são classificadas como pontuais ou extensas, de acordo com suas características físicas (IEMA, 2007). As fontes pontuais são aquelas que, devido às pequenas dimensões da sua área de lançamento, podem ser consideradas como um ponto em relação às demais fontes e à região impactada. Exemplos típicos de fontes pontuais são as chaminés das indústrias. As fontes extensas são aquelas que têm uma dimensão significativa em relação às demais fontes e à região impactada, como por exemplo, as pilhas de materiais secos, as vias pavimentadas ou não e os solos descobertos.

#### 2.1.1.1 Distribuição de tamanho

O tamanho das partículas exerce influência sobre vários fenômenos associados aos aerossóis, tais como, o transporte, a deposição atmosférica e a migração através do ambiente, além de seus efeitos nocivos. Portanto, o tamanho de uma partícula pode ser o principal fator determinante para o comportamento de um aerossol. Partículas comportam-se distintamente em diferentes faixas de tamanho, sendo também regidas por diferentes leis físicas (WILLEKE & BARON, 1993).

A distribuição granulométrica do material particulado é um parâmetro de grande importância para os estudos da poluição atmosférica devido aos efeitos à saúde provocados pelo particulado em determinadas faixas de tamanho.

O tamanho das partículas caracterizado por meio da análise do diâmetro é um importante parâmetro físico na determinação das propriedades, efeitos e destino dessas partículas.

Existem diversas classificações de tamanho para as partículas que geralmente são divididas em modas.

Finlayson-Pitts e Pitts (2000) apresentam uma representação esquemática da distribuição de tamanhos das partículas na atmosfera, conforme idealizado originalmente por Whitby e Cantrell em 1972, como pode ser observado na Figura 2.1 que retrata a distribuição típica do aerossol atmosférico com indicações das frações fina e grossa e de alguns processos de formação. A distribuição proposta por Finlayson-Pitts e Pitts (2000) é representada pela linha pontilhada, enquanto que a linha contínua representa a distribuição proposta por Whitby e Cantrell em 1972. Nesta distribuição as partículas estão divididas entre 4 modas: (i) nucleação, (ii) núcleos de Aitken, (iii) acumulação e (iv) geração mecânica.

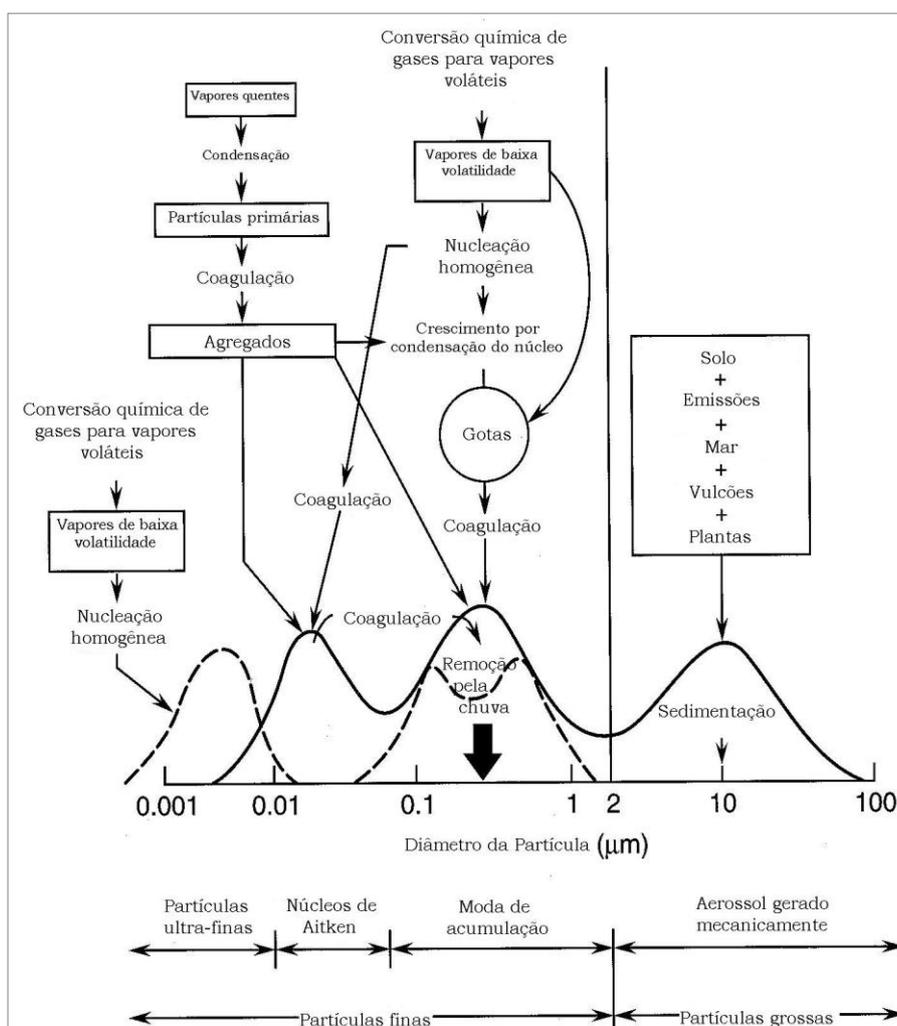


Figura 2.1 - Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. São indicados as principais faixas, as fontes e os mecanismos de formação e remoção das partículas. Fonte: Finlayson-Pitts e Pitts, (2000).

A moda nucleação inclui partículas com diâmetro de até 10 nm. A moda dos núcleos de Aitken compreende a faixa de diâmetros que varia de 10 a 100 nm. Nestas duas modas prevalecem as partículas em número. Por causa do seu pequeno tamanho, essas partículas representam poucos percentuais do total em massa das partículas em suspensão. Partículas da moda nucleação são formadas a partir da condensação de vapor quente durante processos de combustão e a partir da nucleação homogênea de espécies químicas para formar partículas. Elas são perdidas principalmente pela coagulação com partículas maiores. As partículas pertencentes à moda dos núcleos de Aitken têm curto tempo de residência devido à sua alta reatividade química e física, sendo os componentes desta moda incorporados em partículas da moda acumulação.

A moda acumulação, compreendendo as partículas com diâmetro entre 0,1 e 2,5  $\mu\text{m}$ , usualmente compõe uma substancial parte do aerossol em massa. A fonte de partículas na moda acumulação é a coagulação de partículas da moda nucleação e dos núcleos de Aitken, bem como da condensação dos vapores em partículas preexistentes, causando o crescimento desta faixa de tamanho. Partículas da moda dos núcleos de Aitken e acumulação compreendem as partículas finas que também incorporam as partículas da moda ultrafina. A moda grossa, de diâmetros maiores que 2,5  $\mu\text{m}$ , é formada por processos mecânicos que frequentemente tem grandes velocidades de sedimentação, ficando retidas por um período curto na atmosfera. Partículas acima deste tamanho estão normalmente associadas a processos mecânicos resultantes da ação dos ventos no solo e vegetações, ressuspensão da poeira das ruas e dispersão de partículas em forma de *sprays* d'água.

Devido aos mecanismos de remoção serem eficientes para pequenas ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ) e grandes partículas ( $> 2,5 \mu\text{m}$ ), e ineficiente para a faixa de acumulação, as partículas da moda acumulação tem um tempo de residência maior do que as partículas das modas nucleação e grossa (SEINFELD & PANDIS, 2006).

A distribuição em número é dominada por partículas menores que 0,1  $\mu\text{m}$ , enquanto que a maior distribuição em área superficial está entre 0,1 e 0,5  $\mu\text{m}$ . A distribuição em massa – em uma representação clássica - pode conter três modas distintas, uma na faixa mais fina, abaixo de 0,1  $\mu\text{m}$ , uma no regime submicrométrico de 0,1  $\mu\text{m}$  a aproximadamente 2  $\mu\text{m}$

(moda de acumulação) e outra no regime de partículas grossas (partículas com diâmetro aerodinâmico maior que  $2,5 \mu\text{m}$ ). A Figura 2.2 mostra uma distribuição típica de aerossol urbano em função do número, da superfície e do volume (a distribuição em massa segue a distribuição volumétrica) de acordo a Seinfeld & Pandis (1998).

Segundo Holgate (1999), dentro do contexto da distribuição do tamanho do material particulado disperso na atmosfera, algumas definições são importantes: fração respirável ( $\text{MP}_{2,5}$ ) que é definida como a faixa de particulado pequena o suficiente para penetrar na região alveolar dos pulmões; fração torácica, é a porção composta por partículas pequenas o suficiente para passar pela laringe e entrar nos pulmões durante a inalação; fração inalável que é composta pelas partículas que passam pelas narinas e pela boca e entram no trato respiratório durante a inalação (Figura 2.3). A convenção para a fração torácica é muito similar a definição da fração  $\text{MP}_{10}$  (partículas com diâmetro de até  $10 \mu\text{m}$ ). Quando da realização de estudos dos efeitos do material particulado na saúde da população, existe uma convenção para a fração respirável denominada  $\text{MP}_{2,5}$ .

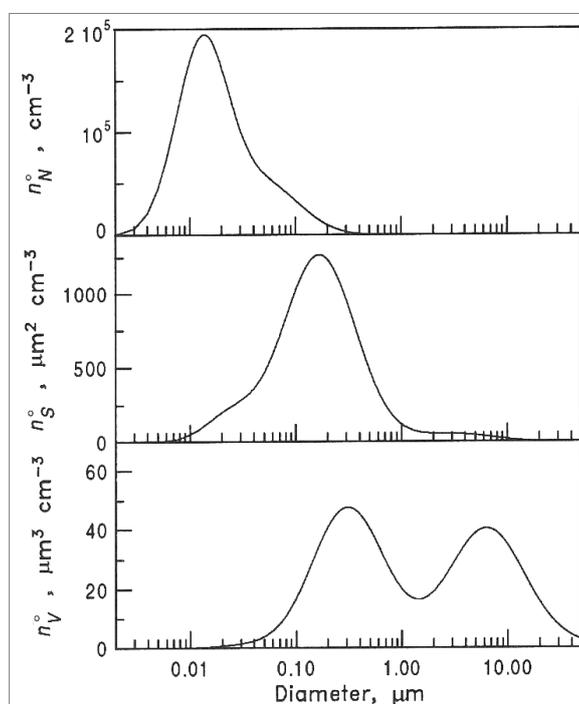


Figura 2.2 - Típica distribuição de aerossol urbano para número, superfície e volume em função do diâmetro aerodinâmico.

Fonte: Seinfeld e Pandis (1998).

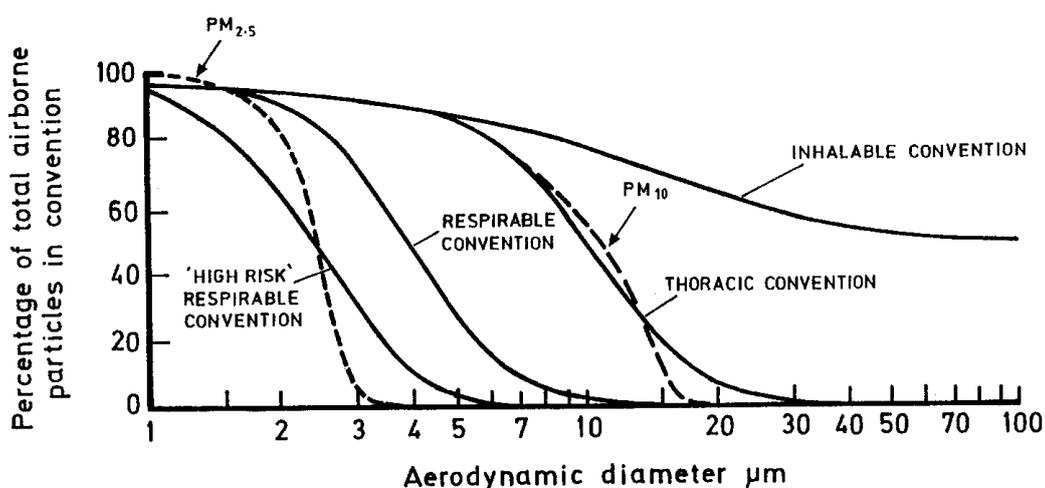


Figura 2.3 -. Deposição de partículas no sistema respiratório.

Fonte: Holgate (1999).

### 2.1.2 Morfologia e composição química

A morfologia e o formato das partículas no material particulado atmosférico variam de acordo com a composição química (JACOBSON, 2002). Se a partícula de aerossol é higroscópica, ela absorve água em umidade relativa alta e se torna esférica. Se íons estão presentes e a umidade relativa diminui, cristais sólidos podem se formar dentro da partícula. Algumas partículas de aerossóis são lisas, outras são globulares, outras contêm camadas e outras ainda são fibrosas.

A morfologia e forma das partículas de fuligem, contendo Carbono Elementar e Carbono Orgânico, possuem um interesse particular. A maior parte da fuligem emitida é originária da queima de combustíveis fósseis, sendo o restante da queima de biomassa. Partículas de fuligem são emitidas de forma irregular e a maior parte é sólida, apresentando-se como agregados de grafite com orientação aleatória pela colisão durante a combustão (JACOBSON, 2002). Devido às partículas de fuligem serem porosas, tendo assim grande área superficial, estas partículas podem coagular e crescer.

Por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) equipada com detectores de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX ou EDS) é possível visualizar as partículas individualmente, fornecendo informações sobre a forma das partículas, tamanho,

textura, agregação, composição química e outras propriedades. Esta técnica é utilizada em estudos de caracterização de material particulado atmosférico, entre outros, Miranda et al. (2002), Conner et al. (2004), Xie et al. (2005), Tasic et al. (2006), Wang et al. (2008), Pipal et al. (2011) e Li et al. (2011).

Quanto a composição química, as partículas de aerossol atmosférico contêm sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ), amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), material orgânico, espécies da crosta terrestre, sal marinho, íons de hidrogênio e água. Destas espécies, o sulfato, amônio, Carbono Orgânico e Carbono Elementar, além de certos metais de transição, são predominantemente encontrados no grupo das partículas finas. Materiais da crosta, incluindo silício, cálcio, magnésio, alumínio, ferro, e partículas orgânicas biogênicas (como pólen, esporos, fragmentos de plantas) estão geralmente presentes na fração grossa do aerossol (SEINFELD & PANDIS, 1998).

As partículas grossas presentes no material particulado atmosférico são geralmente constituídas por partículas primárias, produzidas a partir de processos mecânicos como ressuspensão de poeira de solo por ventos, erosão, sal marinho, cinzas de combustão e emissões biogênicas naturais. Estas partículas são compostas de sódio, cloro, silício, magnésio, alumínio, ferro e metais traços, além das partículas orgânicas (como pólen ou fragmentos de plantas), frações carbonáceas, elementos da crosta e água. O nitrato pode ser encontrado em ambas as modalidades. O nitrato fino é geralmente resultado da reação do ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) com a amônia para a formação do nitrato de amônio ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), enquanto que o nitrato grosso é produzido com a reação do ácido nítrico com as próprias partículas grossas, geralmente condensando-se sobre essas.

Os aerossóis de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) são geralmente produzidos por reações químicas na atmosfera a partir de precursores gasosos. Os principais precursores são o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), emitido principalmente por fontes antropogênicas (queima de combustível fóssil), e o dimetil sulfeto (DMS,  $\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$ ) emitido por fontes biogênicas (especialmente pelo plâncton marinho). A formação do aerossol de sulfato se dá pela oxidação do  $\text{SO}_2$ . A oxidação do dióxido de enxofre a sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) pode ocorrer tanto na fase gasosa, como em nuvens (ou gotas de nevoeiro), ou sobre partículas pré-existentes (YNOUE e ANDRADE, 2004).

Partículas de sal marinho são compostas principalmente por cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl), sulfato de cálcio (CaSO<sub>4</sub>) e sulfato de amônio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. São partículas higroscópicas, importantes como núcleos de condensação de nuvens. Já as partículas de poeira, geralmente não são solúveis e, portanto, não atuam como núcleos de condensação de nuvens. São compostas principalmente por silício, alumínio e ferro.

O carbono na sua forma elementar consiste de pequenas partículas de carbono emitidas diretamente por processos de combustão incompleta. Ao serem formadas, estas partículas têm diâmetros entre 5 e 20 nm, entretanto elas coagulam rapidamente, formando estruturas mais compactas e atingindo diâmetros de várias dezenas de nanômetros. Segundo Ynoue (2004), o Carbono Orgânico pode tanto ser emitido diretamente por fontes quanto ser formado pela condensação de produtos de baixa volatilidade oriundos da foto-oxidação de hidrocarbonetos (carbono orgânico secundário). No entanto, devido à complexidade de amostragem e análise destes compostos, a partição entre Carbono Orgânico primário e secundário ainda sofre de grandes incertezas. Certamente com a evolução dos procedimentos analíticos haverá uma melhoria do conhecimento científico sobre esses compostos.

A Tabela 2.1 adaptada de Jacobson (2002), apresenta um resumo dos processos de formação e de transformação para os constituintes do aerossol atmosférico nas diferentes modas de nucleação, acumulação e grossa, e também as fontes que estão diretamente ligadas a esses elementos. Observa-se que as emissões por queima de biomassa e emissões industriais apresentam uma grande diversidade de elementos.

### 2.1.3 Impactos à saúde e ao meio ambiente

Atualmente, a poluição atmosférica tem um peso significativo tanto nas doenças do trato respiratório como nas mortes prematuras. Segundo a Organização Mundial de Saúde mais de 2 milhões de pessoas morrem anualmente devido aos efeitos da poluição do ar (OMS, 2006).

O material particulado é o poluente atmosférico mais consistentemente associado a efeitos adversos à saúde humana (WHO, 2006). Estudos recentes mostram que os efeitos adversos da poluição do ar, principalmente em relação ao material particulado, acontecem mesmo para baixas concentrações dos poluentes. A toxicidade do material particulado está fortemente relacionada ao tamanho e composição química das partículas. Em geral, os mecanismos de defesa são adequados para remover as partículas inaladas maiores que 10  $\mu\text{m}$ .

Tabela 2.1 - Processo de formação e de transformação para os constituintes do aerossol atmosférico.

Moda de Nucleação	Moda de acumulação	Moda grossa
Nucleação ( $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ )	Emissões por combustíveis fósseis ( $\text{BC}^*$ , $\text{MO}^*$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe, Zn)	Emissões pelo spray Marinho ( $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Br}^-$ , $\text{MO}^*$ )
Emissões por combustíveis Fósseis ( $\text{BC}^*$ , $\text{MO}^*$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe, Zn)	Emissões por queima de biomassa ( $\text{BC}^*$ , $\text{MO}^*$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr)	Emissões por poeira do solo (Si, Al, Fe, Ti, P, Mn, Co, Ni, Cr, $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{K}^+$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{MO}^*$ )
Emissões por queima de biomassa ( $\text{BC}^*$ , $\text{MO}^*$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ , Fe, Mn, Zn, Pb, V, Cd, Cu, Co, Sb, As, Ni, Cr)	Emissões industriais	Cinza da queima de biomassa, cinza das emissões industriais, partículas emitidas por pneus
Condensação / dissolução ( $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{MO}^*$ )	Condensação / dissolução ( $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{MO}^*$ )	Condensação / dissolução ( $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$ , $\text{NO}_3^-$ )
	Coagulação de todos os componentes da moda de nucleação	Coagulação de todos os componentes das modas menores

Fonte: Jacobson (2012).

\* Matéria Orgânica (MO) e Black Carbon (BC).

As partículas também afetam os materiais, as edificações e os monumentos, os quais sofrem alteração da aparência devido à sujeira acumulada e às reações que ocorrem. Estas mudanças das características iniciais geram a descoloração, erosão, corrosão, o enfraquecimento e a decomposição de materiais de construção, provavelmente devido a reações químicas entre o sulfato da atmosfera e os sais presentes nas partículas formando sulfato de cálcio. Estudos mostraram que a dissolução, penetração e recristalização do

sulfato de cálcio com a flutuação da umidade relativa podem produzir stress, desempenhando um papel importante na formação dos buracos e fissuras em peças envernizadas (HU et al., 2006).

A redução da luminosidade solar devido à presença do material particulado na atmosfera e a deposição da poeira na superfície foliar dos vegetais ocasionam uma diminuição da fotossíntese (síntese de compostos orgânicos através da água, gás carbônico e energia da luz absorvida pela clorofila) que só ocorre em presença da luz do sol.

#### 2.1.4 Deposição de partículas

Os dois mecanismos principais de remoção de partículas da atmosfera são a deposição seca e a deposição úmida (TASDEMIR & ESEN, 2007). A deposição úmida refere-se ao processo natural pelo qual partículas ou gases são removidos da atmosfera por meios hidrometeorológicos, como neblina, orvalho, chuva e neve, e conseqüentemente a arrasta para a superfície terrestre. A deposição seca, conhecida através da expressão *dry deposition*, é amplamente citada no transporte de espécies gasosas e partículas da atmosfera para a superfície na ausência de precipitação.

O fluxo de deposição úmida é convencionalmente calculado utilizando a concentração das amostras provenientes da precipitação e da quantidade de precipitação registrada para cada período de coleta. No entanto, existem muitas incertezas nos métodos de quantificação do fluxo de deposição seca (SAKATA et al., 2008). A deposição seca tem sido baseada principalmente em modelos de estimativas.

O foco deste trabalho é o estudo das Partículas Sedimentadas por deposição seca, cuja taxa de remoção é uma função das características físicas (tamanho da partícula, densidade e forma) e químicas do aerossol. Também depende de condições meteorológicas (temperatura, velocidade do vento, estabilidade atmosférica) e características da superfície (ocupação do solo, relevo, vegetação, rugosidade) (VARDAR, ODABASI e HOLSEN, 2002).

Três fatores governam a deposição seca de espécies gasosas ou as partículas. O primeiro é o nível de turbulência atmosférica, especialmente nas camadas mais próximas do solo, em que determina a taxa em que as espécies serão enviadas para a superfície. O segundo fator se refere as propriedades químicas da espécie de deposição. O terceiro fator trata da natureza da superfície da partícula. Uma superfície reativa pode permitir a absorção ou adsorção de certos gases e assim aumentar o seu peso.

De acordo a norma *Americana Standard Test Method for Collection and Measurement of Dustfall (Settleable Particulate Matter)* – ASTM D1739-98, as partículas que se sedimentam são denominadas de Material Particulado Sedimentável (MPS). Segundo a norma, estas partículas são definidas como sendo qualquer material composto de partículas pequenas o bastante para passar por uma peneira de tela de seleção de 1mm e grande o suficiente para se sedimentar em virtude do seu peso em um container exposto ao ar ambiente.

No Brasil, a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT – MB 3402, 1991) define o MPS como sendo a poeira presente na atmosfera suscetível à coleta por sedimentação livre, composta de partículas sólidas ou líquidas suficientemente grandes para se depositarem no frasco coletor, e bastante pequenas para atravessarem a peneira de 0,8 mm (malha de 20 Mesh).

Muitos estudos tem se dedicado a encontrar uma melhor forma de quantificar o fluxo de deposição de partículas. No entanto, ainda não há um método padronizado, como é o caso de outros poluentes, tais como PM<sub>10</sub>, Partículas Totais em Suspensão (PTS), entre outros.

Shannigrahi et al. (2005) utilizaram placas plásticas e de superfície lisas (Figura 2.4) cobertas com folhas de alumínio e revestidas com graxa de silicone e magnésio. A superfície de exposição da placa era de 0,06 m<sup>2</sup>. Antes da coleta das amostras, a graxa foi pulverizada nas folhas de alumínio, as quais foram pesadas antes e depois das amostras para determinar a massa total das partículas coletadas.

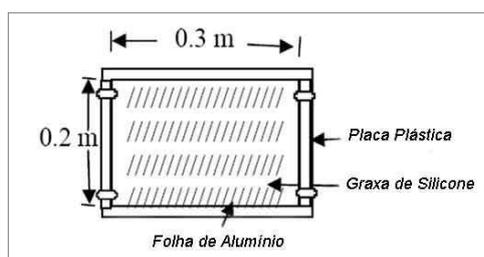


Figura 2.4 - Vista superior de uma placa sobreposta.

Fonte: Shannigrahi, et. al. (2005).

Trivuncecic et al. (2009), utilizou um tipo diferente de amostrador (Figura 2.5) com o objetivo de identificar a quantidade e a direção do material particulado, para deduzir as possíveis fontes. Uma grande esfera de plástico foi revestida com um material aderente e colocada a uma altura de 1,5 a 1,7 m do solo.

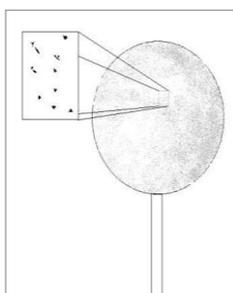


Figura 2.5 - Dispositivo de amostragem alternativo.

Fonte: Trivuncecic et al. (2009).

Devido ao bloqueio aerodinâmico causado pelos coletores convencionais de Partículas Sedimentáveis, Hall e colaboradores usaram uma versão original, comercializada do Clássico *World Class Frisbee* para coletar partículas, na tentativa de diminuir essa intervenção do vento (HALL e WATERS, 1986; HALL e UPTON, 1988). Em trabalhos posteriores, foi acrescentado ao frisbee um anel de fluxo defletor para melhorar a aerodinâmica da amostragem (HALL, UPTON e MARSLAND, 1993; HALL, UPTON e MARSLAND, 1994). SOW et al. (2006) utilizaram o amostrador apresentado na Figura 2.6.

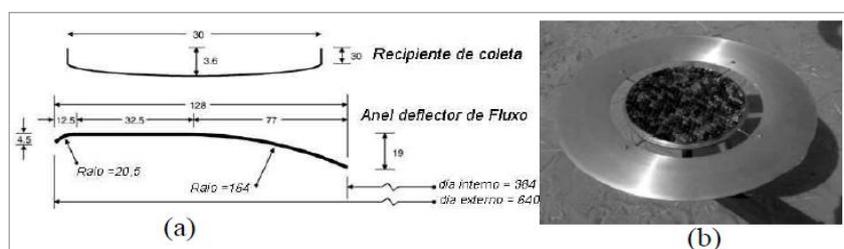


Figura 2.6 - Imagem de um *frisbee*. (a) Vista lateral do anel defletor. (b) Imagem de um *frisbee* com anel defletor e bolinhas de vidro.

Fonte: Sow et al. (2006).

#### 2.1.4.1 Legislação internacional sobre Partículas Sedimentadas

Alguns países possuem padrões referenciais para o valor limite da taxa de deposição de PS que, ultrapassados, poderão causar incômodo à população. A Tabela 2.2 apresenta alguns padrões e referências adotados em diferentes países (DECNY, 2009; DEQM, 2005; METROVANCOUVER, 2002; PC, 1998; VALLACK & SHILLITO, 1998; COPAM, 1981).

A taxa de deposição de PS é medida em relação à quantidade de massa das partículas depositadas por unidade de área num determinado intervalo de tempo. Alguns padrões referenciais são expressos em  $\text{mg}/\text{m}^2/\text{dia}$  ou  $\text{g}/\text{m}^2/30$  dias, por exemplo. É importante notar que a maioria dos métodos de coleta de PS realiza medições em intervalos de 30 dias devido à pequena área de coleta dos medidores que, portanto, coletam pequena quantidade de massa de PS por dia tornando difícil a mensuração da massa em balanças convencionais. Entretanto, os valores médios mensais podem “suavizar” os valores diários de taxa de deposição caso haja “picos” de taxa de deposição em alguns dias durante o mês.

Alguns países adotam padrões expressos em  $\text{mg}/\text{m}^2/\text{dia}$ , mas se referem a média anual ou mensal da taxa de deposição. Também é comum encontrar padrões relativos ao tipo de ocupação do solo (área rurais, urbanas e industriais) e a densidade populacional. Nos EUA e Canadá, existem padrões diferentes para os estados ou províncias que os compõem. O estado de Nova Iorque nos EUA utiliza diferentes padrões (em  $\text{g}/\text{m}^2/30$  dias) para diferentes tipos de ocupação do solo e de densidade populacional. Além disto, utiliza

padrões diferentes para situações de ocorrência de excedência diferentes, ou seja, não podem ser excedidos durante 12 meses consecutivos mais que um determinando percentual de dias durante o ano ou o mês.

Não foi encontrado um padrão oficialmente adotado na Grã-Bretanha, entretanto, Vallack e Shillito (1998) propuseram padrões de taxa de deposição de PS (médias mensais) dependentes do tipo de ocupação do terreno e em função do percentual de dias para os quais o padrão pode ser excedido. Além disto, a literatura indica um valor utilizado comumente pelas agências de proteção ambiental da Grã-Bretanha igual a 200 mg/m<sup>2</sup>/dia. No Brasil, foi encontrado apenas o padrão adotado no estado de Minas Gerais (médias mensais) em função do uso do solo.

De acordo com a Tabela 2.2, os valores limites adotados para a média anual da taxa de deposição de PS variam entre os diferentes países: Argentina (10 g/m<sup>2</sup>/30 dias), Canadá (4,6 a 5,4 g/m<sup>2</sup>/30 dias), EUA (5,5 a 10 g/m<sup>2</sup>/30 dias), Espanha (6 g/m<sup>2</sup>/30 dias) e na Finlândia (10 g/m<sup>2</sup>/30 dias). Também são adotados limites referentes à média mensal, por exemplo: Austrália (4 a 10 g/m<sup>2</sup>/30 dias), Canadá (5,25 a 8,7 g/m<sup>2</sup>/30 dias), nos EUA (3,0 a 15 g/m<sup>2</sup>/30 dias) e no Brasil (5 a 10 g/m<sup>2</sup>/30 dias no Estado de Minas Gerais).

Tabela 2.2- Padrões referenciais da taxa de deposição de Partículas Sedimentadas.

(Continua)

País/Cidade	Tempo de média	Padrão (mg/m <sup>2</sup> /dia)	Padrão (g/m <sup>2</sup> /30 dias)
Grã-Bretanha	Média mensal (áreas rurais)	80 (90% percentil) <sup>2</sup> 100 (95% percentil) <sup>2</sup>	2,4 (90% percentil) <sup>1</sup> 3 (95% percentil) <sup>1</sup>
	Média mensal (áreas residenciais)	110 (90% percentil) <sup>2</sup> 150 (95% percentil) <sup>2</sup>	3,3(90% percentil) <sup>1</sup> 4,5 (95% percentil) <sup>1</sup>
	Média mensal (áreas comerciais em centros urbanos)	150 (90% percentil) <sup>2</sup> 190 (95% percentil) <sup>2</sup> 200 ( <i>custom and practice limit</i> )	4,5 (90% percentil) <sup>1</sup> 5,7 (95% percentil) <sup>1</sup> 6 <sup>1</sup>
Finlândia	Média anual	333 <sup>3</sup>	10 <sup>1</sup>
Espanha	Média anual	200 <sup>3</sup>	6 <sup>1</sup>
Austrália (Oeste da Austrália)	Primeiros incômodos percebidos	133 <sup>3</sup>	4 <sup>1</sup>

Tabela 2.2- Padrões referenciais da taxa de deposição de Partículas Sedimentadas.

(Continuação)

País/Cidade	Tempo de média	Padrão (mg/m <sup>2</sup> /dia)	Padrão (g/m <sup>2</sup> /30 dias)
Austrália (Oeste da Austrália)	Piora inaceitável da qualidade do ar	333 <sup>3</sup>	10 <sup>1</sup>
Alemanha	Média de longo prazo	350 <sup>4,3</sup> 650 <sup>4,3</sup>	10,5 <sup>1</sup> 19,5 <sup>1</sup>
Argentina	Média anual	333 <sup>3</sup>	10 <sup>1</sup>
Brasil (Minas Gerais)			10 <sup>4,9</sup> (áreas industriais) 5 <sup>4,9</sup> (demais áreas, residenciais e comerciais)
Canadá Alberta	Média anual	180 <sup>3</sup>	5,4 <sup>1</sup>
Manitoba	Média anual Maximo aceitável Maximo desejável	153 <sup>3</sup> 266 <sup>3</sup> 200 <sup>3</sup>	4,6 <sup>1</sup> 8 <sup>1</sup> 6 <sup>1</sup>
Newfoundland	Média anual Média mensal	153 <sup>3</sup> 233 <sup>3</sup>	4,6 <sup>1</sup> 7 <sup>1</sup>
Ontário	Média anual Média mensal	170 <sup>3</sup> 200 <sup>3</sup>	5,1 6 <sup>1</sup>
Vancouver		175 (desejável) <sup>7</sup>	5,25 <sup>1</sup>
EUA Kentucky	Média anual	196 <sup>3</sup>	
Louisiana	Media anual	262 <sup>3</sup>	
Maryland	Média anual	183 <sup>3</sup>	
Mississippi	Média mensal (acima do valor de background)	175 <sup>3</sup>	
Montana Pensilvânia	Media anual (áreas residenciais) Média anual	196 <sup>3</sup>	10 <sup>6</sup> 8 <sup>4,8</sup> 15 <sup>4,8</sup>
Washington	Média anual	183 <sup>3</sup>	
Wyoming	Média mensal	170 <sup>3</sup>	

Tabela 2.2- Padrões referenciais da taxa de deposição de Partículas Sedimentadas.

(Conclusão)

País/Cidade	Tempo de média	Padrão (mg/m <sup>2</sup> /dia)	Padrão (g/m <sup>2</sup> /30 dias)
New York	Durante 12 meses consecutivos o padrão não deve ser excedido mais que 84% do período total de 12 meses	130 <sup>3</sup>	4,5 <sup>5</sup> (áreas rurais para agricultura ou recreação) 4,5 <sup>5</sup> (áreas com baixa densidade populacional, pequenas fazendas e poucos serviços comerciais e industriais) 6 <sup>5</sup> (áreas densamente povoadas, pequenas regiões metropolitanas, indústrias de pequeno porte) 9 <sup>5</sup> (áreas densamente povoadas, grandes regiões metropolitanas e parque industrial)
	Durante 12 meses consecutivos o padrão não deve ser excedido mais que 50% do período total de 12 meses.	100 <sup>3</sup>	3 <sup>5</sup> (áreas rurais para agricultura ou recreação) 3 <sup>5</sup> (áreas com baixa densidade populacional, pequenas fazendas e poucos serviços comerciais e industriais) 4 <sup>5</sup> (áreas densamente povoadas, pequenas regiões metropolitanas, indústrias de pequeno porte) 6 <sup>5</sup> (áreas densamente povoadas, grandes regiões metropolitanas e parque industrial)

(1) Calculado para g/m<sup>2</sup>/30 dias (transformação de unidades);

(2) Proposto por Vallack &amp; Shillito (1998);

(3) Apresentado por Vallack &amp; Shillito (1998);

(4) Massa combinada de sólidos solúveis e não-solúveis;

(5) DENY (2009);

(6) DEQM (2005);

(7) METROVANCOUVER (2002);

(8) PC (1998);

(9) COPAN (1981).

## 2.2 ESTADO DA ARTE SOBRE O ESTUDO DE PARTÍCULAS SEDIMENTADAS

Um dos primeiros trabalhos sobre a quantificação e caracterização química de Partículas Sedimentadas foi publicado por Usero e Gracia (1986), os quais obtiveram resultados relevantes para o monitoramento ambiental de PS na Sevilha, Espanha. Através do uso do modelo receptor Balanço Químico de Massa (CMB) pôde-se identificar o solo como a principal fonte contribuinte de poeira na região estudada. A pesquisa identificou algumas fontes relevantes para a emissão de cálcio, como fábricas de cimento e atividades de

construção, entretanto, foi constatada a necessidade de medir outras espécies mais específicas para identificar a origem exata das partículas.

Tripathi e Misra (1991) analisaram a poeira sedimentada em Varanasi, Índia, utilizando recipientes cilíndricos semelhantes ao método ASTM D1739-98, sendo, todavia, feitos de vidro. A água destilada foi acrescentada ao interior dos recipientes e eles foram instalados em três pontos diferentes de amostragem. Os coletores ficaram expostos durante 12 meses, permanecendo apoiados sobre tripés de ferro a uma altura de 20 m acima do solo, em locais livres de obstruções. O objetivo destes coletores era medir a taxa mensal da precipitação das partículas. O estudo tinha como alvo identificar a quantidade de poeira e identificar quimicamente os seus compostos. Os resultados mostraram que partículas de cinzas foram depositadas em altas concentrações durante o verão. Os componentes solúveis em água presentes nas partículas, ( $\text{Ca}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ) exibiram baixas concentrações.

Vallack e Shillito (1998) realizaram um estudo sobre os padrões e diretrizes adotados para a poeira depositada no ambiente, considerando que é uma das principais causas de reclamações por parte da população. Segundo o estudo, várias dificuldades em definir os níveis de incômodo gerado pela poeira sedimentada em locais específicos, dificultam a definição de padrões para este poluente. Contudo, a definição desses padrões é relevante. Um método de criação desses padrões é proposto através dos resultados mensais da concentração das Partículas Sedimentadas. Os dados mensais da poeira depositada nos medidores estabelecidos pelos padrões britânicos, tem sido revistos pelos autores. Onde os dados dos locais são limitados ou inexistentes, sugere-se que a estatística desta análise de dados de base nacional forneça uma base adequada para as orientações propostas. Este método é principalmente aplicado nas normas britânicas e o medidor tipo Freesbe pode ser adaptado para ser utilizado em conjunto com outros dispositivos de monitoramento de depósito de poeira.

Liu et al. (2004), apresentou os resultados das medições sucessivas de Partículas Sedimentáveis durante uma típica tempestade de poeira em março e abril de 1999, juntamente com os dados mensais da poeira depositada durante um período de 2 anos, de maio de 1998 a abril de 2000, em Gaolan na China. As concentrações de poeira foram

obtidas pelo método gravimétrico. Durante uma tempestade de poeira e névoa, 10 recipientes de plástico (68 cm de diâmetro e 20 cm de profundidade) foram utilizados para coletar o pó para cada intervalo de 2h. A distribuição do tamanho das partículas foi determinada por meio do MEV. Segundo os autores, o tamanho da partícula é um importante indicador das propriedades físicas associadas a emissão de poeira, transporte e deposição. O diâmetro médio da massa foi obtido através do cálculo da média aritmética dos valores médios dos eixos em cerca de 250 partículas de poeira em cada amostra. Os resultados mostraram que a taxa de deposição de PS foi menor do que a taxa de emissão de poeira pelos solos da superfície, enquanto que o processo de deposição de poeira foi mais persistente do que o processo de arrastamento de partículas por deflação. A taxa de deposição de poeira durante a tempestade foi 10-25 vezes maior do que a média anual ( $0.025 \mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ ). Uma única tempestade de poeira contribuiu com cerca de 3% para o fluxo de deposição anual.

Zheng et al. (2005) utilizou o ICP/MS para caracterizar 14 elementos principais e traços incluindo Al, Fe, Na, K, Mg, Ti, Ba, Cu, Mn, Pb, Sb, Sr, V, e Zn, em amostras de partículas depositadas por via seca e úmida em Hong Kong. As velocidades de deposição calculadas através de um modelo para vários elementos, mostraram que os elementos presentes em sais marinhos, tais como sódio (Na), magnésio (Mg), e estrôncio (Sr) exibiram as velocidades mais elevadas de deposição (de  $1 \text{cm s}^{-1}$  para  $1,2 \text{cm s}^{-1}$ ), enquanto que os elementos provenientes da poluição da crosta, incluindo vanádio (V), antimônio (Sb) e chumbo (Pb), tinham as velocidades mais baixas de deposição ( $0,2 \text{cm s}^{-1}$ ). A correlação positiva de velocidades de deposição entre os elementos da crosta terrestre e de sais marinhos sugere que as velocidades de deposição foram influenciadas pelo tamanho das partículas, além de outros fatores, como velocidade do vento e umidade. Uma comparação entre os fluxos modelados de deposição seca (método indireto) e os fluxos medidos (método direto) mostrou que os fluxos modelados foram ligeiramente superiores para os elementos marinhos e para os elementos da crosta terrestre. Já os fluxos de deposição medidos foram maiores para os elementos de poluição da crosta. As comparações de medidas de fluxos de deposição seca e úmida para vários elementos em Hong Kong indicaram que os processos de remoção seca e úmida foram de importância semelhante para os elementos da crosta terrestre e de origem marinha. No entanto, a

remoção úmida era dominante para os elementos de poluição da superfície terrestre (93% de V, 86% de K, 81% de Sb e 75% de Pb).

Farfel et al. (2005), analisou as partículas depositadas em calçadas de ruas próximas a uma área sujeita a um episódio de demolição de casas antigas contendo tintas a base de chumbo (Pb) em Baltimore, EUA. Os autores realizaram um trabalho anterior que descreve os locais de estudo, os processos de demolição e os aumentos da taxa de Pb na poeira sedimentada durante a demolição e remoção de detritos. As coletas foram realizadas durante um período de 2 meses coincidindo com os episódios de demolição nos anos de 1999 e 2000. As análises do teor de Pb foram realizadas por meio de um ICP/MS. Foi encontrado aumentos significativos da taxa de Pb na poeira e nos detritos após a demolição. As ruas e becos tiveram maiores aumentos do teor de Pb. Em um dos locais, a média da taxa de Pb aumentou 200% nas ruas, 138% nos becos e 26% nas calçadas. Um mês após a demolição, as médias de Pb foram reduzidas em média para 41-67% nas calçadas. Os resultados deste estudo destacam a necessidade de controlar demolições relacionadas a deposição de Pb considerando a preocupação com a saúde pública.

Hu et al. (2006) analisou amostras de Partículas Sedimentadas coletadas em um museu na província de Shaanxi na China. A análise morfológica e elementar de material particulado sedimentado coletado sobre as peças envernizadas dos rostos das estátuas, foi realizada através do MEV/EDX. As amostras coletadas foram fixadas em placas de cobre cobertas com fita adesiva de alumínio dupla face. Os resultados mostraram que a maioria das amostras era composta por: partículas minerais geralmente lisas e de forma irregular sendo constituídas na maior parte pelos elementos Na, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe e Cu; partículas de cinzas que apresentaram-se em sua maioria na forma esférica ou agregadas, aderidas a outras partículas, e enriquecidas por Al e Si; partículas biológicas com diferentes composições elementares, prevalecendo o carbono e oxigênio. As imagens destas partículas são mostradas na Figura 2.7. Pequenos flocos de sulfato de cálcio foram observados, devido a uma contínua reação química entre partículas e dióxido de enxofre atmosférico. Também foram encontrados cristais de sulfato de cálcio perto das fissuras nas superfícies interiores e exteriores das peças envernizadas, revelando uma reação química

entre os ácidos de dióxido de enxofre e de material envernizado como a causa da formação de erosão e fissuras na superfície dessas peças.

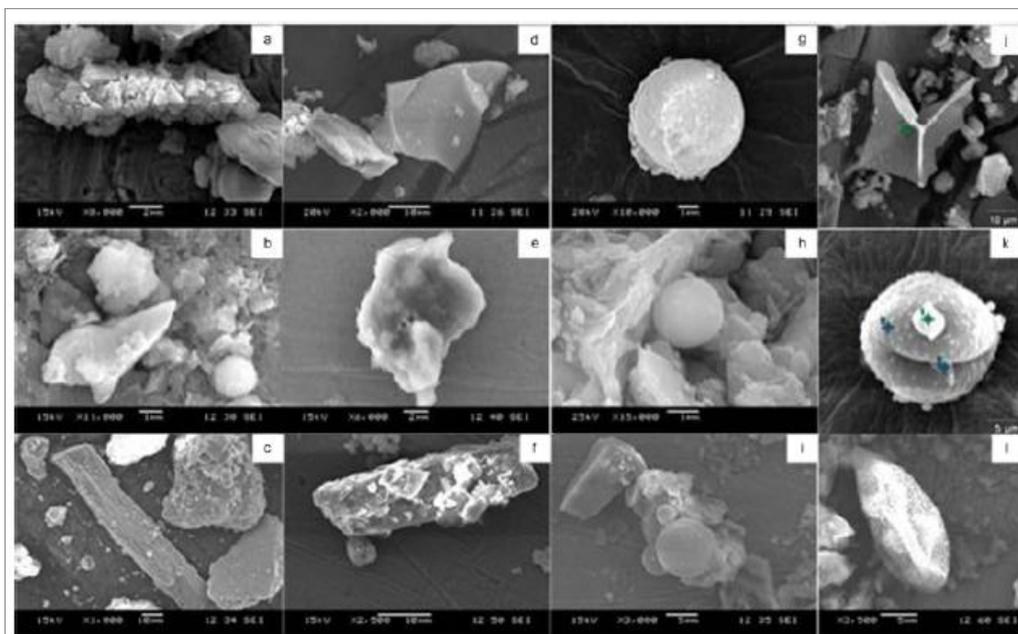


Figura 2.7 - Morfologia das Partículas Sedimentadas; (“a” até “f”) partículas de minerais; (“g” até “i”) partículas de cinzas; (“j” até “l”) partículas biológicas.

Fonte: Hu et al., 2006.

Zdanowicz et al. (2006), analisou amostras de poeira sedimentada no Canadá com o objetivo de determinar a sua origem. A composição mineralógica foi realizada por Difractometria de Raios-X (XRD) e a distribuição do tamanho das partículas foi determinada pelo método de espalhamento de luz a laser usando um Analisador de Tamanho de Partículas (PSA). Também foram analisados os elementos químicos incluindo Sr, Nd e Pb por ICP/ES e ICP/MS. As análises mostraram uma semelhança entre as amostras quanto a distribuição de tamanho (cerca de 10  $\mu\text{m}$ ), quanto a presença majoritária de minerais de quartzo e de feldspato (típicos da poeira asiática) e uma similaridade química. Descobriu-se que as partículas foram originadas em sua maioria no deserto de Gobi (China), e foram transportadas para a região de estudo através de grandes tempestades de poeira. As concentrações dos elementos químicos prevaleceram nas partículas maiores que 45  $\mu\text{m}$ , com exceção dos elementos Ca, S e Sr.

Canepari et. al. (2008), analisou o material particulado emitido por tráfego de veículos em Roma, identificando a composição química por ICP/MS e a distribuição do tamanho das

partículas. Os resultados da distribuição do tamanho indicaram uma distribuição trimodal com maior concentração na moda grossa (entre 4,4 a 6,8  $\mu\text{m}$ ). Somente 10% da massa constituinte apresentou-se no modo fino (0,11 a 0,17  $\mu\text{m}$ ). O estudo também mostrou que os elementos de origem natural tais como Ba, Ca, Mg, Mn, Na, Sn, Si, Sr e Ti foram encontrados principalmente na fração grossa (4,4 a 10  $\mu\text{m}$ ) com mais de 40% da massa total. Entretanto, os elementos de origem antrópica ou secundária, mostram uma contribuição relevante na fração fina: mais de 50% da massa total de As, Cd, Pb, S, T e V encontrava-se na faixa de tamanho inferior a 1,0  $\mu\text{m}$ . Entre esses elementos, apenas cerca de 10% da massa total de S e Ti estava na faixa de tamanho grosseiro, enquanto que os elementos As, Cd, Pb, Sb e V apresentam uma distribuição bimodal, com um pico no modo de acumulação, entre 0,26 e 1  $\mu\text{m}$ , e um pico no modo grosseiro, entre 4,4 e 10  $\mu\text{m}$ .

Sakata e Asakura (2011) investigaram as fontes de elementos traços (As, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb e V) presentes em partículas depositadas e os fatores que controlam os respectivos fluxos de deposição seca com base em dois anos de observações (abril de 2004 a março de 2006). O estudo foi realizado em um local na Ásia fortemente afetado por poluentes atmosféricos provenientes do continente asiático. A amostragem da deposição seca foi realizada utilizando um amostrador de superfície de água ligado somente a um amostrador de precipitação úmida. As partículas de As, Cd, Pb e Sb mostraram uma pequena contribuição para a deposição atmosférica. Os resultados mostraram que a deposição seca de partículas de Cr, Cu e Ni foi dominada por partículas grosseiras de origem antropogênica. O fluxo mensal de deposição seca correlacionou-se significativamente com as concentrações de Al sugerindo uma grande contribuição do solo para a deposição das partículas. Os fluxos de deposição seca de todos os elementos eram dependentes não somente das concentrações de material particulado atmosférico, mas também das altas velocidades de deposição. A distribuição de tamanho das partículas foi provavelmente o fator mais importante para controlar os seus fluxos de deposição seca no lado continental asiática do Japão e, conseqüentemente, a contribuição relativa dos fluxos de deposição seca / úmida.

Recentemente, Fang et al. (2012) investigou as concentrações de Mn, Zn, Cr, Cu e Pb em Partículas Totais em Suspensão (PTS) e em partículas depositadas. As concentrações

médias dos elementos das partículas depositadas em cinco locais de amostragens no período de 2009 a 2010 foram determinados utilizando dois modelos de deposição seca. Os resultados experimentais demonstraram que as concentrações médias dos elementos metálicos nas amostras de PTS e de deposição seca, foram maiores no local de amostragem Quan-xing (industrial), que está rodeado por várias fábricas industriais e está em uma área com alto índice de poluição.

### 2.3 MEV/EDS PARA A IDENTIFICAÇÃO DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS

Conforme citado anteriormente, um dos maiores obstáculos para a determinação da origem das partículas é a presença de partículas oriundas de fontes com alto grau de similaridade, que leva à necessidade de encontrar indicadores mais específicos da origem das partículas tais como caracterização de tamanho e forma de cada partícula. Diversos trabalhos têm sido publicados na literatura empregando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a um detector de Raios-X por Energia Dispersiva (MEV/EDS) com o objetivo de identificação de origem de partículas em amostras ambientais. As imagens obtidas por MEV permitem a visualização individual de cada partícula e sua caracterização física/morfológica, enquanto que o EDS permite a caracterização química de cada partícula. Desta forma, pode fornecer informações sobre a possível fonte de emissão, a qual, não pode ser determinada através de uma análise química comum.

Mamane et al. (1986), analisou as características químicas e morfológicas de partículas de cinzas emitidas por termoelétricas com queima de carvão e óleo. Foram amostradas partículas de  $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$ . Os resultados mostraram que as cinzas (*fly-ash*) consistem principalmente de esferas lisas com a presença de elementos minerais (Fe, Al e Si), mas foram encontradas diferenças significativas nas cinzas emitidas pela queima de óleo e carvão, sendo o primeiro tipo mais rico em S e o segundo mais rico em elementos minerais.

Na década de 90 foram realizados diversos estudos nesta direção, analisando diversos tipos de partículas e reportando a evolução de técnicas de análise e contagem automatizadas,

entre outros Katrinak et al. (1995), Watt (1998), Paoletti et al. (1999), e Sitzmann et al. (1999).

Em 2002, a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA 600/R – 02/070) estabeleceu diretrizes para aplicação de técnicas analíticas utilizando MEV/EDX em caracterização de partículas e distribuição de fontes. Segundo a EPA, o MEV/EDX é uma poderosa ferramenta proporcionando a determinação do tamanho, composição química e morfologia de partículas revelando informações sobre as fontes de emissões. As análises automatizadas de centenas de partículas por hora aumentaram o rendimento do MEV/EDX, tornando viável para realizar análises de amostras de partículas estatisticamente significativas e para gerar grandes conjuntos de dados para estudos de distribuição das fontes. Os tópicos do documento incluem: procedimentos laboratoriais para a manipulação e preparação de amostras; diretrizes para análises automatizadas por meio do MEV/EDX; interpretação dos dados; questões relativas a validação dos dados; e estudos de caso destacando o método e uso do MEV/EDX em pesquisas de Material Particulado (USEPA, 2002).

Conner e Williams (2004) identificaram as possíveis fontes de material particulado nos EUA utilizando MEV/EDX. Os autores utilizaram as informações da USEPA referentes ao estudo epidemiológico da exposição de idosos ao material particulado durante o verão de 1998. A amostragem da exposição individual ao material, incluindo  $MP_{2,5}$ , foi realizada por meio de amostradores passivos. As amostras foram analisadas por meio do MEV/EDX obtendo-se dados da caracterização química e física das partículas e também dados dos elementos traços e de origem geológica presentes nestas partículas. Também foi estimada a contribuição em massa das partículas grossas. Os resultados mostraram que o MEV/EDX possibilitou identificar vários tipos de partículas bem como a sua provável origem. As partículas ricas em alumínio, zirconium e cloro (Al-Zr-Cl) tiveram sua provável origem em produtos antiperspirantes, enquanto que as partículas compostas por talco ou silicatos de alumínio foram provenientes de produtos cosméticos. O estudo também identificou partículas grandes ricas em Cádmio (Cd) que tiveram sua provável origem em esmaltes cerâmicos ou pigmentos de arte. A contribuição em massa das partículas grandes maiores do que  $10\ \mu m$  foi estimada a partir do cálculo do volume para cada partícula ( $V_p$ ) e foi

assumida uma densidade de  $2 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ . A densidade foi escolhida como uma estimativa do valor mínimo arbitrário considerando que a densidade dos óxidos são em torno de  $3 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ . A contribuição da massa estimada para cada partícula ( $>10 \text{ }\mu\text{m}$ ) encontrada na amostra foi somada e dimensionada para todo o filtro, e depois comparada com a massa total do filtro. Foi estimado que as partículas pertencentes à fração grossa contribuíram com mais do que 5% em massa.

Srivastava e Jain (2006) estudaram a caracterização química e morfológica de partículas em ambientes internos na Índia por meio do MEV/EDX. A Figura 2.8 mostra as imagens de algumas partículas amostradas neste estudo. Segundo os autores, a micrografia "a" parece representar uma partícula resultante de algum processo de combustão. Devido a sua forma esférica, seria provavelmente uma partícula de fuligem. A partícula na micrografia "b" poderia ser algum coágulo de fibras. As micrografias em "c" e "d" são combinações de fuligem e partículas de silicato. As partículas na micrografia "e" seriam derivadas de um material orgânico (alguma planta). As partículas na micrografia "f", seriam um silicato apresentando uma forma cristalina.

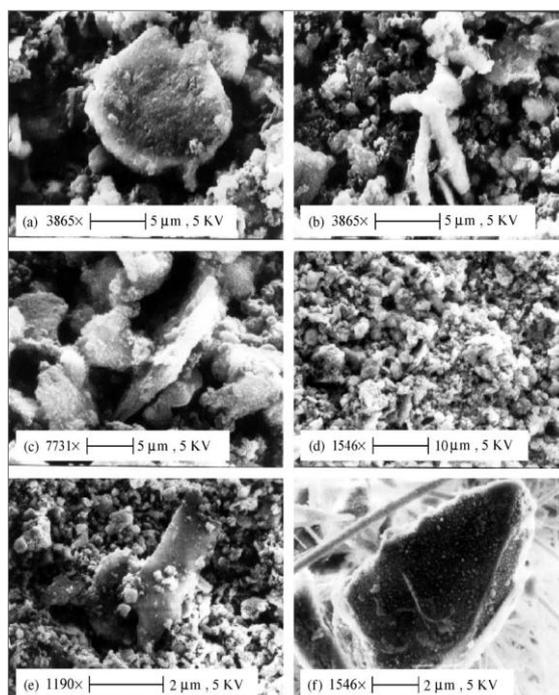


Figura 2.8 - Imagens obtidas por MEV/EDX de partículas amostradas em ambientes internos.  
Fonte: Srivastava e Jain (2006).

Tasic et al. (2006), fez a caracterização físico-química de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  na Sérvia. As amostras foram coletadas diariamente em 2002 a 2004 por meio de um Mini-Vol e foram analisadas por um MEV/EDX. As análises permitiram indentificar vários grupos de partículas, entre eles: fuligem, sulfatos, partículas ricas em silício, ricas em metais (Figura 2.9) e partículas biológicas. A distribuição de tamanho das partículas em amostras de  $MP_{2,5}$  para todos os locais de amostragem mostrou um pico relevante em cerca de  $0,1 \mu m$  (fontes antropogênicas) com um segundo mais amplo em torno de  $1 \mu m$  conforme apresentado na Figura 2.10. Foi detectada uma distribuição de tamanho semelhante para  $MP_{10}$ , mas com a presença de partículas mais grossas.

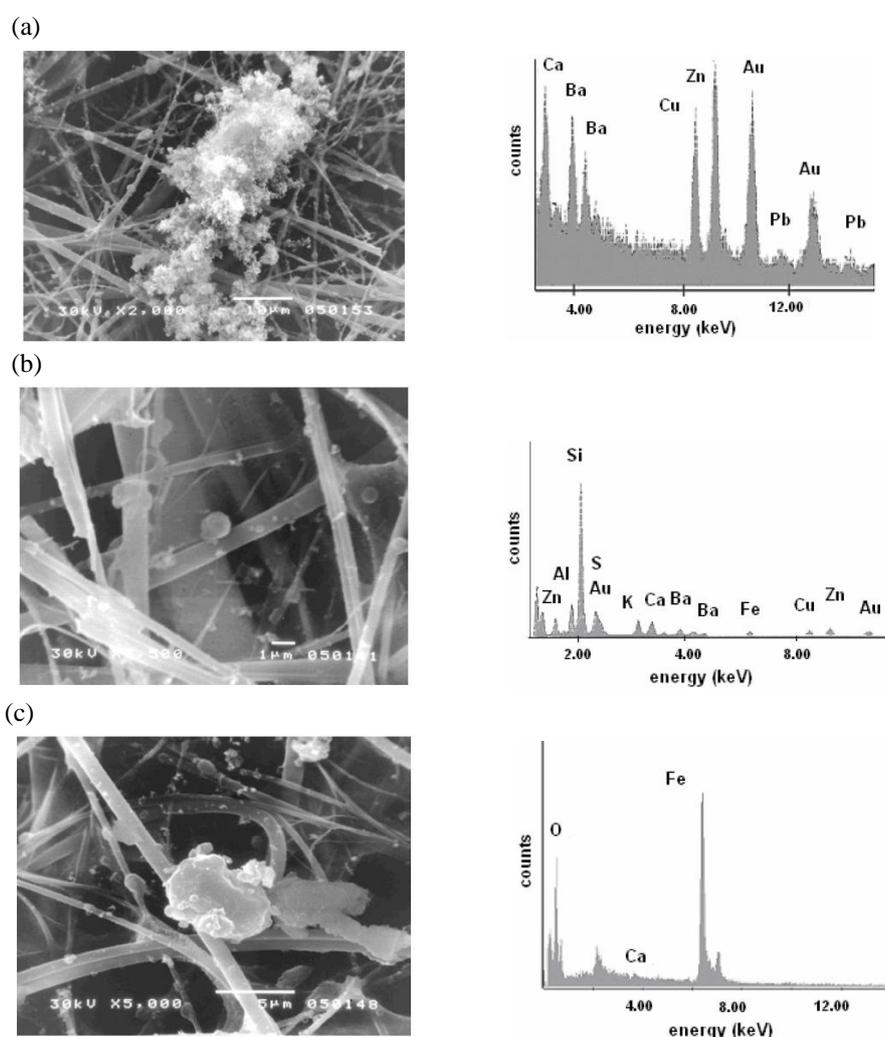


Figura 2.9 - Imagem MEV em alta resolução e espectro de microanálises de Raios - X. (a) aglomerado de partículas de cinzas emitidas por processos de combustão; (b) Partículas de  $MP_{2,5}$  ricas em aluminossilicatos; (c) partícula grossa rica em Fe em amostra de  $MP_{2,5}$ .  
Fonte: Tasic (2006).

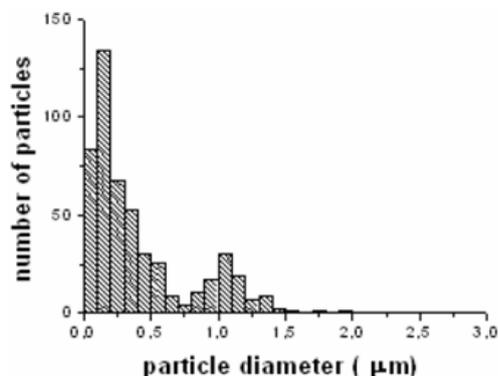


Figura 2.10 – Distribuição de  $MP_{2.5}$ .  
Fonte: Tasic (2006).

Saitoh (2008) determinou a morfologia e caracterização química de aerossóis atmosféricos nas diferentes estações do ano através do MEV/EDX para a determinação da origem. Através das análises morfológicas das amostras de partículas, foi possível observar que em geral, as partículas menores que  $1,0 \mu\text{m}$  apresentaram formatos cúbicos tanto no verão quanto no inverno, enquanto que as partículas entre  $MP_{10-1}$  tinham formas esféricas principalmente durante o inverno. Também foi constatado que todas as amostras eram ricas em silício.

Gentaz et al. (2012), determinou o impacto causado por sais de  $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-CaO}$  (neocrystalizações) em vidros medievais devido a deposição atmosférica de poeira. Segundo os autores, os vidros antigos usados na época medieval tendem a se deteriorar rapidamente pela deposição de material atmosférico, formando uma crosta em sua superfície. Durante a formação desta crosta, foi verificado que os principais constituintes eram sais denominados de *neocrystalizações*. Portanto, o objetivo deste estudo foi verificar se a presença desses sais induzem a uma maior deteriorização da matriz do vidro através das análises químicas e morfológicas por meio do MEV/EDX. Foram selecionados vidros com composição semelhante aos vidros na época medieval, os quais ficaram expostos as condições atmosféricas. Foram realizados testes adicionais nas *neocrystalizações* a fim de observar o seu impacto sobre o vidro em si. As análises dos produtos atmosféricos por meio do MEV mostraram a presença de três minerais principais: singenite, gesso e carbonato de potássio. As fases minerais observadas foram artificialmente depositadas em

superfícies de vidros submetidos a ciclos de umidade relativa. Verificou-se que a presença dos sais aumentou à degradação do vidro, estendendo o tempo de umidade de sua superfície, formando dessa forma, as soluções salinas. O efeito de carbonato de potássio ( $K_2CO_3$ ) sobre o vidro induziu a uma perda de matéria causada pela dissolução da estrutura em contato com a solução alcalina.

Wagner et al. (2012), mediu concentrações de Material Particulado (MP) emitidas próximo a regiões de queimadas agrícolas na Califórnia, EUA, usando MEV/EDX e amostradores passivos para a obtenção da concentração mássica, distribuição de tamanho, morfologia, tipo de partícula e composição elementar. A amostragem ocorreu de janeiro a março de 2009. Os amostradores passivos de MP foram implantados em seis locais ao redor de cada queimada por períodos de 24 e 120 horas. As concentrações médias de  $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$  foram moderadamente mais significativas em locais a menos de 3,2 Km da queimada. Durante o monitoramento, ventos fortes contribuíram com uma intensa ressuspensão do solo, a qual envolveu dois amostradores passivos instalados em cabines telefônicas próximas ao campo. As partículas foram classificadas em cinco tipos químicos distintos, compatíveis com as fontes locais: Partículas de Al-Si da crosta; partículas de Si e Mg; cristais de NaCl; partículas vegetais na moda grossa e esporos de fungos; aglomerados de partículas carbonáceas. O tipo de partícula relacionado a queimada, principalmente partículas carbonáceas submétricas, contribuíram com 95% do  $MP_{2,5}$  no local diretamente impactado pela ressuspensão do solo. Nos locais que se encontravam a favor do vento, o  $MP_{10-2,5}$  era enriquecido com K, P, Cl, Ca, Si e S. O uso da Microscopia Eletrônica e da amostragem passiva no estudo, permitiu caracterizações detalhadas do MP, comparações espaciais entre as concentrações de massa de partículas e rápida implantação de amostragens dinâmicas em áreas rurais.

Speak et al. (2012), quantificou a eficácia de algumas espécies de vegetações em capturar  $MP_{10}$  com o objetivo de verificar a redução da poluição ambiental por partículas em uma zona urbana no Reino Unido. As plantas foram cultivadas em um local afastado das principais fontes de  $MP_{10}$  e transplantadas em telhados de duas residências situadas no centro da cidade de Manchester. Um dos telhados era adjacente a uma das principais fontes de tráfego, enquanto que o outro era caracterizado pela influencia de outras fontes. As

folhas das espécies foram analisadas por meio do MEV/EDX para a obtenção do mapeamento dos elementos químicos e da morfologia das partículas depositadas. Também foram obtidas medições de propriedades magnéticas das folhas por meio de magnetização isotérmica (SIRM) aplicada em cada amostra. Após as medições magnéticas, as amostras foram analisadas por meio do ICP/MS para obtenção da composição elementar. Os resultados mostraram que as gramíneas *A. stolonifera* e *F. rubra* tiveram uma maior eficiência na captura de partículas quando comparadas com as ervas daninhas invasoras *P. Lanceolata* e com espécies de *S. álbum*. O estudo mostrou que os telhados cobertos com as espécies vegetais (telhados verdes) agem como filtros passivos de material particulado. Apesar de não serem tão eficazes como as árvores plantadas nas ruas, devido à superfície inferior dos comprimentos de rugosidade e maior distância de fontes, eles podem ser considerados para a remediação da poluição do ar urbano devido a praticidade na sua construção. Foram retirados do centro da cidade de Manchester 0,21 toneladas de MP<sub>10</sub> em um ano em um cenário envolvendo todos os telhados planos dentro da área amostral.

Wang et al. (2013), coletou amostras de MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> usando um Minivol (coletor de pequeno volume) em julho de 2009 a setembro de 2010 em duas diferentes áreas em Xangai, China. Uma área caracterizada por emissões industriais, e a outra por residências, escolas e comércio. Foram determinados 15 elementos metálicos por meio do ICP/AES. Os resultados mostraram que as concentrações médias anuais de MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> (149,22 mg m<sup>-3</sup> e 103,07 mg m<sup>-3</sup>, respectivamente) foram significativamente maiores na área industrial. As concentrações também foram maiores no inverno quando comparadas com o verão nos dois locais. O uso do MEV/EDX e de Análise de Componentes Principais (ACP) sugeriu que as possíveis fontes de MP<sub>10</sub> na área industrial foram a atividade industrial e ressuspensão de solos por veículos. As possíveis fontes de MP<sub>2,5</sub> foram as atividades industriais, combustão de carvão e tráfego de veículos. Na região residencial e comercial, as fontes contribuintes foram as mesmas para MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> (solo ressuspensão por veículos). De acordo com as imagens obtidas pelo MEV, os tipos de partículas identificadas foram: (1) partículas de minerais com formatos regulares (gesso) e irregulares (materiais da crosta); (2) agregações arredondadas de fuligem emitidas principalmente por fontes de combustão, exaustão de veículos e queima de biomassa; (3) cinzas de carvão geralmente esféricas e derivadas da combustão de carvão; (4) partículas porosas de

resíduos de óleo; (5) partículas de biomassa provenientes de várias fontes, tais como, cabelo humano e pêlos, pólen e esporos de plantas.

### **3 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE ESTUDO**

Este capítulo apresenta uma breve descrição da região de estudo, incluindo suas características geográficas, meteorológicas e de qualidade do ar.

#### **3.1 RELEVO E CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS**

A Região Metropolitana da Grande Vitória (RMGV) abrange uma área de 1.461 km<sup>2</sup> e é um dos principais polos de desenvolvimento urbano e industrial do Estado, comportando uma população de 1,5 milhões de habitantes (IBGE, 2010), o equivalente a cerca de 50% da população do Estado, apesar de ocupar apenas 5% do território capixaba (IJSN, 2008). A Figura 3.1 apresenta a Região Metropolitana da Grande Vitória - RMGV identificando os municípios que fazem parte desta: Serra, Cariacica, Vitória, Viana e Vila Velha.

A RMGV compreende uma área formada por uma topografia complexa, onde seu relevo varia desde uma planície litorânea à colinas (Figura 3.2). A ocupação do solo é variada, desde extensas áreas com cobertura vegetal, da até a grande presença de pavimentação nas cidades e alguns entornos. A sua proximidade com o oceano, bem como a sua topografia controlam as condições meteorológicas, onde a presença de efeitos de mesoescala são bem representados, o que favorece a dispersão de alguns poluentes na região.

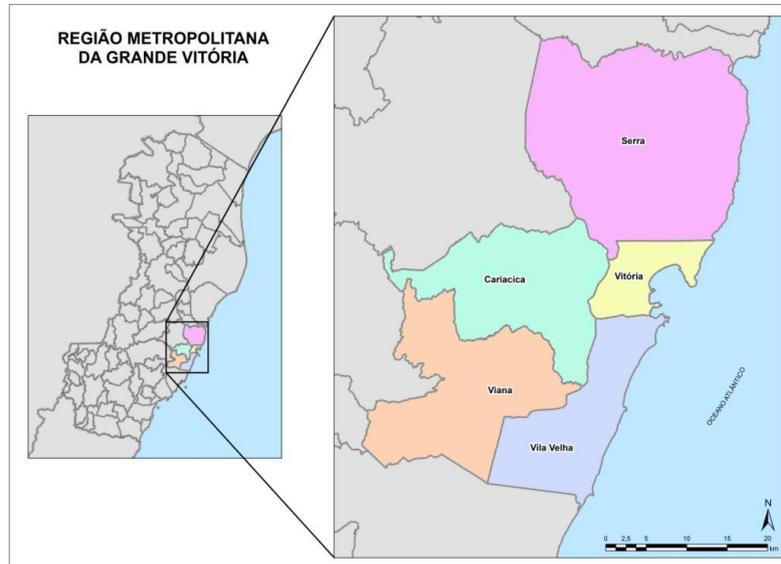


Figura 3.1 - Região Metropolitana da Grande Vitória - RMGV identificando os municípios que compõem.  
 Fonte: IJSN (2008).

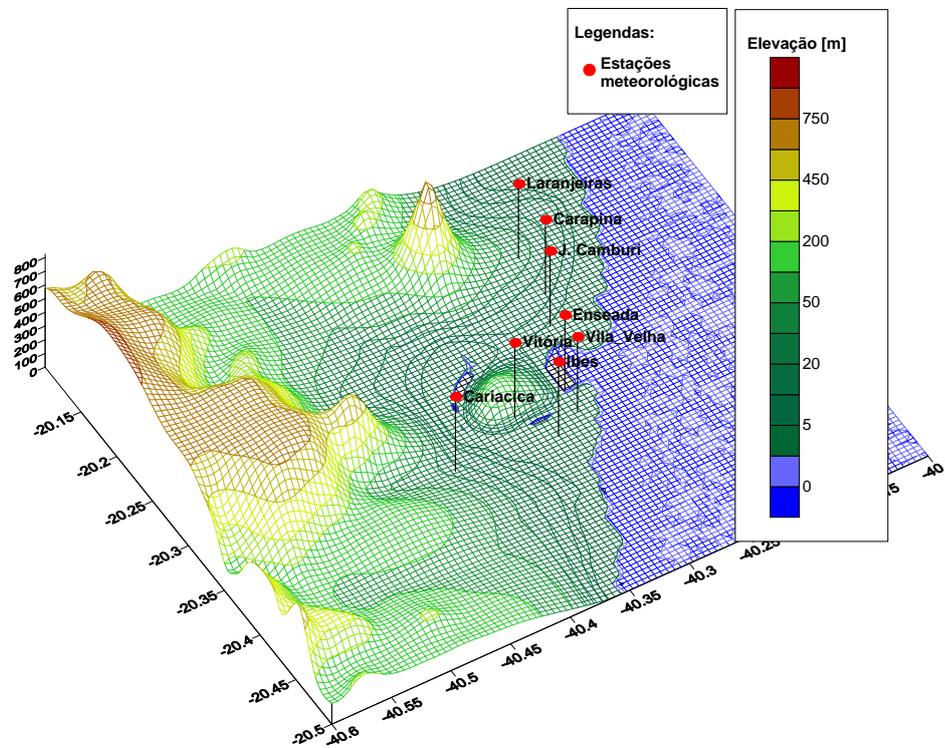


Figura 3.2 - Detalhes topográficos da RMGV e indicação da localização das estações Meteorológicas de superfície.  
 Fonte: (Santiago, 2009).

A RMGV possui, quanto ao comportamento térmico e de umidade, clima tropical quente e úmido. Este tipo climático se caracteriza pelo inverno ameno, onde a sensação de frio somente se verifica em forma de frentes frias esporádicas e pelo verão climático sempre quente e muito longo, aproximadamente de outubro a abril (SANTIAGO, 2009). As Figuras 3.3 e 3.4 ilustram, respectivamente, a variação da temperatura e pluviosidade ao longo dos meses do ano com dados de média de 10 anos (2001-2011) medidas na Estação de Carapina monitorada pelo órgão ambiental do estado. Os ventos norte e nordeste são predominantes na região (Figura 3.5).

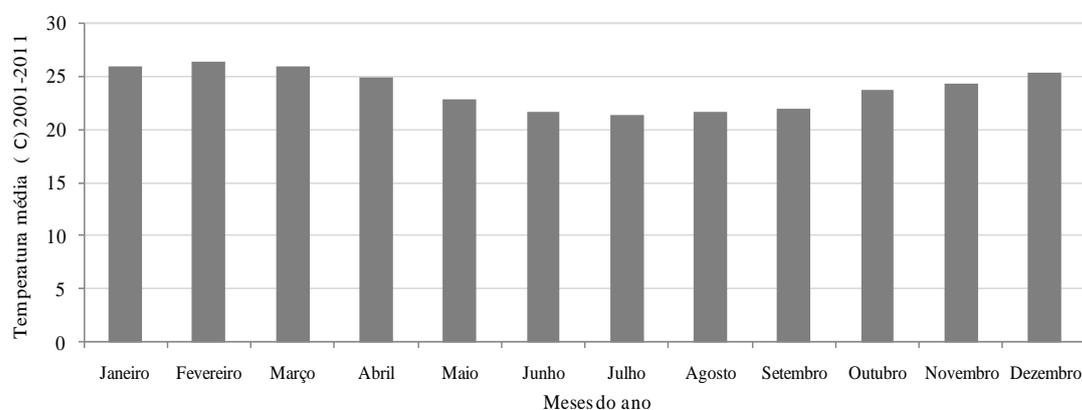


Figura 3.3 - Variação da temperatura (°C) ao longo dos meses do ano com dados de média de 10 anos (2001-2011).

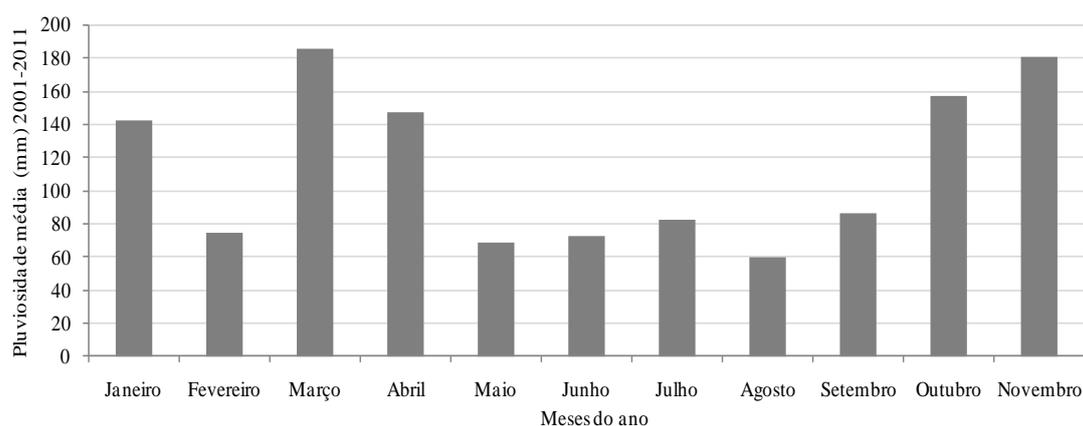


Figura 3.4 - Variação da pluviosidade (mm) ao longo dos meses do ano com dados de média de 10 anos (2001-2011).

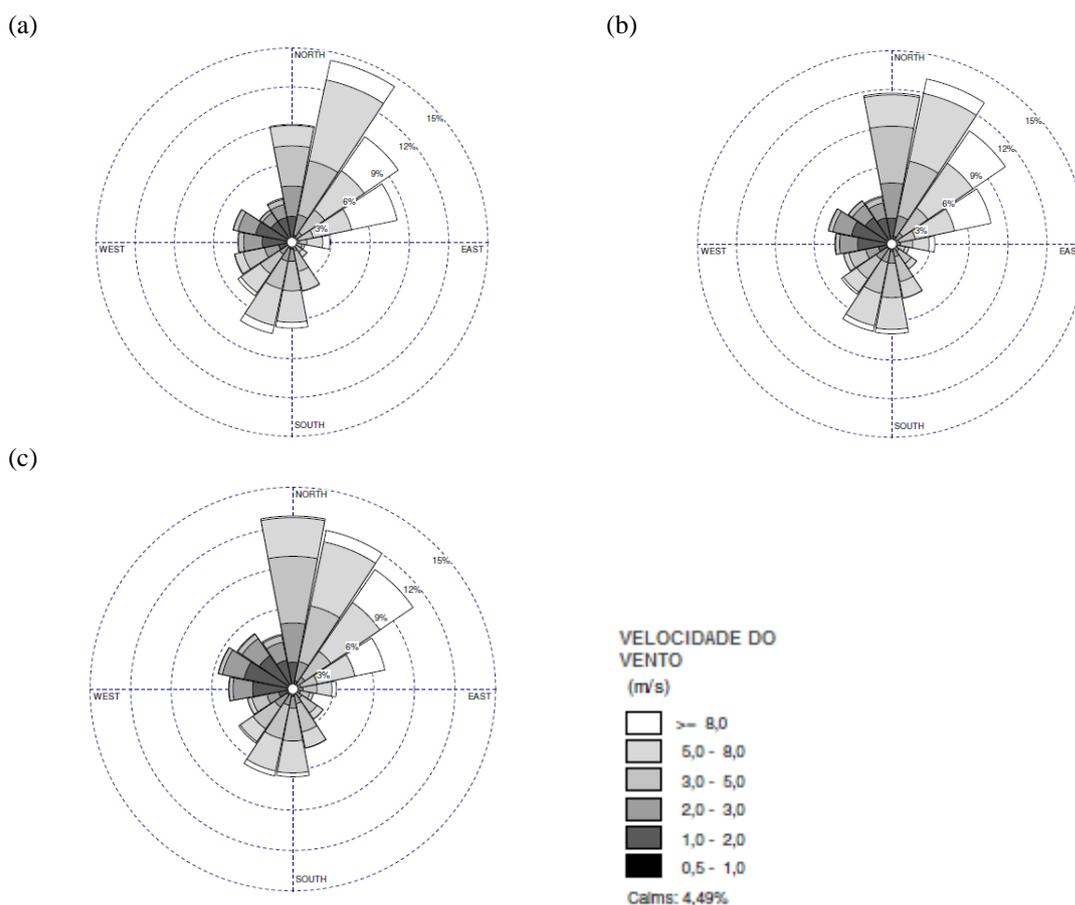


Figura 3.5 - Rosas dos ventos na estação do Aeroporto de Vitória da REDEMET para as médias anuais de (a) 2010, (b) 2011 e (c) 2012.

### 3.2 FONTES DE EMISSÃO E QUALIDADE DO AR

A qualidade do ar na RMGV é determinada por um conjunto de fatores tais como as condições meteorológicas e as diversas fontes de emissões atmosféricas, que abrangem diversas tipologias, tais como as vias de tráfego, indústrias de diversos seguimentos, portos, aeroportos, emissões residenciais e comerciais, dentre outras. A Figura 3.6 apresenta dois mapas da RMGV identificando as principais fontes de emissões fixas e principais vias de tráfego de veículos.

Cerca de 60% das atividades industriais potencialmente poluidoras do Espírito Santo estão instaladas nesta região (IEMA, 2006), tais como, siderurgia, pelotização, mineração (pedreiras), cimenteiras, indústria alimentícia, usina de asfalto e outras.

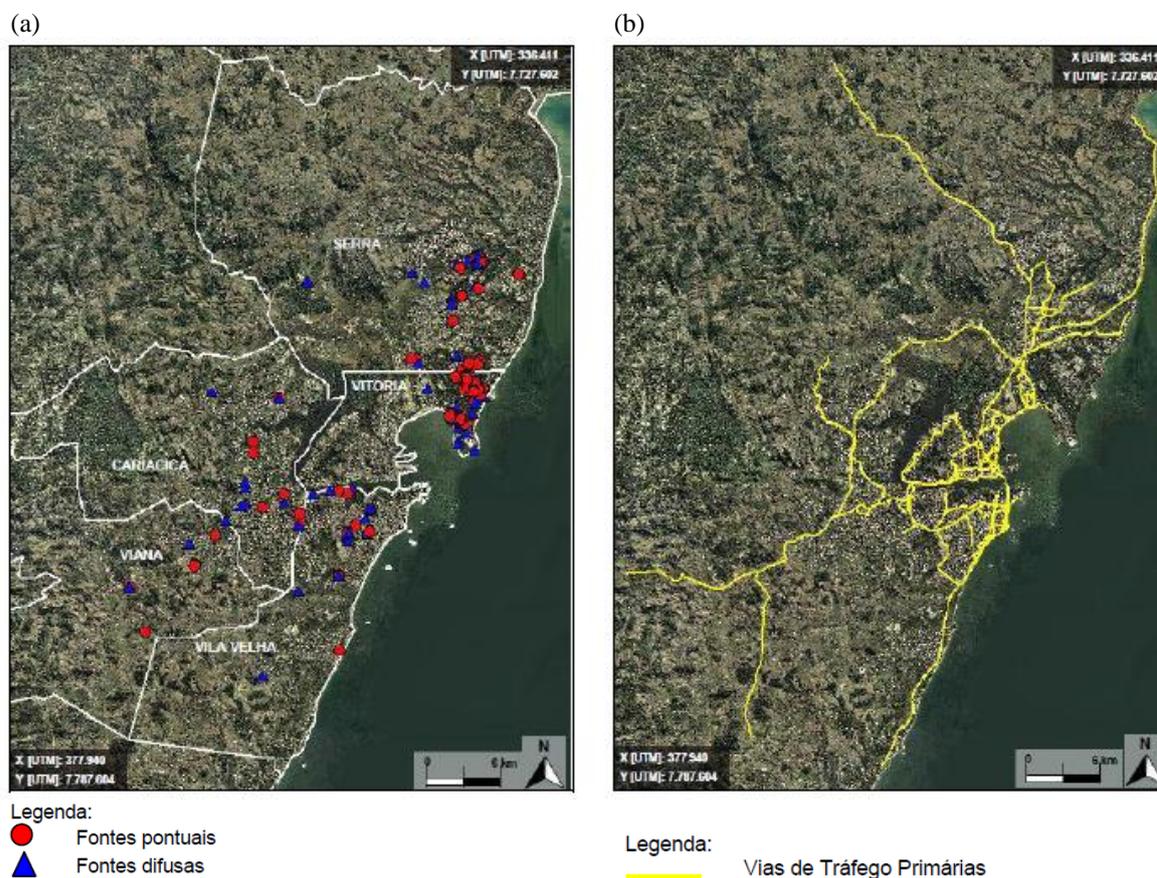


Figura 3.6 - Mapas da Região Metropolitana da Grande Vitória - RMGV identificando (a) as principais fontes de emissões fixas e (b) principais vias de tráfego de veículos. Fontes: IEMA e ECOSOFT (2011).

Em 2011 foi divulgado o mais recente Inventário de Fontes de Emissão da RMGV pelo órgão ambiental, Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA), tendo como ano base 2009. Os seguintes poluentes tiveram suas emissões quantificadas: material particulado total (MP), material particulado menor que 10  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ), material particulado menor que 2,5  $\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ), dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ), óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ), monóxido de carbono e compostos orgânicos voláteis. A metodologia utilizada para a realização do inventário de emissões da RMGV seguiu os requisitos do protocolo do *Emission Inventory Improvement Program* (EIIP) recomendado pela *United States*

*Environmental Protection Agency* (EPA), associado ao controle de qualidade de informação proposto pelo *Data Attribute Rating System* (DARS), também recomendado pela mesma entidade. De forma geral, as informações de base utilizadas para o cômputo do inventário foram obtidas de resultados de campanhas de monitoramento de emissões existentes nas empresas inventariadas, cálculos utilizando fatores de emissão, balanço de massa e outras referências de atividades similares, seguindo uma ordem de prioridade pela qualidade da informação disponível.

Os dados utilizados no inventário foram obtidos, na sua maior parte, através dos processos de licenciamento ambiental e acompanhamento (auto-monitoramento) dos empreendimentos inventariados existentes nos arquivos do IEMA e em outros órgãos ambientais municipais da RMGV. Na ausência de dados de monitoramento ambiental, o inventário foi complementado conforme a metodologia recomendada pelo EIIP, tendo como principais referências os fatores de emissão apresentados pelo *Compilation of Air Pollutant Emission Factors (AP42)* da EPA e pela EC (*European Commission*), além de outras fontes de referência.

A Tabela 3.1 apresenta as fontes de emissão e suas respectivas estimativas de emissão de Material Particulado Total (MPT) para as atividades inventariadas na RMGV. Além das fontes industriais, são consideradas também como fontes significativas: os veículos automotores, a construção civil, solo, mar, queimadas e resuspensão de poeira em ruas.

A RMGV conta com uma Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar – RAMQAR, operada pelo órgão ambiental do estado desde 2000, que quantificam o comportamento dos seguintes poluentes atmosféricos: Partículas Totais em Suspensão (PTS);  $MP_{10}$ ; Ozônio; Óxidos de Nitrogênio ( $NO_x$ ); Óxidos de Enxofre ( $SO_x$ ); Monóxido de Carbono e Hidrocarbonetos. Para viabilizar a análise da qualidade do ar realiza-se ainda o monitoramento dos seguintes parâmetros meteorológicos: direção e velocidade dos ventos; precipitação pluviométrica; umidade relativa do ar; temperatura; pressão atmosférica e radiação solar. A RAMQAR atualmente é composta por oito estações em funcionamento, sendo estas: Estação Laranjeiras, Carapina, Jardim Camburí, Enseada do

Suá, Vitória Centro, Vila Velha Íbes, Vila Velha Centro e Cariacica. A Figura 3.7 identifica as Estações de Monitoramento da RAMQAR na RMGV.

Tabela 3.1 - Taxas médias de emissão de Material Particulado Total (MPT) para as atividades inventariadas na RMGV (IEMA e ECOSOFT, 2011).

(Continua)

<b>Fontes de emissão acima de 50 t/ano</b>	<b>Setor</b>	<b>Emissão *MPT (t/ano)</b>
<b>VALE</b>		
CHAMINE	Usinas 1 A 7	1517,67
Entrada e Saída do Forno, Peneiramento, Camada de Forramento	Usinas 2 a 7	764,09
Empilhadeira	Usina 5 e 6	133,92
Transferências entre correias 6PP4/6PP6	Usina 5 a 7	183,96
Moinho MR02 - Unidade de Moagem de Carvão	Usinas 1 a 7	63,08
2 e 3	Cal	617,5
Silos de Cal Hidratada, correias e tremonhas		
Navios	Terminal de Minérios	100,64
Pilhas	Terminal de Minérios	352,53
Pilha / Pá Carregadeira 1	Mercado Interno	52,56
Pá Carregadeira 1 / Caminhão	Mercado Interno	52,56
<b>VALE</b>		
CHAMINE	Usinas 1 A 7	1517,67
Entrada e Saída do Forno, Peneiramento, Camada de Forramento	Usinas 2 a 7	764,09
Empilhadeira	Usina 5 e 6	133,92
Transferências entre correias 6PP4/6PP6	Usina 5 a 7	183,96
Moinho MR02 - Unidade de Moagem de Carvão	Usinas 1 a 7	63,08
2 e 3	Cal	617,5
Silos de Cal Hidratada, correias e tremonhas		
Navios	Terminal de Minérios	100,64
Pilhas	Terminal de Minérios	352,53
Pilha / Pá Carregadeira 1	Mercado Interno	52,56
Pá Carregadeira 1 / Caminhão	Mercado Interno	52,56
<b>Fontes de emissão entre 20 e 30 t/ano</b>		
Vagões	Transporte de Minérios	63,77
Navios	Terminal de Minérios	67,10
Pilhas	Terminal de Minérios	168,08
Pilha Pelotas	Pátio de Pelotas	30,88
Caminhão / Pilha	Mercado Interno	39,42
EP6PP7/Pilha	Pátio de Pelotas	21,12
Pilha / Pá Carregadeira 2	Mercado Interno	22,22
Pá Carregadeira 1 / Vagão	Mercado Interno	22,22

Tabela 3.1 - Taxas médias de emissão de Material Particulado Total (MPT) para as atividades inventariadas na RMGV (IEMA e ECOSOFT, 2011).

(Conclusão)

<b>Fontes de emissão acima de 50 t/ano</b>	<b>Setor</b>	<b>Emissão *MPT (t/ano)</b>
<b>ARCELOR TUBARÃO</b>		
Chaminés da Coqueria	Coqueria	191,03
Precipitadores Eletrostáticos	Sinterização	422,18
Filtros de Manga da Casa de Corrida 1 e 2	Alto Forno 1 e 2	101,8
Chaminé das Centrais Termelétricas 1 a 4	Ap. Op/ Utilid	316,75
Chaminé do Forno de Reaq. de Placas	LTQ	55,62
<b>ARCELOR CARIACICA</b>		
Chaminé do Sist.deDesp.	Aciaria	139,02
<b>Fontes de emissão acima de 50 t/ano</b>		
<b>ARCELOR TUBARÃO</b>		
Filtros de Manga	Coqueria, Alto Forno e Aciaria	101,65
Chaminés	Aciaria	54,69
<b>Fontes de emissão entre 20 e 30 t/ano</b>		
<b>MIZU CIMENTEIRA</b>		
F. Mangas do Moinho de Bolas “POLYSIUS”	Moagem/ Mistura	51,89
F. Mangas da Fábrica de Eletrodos	Fábrica de Eletrodos	29,65
Pilha/ Pá Carregadeira	Expedição	24,36
Pá Carregadeira/ Caminhão	Expedição	24,36
<b>ELKEN CARBODERIVADOS</b>		
Filtros de Manga da Fábrica de Eletrodos	Fábrica de Eletrodos	29,65

\*Material Particulado Total

De acordo com o último relatório apresentado pelo IEMA (2008), o resultado do monitoramento das regiões de abrangência das estações da RAMQAR apresentou qualidade do ar na maior parte do tempo inserido na categoria “boa” com algumas situações de condição “regular”, segundo a referência estabelecida pelos padrões legais da Resolução CONAMA N° 03/1990.

Conforme citado anteriormente, uma pesquisa de opinião efetuada por Trindade et al. (2006), descreve que 83% das 653 pessoas entrevistadas residentes na RMGV, se sentem incomodadas com a poeira em suas residências. Dos entrevistados, 53% afirmaram que possuem doenças causadas pela poeira, tais como, alergias, bronquite, asma e sinusites. A pesquisa retrata que 13% das pessoas classificam a qualidade do ar da RMGV como péssima; 47% como ruim; 27% como boa, e 13% não possuíam opinião formada.

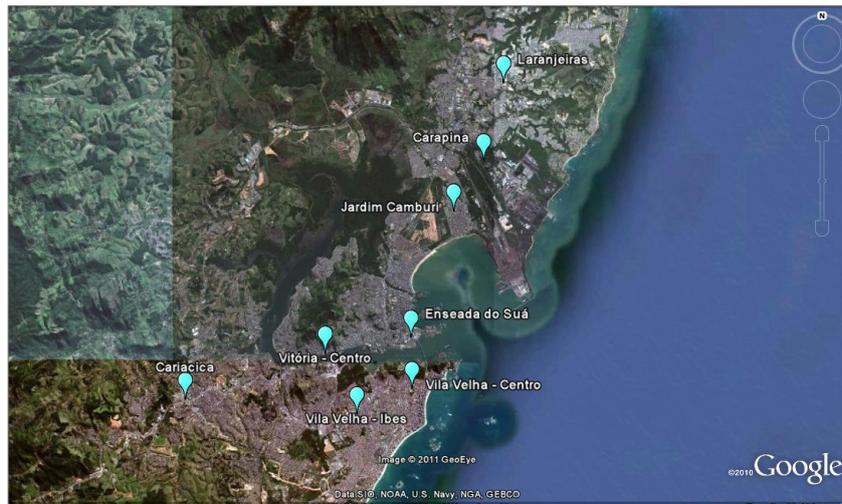


Figura 3.7 - Localização da Região Metropolitana da Grande Vitória – RMGV identificando as oito Estações de Monitoramento da RAMQAR.

Um dos principais responsáveis por esta percepção é a deposição de partículas na região, que segundo Souza et al. (2011), há correlação entre os níveis de incômodo relatados pelos participantes da pesquisa e o fluxo de deposição experimental médio de PS monitorado pelas estações da Ilha do Boi em Vitória. A pesquisa mostrou que para uma redução de 50% nos níveis atuais de incômodo percebido pela população, faz-se necessária uma redução de, aproximadamente, 39% nos atuais fluxos médios de deposição mensal de PS.

Santos e Reis (2010) apresentam um estudo sobre a quantificação do fluxo de deposição de partículas na RMGV e a contribuição percentual em massa de suas fontes prováveis nos meses de abril a setembro de 2009 em 08 pontos de monitoramento da região, os mesmos pontos mostrados na Figura 3.7. Os autores utilizaram coletores confeccionados conforme a norma ASTM D-1739/98, sendo coletados a cada 30 dias. Em cada ponto de monitoramento foram instalados 4 coletores de forma a permitir a coleta de massa suficiente para a realização das análises químicas. Para o controle de algas e larvas de mosquitos, foi utilizada uma solução padrão de cobre.

Com o intuito de identificar a contribuição das principais fontes de emissão da região, foram coletadas amostras de fontes industriais com taxa de emissão superior a 20 t/ano. As amostras de fonte coletadas pelos coletores ASTM foram analisadas pelo laboratório *Elemental Analysis Inc.* nos Estados Unidos para a determinação de elementos químicos e

de carbono nas formas orgânica e elementar através dos métodos PIXE (*Particle Induced X Ray Emission*) e TOT (*Thermo Optical Transmittance*), respectivamente. Além dos perfís de composição química das fontes industriais, foram empregados os perfís do Speciate (USEPA, 2004) para caracterização das emissões de queimadas e pastilhas de freio e da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 2010) para o perfil químico das emissões veiculares.

Para a determinação da origem das Partículas Sedimentadas no estudo, foi utilizado o modelo matemático denominado *Chemical Mass Balance* (CMB) disponibilizado na sua versão 8.2 pela agência de proteção ambiental americana (USEPA).

As fontes foram agrupadas em 9 grupos: Mar, pedras, veículos, carvão ou coque, minério ou pelotas, sinter, cimento, solos e industria (Arcelor Cariacica). Destes grupos, minério ou pelotas, solos, mar e carvão corresponderam a maioria das contribuições, de acordo ao estudo de Santos e Reis (2010).

Os resultados obtidos por Santos e Reis (2010) quanto ao perfil químico das amostras de PS na RMGV, podem ser visualizados na Figura 3.8. As partículas coletadas nos pontos mais próximos do distrito industrial e dos principais portos da região, apresentam uma maior quantidade de ferro. De fato, a principal atividade industrial da região está relacionada com a indústria siderúrgica e a maior parte do transporte está relacionada com pelotas, minério de ferro, carvão, aço e outros produtos relacionados com processos siderúrgicos.

Os pontos de amostragem mais distantes apresentam uma maior contribuição de Ca, Si e Al, que são uma forte indicação de poeira do solo. Além disso, existe uma forte presença de cloro nas amostras, que podem ser relacionadas com a proximidade do mar, ou seja, com a presença de aerossóis marinhos.

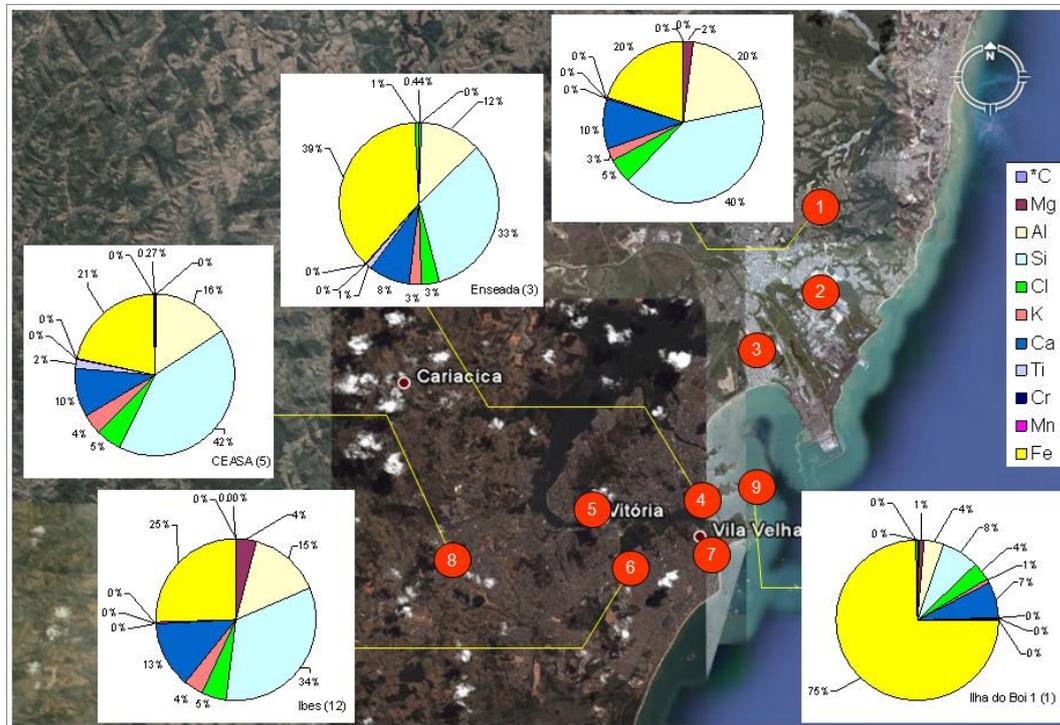


Figura 3.8 - Perfil químico das amostras de PS coletadas em 5 estações de monitoramento (Laranjeiras, Enseada do Suá, Ceasa/Cariacica, Íbis e Ilha do Boi).  
 Fonte: Santos e Reis (2010).

A Figura 3.9 apresenta a contribuição percentual em massa de PS nos meses de abril a setembro de 2009 nos pontos de monitoramento da RMGV (SANTOS & REIS, 2010). Segundo o estudo, as maiores contribuições são relativas à fonte solos (poeira da crosta), exceto para a estação da Ilha do Boi. Nesta última, a maior contribuição é relativa a minério e pelotas.

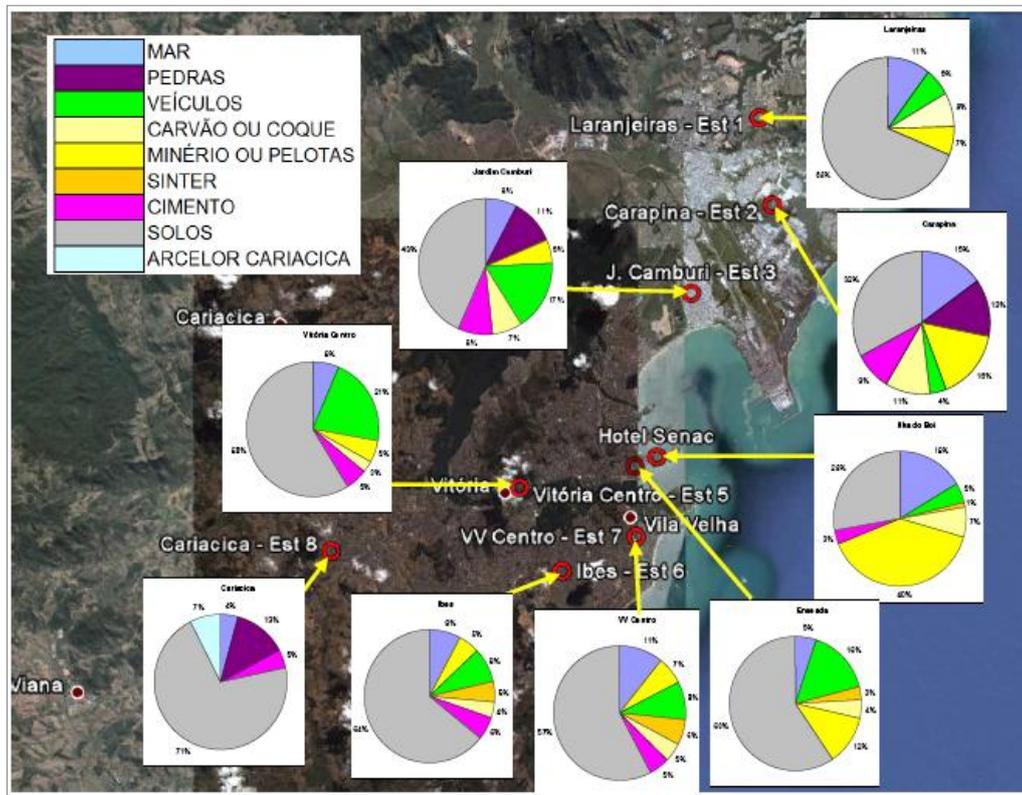


Figura 3.9 - Contribuição percentual em massa de PS das fontes naturais e antropogênicas nas estações de monitoramento de Partículas Sedimentadas da RMGV.  
 Fonte: Santos e Reis (2010).

## 4 METODOLOGIA

Para alcançar os objetivos apresentados no Capítulo 1, foram definidas quatro atividades principais. A primeira atividade está descrita na seção 4.1, a qual, explica os métodos de coleta das partículas nas fontes emissoras e nos pontos de monitoramento. A segunda atividade, descrita na seção 4.2, se refere a metodologia de quantificação do fluxo de deposição. A terceira atividade descreve o método analítico utilizado neste estudo para a caracterização físico-química e morfológica de PS (seção 4.3). Finalmente, a seção 4.4 aborda o método utilizado para a determinação da contribuição das prováveis fontes emissoras.

### 4.1 AMOSTRAGEM E DETERMINAÇÃO DO FLUXO DE DEPOSIÇÃO

Foram selecionadas 04 estações de monitoramento para a amostragem de Partículas Sedimentadas neste estudo (Figura 4.1), sendo que 03 destes pontos coincidem com a localização das estações de monitoramento da qualidade do ar operadas pelo órgão ambiental local: (S2) Enseada, (S3) Vila Velha e (S4) Vitória, e 01 que foi incluída como ponto de monitoramento adicional (S1- Ilha do Boi). A estação adicional, localizada à aproximadamente 1500 m de S2, foi incluída por representar o ponto de maior reclamação da comunidade e por estar diretamente sujeito às emissões industriais, devido à direção do

vento predominante N e N-NE. O ponto S1 é uma região predominantemente residencial e de baixíssimo fluxo de veículos. O ponto S2 também está sujeito à forte influência industrial devido à direção predominante do vento, mas também apresenta influência do tráfego de veículos. Os demais pontos, S3 e S4, se localizam na região central das cidades onde existe uma forte influência do intenso tráfego.

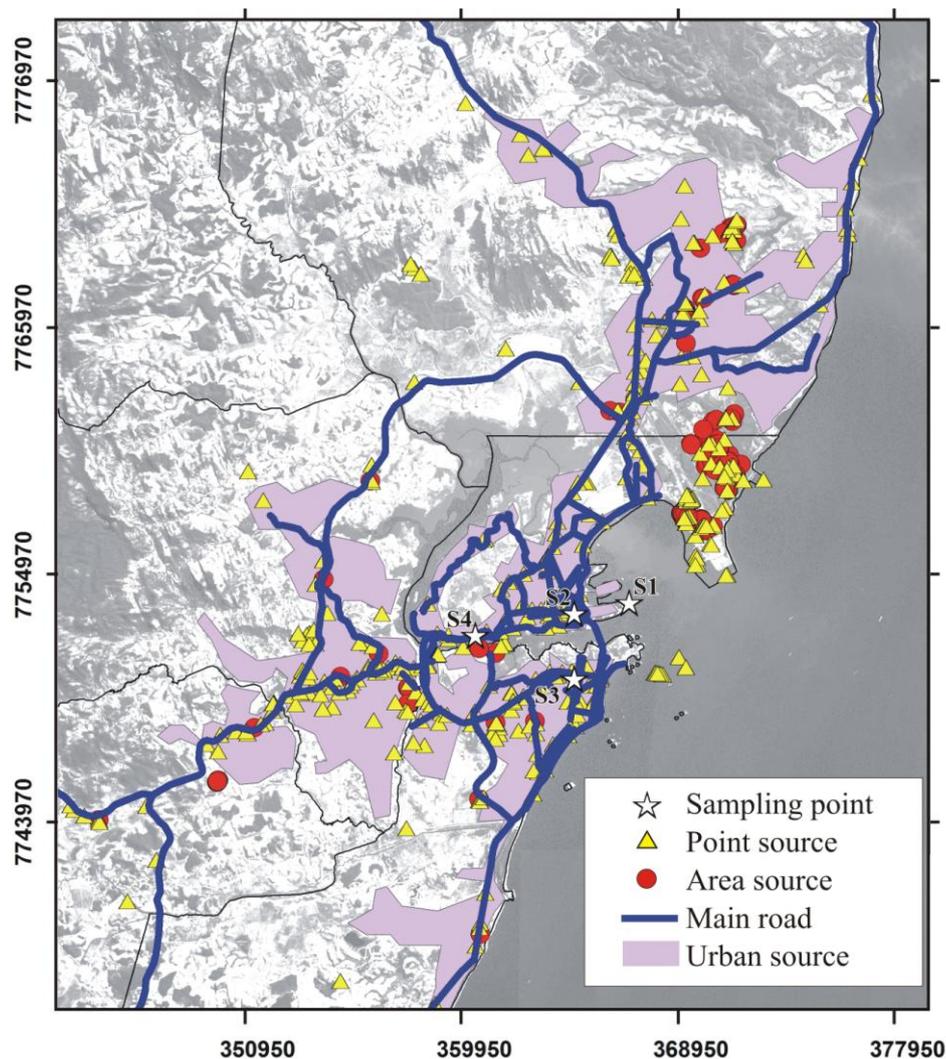


Figura 4.1. Representação esquemática da RMGV (sistema de coordenadas UTM) e os respectivos pontos de monitoramento.

Em cada ponto de amostragem foram posicionados 04 coletores baseados na norma ASTM D1739 para a quantificação do fluxo de deposição, e também uma placa plana de cobre de 5 cm x 5 cm coberta por material adesivo para a fixação das partículas depositadas (Figura

4.2), semelhante ao método utilizado por Noll, Jackson e Oskouie (2001). O cobre foi selecionado por haver baixa concentração deste elemento nas emissões típicas da região. Cada placa ficou exposta por um período de 10 dias, totalizando 3 placas/mês para cada local de coleta, com o objetivo de minimizar a sobreposição de partículas. As placas foram expostas no período de 12/07/2010 a 11/08/2010.

Os coletores ASTM D1739 foram monitorados de 01/05/2010 a 31/10/2010, ou seja, cerca de 2 meses antes e 2 meses depois da amostragem nas placas. No ponto de amostragem da Enseada do Suá também foram monitoradas as médias horárias das variáveis meteorológicas (velocidade e direção do vento, temperatura, umidade e precipitação pluviométrica) e das concentrações de  $MP_{10}$  e PTS durante todo o período de amostragem.

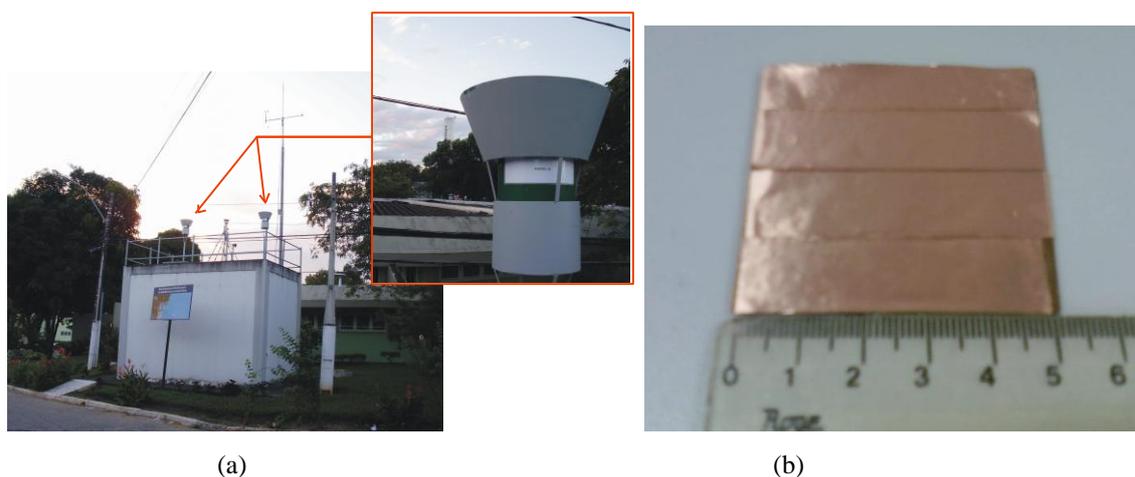


Figura 4.2 - Coletores de Partículas Sedimentadas: (a) coletor baseado na norma ASTM D1739 e (b) Placa de cobre coberta com fita adesiva.

A quantificação da massa de PS coletada foi realizada de acordo com o método ASTM D1739-98 (2004) quanto à confecção e disposição dos coletores. A quantificação da poeira sedimentada foi determinada por gravimetria através da vaporização da fase líquida da solução de amostragem, de acordo a norma ABNT MB3402 (1991), exceto em relação ao alçicida recomendado. Neste caso, foi utilizada a norma ASTM D1739-98 (2004).

## 4.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS POR MEV/EDS

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma das mais importantes e pioneiras técnicas de determinação química em superfícies nos mais diferentes tipos de materiais (mapeamento). O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida e também é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica (DEDAVID, et al., 2007).

### 4.2.1 Caracterização morfológica das amostras

Em muitas situações não é fácil definir a dimensão das partículas, devido à sua forma muito irregular. Quando as partículas têm a forma esférica ou muito aproximadamente esférica, é relativamente simples definir os seus diâmetros. Quando as partículas apresentam formas muito irregulares – por exemplo, no caso de partículas de aspecto acicular ou mesmo fibroso, a aplicação do termo “diâmetro” é praticamente impossível (CAETANO, 2010).

A esfera é a única forma geométrica que, dimensionalmente, pode ser definida apenas por um parâmetro. Coloca-se, pois a questão de como definir a dimensão de uma partícula de forma irregular. Existem vários critérios, cada um dos quais apresentam as suas vantagens e desvantagens (CAETANO, 2010). Pode-se então definir a dimensão de uma partícula como:

- O diâmetro de uma esfera que possua a dimensão máxima da partícula;
- O diâmetro de uma esfera que possua a dimensão mínima da partícula;
- O diâmetro de uma esfera que possua o mesmo peso da partícula;
- O diâmetro de uma esfera que possua a mesma superfície da partícula;

- O diâmetro de uma esfera que passe na mesma abertura do peneiro em que passa a partícula;
- O diâmetro de uma esfera que possua a mesma velocidade de sedimentação da partícula (diâmetro hidrodinâmico equivalente);
- O diâmetro de uma esfera que possua o mesmo volume da partícula;
- O diâmetro de um círculo que tenha a mesma área que a projecção da partícula num plano (também chamado *diâmetro de Heywood*);
- A média da distância entre duas linhas paralelas tangentes à projecção da partícula. É o chamado *diâmetro de Feret* (Figura 4.3);
- O diâmetro geométrico médio, que é a média do comprimento das cordas que são tiradas nas três direcções ortogonais da partícula. É o chamado *diâmetro de Chang*;
- A média do comprimento de duas cordas tiradas em duas direcções da projecção da partícula, tiradas no ponto em que as áreas da projecção, para um lado e para o outro da corda são iguais. É o chamado *diâmetro de Martin*;
- O diâmetro da esfera que possui uma relação volume/superfície igual ao da partícula. É o chamado diâmetro de *Sauter*.

O Diâmetro de Feret (Figura 4.3) é uma forma de caracterizar tamanho, que não depende da posição do objeto na imagem. Apesar da definição aparentemente simples, a evolução do conceito criou um conjunto de medidas. Feret Máximo e Feret Mínimo passaram a ser usados amplamente como medidas que descrevem comprimento e largura de partículas (CAETANO, 2010).

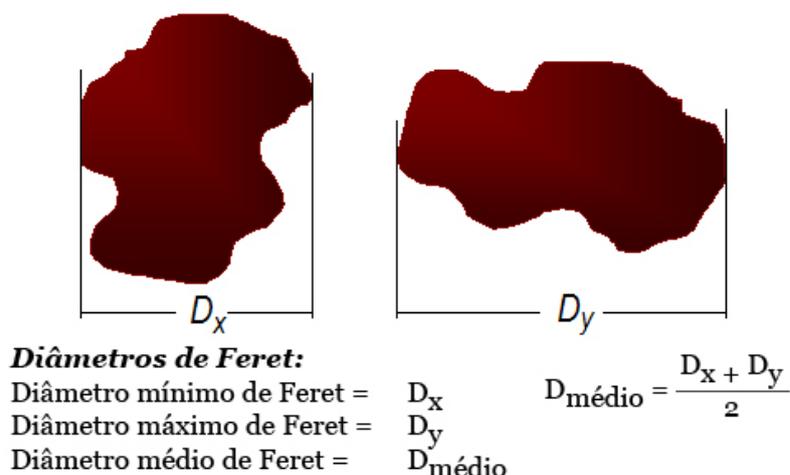


Figura 4.3 - Diâmetro de Feret.  
 Fonte: Caetano (2010).

O estudo de Feret (1931), publicado em Zurich, define esta medida como sendo “a distância perpendicular entre as tangentes paralelas que tocam os lados opostos de uma partícula”. Inicialmente, a definição fazia menção à medida em qualquer direção, ou “uma direção arbitrária”. Para se conseguir uma medida independente da posição do objeto, passou-se a usar o conceito de “Feret Máximo”, que é o Diâmetro de feret máximo que se pode encontrar na partícula. Esta medida passou a ter mais valor que o Feret de direção arbitrária, e passou a ser conhecida, ela mesma, como Diâmetro de Feret. A medida perpendicular ao Feret Máximo (ou simplesmente Feret) é o Feret Mínimo. Note que este não é o diâmetro mínimo encontrado na partícula, e sim a medida perpendicular ao máximo (CAETANO, 2010).

A forma (shape), possibilita a caracterização da forma anisotrópica da partícula, ou seja, o comprimento prolongado. Isto é definido pela razão dos diâmetros Feret mínimo e máximo (ISO, 2004).

Na ordem de caracterizar de um modo simples a maioria das formas das partículas, é possível utilizar 5 tipos de partículas do qual representam todos os tipos de partículas existentes (Figura 4.4a). Para partículas com formas anisotrópicas (Figura 4.4b), isto é, aquelas no qual o comprimento é muito maior do que a largura, a forma fornece a informação do alongamento da partícula (ISO, 2004).

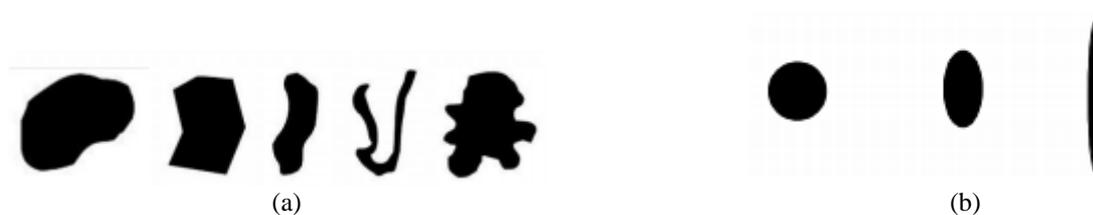


Figura 4.4 – (a) Morfologias principais das partículas, (b) Partículas com forma anisotrópica.  
Fonte: ISO (2004).

Alem do Diâmetro de Feret ( $\mu\text{m}$ ) e da forma (shape) das partículas, foram analisados outros parâmetros que também possibilitam a caracterização morfológica da partícula, tais como: Largura ( $\mu\text{m}$ ), Comprimento ( $\mu\text{m}$ ), Área ( $\mu\text{m}^2$ ), Perímetro ( $\mu\text{m}$ ), Compacidade, Alongamento, Circularidade e Rugosidade. Os parâmetros analisados estão descritos na Tabela 4.1.

O procedimento de contagem das partículas na amostras foi realizado empregando a rotina automática de contagem e detecção de partículas do equipamento, no qual cada imagem obtida pelo detector de eletrons Retro espalhados (*backscattered electron image*) foi convertida em uma imagem binária permitindo a detecção automática das partículas (CHOEL et al, 2007). Foram selecionadas aleatoriamente 50 áreas retangulares ao longo de cada placa com imagens ampliadas em 1000 vezes. Somente partículas acima de 0,2  $\mu\text{m}$  foram contadas e caracterizadas. O total de partículas caracterizadas pelos parâmetros morfológicos em cada placa foi de aproximadamente 10 a 15 mil.

Tabela 4.1 - Descrição dos parâmetros morfológicos utilizados para caracterização das partículas.

<b>Parâmetro Morfológico</b>	<b>Definição</b>
Diâmetro	O diâmetro médio é construído como a media de 8 medições (a cada 45°) dos diâmetros de Feret.
Largura	Largura ou espessura da partícula. calculado usando o perímetro e área da partícula. Perímetro = 2 ( Comprimento + Largura). Área = Comprimento $\times$ Largura.
Comprimento	Comprimento da partícula. calculado usando o perímetro e área da partícula. Perímetro = 2 ( Comprimento + Largura). Área = Comprimento $\times$ Largura.
Perfil (Shape)	Calculado como: Max Diâmetro de Feret / Min Diâmetro de Feret.
Área	Área da partícula excluindo buracos ou vazios.
Perímetro	Soma dos comprimentos dos lados da partícula. incluindo os lados de buracos ou vazios.
Compacidade	Derivado da razão entre o perímetro e a área: $\text{Perímetro}^2 / (4\pi \times \text{área})$ . O valor é igual a 1.0 para um círculo e maior para formato mais complexos.
Alongamento	Comprimento / Largura Similar ao valor de <i>shape</i> . porém mais adequado para partículas longas/finas.
Circularidade	Perímetro da partícula/perímetro de um círculo com área equivalente.
Rugosidade	Medida da complexidade ou rugosidade dos lados de uma partícula: Perímetro / Perímetro Convexo. Perímetro convexo é uma aproximação do perímetro derivado de diversas medições dos diâmetros de Feret.

A distribuição de tamanho das partículas foi determinada conforme as orientações de Seinfeld e Pandis (2006) (Apêndice B). Inicialmente, após a contagem, o diâmetro das partículas foi dividido em 30 intervalos de tamanho e o cálculo do número de partículas ( $N_p$ ) em cada faixa de tamanho foi efetuado. Em seguida, calculou-se o  $N_p$  em cada  $\text{cm}^2$  de área analisada e a concentração de partículas em  $\mu\text{m}^{-1} \text{cm}^{-2}$ . A contribuição em massa das partículas foi estimada a partir do cálculo do volume para cada partícula ( $V_p$  em  $\mu\text{m}^3$ ) e foi assumida uma densidade de  $2 \times 10^{-6} \mu\text{g}^{-1} \mu\text{m}^{-3}$  (CONNER & WILLIAMS, 2004).

#### 4.2.2 Caracterização química das amostras

As Partículas Sedimentadas foram analisadas por meio de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo SEM EVO 40 da ZEISS, equipado com um Sistema de Energia Dispersiva por Raios-X (EDS), para a obtenção da composição físico-química e da morfologia (Figura 4.5). As amostras foram recobertas com deposição de íons metálicos de liga de ouro-paládio (Au-Pd) em um metalizador de plasma de argônio (Figura 4.6). Neste processo, as amostras foram colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 a 0,05 mbar e o Au-Pd foi bombardeado com átomos de gás inerte (argônio). Os átomos de Au-Pd foram depositados sobre a amostra. As observações no MEV foram realizadas conforme os parâmetros de operação descritos na Tabela 4.2.

A composição elementar das partículas selecionadas nas imagens foi deduzida a partir do EDS no intervalo de energia de 0-20 keV, obtido a partir de partículas selecionadas por um tempo na aquisição de espectro de 50 segundos. Foram detectados cerca de 30 elementos da tabela periódica. Os elementos observados geralmente foram: Al, Si, C, S, Cl, P, K, Ca, Na, Mg, Fe, Zn, Ti, Mn, Ce, Co, Hg e Pb.



Figura 4.5 - MEV/EDS utilizado para identificar a morfologia e composição química das partículas.



Figura 4.6 - Processo de metalização da amostra em um metalizador modelo EMITECH.

Das 50 áreas analisadas em cada placa, foram obtidos os resultados de composição química e dos parâmetros morfológicos em 3 áreas, devido ao elevado tempo de processamento requerido para as análises de composição química de cada partícula.

Tabela 4.2 – Parâmetros de operação utilizados para as análises no MEV/EDS.

<b>Parâmetros de operação</b>	
Ampliação	Até 20.000 X
Distância de trabalho	8,0 a 9,0 mm
Corrente de saturação (temperatura de trabalho)	2,7 A
Corrente do feixe	100 $\mu$ A
Largura do feixe (Spot Size)	2,0 nA
Abertura	30 $\mu$ m
Tensão de aceleração (EHT)	20 kv
Energia do feixe de elétrons	40 kev

Para obter resultados estatisticamente significativos, cada uma das 3 áreas utilizadas para caracterização química de uma placa teve cerca de 200 partículas analisadas. Um número maior de partículas e imagens por placa foi testado, mas não houve alteração significativa nas concentrações médias obtidas<sup>1</sup>. Como foram coletadas 3 placas para cada ponto de amostragem, este procedimento resultou na contagem e caracterização de aproximadamente 1600-1800 partículas por ponto de amostragem. O mesmo procedimento de contagem foi empregado para as amostras obtidas nas fontes.

#### *4.2.2.1 Aspectos Quantitativos da composição química das partículas*

Existem vários métodos para quantificação dos elementos químicos presentes na amostra, sendo o método mais simples e utilizado neste estudo, a análise denominada semiquantitativa. O princípio consiste em avaliar a superfície (área integrada) dos picos que é proporcional à quantidade de átomos que produziu a raia. A quantificação consiste, portanto, em medir a superfície dos picos que se tem previamente identificada atribuindo

um coeficiente, e então as porcentagens em peso (wt%) dos elementos químicos são calculadas (GOLDSTEIN et al.,1992).. A soma das concentrações dos elementos será sempre equivalente a 100 wt%. Portanto se alguns elementos presentes na amostra não forem selecionados para análise, o banco de dados do programa não irá reconhecer tais elementos. Neste caso, essas porcentagens serão adicionadas as concentrações dos elementos analisados que apresentarem área do pico mais próxima, aumentando a largura de absorção dos raios-X e, conseqüentemente, a fonte de erro.

Além desta limitação, há outras dificuldades que fazem variar a superfície dos picos a considerar como: a) tensão de aceleração; b) natureza dos outros elementos presentes com os quais se faz a quantificação: as raias de um elemento podem ser mais ou menos absorvidos pelos outros elementos que estão presentes no volume analisado causando uma superposição das áreas integradas dos picos; c) repartição dos elementos no volume analisado (os programas de cálculo quantitativo são elaborados para os elementos que seriam repartidos de modo homogêneo, fazer atenção, portanto à análise de material com múltiplas fases (camadas, lamelas, inclusões)) e d) geometria da superfície analisada (os programas de cálculo quantitativo são elaborados para superfícies planas, polidas e homogêneas). Neste caso, as partículas analisadas neste estudo possuem superfícies irregulares, o que também aumenta a fonte de erro. Por exemplo, se uma partícula apresentar concentrações elevadas de ferro em uma região e concentrações menores em outra, a porcentagem de ferro será calculada para toda a partícula, que é considerada pelo programa como se tivesse uma superfície plana, polida e homogênea (USEPA, 2002).

Na prática para determinar a superfície dos picos é preciso fazer a deconvolução do espectro. Esta operação consiste em fazer seguir os contornos do espectro por uma curva matemática sobre a qual serão efetuados os cálculos desejados. É necessário, ainda, efetuar uma correção sobre as superfícies medidas de maneira a levar em conta as diferentes interações físicas que intervêm no material. Por exemplo, pode-se utilizar a correção “ZAF”, que permite ter em conta a influência do número atômico dos elementos sobre a eficácia da excitação e da detecção (fator Z), da probabilidade que um raio-X seja absorvido antes mesmo de ser detectado (fator A) e da contribuição dos raios-X emitidos por um outro elemento (fluorescência secundária, fator F) (GOLDSTEIN et al.,1992).

Apesar das fontes de imprecisão, a técnica empregada neste trabalho vem sendo amplamente utilizada em análise de partículas entre outros, Conner e Williams (2004), Srivastava e Jain (2006), Tasic et al. (2006), Hu et al. (2006), Saitoh (2008), Gentaz et al. (2012), Wagner et al. (2012), Speak et al. (2012), Wang et al. (2013), visto que mesmo com as imprecisões/incertezas relacionadas à técnica, os resultados obtidos são de precisão adequada para os objetivos propostos (USEPA, 2002).

#### 4.3 CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES

Com o objetivo de determinar a origem provável de cada partícula presente nas imagens MEV/EDS, foram coletadas amostras nas principais fontes da região. A amostragem nas fontes emissoras foi realizada nos seguintes grupos: (i) manuseio de minério de ferro bruto (ii) manipulação de pelotas de minério de ferro, (iii) ressuspensão de partículas de solo ou vias, (iv) aerossol marinho e (v) manuseio de carvão e coque. A coleta dessas amostras se deu diretamente nas pilhas de estocagem para a caracterização. A escolha desses grupos foi baseada nos resultados de Santos e Reis (2010), que apontaram estas atividades como as principais responsáveis pela maior parcela das Partículas Sedimentadas na região. As amostras de partículas foram fixadas sobre placas de cobre de 5 cm x 5 cm cobertas por material adesivo de cobre, semelhantes às aquelas utilizadas nas 04 estações para a amostragem de Partículas Sedimentadas. Estas placas foram então analisadas, de acordo com o procedimento descrito na seção 4.3, para a determinação das características químicas e morfológicas das partículas oriundas de cada fonte.

No caso dos grupos aerossol marinho e manuseio de carvão e coque, que possuem partículas com características claramente identificáveis, foram selecionadas manualmente Partículas Sedimentadas nas placas de coleta pertencentes a estas fontes durante o período de amostragem para levantar as características químicas e morfológicas das partículas.

Com o objetivo de estabelecer as características químicas e morfológicas das partículas de cada fonte emissora, os resultados das análises MEV/EDS foram processados em 03 etapas. Primeiramente, foi efetuada uma análise global da composição de todas as partículas nas amostras de cada fonte para identificar grupos de composição semelhante.

Nesta etapa foram identificados 6 grupos de partículas com base em seus elementos majoritários: (i) ricas em Fe, (ii) Si, (iii) Al, (iv) Ca, (v) NaCl e (vi) outros. Este último grupo é composto por partículas sem clara definição de elemento majoritário, mas possuem em sua composição elementos minoritários tais como Ce, Pb, Hg, S, P, Ti e outros. Desta forma, foram determinados os principais grupos integrantes das amostras de cada fonte.

Na segunda etapa, para cada fonte foram analisadas faixas de variação das características químicas e morfológicas de cada grupo, por exemplo, determinar a faixa de diâmetros das partículas ricas em Fe nas amostras da Fonte A ou a faixa de diâmetros das partículas ricas em Fe nas amostras da Fonte B. As faixas de variação de cada parâmetro (composição e características físicas das partículas) de cada grupo, em cada fonte, foram utilizadas para construir os intervalos esperados de variação das propriedades. Para evitar que os valores extremos de cada uma destas propriedades interferissem nos tamanho dos intervalos, estes foram construídos com base nos percentis P05 e P95 de cada amostra de fonte, ou seja, os intervalos de variação esperados foram construídos considerando 90% das partículas analisadas.

Na terceira etapa, os intervalos de variação esperados de cada parâmetro foram analisados em busca de características que possam ser usadas para separação, sendo definidas regras de identificação de origem provável para cada propriedade. Por exemplo, se o diâmetro das partículas ricas em Fe variou entre 0,1 e 100,0  $\mu\text{m}$  nas amostras da fonte A e 0,5 a 25,0  $\mu\text{m}$  nas amostras da Fonte B. Nesse caso, é possível definir a regra de separação de que se o diâmetro de partícula rica em Fe for superior a 25,0  $\mu\text{m}$ , existe maior probabilidade de que esta partícula oriunda da Fonte A e não da Fonte B.

É importante notar que este conceito é baseado na hipótese estatística de que a variação das propriedades nas amostras representa a variação esperada da população. A partir desta hipótese, se 95% das partículas ricas em Fe da Fonte A são menores que 25,0  $\mu\text{m}$ , espera-se que uma partícula oriunda desta fonte, que seja encontrada no ambiente, tenha 95% de probabilidade de ter diâmetro menor que 25,0  $\mu\text{m}$  e apenas 5% de probabilidade de ser maior do que 25,0  $\mu\text{m}$ . Neste contexto, poderíamos dizer com confiança de 95% que uma partícula rica em Fe e com diâmetro maior que 25,0  $\mu\text{m}$  não é oriunda da Fonte A.

Por se tratarem de critérios baseados em uma hipótese estatística, eventualmente uma partícula pode atender a uma regra de uma fonte, mas não atender a outra regra da mesma fonte, ou atender a critérios de enquadramento para duas, três ou mais fontes diferentes. Para resolver este problema, foi definido o sistema de pontuação para cada regra, cada vez que uma partícula atende a uma regra de enquadramento em uma fonte, sua pontuação é somada de 01.

A Tabela 4.3 mostra um exemplo do sistema de pontuação para cada regra estabelecida. Desta forma, se uma partícula rica em Fe (partícula 1) atende a 03 regras para ser enquadrada na Fonte A e atende a 01 regra para ser enquadrada na Fonte B, sua pontuação é igual a 03 para A e 01 para B, portanto, esta partícula é considerada como pertencente a Fonte A. Assim, quando a maioria dos pontos indica uma fonte específica, a partícula é indicada como pertencente àquele grupo, entretanto, quando as pontuações são iguais para mais de uma fonte analisada, a partícula é destacada como provável pertencente a duas ou mais fontes. No exemplo da Tabela 4.3, a partícula 2 se enquadrou em duas regras para as Fontes A e B, portanto, esta partícula pertence provavelmente a Fonte A ou a Fonte B.

O número de partículas destacadas como prováveis pertencentes a duas ou mais fontes é utilizado para construir as incertezas de cada estimativa de contribuição de fontes, ou seja, se 50 partículas são designadas como Fonte A e 10 partículas são designadas como Fonte A ou B, o resultado para Fonte A está entre 50 e 60. Após a identificação da contribuição das fontes, os resultados finalmente foram comparados com aqueles obtidos por Santos e Reis (2010).

Tabela 4.3 – Exemplo do sistema de pontuação em cada regra.

Partículas ricas em Fe	Fonte A				Fonte B				Classificação final
	R1	R2	R3	R4	R1	R2	R3	R4	
1	X	X	X			X			Fonte A
2			X	X	X	X			Fonte A ou B

OBS: R corresponde a Regra.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

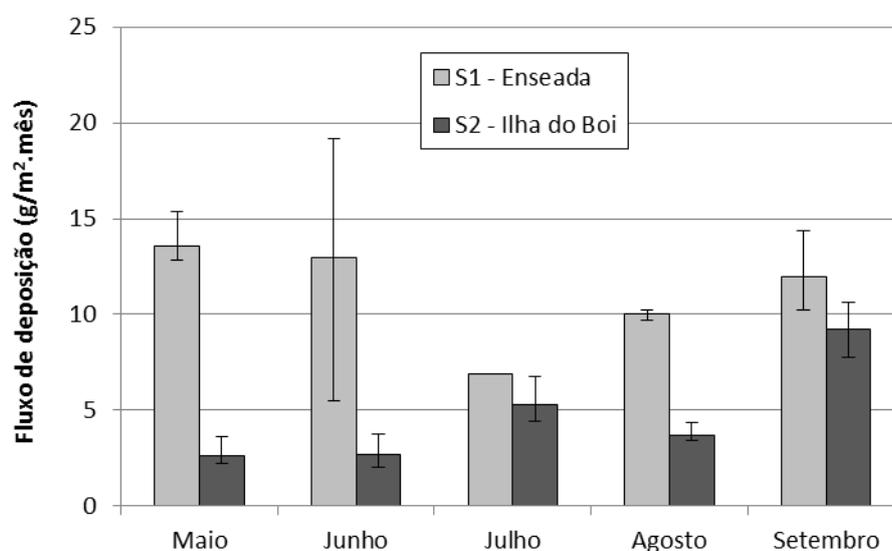
Este capítulo apresenta os resultados obtidos neste trabalho e as discussões a cerca dos mesmos. O material apresentado esta dividido em 4 seções. A Seção 5.1 apresenta os resultados obtidos pela medições de fluxo de posição, tentando correlacionar os resultado obtidos com dados de direção e velocidade do vento e concentrações de PTS e MP<sub>10</sub> medidas durante a campanha de monitoramento. A Seção 5.2 apresenta os resultados das análises químicas e morfológicas das partículas sedimentadas, incluindo imagens dos principais grupos de partícula encontrados. A Seção 5.3 descreve a distribuição de tamanhos de partículas encontradas nas amostras de partículas sedimentadas e sua variação com base na composição química. E finalmente, a Seção 5.4 apresenta os resultados obtidos para a identificação de origem provável das partículas, descrevendo características físicas e químicas das partículas oriundas das fontes da região e suas contribuições para as partículas sedimentadas nos pontos de monitoramento.

### 5.1 FLUXO DE DEPOSIÇÃO

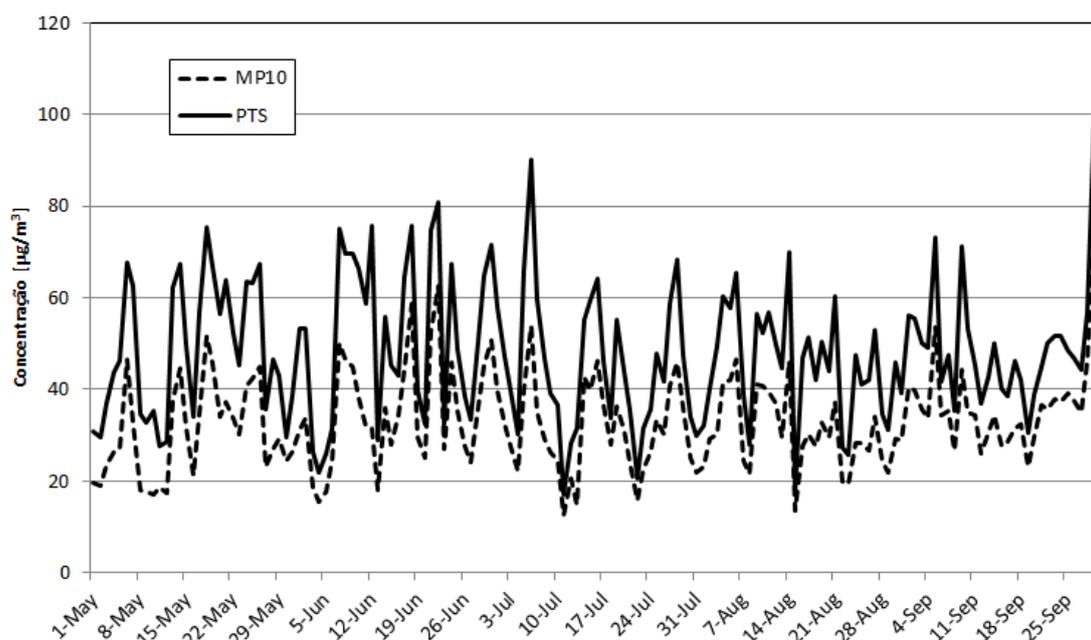
A Figura 5.1 apresenta o fluxo de deposição nos pontos S1 e S2 e as médias diárias de concentração de MP<sub>10</sub> e PTS em S1, durante o período de medição. Os resultados obtidos indicam níveis de deposição significativamente elevados em S1 (Figura 5.1a), entre 6,9 e

13,6 g/m<sup>2</sup>/mês, sendo maiores do que os valores indicados na maioria dos padrões internacionais (entre 5,0 e 10 g/m<sup>2</sup>/mês). Pode-se observar na Figura 5.1b que as concentrações médias de MP<sub>10</sub> e PTS não variaram significativamente durante o período de amostragem, mas os picos de concentração durante os meses de maio e junho foram mais pronunciados, o que pode explicar a maior taxa de deposição medida durante estes meses. Além disso, o final do mês de setembro também apresentou concentrações elevadas, o que pode estar relacionado ao aumento do fluxo de deposição de setembro em relação a agosto. As concentrações de MP<sub>10</sub> e PTS não ultrapassaram o Padrão de Qualidade do Ar (150 e 240 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente).

Em S2, os valores de fluxo de deposição são crescentes ao longo da campanha de monitoramento, aumentando mais de 3 vezes ao longo do período monitorado e chegando a 9,2 g/m<sup>2</sup>/mês em setembro. Tal aumento não está claramente correlacionado com o aumento de concentrações de MP<sub>10</sub> e PTS medido em S1. Entretanto, esta tendência está provavelmente relacionada com o aumento da velocidade média do vento e maior frequência de ocorrência de ventos da direção N-NE (Figura 5.2), trazendo partículas da região industrial. Uma vez que as principais fontes de emissão industriais de partículas estão relacionadas à movimentação de pilhas de estocagem de minério e carvão, que são fortemente dependentes da ação eólica.



(a)



(b)

Figura 5.1 – (a) Fluxo de deposição nos pontos S1 e S2, obtido pela média entre os quatro amostradores posicionados em cada estação e as barras de erro indicam os valores máximos e mínimos obtidos entre os quatro amostradores<sup>1</sup>; (b) médias diárias de concentração de MP<sub>10</sub> e TSP em S1 durante o período de medição.

<sup>1</sup> No mês de julho na Enseada, só foi possível medir o fluxo de deposição em apenas um coletor, portanto, não há o valor da incerteza neste período.

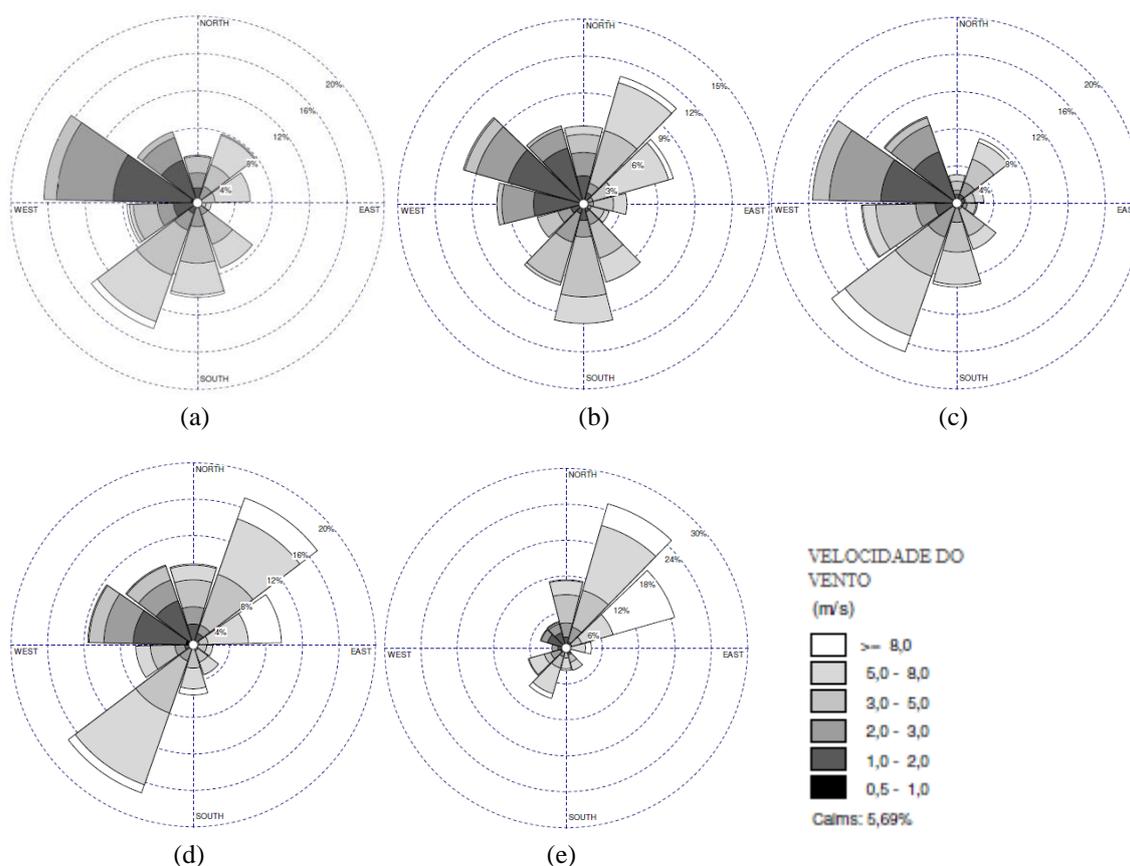


Figura 5.2 - Rosa dos ventos referente a média mensal de (a) maio; (b) junho; (c) julho; (d) agosto e (e) setembro, do ano de 2010.

## 5.2 ANÁLISE QUÍMICA E MORFOLÓGICA DE PS

A Figura 5.3 mostra uma vista geral da placa de coleta de partículas após a exposição por 10 dias em S1. Pode-se perceber que o formato e as dimensões das partículas são bastante variados e que as partículas depositadas estão distribuídas esparsamente sobre a placa de coleta.

A Figura 5.4 mostra imagens das amostras coletadas nos dois pontos de coleta. Os principais grupos de partículas encontradas são: partículas com alto Si e Al com baixas concentrações de K, Ti ou Fe, provavelmente aluminossilicatos relacionadas à ressuspensão de solos (Fig 5.4a até 5.4d), partículas ricas em C, que podem ser de origem orgânica, relacionadas a processos biogênicos, queima ou manuseio de carvão (Fig 5.4d a

5.4f), e partículas com alto Fe, provavelmente relacionadas as atividade siderúrgicas da região (Fig. 5.4g a 5.4i). Também foi encontrada a presença significativa de partículas de NaCl (Fig. 5.4j e 5.4k), C-CaO (Fig. 5.4l) e com alto teor de Ca-Mg.

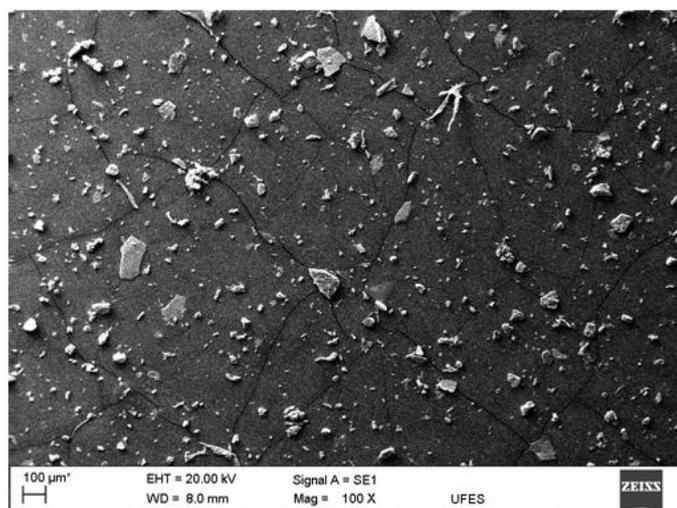


Figura 5.3 – Imagem MEV com magnificação de 100 vezes apresentando uma vista geral da placa de coleta de partículas após a exposição por 10 dias em S1.

É possível notar que as partículas aparecem muitas vezes agregadas com outras partículas de composição similar ou compostas de outros elementos, como as partículas mostradas na Fig. 5.4h, que apresenta uma partícula de alto Fe ligada a uma partícula de NaCl, ou as partículas mostradas nas Fig. 5.4a e 5.4b que mostram uma grande partícula de alto Si e Al ligadas á diversas outras partículas menores de Si. A Fig. 5.4c mostra um aglomerado envolvendo partículas de composição diversa, incluindo Si, Fe, NaCl. A Fig. 5.5 apresenta uma ampliação de 10.000 x de uma partícula de Si e Al, mostrando pequenas partículas de composição diferente. Com a técnica de caracterização EDS empregada, não é possível indicar claramente a composição da partícula devido a seu reduzido tamanho, sendo apenas possível uma análise qualitativa que indica a presença de S, K, Na e Ca.

Enquanto o grupo de partículas com alto Si possui partículas de morfologia razoavelmente similar, o grupo de partículas com alto Fe contém partículas bastante distintas, desde partículas com cantos angulosos (Figs. 5.4g e 5.4h) até partículas quase esféricas (Fig. 5.4i), que são muito menos frequentes.

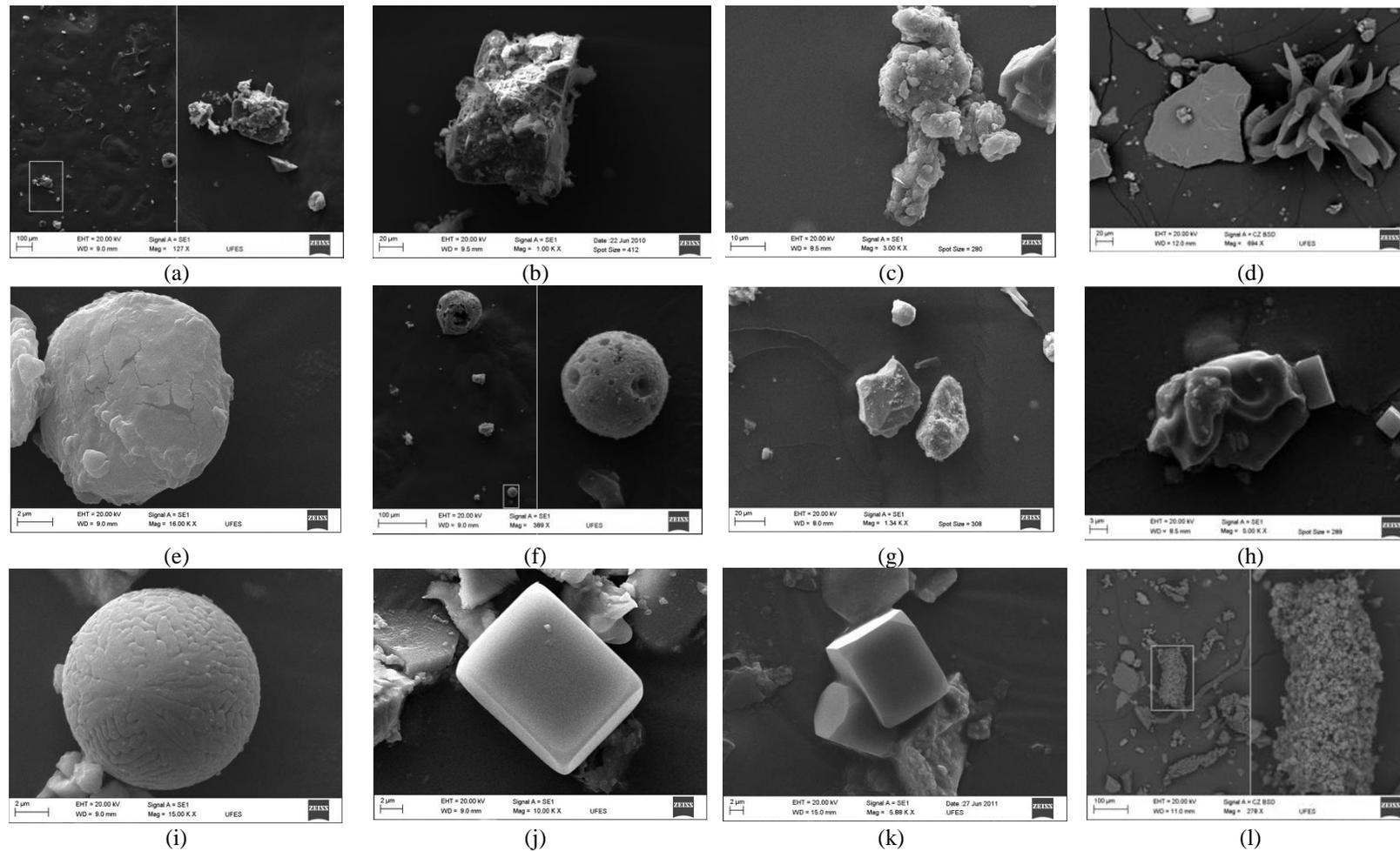


Figura 5.4 - Imagens das amostras coletadas nos dois pontos de coleta; (a) vista geral da placa de coleta de partículas após a exposição por 10 dias em S1, (b até d) partículas com alto Si e Al (d até f) partículas ricas em C, (g até i) partículas com alto Fe, (j até k) Sal marinho, (l) C-Ca.

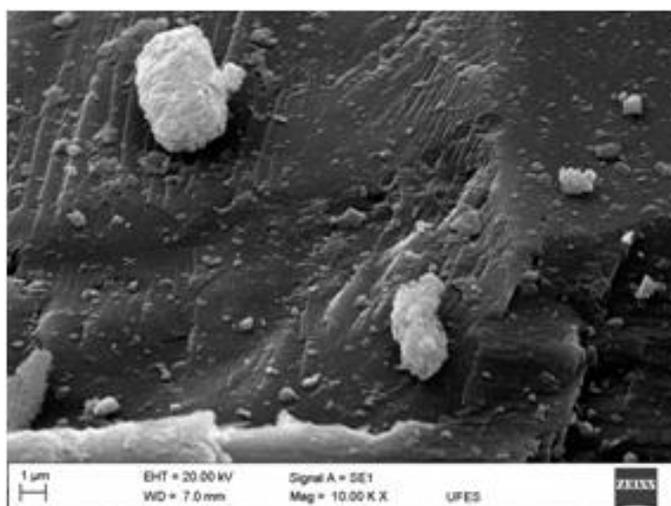


Figura 5.5 – Imagem MEV com magnificação de 10.000 vezes de uma partícula de Si e Al mostrando pequenas partículas de composição diferente, com presença de S, K, Na e Ca.

### 5.3 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO

A Figura 5.6 apresenta uma distribuição das partículas em classes de tamanho, composição química e formato. As Figuras 5.6(a) e 5.6(b) mostram a frequência de ocorrência dos grupos mais comuns, sendo os limites de concentração separadores de cada classe definidos como os limites mínimos para definição de grupos sem superposição. É importante lembrar que a técnica EDS empregada não possui elevada sensibilidade para elementos leves, desta forma C e Na nas amostras somente é detectado adequadamente em altas concentrações. Os grupos mais frequentes são os grupos com elevada concentração de Fe e Si. É possível notar que o grupo mais frequente em S1 é Si e em S2 é o Fe. Este comportamento está provavelmente relacionado às fontes predominantes em cada região. Enquanto, S1 possui influência significativa do trânsito de veículos que representa significativa ressuspensão em vias, S2 possui uma influência maior das emissões das indústrias siderúrgicas. S2 também está localizado mais próximo ao mar, apresentando maior influência do aerosol marinho.

Outra característica interessante é a presença significativa de partículas com elevadas concentrações de Ca-Mg e Ca-C em S1, sendo que a presença de maiores concentrações de

Ca pode estar relacionada com atividades de construção (AMATO et al., 2009), que são bastante intensas na região de S1.

Além da frequência de ocorrência de grupos de composição química similar é interessante observar que os grupos possuem distribuições de tamanho bastante características. Por exemplo, as partículas com alto Fe são mais frequentemente em partículas maiores que 2,5  $\mu\text{m}$ , sendo que aproximadamente 70% das partículas com alto Fe em S1 e 80% em S2 são maiores que 2,5  $\mu\text{m}$ ; e menos de 1% das partículas de Fe em S2 são menores que 1,0  $\mu\text{m}$  e menos de 2.5% em S2. Esta tendência pode ser melhor observada nos gráficos normalizados das Figuras 5.6(c) e 5.6(d).

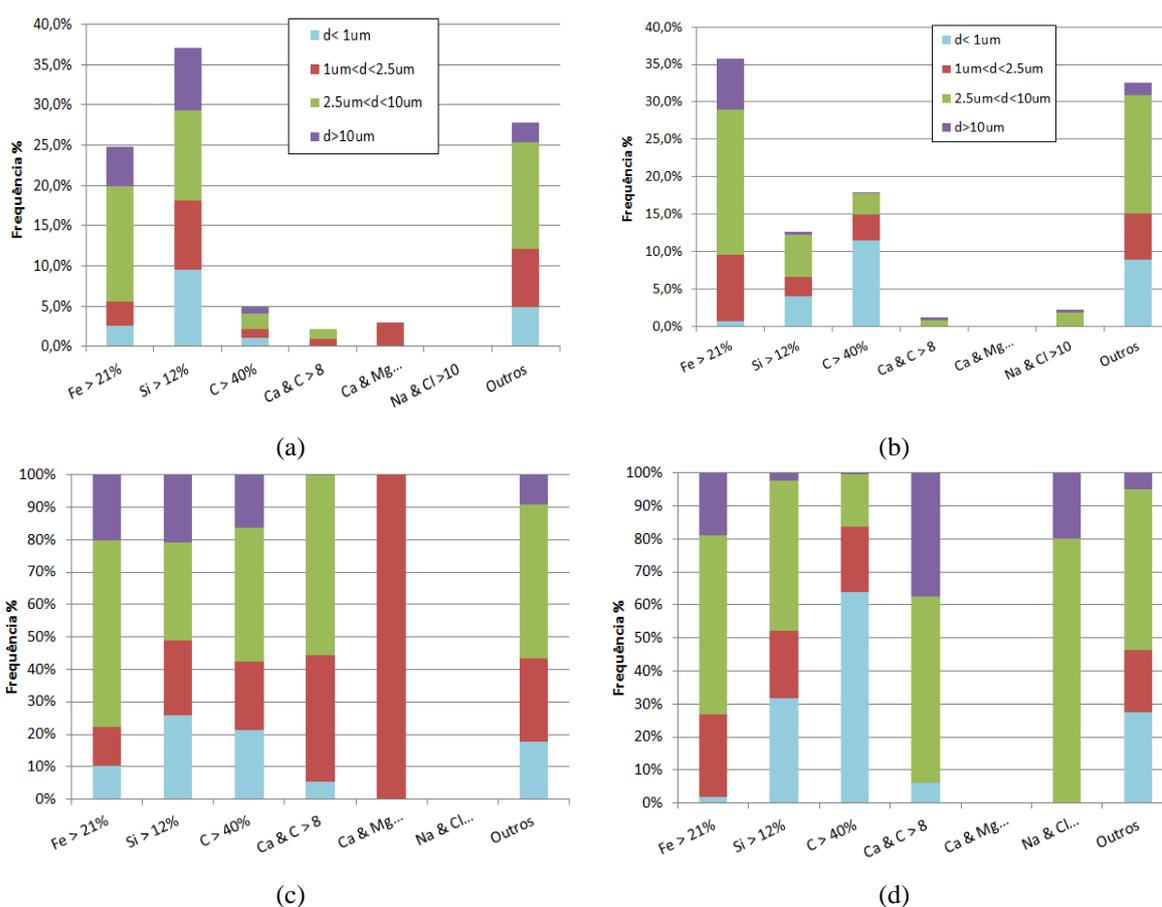


Figure 5.6. Distribuição percentual das partículas em relação ao total de partículas na amostra em classes de tamanho, composição química e formato em (a) S1 e (b) S2 e distribuição percentual das partículas em relação ao total de partículas de composição similar na amostra em classes de tamanho, composição química e formato em (c) S1 e (d) S2.

Por outro lado, as partículas de elevado Si apresentam uma distribuição de aproximadamente 50% maior que 2,5  $\mu\text{m}$  em ambos os sites. As diferenças mais marcantes entre os sites ficam por conta do tamanho das partículas ricas em C, visto que partículas de alto C menores que 1,0  $\mu\text{m}$  chegam a 65% das amostras em S2 e apenas 20% nas amostras em S1. Este comportamento está provavelmente relacionado a natureza mais industrial das fontes responsáveis pelas partículas em S2. Além das emissões industriais, uma parcela importante das partículas com alto C são as emissões biogênicas, que são partículas da ordem de 50  $\mu\text{m}$ , morfologia bastante complexa e estão normalmente relacionadas a sementes, esporos, polens ou partículas biológicas (microorganismos).

Uma tendência oposta foi observada para as partículas C-Ca, que são significativamente maiores em S2 do que em S1, possuindo mais de 90% das partículas maiores que 2,5  $\mu\text{m}$  em S2 e um pouco mais de 50% em S1. Novamente, esta tendência deve estar relacionada à natureza das fontes que influenciam cada região (maior influência de fontes industriais em S2).

A Figura 5.7 mostra a distribuição de tamanhos das partículas em número (Figs. 5.7a e 5.7b) e em massa (Figs. 5.7c e 5.7d). Pode-se observar que o número de partículas por  $\text{cm}^2$  em S2 é significativamente superior ao que observado em S1, especialmente devido ao grande número de partículas menores que 2,5  $\mu\text{m}$  com alto Fe e partículas menores que 1,0  $\mu\text{m}$  com alto C. Entretanto, a massa de partículas depositada em S1 é significativamente maior que em S2, corroborando os resultados de fluxo de deposição obtidos pelos coletores ASTM D1739.

As curvas de distribuição de massa de partículas para os pontos S1 e S2 (Figs. 5.7c e 5.7d) exibem comportamento bastante similar, com a maior parte da massa de partículas acima de 2,5  $\mu\text{m}$ , chegando ao máximo na faixa de 60 a 80  $\mu\text{m}$ . Apesar das partículas maiores que 80  $\mu\text{m}$  possuírem massa considerável, seu número nas amostras é bastante reduzido, fazendo com que a massa de partículas acima 80  $\mu\text{m}$  seja um pouco menor.

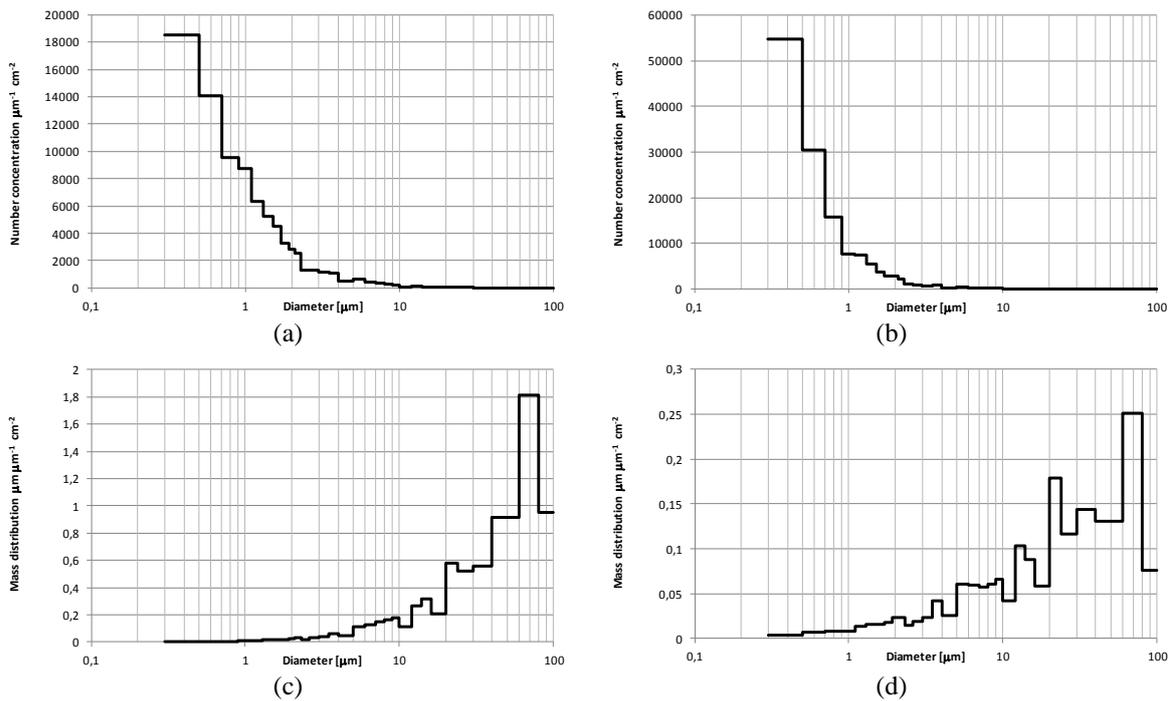
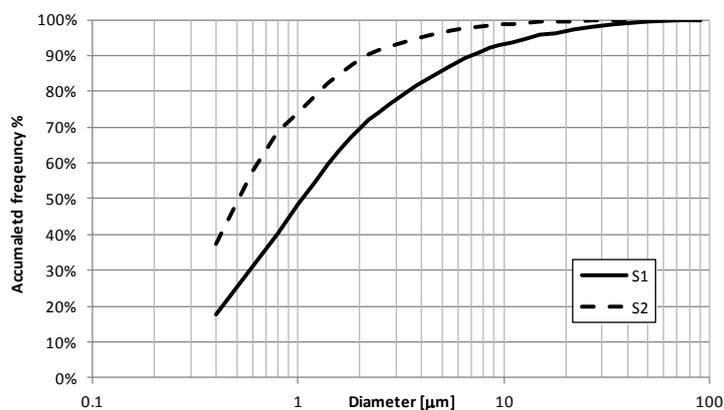
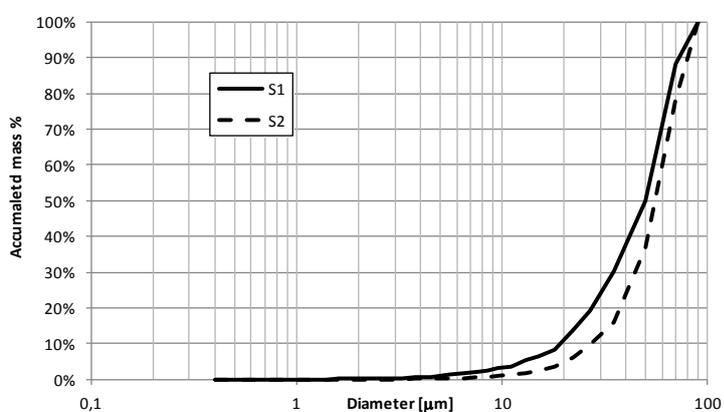


Figure 5.7 - Distribuição de tamanhos das partículas; (a, b) distribuição em número em S1 e S2, respectivamente; (c, d) curvas de distribuição de massa de partículas para os pontos S1 e S2, respectivamente.

A Figura 5.8 apresenta a distribuição acumulativa de frequência (Fig. 5.8a) e de massa (Fig. 5.8b) em função do diâmetro das partículas. Pode-se notar que mais de 95% das Partículas Sedimentadas são menores que 10  $\mu\text{m}$ . Entretanto, mais de 95% da massa depositada é de partículas maiores que 10  $\mu\text{m}$  em ambos pontos de amostragem. Apesar das similaridades entre as curvas de distribuição acumulativa em S1 e S2, pode-se notar que a declividade das curvas é diferente para S1 e S2. As curvas de S2 exibem um número maior de partículas menores que 10  $\mu\text{m}$ , tornando a curva de distribuição S1 ligeiramente mais suave.



(a)



(b)

Figure 5.8 - Distribuição acumulativa de frequência (a) e de massa (b) em função do diâmetro das partículas.

#### 5.4 IDENTIFICAÇÃO DE ORIGEM DAS PARTÍCULAS

Esta seção está dividida em 2 partes. Primeiramente, a seção 5.4.1 apresenta uma análise das características físicas e químicas das partículas oriundas das fontes da região. A Seção 5.4.2 apresenta os resultados da contribuição de cada fonte e a comparação com os resultados obtidos por Santos e Reis (2010).

##### 5.4.1 – Características físicas e químicas das partículas nas fontes da região

Conforme descrito na Seção 4.3, foram coletadas amostras nas principais fontes da região, sendo as amostragens realizadas nos seguintes grupos de fontes: (i) manuseio de minério

de ferro bruto (ii) manipulação de pelotas de minério de ferro, (iii) ressuspensão de partículas de solo ou vias, (iv) aerosol marinho e (v) manuseio de carvão e coque.

A análise global da composição de todas as partículas nas amostras de cada fonte para identificar grupos de composição semelhante. Nesta etapa foram identificados 7 grupos de partículas com base em seus elementos majoritários: (i) ricas em Fe, (ii) Si, (iii) Al, (iv) Ca, (v) NaCl, (vi) C e (vii) outros. Este último grupo é composto por partículas sem clara definição de elemento majoritário, mas possuem em sua composição elementos minoritários tais como Ce, Pb, Hg, S, P, Ti e outros. Os grupos de partículas de composição semelhante presentes nas amostras e a porcentagem de partículas em cada fonte de cada um dos grupos são apresentados na Tabela 5.1. Pode-se observar que alguns grupos de partículas podem ser claramente ligados a um tipo de fontes, tais como partículas ricas em NaCl ou Ca, que podem ser diretamente ligadas à fonte Aerosol Marinho e manuseio de pelotas, respectivamente. Entretanto partículas ricas em Fe ou Si estão presentes em mais de uma fonte e devem ser encontrados parâmetros adicionais para identificação ou separação de sua origem.

Desta forma, para cada grupo de partículas de composição semelhante em cada fonte foram analisadas faixas de variação das características químicas e morfológicas. Os intervalos esperados de variação das propriedades construídos com base nos percentis P05 e P95 de cada grupo estão apresentados na tabela 5.2. É possível observar que existe sobreposição entre os intervalos de variação de cada propriedade, entretanto, podem-se distinguir faixas de variação das propriedades que levem a uma identificação de origem provável. Por exemplo, o diâmetro das partículas ricas em Fe presentes nas amostras de minério é significativamente menor do que o diâmetro das partículas ricas em Fe presentes nas amostras geradas pelo manuseio de pelotas. Além dos parâmetros morfológicos, a concentração de elementos minoritários também pode ser usada como separador, como por exemplo, a presença mais acentuada de Ca nas partículas oriundas do manuseio de pelotas. Os intervalos mais significativos para a separação das partículas estão destacados em negrito na tabela 5.2.

Tabela 5.1 – Grupos de partículas de composição semelhante presentes nas amostras.

<b>Grupos</b>	<b>Partículas</b>	<b>Fontes</b>
1	Ricas em Si	Minério de ferro Pelota de minério de ferro Crosta
2	Ricas em Fe	Minério de ferro Pelota de minério de ferro
3	Ricas em Ca	Pelota de minério de ferro
4	Ricas em Na Cl	Mar (sal marinho)
5	Ricas em Al	Crosta
6	Ricas em C	Minério de ferro Coke ou Carvão
7	Ricas em outros elementos	Outras fontes

Tabela 5.2 - Intervalos de variação entre os percentis P05 e P95 das características químicas e físicas das partículas analisadas nas amostras de cada fonte.  
(Continua)

Tipo de partícula	Ricas em Fe		Ricas em Si			Ricas em Ca		NaCl	Ricas em Al	
	Fonte →	Minério	Pelota	Minério	Pelota	Crosta	Pelota	Mar	Minério	Crosta
		P05-P95	P05-P95	P05-P95	P05-P95	P05-P95	P05-P95	P05-P95	P05-P95	P05-P95
Rugosidade		1.04-1.59	1.06-1.57	1.06-1.29	1.06-1.37	1.06-1.4	1.06-1.24	1.04-2.56	1.06-1.21	1.06-1.26
Compacidade		1.27-5.95	1.39-5.09	1.27-3.39	1.44-3.04	1.27-4.61	1.34-2.32	1.27-13.12	1.67-3.62	1.27-2.91
<b>Alongamento</b>		<b>1.0-16.64</b>	<b>1.81-13.9</b>	<b>1.00-8.53</b>	<b>1.96-7.41</b>	<b>1.00-12.39</b>	<b>1.40-5.11</b>	<b>1.17-39.18</b>	<b>2.92-9.25</b>	<b>1.00-7.00</b>
Perfil		1.13-3.50	1.15-3.00	1.06-2.72	1.27-2.55	1.00-4.00	1.08-2.19	1.29-2.21	1.62-3.53	1.00-3.68
<b>Perímetro (µm)</b>		<b>1.13-352</b>	<b>1.47-197.8</b>	<b>0.91-186.9</b>	<b>2.63-114</b>	<b>0.79-59.62</b>	<b>0.95-69.49</b>	<b>11.3-141.6</b>	<b>4.05-32.6</b>	<b>0.79-16.7</b>
Circularidade		1.09-5.70	1.28-4.23	0.89-3.3	0.91-4.8	0.79-4.91	1.57-1.57	1.50-3.59	2.17-5.3	0.79-3.39
<b>Diâmetro (µm)</b>		<b>0.3-54.34</b>	<b>0.3-25.87</b>	<b>0.25-42.64</b>	<b>0.41-12.8</b>	<b>0.22-8.77</b>	<b>0.25-10.36</b>	<b>2.84-12.82</b>	<b>0.7-6.61</b>	<b>0.22-3.31</b>
<b>Largura (µm)</b>		<b>0.2-16.41</b>	<b>0.20-10.0</b>	<b>0.2-19.59</b>	<b>0.26-7.88</b>	<b>0.2-2.07</b>	<b>0.2-6.44</b>	<b>1.53-7.71</b>	<b>0.21-2.51</b>	<b>0.20-1.33</b>
<b>Comprim.(µm)</b>		<b>0.37-160</b>	<b>0.5-88.64</b>	<b>0.26-73.89</b>	<b>0.97-49.6</b>	<b>0.2-24.73</b>	<b>0.28-28.3</b>	<b>1.25-69.04</b>	<b>1.82-13.8</b>	<b>0.20-7.32</b>
Na Wt%		0.00-0.59	0.00-2.56	0.00-4.17	0.00-0.3	0.00-0.82	0.00-2.49	10.1-19.47	0.02-0.57	0.00-0.41
Mg Wt%		0.00-0.00	0.00-0.00	0.00-1.51	0.00-0.82	0.00-2.92	0.00-0.00	0.00-0.67	0.00-1.24	0.00-0.1
<b>Al Wt%</b>		<b>0.00-9.02</b>	<b>0.02-4.31</b>	<b>0.1-25.44</b>	<b>0.11-7.4</b>	<b>0.14-22.33</b>	<b>0.1-2.84</b>	<b>0.00-5.13</b>	<b>4.88-17.8</b>	<b>18.1-75.75</b>
Si Wt%		0.00-8.77	0.00-4.95	8.03-47.86	8.8-44.31	12.91-60.0	0.19-9.96	0.00-8.37	3.97-16.5	0.47-13.97
P Wt%		0.00-0.45	0.00-2.07	0.00-0.05	0.00-0.74	0.00-0.12	0.00-2.49	0.00-0.02	0.00-0	0.00-0.19
S Wt%		0.00-2.18	0.00-3.12	0.00-2.7	0.00-1.22	0.00-1.77	0.12-12.4	0.00-1.16	0.09-1.49	0.00-0.42
Cl Wt%		0.00-0.21	0.00-0.99	0.00-0.14	0.00-0.09	0.00-0.31	0.00-1.04	18.5-44.54	0.00-0.16	0.00-0.48
K Wt%		0.00-0.59	0.00-2.32	0.00-0.5	0.04-0.79	0.00-9.41	0.00-0.79	0.00-0.45	0.13-0.59	0.01-1.88
<b>Ca Wt%</b>		<b>0.04-0.91</b>	<b>0.45-10.62</b>	<b>0.09-5.43</b>	<b>0.64-8.32</b>	<b>0.00-7.18</b>	<b>17.17-41.7</b>	<b>0.22-1.83</b>	<b>0.04-0.62</b>	<b>0.17-2.07</b>
<b>Ti Wt%</b>		<b>0.06-1.09</b>	<b>0.05-2.63</b>	<b>0.06-0.69</b>	<b>0.07-1.06</b>	<b>0.03-2.44</b>	<b>0.02-2.42</b>	<b>0.00-0.47</b>	<b>0.08-0.94</b>	<b>0.18-1.47</b>
V Wt%		0.00-1.19	0.00-1.26	0.00-0.68	0.04-0.29	0.00-0.36	0.00-0.84	0.00-0.33	0.00-0.25	0.00-0.47

Tabela 5.2 - Intervalos de variação entre os percentis P 05 e P95 das características químicas e físicas das partículas analisadas nas amostras de cada fonte.  
(Conclusão)

Tipo de partícula	Ricas em Fe		Ricas em Si			Ricas em Ca	NaCl	Ricas em Al		
	Fonte →	Minério	Pelota	Minério	Pelota	Crosta	Pelota	Mar	Minério	Crosta
		P05-P95	P05-P95	P05-P95	P05-P95	P05-P95	P05-P95	P05-P95	P05-P95	P05-P95
Cr Wt%		0.03-0.98	0.00-2.10	0.00-0.5	0.11-0.59	0.00-0.46	0.03-0.28	0.02-0.38	0.03-0.65	0.01-0.6
Mn Wt%		0.07-6.22	0.01-2.72	0.04-1.21	0.11-0.71	0.02-0.58	0.09-2.3	0.02-0.55	0.39-0.91	0.04-0.66
Fe Wt%		6.32-77.7	19.91-70.1	0.31-21.79	3.42-13.7	0.09-13.61	4.48-12.46	0.53-11.19	1.93-11.5	0.61-5.86
Co Wt%		0.05-2.53	0.00-4.36	0.00-0.7	0.01-1.35	0.00-0.74	0.00-0.71	0.06-0.93	0.07-0.68	0.06-0.67
Zn Wt%		0.01-1.66	0.00-1.14	0.01-1.91	0.36-1.25	0.03-1.39	0.01-0.87	0.09-1.28	0.22-1.55	0.04-1.63
Ce Wt%		0.14-3.83	0.15-7.42	0.36-2.36	0.16-3.14	0.12-2.2	0.20-6.87	0.00-1.25	0.22-2.53	0.38-2.00

#### 5.4.2 – Contribuição de fontes

Os intervalos de variação apresentados na tabela 5.2 foram usados para definir regras de identificação de origem provável para cada propriedade. Por exemplo, o diâmetro das partículas ricas em Fe variou entre 0,30 e 54,34  $\mu\text{m}$  nas amostras de minério e 0,30 a 25,87  $\mu\text{m}$  nas amostras oriundas de manuseio de pelotas. Nesse caso, foi definida a regra de separação de que se o diâmetro de uma partícula rica em Fe for superior a 25,87  $\mu\text{m}$ , existe maior probabilidade de que esta partícula oriunda de manuseio de minério e não de manuseio de pelotas. As regras definidas para os grupos de partículas presentes em mais de uma fonte estão sumarizadas na tabela 5.3.

A Figura 5.9 apresenta os resultados obtidos pela aplicação das regras de separação, conforme indicado na Seção 4.3, para os 04 pontos de monitoramento, indicando a distribuição percentual de partículas de cada grupo de composição química nos pontos de monitoramento S1, S2, S3 e S4. É importante notar que as partículas ricas em Fe e em C são maioria em S1 (Fig. 5.9a), indicando a forte influência industrial na região. Pode-se observar que existe uma maior influência das partículas ricas em Si no ponto S2 (Fig. 5.9b), que provavelmente está relacionado à ressuspensão de vias. Nos pontos S3 e S4, é possível observar que as partículas ricas em Si são dominantes nas amostras (Fig. 5.9c e 5.9d). Desta forma, ao se afastar da região industrial, existe uma gradual redução da importância das partículas ricas em Fe e ricas em C, havendo um aumento da importância das partículas ricas em Si. Esta tendência está fortemente relacionada à natureza das atividades industriais da região, que envolvem um considerável manuseio de minério de ferro bruto e pelotas de minério de ferro, e manuseio e queima de carvão e coque. Além das partículas ricas em Fe, Si, C, Ca, NaCl e Al, foram detectadas também partículas ricas em S e P e outras com composição predominante de elementos minoritários tais como Ce, Pb, Hg, Ti e outros.

Tabela 5.3 - Regras de separação para partículas ricas em Fe, Si e Al de cada fonte.

Fe	Si	Al
<b>Minério de ferro</b>		
Se Alongamento > 13,9 µm	Se Perímetro > 114,40 µm	Se Compacidade > 2,91
Se Perímetro > 197,88 µm	Se Diâmetro > 12,87 µm	Se Alongamento > 7,00
Se Circularidade > 4,22 µm	Se Largura > 7,87 µm	Se Perímetro > 16,70 µm
Se Diâmetro > 25,87 µm	Se Comprimento > 49,6 µm	Se Circularidade > 3,38
Se Largura > 10,00 µm	Se Na > 0,81 %	Se Diâmetro > 3,30 µm
Se Comprimento > 88,63 µm	Se Al > 22,33 %	Se Largura > 1,33 µm
Se Perfil > 3,00	Se S > 1,77 %	Se Comprimento > 7,32 µm
Se Comprimento < 0,49 µm	Se V > 0,35 %	Se Mg > 0,09 %
Se Circularidade < 1,27	Se Mn > 0,70 %	Se Si > 13,96 %
Se Perímetro < 1,46 µm	Se Fe > 13,87 %	Se S > 0,42 %
Se Alongamento < 1,8	Se Zn > 1,39 %	Se Mn > 0,65 %
Se Compacidade < 1,38		Se Fe > 5,86 %
Se Al > 4,31 %		Se Ce > 1,99 %
Se Si > 4,96 %		Se Al < 18,13 %
Se Mn > 2,71 %		
Se Fe > 19,91 %		
Se Ce < 0,15 %		
Se Ca < 0,45 %		
<b>Pelota de minério de ferro</b>		
Se Ce > 3,82 %	Se P > 0,12 %	
Se Na > 0,58 %	Se Ca > 7,1 %	
Se P > 0,45 %	Se Cr > 0,49 %	
Se S > 2,18 %	Se Co > 0,74 %	
Se Cl > 0,20 %	Se Ce > 2,36 %	
Se K > 0,59 %		
Se Ca > 0,90 %		
Se Ti > 1,09 %		
Se Cr > 0,98 %		
Se Co > 2,53 %		
Se V > 1,18 %		
Se Rugosidade < 1,04 %		
Se Co < 0,05 %		
Se Mn < 0,06 %		
Se Cr < 0,02 %		
<b>Crosta</b>		
	Se Alongamento > 8,52	Se Alongamento < 2,91
	Se Compacidade > 3,38	Se Perímetro < 4,05 µm
	Se Perímetro < 0,91 µm	Se Circularidade < 2,17
	Se Perfil > 2,71	Se Comprimento < 1,81 µm
	Se Mg > 1,50 %	Se Se < 3,96 %
	Se Si > 47,85 %	Se Fe < 1,92 %
	Se Cl > 0,14 %	Se Al > 17,84 %
	Se K > 0,79 %	Se Cl > 0,16 %
	Se Ti > 1,05 %	Se K > 0,59 %
	Se Ti < 0,05 %	Se Ca > 0,61 %
	Se Fe < 0,31 %	Se Ti > 0,93 %
		Se V > 0,24 %

Além da distribuição percentual de partículas de cada grupo de composição química nos pontos de monitoramento, a Figura 5.9 mostra o percentual de partículas identificadas

como resultado da aplicação das regras da Tabela 5.3. De maneira geral, observa-se que a influência de partículas relacionadas ao manuseio de minérios e pelotas tende a diminuir com a distância da região industrial. Em S1 a influência industrial é claramente dominante, em S2 existe um equilíbrio aproximado entre as influências industriais e partículas relacionadas à crosta, provavelmente ligadas à ressuspensão em vias. Por outro lado, em S3 e S4 a influência de partículas relacionadas à crosta é dominante. É importante notar, que as partículas ricas em C também podem estar relacionadas às emissões veiculares, entretanto sua contribuição para as Partículas Sedimentadas nas regiões dominadas pela influência veicular (S3 e S4) não foi muito significativa.

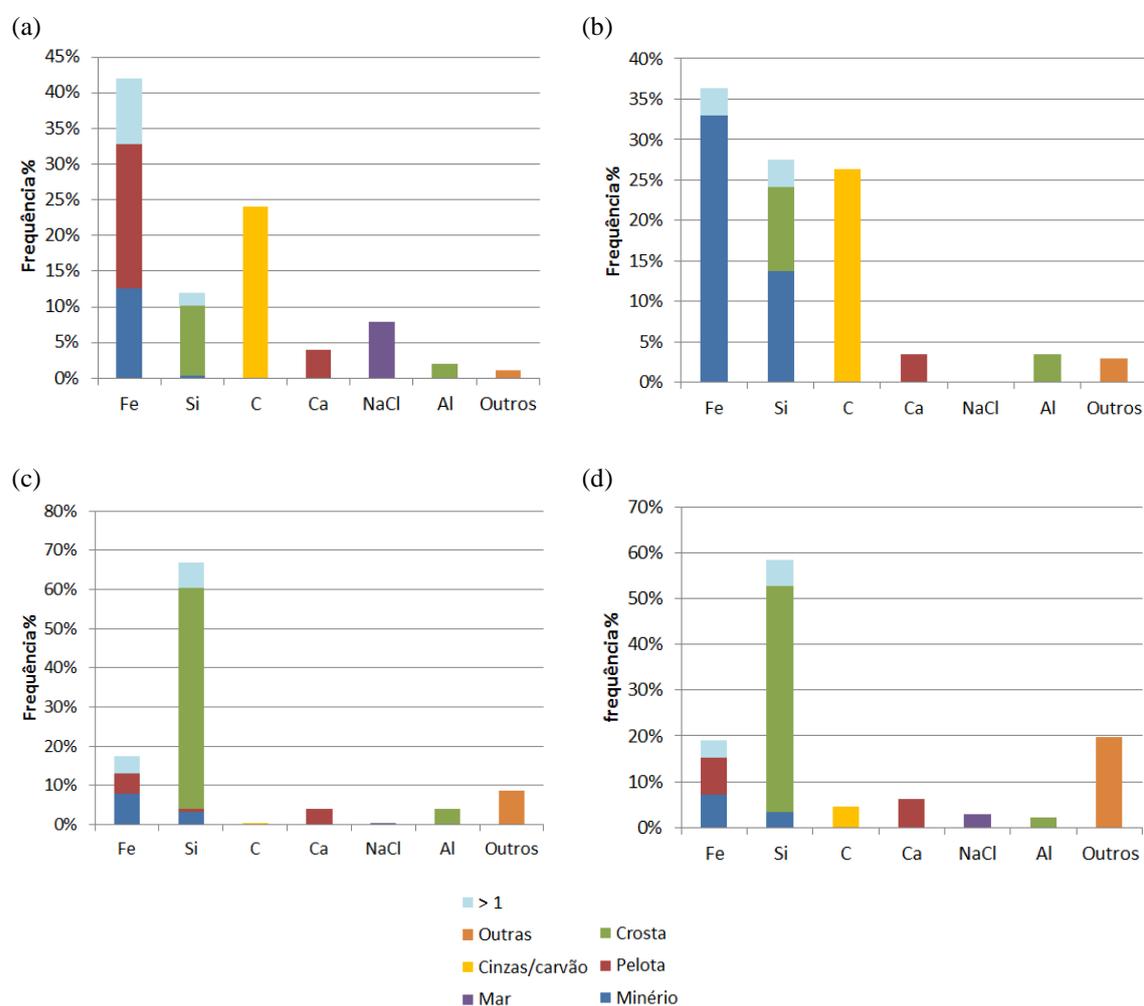


Figura 5.9 – Distribuição percentual de partículas de cada grupo de composição química e a contribuição de cada fonte nos pontos de amostragem: (a) S1 - Ilha do Boi, (b) S2 - Enseada do Suá, (c) S3 - Vila Velha e (d) S4 - Vitória.

Adicionalmente, pode-se observar que o percentual de partículas indicadas como prováveis pertencentes a 02 ou mais fontes varia entre 1 e 9 %. Conforme explicado anteriormente, o número de partículas destacadas como prováveis pertencentes a duas fontes é utilizado para construir as incertezas de cada estimativa de contribuição de fontes.

A Figura 5.10 apresenta uma comparação entre a distribuição percentual de partículas de cada grupo de composição química nos pontos de monitoramento S1, S2, S3 e S4 obtida neste trabalho e as contribuições percentuais das fontes (minério, pelota, solos, aerossol marinho e carvão) obtidas por meio do modelo CMB utilizado no estudo de Santos e Reis (2010). As incertezas para os resultados de Santos e Reis (2010), representam a variação das contribuições durante o período de monitoramento, visto que os autores realizaram 07 campanhas de amostragem no período de abril de 2009 a novembro de 2010. As incertezas referentes aos resultados obtidos neste estudo representam os valores máximos e mínimos obtidos em cada uma das 3 placas de monitoramento, incluindo as influência das partículas prováveis pertencentes a duas ou mais fontes (Seção 4.3).

É importante informar que os resultados de Santos e Reis (2010) incluem a influência das atividades de manuseio de minério de ferro e manuseio de pelotas como uma só fonte, visto que a semelhança química entre os dois tipos de fonte não permitiu sua separação com o CMB. Adicionalmente, os resultados apresentados na Figura 5.10 referente a crosta, foram obtidos por Santos e Reis (2010) como agrupamento entre solo e ressuspensão de vias, visto que a semelhança química entre os dois tipos de fonte não permitiu sua separação com o CMB.

Apesar destas limitações nas comparações, é possível observar que os resultados obtidos em ambos os trabalhos são consistentes, sendo a maioria das discrepâncias nos valores médios encontradas inferiores às barras de erro associadas às variações no tempo das influências de cada fonte. De maneira geral, a soma das influências das atividades de manuseio de minério de ferro e manuseio de pelotas foi aproximadamente similar à contribuição agrupada obtida por Santos e Reis (2010). Apesar da equivalência, o resultado permite a identificação do percentual de influência de cada atividade, que representa uma importante informação para o órgão local gestor da qualidade do ar da região.

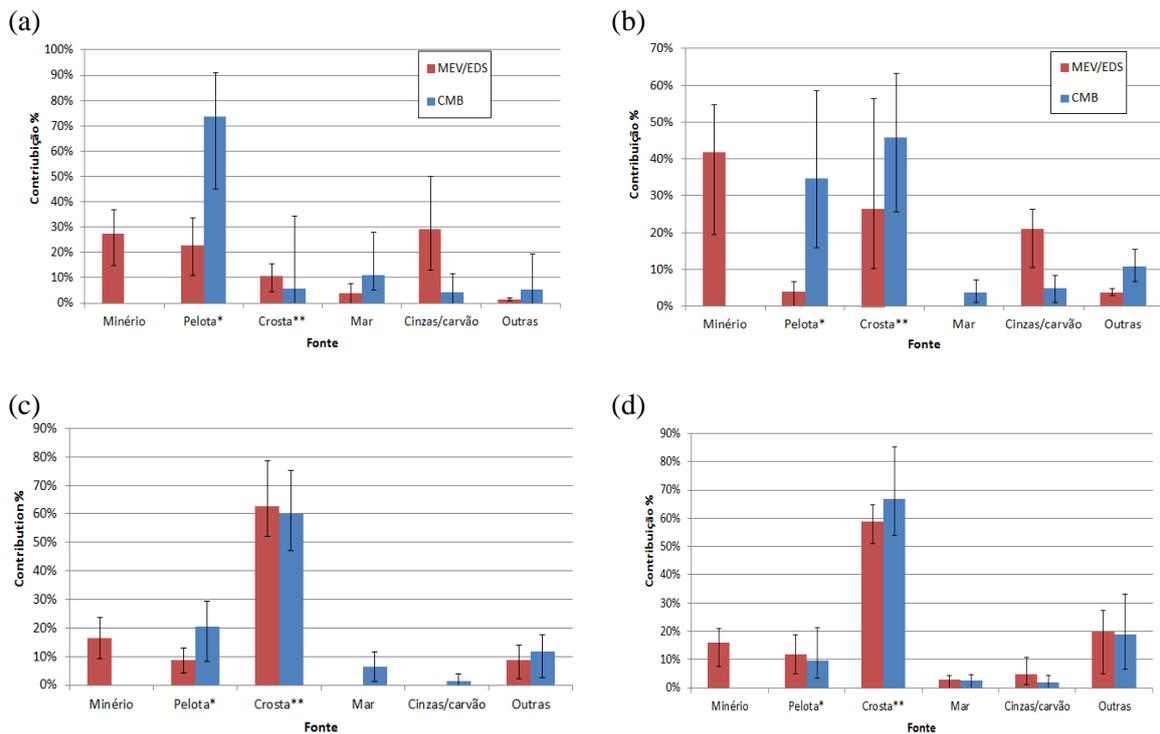


Figura 5.10 – Comparação entre as contribuições das fontes obtidas pelo modelo CMB e por MEV. para cada ponto de amostragem: (a) S1 - Ilha do Boi; (b) S2 - Enseada do Suá; (c) S3 - Vila Velha; (d) S4 - Vitória. Observações: \* Os resultados apresentados por Santos e Reis (2010) incluem a influência das atividades de manuseio de minério de ferro e manuseio de pelotas como uma só fonte, representada aqui pela designação Pelota. \*\* Os resultados apresentados por Santos e Reis (2010) incluem o agrupamento entre solo e ressuspensão de vias, visto que a semelhança química entre os dois tipos de fonte não permitiu sua separação com o CMB, sendo representados aqui pela designação Crosta.

## 6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os fluxos de deposição medidos na região indicam níveis de deposição significativamente elevados e maiores do que os valores indicados na maioria dos padrões internacionais (entre 5,0 e 10 g/m<sup>2</sup>/mês).

Os principais grupos de partículas encontradas foram: partículas com alto Si e Al com baixas concentrações de K, Ti ou Fe, provavelmente aluminossilicatos relacionadas à materiais da crosta e sujeira de vias; partículas com C que podem ser de origem orgânica, relacionadas a processos biogênicos, queima ou manuseio de carvão; e partículas com alto Fe, provavelmente relacionadas as atividades siderúrgicas da região. Também foi encontrada a presença significativa de partícula de NaCl, C-CaO e com alto teor de Ca-Mg.

Em ambos os pontos de amostragem, observou-se que mais de 95% das Partículas Sedimentadas são menores que 10 µm. Entretanto, mais de 95% da massa depositada é de partículas maiores que 10 µm. Apesar da proximidade dos pontos de amostragem, as características das partículas encontradas e as distribuições de número e massa apresentam diferenças significativas, visto que um ponto é mais fortemente influenciado por vias de tráfego elevado e outro por fontes de natureza industrial. No ponto sob maior influência de tráfego as principais partículas foram as de alto Si e Al com baixas concentrações de K, Ti ou Fe, provavelmente aluminossilicatos relacionadas à ressuspensão de solos e sujeira de vias. Enquanto no ponto sob maior influência de fontes industriais, foram predominantes as

partículas ricas em C, que podem ser de origem orgânica, relacionadas a processos biogênicos, queima ou manuseio de carvão, e partículas com alto Fe, provavelmente relacionadas as atividades siderúrgicas da região. Nesta região também foram encontradas as partículas de menor diâmetro.

De maneira geral, observou-se que a influência de partículas relacionadas ao manuseio de minérios e pelotas é claramente dominante nas regiões mais próximas do polo industrial, tendendo a diminuir com a distância. Em regiões mais afastadas, a influência dominante de partículas relacionadas à crosta está provavelmente ligada à ressuspensão em vias de tráfego intenso.

As comparações dos resultados obtidos no presente trabalho com os resultados obtidos por Santos e Reis (2010) indicam que, apesar de algumas limitações nas comparações, as contribuições médias de cada fontes obtidas em ambos trabalhos são consistentes, sendo a maioria das discrepâncias nos valores médios encontradas, inferiores às barras de erro associadas às variações no tempo das influências de cada fonte. A principal vantagem deste trabalho foi permitir a separação entre as influências das atividades de manuseio de minério de ferro e manuseio de pelotas, que não foram adequadamente separadas por Santos e Reis (2010). Estes resultados representam uma informação de grande importância para a gestão ambiental devido à magnitude da contribuição destas fontes para os fluxo de deposição, principalmente na áreas mais próximas ao polo industrial.

O emprego da técnica MEV/EDS mostrou-se ser uma ferramenta bastante viável para o estudo de Partículas Sedimentadas, possuindo o potencial de ser empregado posteriormente como ferramenta para estudos mais detalhados de *source apportionment* incluindo a caracterização de amostras de partículas das principais fonte da região. O foco deste trabalho foi principalmente dirigido para a separação entre as influências das atividades de manuseio de minério de ferro e manuseio de pelotas, por serem importantes fontes de Partículas Sedimentadas na região.

O presente trabalho pôde responder a questões práticas sobre a separação de categorias de fontes com alto grau de similaridade, como minério de ferro e pelota de minério de ferro, por meio da utilização não somente da caracterização química, mas também de parâmetros morfológicos empregando o MEV/EDS. Também identificou a distribuição em

número e em massa das partículas de forma a avaliar especialmente as Partículas Sedimentadas. No entanto, existem limitações sobre os dados obtidos e é evidente a partir deste estudo, que ainda há uma quantidade de trabalho adicional a ser realizada, tanto experimental quanto teórica. Por exemplo, seria importante realizar amostragens em período maior explorando a variação estatística dos resultados e contemplando a sazonalidade de forma a identificar as contribuições das fontes em diferentes épocas do ano. Para além da necessidade de realizar um maior número de ensaios experimentais, também sugere-se a realização de medições em outras categorias de fontes quimicamente similares, tais como, construção civil, pedreiras e solos, e em especial carvão, coque e cinzas, para uma estimativa mais acurada do MEV/EDS.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. MB-3402: Atmosfera – Determinação da taxa de poeira sedimentável total. Rio de Janeiro,05/1991.

ALVES, M. R. et al. Análise da Percepção Ambiental da População da Grande Vitória à Poeira Sedimentável. In: Simpósio Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental – SIBESA, VIII, 2006, Fortaleza – CE – Brasil. Resumo dos Trabalhos Técnicos “Mudanças Globais: Desafios para o Saneamento Ambiental”. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2006. p. 339.

AMATO F., PANDOLFI M., VIANA M., QUEROL X., ALASTUEY A., MORENO T. Spatial and chemical patterns of MP10 in road dust deposited in urban environment, Atmospheric Environment, Volume 43, Issue 9, Pages 1650-1659, 2009.

ASTM International Standards Woldwide. D -1739: Standard Test Method for Collection and Measurement of Dustfall (Settleable Particulate Matter), 1998.

BUCHER, A. Recherches sur les poussières minerais d’origine saharienne. 1986. Tese de PhD. Universidade de Reims—Champagne-Arddenne, França, 1986.

BOUBEL, R. W., FOX, D. L., TURNER, D. B., E STERN, A. C., Fundamentals of Air Pollution, Academic Press, 3a. Ed. 1994.

CAETANO, M. J. L. Tamanho das partículas e sua distribuição. Disponível em < <http://www.ctb.com.pt> >, 2010.

CALLÉN, M. C. et al. Comparison of receptor models for source apportionment of the MP10 in Zaragoza (Spain). Chemosphere 76 (2009) 1120–1129.

- CANEPARI, S. Characterisation of the traffic sources of MP through size segregated sampling, sequential leaching and ICP analysis. *Atmospheric Environment* xxx (2008) 1–15.
- CARL ZEISS DO BRASIL Ltda. Manual de Operações – EVO; Revisão - v1.01. Julho de 2010.
- CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2009). Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo. São Paulo, 2010. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>.
- CHAMBERLAIN, A. C. Transport of Lycopodium spores and other small particles to rough surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. A.* 296, p. 45-70, 1967.
- CHEN, L. W. et al. Chemical mass balance source apportionment for combined MP2.5 measurements from U.S. non-urban and urban long-term networks. *Atmospheric Environment* 44 (2010) 4908e4918.
- CHIO, C.; CHENG, M.; WANG, C. Source apportionment to MP10 in different air quality conditions for Taichung urban and coastal areas, Taiwan. *Atmospheric Environment* 38 (2004) 6893–6905.
- CHOEL, M., et al. Single-particle analysis of atmospheric aerosols at Cape Gris-Nez, English Channel: Influence of steel works on iron apportionment. *Atmospheric Environment* 41 (2007) 2820–2830.
- CLEMENTS, T; STONE, R. O; MANN, J. F; EYMAN, J. L. A study of windborne sand and dust in desert areas. U.S. Army, Natick Laboratories Mass., Earth Science Division, Technical Report ES-8, Project Ref. 7x83-01-008, 1963.
- CLOUGH, W. S. The deposition of particles on moss and grass surfaces. *Atmospheric Environment*. V. 9, p. 1113-1119, 1975.
- CONNER, L.; WILLIAMS, W., Identification of possible sources of particulate matter in the personal cloud using SEM/EDX. *Atmospheric Environment* 38 (2004) 5305-5310.
- COPAM (1981). Deliberação Normativa Nº 01 de 26 de maio de 1981. Conselho Estadual de Proteção Ambiental do Estado de Minas Gerais, Brasil.
- DAWES, J. G; SLACK, A. Deposition of airborne dust in a wind tunnel. Safety in Mines Research establishment, Research report. V. 105, p.41, 1975.
- DECNY (2009). <http://www.dec.ny.gov/regs/2492.html>. Department of Environment, New York, United States.
- DEDAVID, B. A., et al. Microscopia eletrônica de varredura : aplicações e preparação de amostras : materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre; EDIPUCRS, 2007.

DEQM (2005). <http://www.deq.state.mt.us/AirMonitoring/citguide/appendixb.html>. Department of Environment Quality Montana, United States.

DE SOUZA, P.; RODRIGUES, O. D.; MORIMOTO, T.; GARG, V. K. Industrial Responsibility in the Emission of Particulate Matter in the Atmosphere. *Hyperfine Interactions JCR*, Amsterdam-Basel, v. 112, n.1-4, 1998.

DE SOUZA, P.; DE QUEIROZ, R. S.; MORIMOTO, T.; QUIMARÃES, A. F. Air Pollution Investigation in Vitória Metropolitan Region, ES, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry JCR*, Akadémiai Kiadó, Budapest, v. 246, n.1, 2000.

DE SOUZA, P.; DE QUEIROZ, R. S.; MORIMOTO, T.; GUIMARÃES, A. F.; GARG, V. K.; KLINGELHOFER, G. Precise Indication of Air Pollution Sources. *Hyperfine Interactions JCR*, v. 139, p. 1, 2002.

DE SOUZA, P.; MORIMOTO, T.; QUIMARÃES, A. F.; DE QUEIROZ, R. S. Caracterizacao das Fontes Contribuintes de Material Particulado na Atmosfera da Regiao da Grande Vitória: Modelo Receptor Inteligente. *Metalurgia e Materiais*, Sao Paulo, v. 58, n.528, p. 73-79, 2002.

DIETRICH, W. E. Settling velocity of natural particles. *Water Resources Research*. V. 18, p. 1615-1626, 1982.

DOVLAND, H; ELIASSEN, A. Dry Deposition on a snow surface. *Atmospheric environment*. V. 10, p. 783-785, 1976.

EPA - UNITED STATES ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY – EPA/625/R-96. Compendium Method IO-2.1: Sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SMP) and MP10 using High Volume (HV) sampler. USA, 1999.

FANG, G. et al. Dry deposition of Mn, Zn, Cr, Cu and Pb in particles of sizes of 3  $\mu$ m, 5.6  $\mu$ m and 10  $\mu$ m in central Taiwan. *Journal of Hazardous Materials* 203–204 (2012) 158–168.

FARFEL, M. R., ORLOVA, A.O., LEES, P.S.J., ROHDE C., ASHLEY, P.J., CHILSOM, J.J., 2005. A study of urban housing demolition as a source of lead in ambient dust on sidewalks, streets, and alleys. *Environmental Research* 99, 204-213.

FINLAYSON-PITTS, B. J., E PITTS, JR, J. N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, 2000.

GANOR, E. Atmospheric dust in Israel. *Sedimentological and Meteorological Analysis of Dust Deposition*. 1975. Tese de PhD. Universidade Hebraica de Jerusalé, Israel, 1975.

GENTAZ, L. et al. A. Verney-Carron Impact of neocrystallisations on the SiO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>O–CaO glass degradation due to atmospheric dry depositions, *Atmospheric Environment*, Volume 55, August 2012, Pages 459-466.

- GINÉ, M. F. Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS). Série Didática, vol 4, CENA, Piracicaba, p.8, 1999.
- GODISH, T. Air quality. Boca Raton: . CRC Press, LLC, 1997.
- GOGOU, A. I., APOSTOLAKI, M., STEPHANOU, E. G. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A*, 799 (1998) 215–231.
- GOLDSTEIN J.I.; NEWBURY D. E.; ECHIL P; Joy DC; Romig Jr AD; Lyman CE; Fiori C; Lifshin E. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. New York: Plenum Press; 1992.
- GOOSSENS, D. A drag coefficient equation for natural irregularly shaped particles. *Catena*. V. 14, p.73-99, 1987b.
- GOOSSENS, D. Effect of rock fragment eccentricity on eolian deposition of atmospheric dust. *Catena*. V. 23, p.227-251, 1994.
- GOOSSENS, D. Interference phenomena between particle flattening and particle rounding in free vertical sedimentation processes. *Sedimentology*. V. 34, p. 155-167, 1987c.
- GOOSSENS, D. Quantification of the dry aeolin deposition of dust on horizontal surfaces: an experimental comparison of theory and measurements. *Sedimentology*, v 52, p. 859-873, 2005.
- GOOSSENS, D. The effect of surface curvature on the deposition on the deposition of loess: a physical model. *Catena*. V. 14, p. 73-99, 1987.
- GREEN, M. C. et al. Source apportionment of atmospheric particulate carbon in Las Vegas, Nevada, USA. *Particuology* 11 (2013) 110– 118.
- GREGORY, P. H. *The Microbiology of the Atmosphere* (Leonard Hill (livro), Ltda, ed. Interscience Pub, London, 1961.
- GUO, H. et al. Receptor modeling of source apportionment of Hong Kong aerosols and the implication of urban and regional contribution. *Atmospheric Environment* (2008) 1–11.
- HANNA, S. R., E DRIVAS, P. J. *Guidelines for Use of Vapor Cloud Dispersion Models*. American Institute of Chemical Engineers, New York, 1987.
- HALL, D. J; UPTON S. L; MARSLAND, G. W. Designs for a deposition design. In: Couling, S. (Ed.), *Measurements of Airborne Pollutants*. Butterworth-Heinemann, Oxford. Cap 11, 1993.

HALL, D. J; UPTON, S. L. A wind tunnel study of the particle collection efficiency of an inverted Frisbee used as a dust collector. *Atmospheric Environment*. V. 22, p.1383-1394, 1988.

HALL, D. J; WATERS, R. A; 1986. An improved readily available dust gauge. *Atmospheric Environment*. V. 22, 1383-1394, 1986.

HALL, D.J; UPTON, S. L; MARSLAND, G. W. Designs for a deposition gauge and a flux gauge for monitoring ambient dust. *Atmospheric Environment*. V. 28, p. 2963-2979, 1994.

HOLGATE, S.T., SAMETI, J.M., KOEN, H.S., MAYNARD, R.L., *Air Pollution and Health*, Academic Press, 1999.

HU, T. et al. Morphology and elemental composition of dustfall particles inside emperor qin's terra-cotta warriors and horses museum. *China particulology* Vol. 4, No. 6, 346-351, 2006.

IEMA – Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Espírito Santo. Relatório da qualidade do ar na região da grande vitória 2007. Disponível em < <http://www.meioambiente.es.gov.br/>>.

IEMA – Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Espírito Santo; ECOSOFT – Consultoria e Softwares Ambientais. Inventário de Emissões Atmosféricas da Região da Grande Vitória/ES. Acordo de cooperação técnica entre IEMA 96 e ECOSOFT. Disponível em <<http://www.meioambiente.es.gov.br/>>. Acessado em junho de 2011.

IJSN – Instituto Jones dos Santos Neves do Estado do Espírito Santo IJSN. 2008. Base de dados. Disponível em < <http://www.ijsn.es.gov.br/>>. Acessado em junho de 2011.

ISO 13322-1 standard: Particle Size Analysis, Image Analysis Methods – Static Image Analysis Methods, 2004.

JACOBSON, M. Z. *Atmospheric Pollution – History, Science and Regulation*, Cambridge University Press, 2002.

KATRINAK, K., ANDERSON, J., BUSECK, P., Individual Particle types in the aerosol of Phoenix, Arizona, *Environmental Science and Technology*, 29 (1995), pp. 321–329.

KESTENBAC, H.J.; BOTA FILHO W.J. *Microscopia eletrônica transmissão e varredura*. São Paulo: ABM, 1994.

LEE, S.; LILU, W.; WANG, Y.; RUSSEL, A.G.; EDGERTON, E.S. Source apportionment of MP2.5: Comparing MPF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States. *Atmospheric Environment* 42 (2008) 4126–4137.

LI, Z. et al., Characteristics of individual aerosol particles over Urumqi Glacier No. 1 in eastern Tianshan, central Asia, China, *Atmospheric Research* 99 (2011) 57–66.

- LIU, L.Y. et al. Dustfall in China's western loess plateau as influenced by dust storm and haze events. *Atmospheric Environment* 38 1699–1703, (2004).
- MAMANE, Y., MILLER, J.L., DZUBAY, T.G. Characterization of individual fly ash particles emitted from coal- and oil-fired power plants, *Atmospheric Environment - Part A General Topics*, Volume 20, Issue 11, 1986, Pages 2125-2135.
- MCTAINSH, G. Harmattan dust deposition in northern Nigeria. *Nature*. v. 286, p.587-588, 1980..
- MIRANDA, R. M.; ANDRADE, M. F.; WOROBIEC, A.; GRIEKEN, R. V. Characterisation of aerosol particles in the São Paulo Metropolitan Area. *Atmospheric Environment* v. 36, p. 345-352, 2002.
- NHO-KIM, E. -Y; MICHOUE, M; PEUCH, V. -H. Parameterization of size-dependent particle dry deposition velocities for global modeling. *Atmospheric Environment*. V. 38. P. 1933-1942, 2004.
- NOLL, K. E; FANG. K. Y. P. Development of a Dry Deposition Model for Atmospheric Coarse Particles. *Atmospheric Environment*. V.23, p. 585-594, 1989.
- NOLL. K. E; JACKSON, M. M; OSKOUIE, A. K. Development of an atmospheric Particle Dry Deposition Model. *Aerosol Science and Technology*. V. 35, p. 627-636, 2001.
- OANG, N. T. et al. Designing ambient particulate matter monitoring program for source apportionment study by receptor modeling. *Atmospheric Environment* 43 3334–3344, (2009).
- ODABASI, M; SOFUOGLU, A; VARDAR, N; TASDEMIR, Y. HOLSEN, T. M. Measurement of dry deposition and air-water exchange of Polycyclic Aromatic hydrocarbons with the water surface sampler. *Environment Science Technology* . v. 33, nº 3, p. 426-434, 1999.
- OFFER, Z. Y; GOOSSENS, D; SHACHAK, M. Aeolian deposition of nitrogen to sandy and loessial ecosystems in the Negev Desert. *Journal of Arid Environments*. V. 23, p. 355-363, 1992.
- OLSON, D. A. E NORRIS, G. A. Chemical characterization of ambient particulate matter near the World Trade Center: Source apportionment using organic and inorganic source Markers. *Atmospheric Environment* 42 7310–7315, (2008).
- OGULEI, D. et al. Source apportionment of Baltimore aerosol from combined size distribution and chemical composition data. *Atmospheric Environment* 40 S396–S410, (2006).
- PAOLETTI, L, et al. Characterisation of aerosol individual particles in a controlled underground area, *Atmospheric Environment*, Volume 33, Issue 22, 1999, Pages 3603-3611.

PC (1998). Pennsylvania Code, United States. Available in this page: [www.pacode.com/secure/data/025/chapter131/s131.3.html](http://www.pacode.com/secure/data/025/chapter131/s131.3.html).

PEREIRA, P. A. P. Et al. Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. *Atmospheric Environment* 41 7837–7850, (2007).

PIPAL, A. S.; KULSHRESTHA A.; TANEJA, A. Characterization and morphological analysis of airborne MP2.5 and MP10 in Agra located in north central India. *Atmospheric Environment* v.45, p. 3621-3630, 2011.

RUHLING, A. TAYLOR, G. Moss analysis a method for surveying heavy metal deposition. *Proceeding Second International Clean Air Congress*, Washington DC. Londres: Academic Press, London, p, 129-132, 1971.

RIZZO, M. J. e SCHEFF, P. A. Utilizing the Chemical Mass Balance and Positive Matrix Factorization models to determine influential species and examine possible rotations in receptor modeling results. *Atmospheric Environment* 41 6986–6998, (2007).

SAKATA, M.; MARUMOTO, K. Dry deposition fluxes and deposition velocities of trace metals in the Tokyo metropolitan area measured with a water surface sampler. *Environmental Science & Technology*, v.38, p. 2190-2197, 2004.

SAITOH, K. E NORRIS, G. A. Chemical characterization of ambient particulate matter near the World Trade Center: Source apportionment using organic and inorganic source Markers. *Atmospheric Environment* 42 7310–7315, (2008).

SANTOS, J. M.; REIS Jr, N.C; Caracterização e quantificação de partículas sedimentadas na Região da Grande Vitória. Relatório Técnico. Fundação Espírito-Santense de Tecnologia, Vitória, 2010.

SANTIAGO, A. M. Simulação da camada limite planetária sobre a Região Metropolitana da Grande Vitória com o uso do modelo de mesoescala WRF. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

SEHMEL, G. A. Particle Eddy Diffusivities and Deposition Velocities for Isothermal Flow and Smooth Surfaces. *Atmospheric Environment*. v.4, p.125-138, 1973.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, N. S. *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*. New York, USA: Wiley – Interscience Publication. p. 1326, 1998.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, N. S. *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*. 2 ed. New York, USA: Wiley – Interscience Publication. p. 932-936, 2006.

SHANNIGRAHI, A.S; FUKUSHIMA, T; OZAKI, N. Comparison of different methods for measuring dry deposition fluxes of particulate matter and polycyclic aromatic

- hydrocarbons (PAHs) in the ambient air. *Atmospheric Environment*, v.39, p. 653-662, 2005.
- SILVA, R. M. C. Utilização da técnica de fluorescência de raios X com microsonda (m-XRF) aplicada a amostras de interesse arqueológico. Tese apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP, 2002.
- SLINN, S. A; SLINN, W. G. N. Prediction for Particle Deposition on Natural Waters. *Atmospheric Environment*. v.12, p. 2055-2087, 1980.
- SMITH, R. M; TWISS, P. C. Extensive gaging of dust deposition rates. *Transactions of the Kansas academy of Science*. V. 68, p. 311-321, 1965.
- SONG, Y., ZHANG, M.S., CAI, X.H., MP<sub>10</sub> modeling of Beijing in the winter. *Atmospheric Environment* 40, 4126–4136, 2006.
- SOW, M.; GOOSSENS, D.; RAJOT, J. L. Calibration of MDCO dust collector and of four versions of the inverted Frisbee dust deposition sampler. *Geomorphology*, v 82, p. 360-375, 2006.
- SPEAK, A. F. et al. Urban particulate pollution reduction by four species of green roof vegetation in a UK city Original Research Article *Atmospheric Environment*, Volume 61, December 2012, Pages 283-293.
- SRIVASTAVA, A. e JAIN, V. K. A study to characterize the suspended particulate matter in an indoor environment in Delhi, India. *Building and Environment*, 2006.
- STRINGHAM, G. E; SIMONS, D. B; GUY, H. P. The Behavior of Large Particles Falling in Quiescent Liquids. *US Geological Survey Professional Paper*. C. 562, p.33, 1969.
- TASDEMIR, Y; ODABASI, M; HOLSEN, T. M. PCB mass transfer coefficients determined by application of water surface sampler. *Chemosphere*, v. 66, p.1554-1560, 2007.
- PAATERO, P.; TAPPER, U. Positive Matrix Factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, v. 5, p. 111-126, 1994.
- Queiroz. Rogério Silveira de, PROJETO MODELS, FUNDAÇÃO ESPIRITO SANTENSE DE TECNOLOGIA, 2005.
- TASIC, M. et. al., Physico-Chemical Characterization of MP10 and MP2.5 in the Belgrade Urban Area. *Acta Chim. Slov.* 2006, 53, 401–405.
- TRIPATHI, B,D; TRIPATHI, A; MISRA,K. Atmospheric Dustfall Deposits in Varanasi City. *Atmospheric Environment*. v. 25B, p. 109- 112, 1991.

TRIVUNCEVIC, B; JEREB, G; POLJSAK, B; BIZJAK, M; KATZ, A. S. Application of computer software for airborne particles counting. Association for Research. 2009.

THURSTON, G. D.; ITO, K.; LALL, R. A source apportionment of U.S. fine particulate matter air pollution. *Atmospheric Environment* 45 3924e3936, (2011).

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. SPECIATE version 4.2, United States, 2008. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/software/speciate/>>.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Guidelines for the Application of SEM/EDX Analytical Techniques to Particulate Matter Samples. N° EPA 600/R – 02/070, 2002.

USERO, J., GRACIA, I., Chemical Element Balances and Identification of Dustfall Sources from the Seville Atmospheric Environment. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 11, 1986.

VALLACK H. W; SHILLITO, D. E. Suggested guidelines for deposited for deposited ambient dust. *Atmospheric Environment*. V.32, nº16, p. 2737-2744, 1998.

VARDAR, N; ODABASI, M; HOLSEN, T, M. Particulate Dry Deposition and Overall Deposition Velocities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Environmental Engineering*. v. 128, nº 3, p. 269-274, 2002.

VIANA, M. et al. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Aerosol Science* 39 (2008) 827–849.

WAGNER, J., et al. Measurement of ambient particulate matter concentrations and particle types near agricultural burns using electron microscopy and passive samplers, *Atmospheric Environment*, Volume 54, July 2012, Pages 260-271.

WANG, Z. et al. Morphology of single inhalable particle in the air polluted city of Shijiazhuang, China. *Journal of Environmental Sciences* v. 20, p. 429-435, 2008.

WANG, J. et al. Contamination characteristics and possible sources of MP10 and MP2.5 in different functional areas of Shanghai, China, *Atmospheric Environment*, Volume 68, April 2013, Pages 221-229.

WATT, J., Automated characterization of individual carbonaceous fly-ash particles by computer controlled scanning electron microscopy: Analytical methods and critical review of alternative techniques, *Water, Air, and Soil Pollution*, Volume 106, Issue 3-4, 1998, Pages 309-327.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. Disponível em: <[http://www.who.int/topics/mental\\_health/en/](http://www.who.int/topics/mental_health/en/)>. Acesso em: 12 jan 2011.

WIGGS, G. F. S; LEYS, J; MCTAINSH, G. H; HEIDENRICH, S; STRONG, C. A wind tunnel study of the collection efficiency of an aerodynamically improved —Frisbee! dust trap. 115 Proc. ICAR5/GCTE-SEN Join Conference, Int. Center for Arid and Semiarid Land Studies, Texas Tech University, Lubbock, Texas, USA, Publ. 02-2, p. 133-141, 2002.

XIE, R. K.; SEIP, H. M.; LEINUM, J. T.; WINJE, T.; XIAO, J. S. Chemical characterization of individual particles (MP10) from ambient air in Guiyang City, China. *Science of the Total Environment*, v. 343, p. 261-271, 2005.

YIN, J.; HARRISON, R. M.; CHEN, Q.; RUTTER, A., SCHAUER, J. J. Source apportionment of fine particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere. *Atmospheric Environment* v. 44, p. 841-851, 2010.

ZDANOWICZ, C. HALL, G; VAICE, J; AMELIN, Y. PERCIVAL, J; GIRARD, I. BISCAYE, P. BORY, A. Asian dustfall in the St. Elias Mountains, Yukon, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. V. 70, p. 3493-3507, 2006.

ZHANG, L; GONG, S; PADRO, J; BARRIE, L. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. *Atmospheric Environment*. V. 35, p. 549-560, 2001.

## APÊNDICE A

A utilização de diferentes métodos de análise tem o objetivo de encontrar indicadores mais específicos da origem das partículas, tais como a morfologia e a presença de elementos ou compostos químicos traçadores característicos de fontes específicas. Com vistas a alcançar este objetivo, as Partículas Sedimentadas foram analisadas por MEV/EDS neste estudo.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um spot menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo (Figura A.1) (DEDAVID et al., 2007).

A qualidade da imagem depende de diversos fatores, como engenharia da coluna, nível de vácuo, parâmetros do feixe, isolamento magnético, sísmico e acústico da sala (ZEISS, 2010).

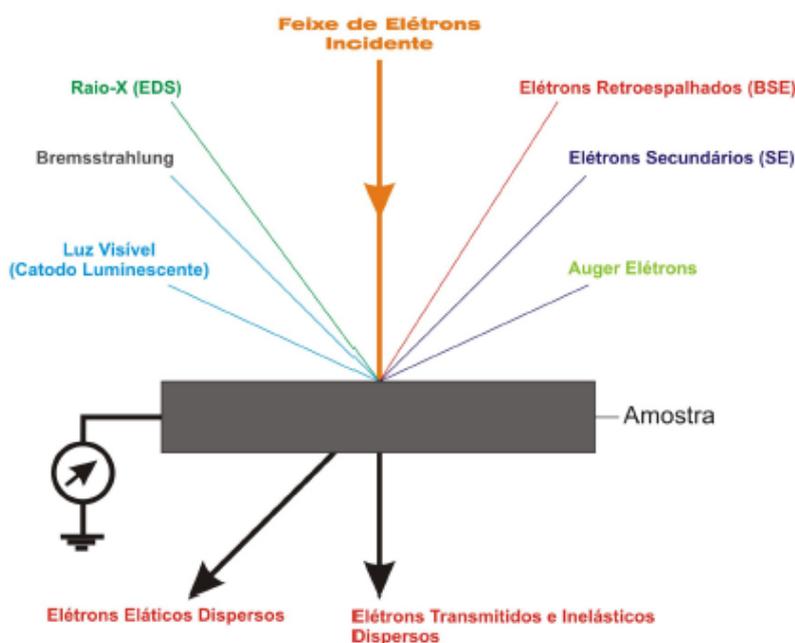


Figura A.1 – Esquema representando o princípio de funcionamento da Microscopia Eletrônica de Varredura.

Fonte: ZEISS (2010).

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra, conforme a Figura A.2. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. Para serem detectados, as partículas e/ou os raios eletromagnéticos resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra devem retornar à superfície da amostra e daí atingirem o detector. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estas partículas ou raios atingem o detector, ou são capturadas pelo mesmo. Por exemplo: elétrons retroespalhados possuem maior energia do que os elétrons secundários, assim, o detector de elétrons retroespalhados irá operar na faixa de energia maior e o de elétrons secundários na faixa menor (USEPA, 2002; DEDAVID, 2007).

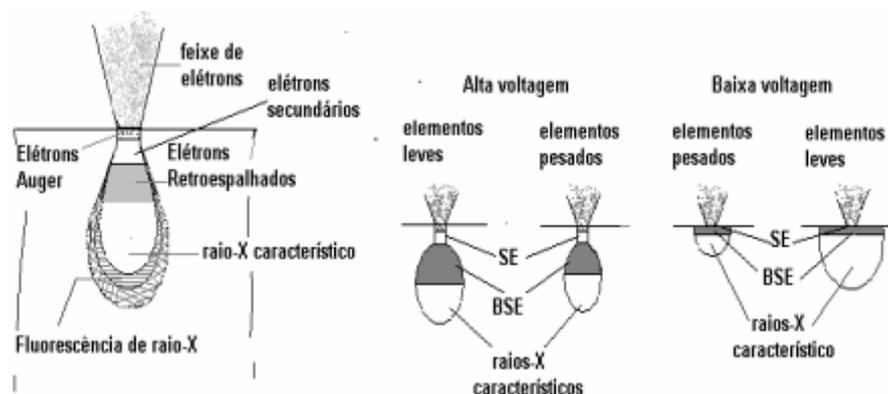


Figura A.2 - Volume de interação: a) localização dos sinais emitidos pela amostra; b) relação da voltagem para elementos leves e pesados. Figura adaptada de KESTENBACH (1994).

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra. Diferentes sinais podem ser emitidos pela amostra. Dentre os sinais emitidos, os mais utilizados para obtenção da imagem são originários dos elétrons secundários e/ou dos elétrons retroespalhados.

#### *Elétrons secundários (“secondary electron” – SE)*

Os elétrons secundários no MEV resultam da interação do feixe eletrônico com o material da amostra. Estes elétrons resultantes são de baixa energia (<50 eV), e formarão imagens com alta resolução (3-5 nm). Na configuração física dos MEV comerciais, somente os elétrons secundários produzidos próximos à superfície podem ser detectados. O contraste na imagem é dado, sobretudo, pelo relevo (morfologia) da amostra, que é o principal modo de formação de imagem no MEV. Os elétrons secundários, elétrons de baixa energia, gerados pelas interações elétron-átomo da amostra têm um livre caminho médio de 2 a 20 nm, por isso, somente aqueles gerados junto à superfície podem ser reemitidos e, mesmo estes, são muito vulneráveis à absorção pela topografia da superfície (USEPA, 2002; DEDAVID, 2007).

Os elétrons secundários de baixa energia são atraídos pelo polarizador variável conhecido como coletor. Esses elétrons causam cintilação (conversão a fótons) na tela frente ao tubo de luz. Os fótons são guiados pelo tubo de luz para o foto multiplicador e convertidos em corrente elétrica (sinal) que é amplificada, enviada para o processador de imagens e usada para formar a imagem. A imagem SE possui uma perspectiva tridimensional e alta profundidade de campo. A imagem de alta resolução pode ser obtida devido ao pequeno diâmetro do feixe de elétrons primário (ZEISS, 2010).

#### *Elétrons Retroespalhados (“backscattering electron” - BSE)*

Os elétrons retroespalhados, por definição, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, e são estes que formam a maior parte do sinal de BSE. Os elétrons retroespalhados de alta energia, por serem resultantes de uma simples colisão elástica, provêm de camadas mais superficiais da amostra. Logo, se somente este tipo de elétrons forem captados, as informações de profundidade contidas na imagem serão poucas se comparadas com a profundidade de penetração do feixe. O sinal de BSE é resultante das interações ocorridas mais para o interior da amostra e proveniente de uma região do volume de interação abrangendo um diâmetro maior do que o diâmetro do feixe primário. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) também se obtém uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) (USEPA, 2002; DEDAVID, 2007).

O detector BSE, quando adequadamente instalado logo abaixo a lente objetiva, possui 4 elementos individuais (diodos) que são simetricamente localizados ao redor do feixe eletrônico e é normalmente configurado para que os sinais dos diodos sejam sobrepostos de forma a maximizar o efeito de contraste por número atômico na imagem da amostra. A imagem reproduzida será escura para elementos de baixo número atômico, e clara para elementos de alto número atômico. O detector pode também ser configurado alterando-se a

polaridade dos diodos de forma a oferecer uma imagem topográfica da amostra (ZEISS, 2010).

### *Microanálise de Raios-X*

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios-X característicos (raias) são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser utilizados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. Os Espectros de raios-X podem ser obtidos para todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio. Entretanto, a emissão dos primeiros dez elementos de baixo número atômico consiste de bandas na região de baixa energia onde as perdas por absorção na amostra são grandes. Assim, elementos como carbono, oxigênio e nitrogênio são freqüentemente determinados por estequiometria (USEPA, 2002; DEDAVID, 2007).

Os raios-X emitidos da amostra devido ao bombardeio de elétrons do feixe podem ser detectados pelo espectrômetro convencional de cristais ou pelos dispositivos de estado sólido, Silício dopado com Lítio. O detector de raios-X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. O feixe de elétrons é suficientemente energético para ionizar camadas profundas dos átomos e produzir também a emissão de raios-X, além da emissão de outras partículas como os elétrons retroespalhados utilizados na formação da imagem. A resolução espacial da análise depende da energia do raio-X detectado e da natureza do material. A figura A.3 mostra, de forma esquematizada, o processo de excitação de elétrons para produção de raios-X. Através da análise dos picos obtidos no espectro pode-se determinar os elementos presentes na amostra, porém, tendo o cuidado de observar se há o aparecimento do pico de ionização do Silício (quando se utiliza o detector de estado sólido) (DEDAVID, 2007). O detector responsável por captar os raios-X característicos utilizado neste estudo foi por dispersão de energia (EDS).

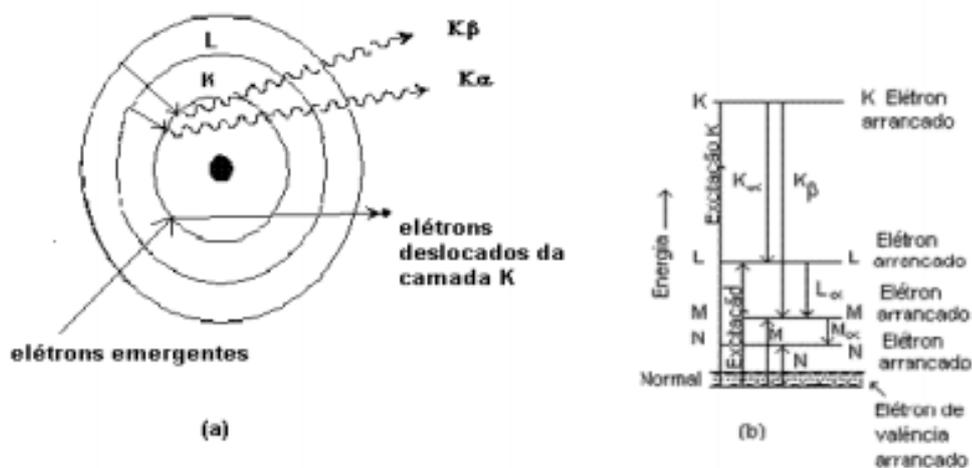


Figura A.3 - Esquema ilustrativo da emissão de raios-X. Adaptado de KESTENBACH, 1994.

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton ( $E$ ) está relacionada com a frequência eletromagnética ( $\nu$ ) pela relação  $E = h\nu$ , onde “ $h$ ” é a constante de Planck. Fótons com energias correspondentes a todo espectro de raios-X atingem o detector de raios-X quase que simultaneamente, e o processo de medida é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo. A zona analisada será, portanto, aquela que é percorrida pelo feixe. Se estivermos trabalhando no modo de varredura (formação de uma imagem), então a análise será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto (spot), área ou linha selecionada na imagem (DEDAVID, 2007).

O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com a abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). O tempo necessário para adquirir o espectro de boa qualidade fica em torno de 2 minutos (Figura A.4).

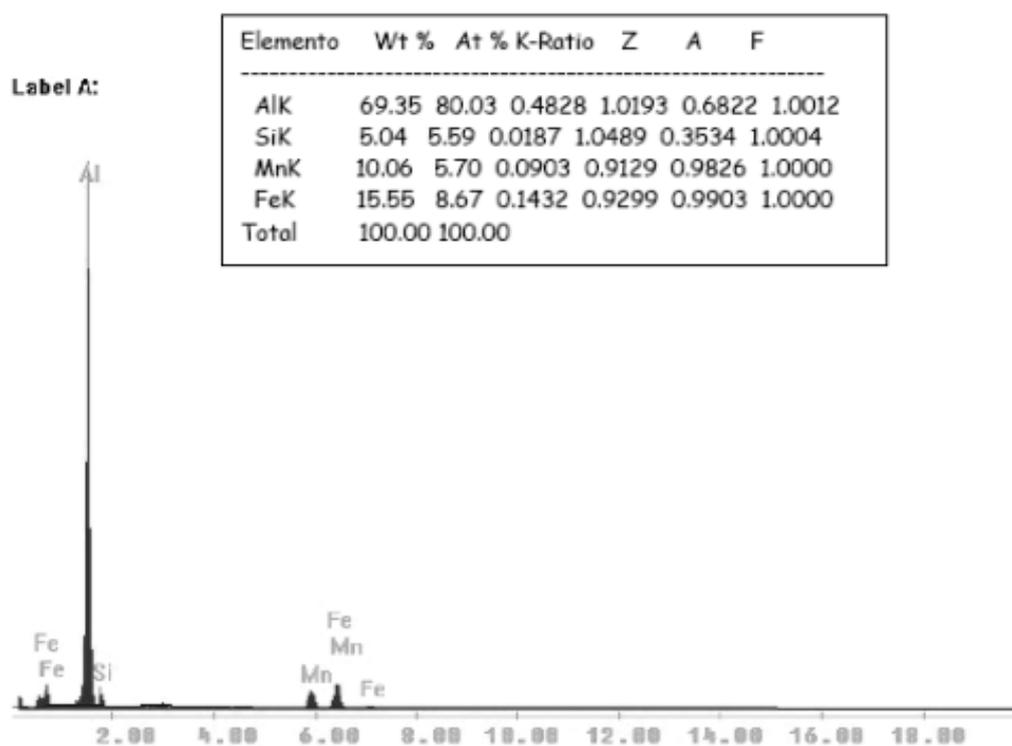


Figura A.4 - Espectro obtido por microanálise de raios-X característicos por EDS com tabela de discriminação dos elementos analisados.

Fonte: DEDAVID (2007).

A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raiais que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético. E, também para cada elemento, fazer aparecer sobre o espectro um diagrama em barras representando a posição e as energias das raiais deste elemento. Cabe salientar que os elementos em quantidade inferior a 0,2% em massa não poderão ser detectados. Os elementos hidrogênio (H), lítio (Li), berílio (Be) não poderão ser detectados pela técnica citada. É importante escolher uma tensão de aceleração compatível com os elementos que se quer analisar. É possível conhecer, por meio de cálculos complexos, as quantidades respectivas dos diferentes elementos analisados (USEPA, 2002; DEDAVID, 2007).

## APÊNDICE B

A seguir, serão apresentadas as orientações de Seinfeld e Pandis (2006), quanto à função da distribuição do tamanho das partículas.

Uma partícula de aerossol pode ser composta por um número inteiro  $k$  de moléculas. As menores partículas de aerossol podem ser definidas a princípio, como as que contêm duas moléculas. A distribuição do aerossol pode, em seguida, ser caracterizado pelo número de concentração em cada grupo, isto é, por  $N_k$ , a concentração (por  $\text{cm}^3$  de ar) de partículas contendo  $k$  moléculas. Embora rigorosamente correto, este método de caracterização da distribuição de aerossol não pode ser usado na prática devido ao alto número de moléculas que incluem até mesmo as menores partículas de aerossol. Por exemplo, uma partícula com diâmetro de  $0,01 \mu\text{m}$  contém aproximadamente  $10^4$  moléculas e uma com um diâmetro de  $1 \mu\text{m}$  cerca de  $10^{10}$ .

Uma completa descrição da distribuição do tamanho de aerossóis pode também incluir o cálculo do tamanho de cada partícula. Mesmo que tal informação fosse disponível, a lista dos diâmetros de milhares de partículas, que variam em função do tempo e espaço, poderia ser pesada. O primeiro passo na simplificação necessita a contagem e divisão do diâmetro das partículas em intervalos discretos e o cálculo do número de partículas em cada faixa de tamanho. Uma informação para a distribuição do tamanho de partículas usando 12 intervalos de partículas é mostrada na Tabela B.1. O resumo da distribuição do tamanho de aerossóis requer somente 25 números (os limites das seções de tamanho e as concentrações

correspondentes) ao invés do diâmetro de todas as partículas. Esta distribuição é apresentada na forma de um histograma na Figura B.1. Note que a grande faixa de distribuição do tamanho das partículas torna a apresentação da distribuição do tamanho difícil. Os detalhes da distribuição do tamanho mostrando o conjunto de diâmetros são ilustrados na inserção da Figura B.1.

Tabela B.1 - Exemplo da informação da distribuição de aerossol segregada.

Size Range, $\mu\text{m}$	Concentration, $\text{cm}^{-3}$	Cumulative, $\text{cm}^{-3}$	Concentration, $\mu\text{m}^{-1} \text{cm}^{-3}$
0.001–0.01	100	100	11,111
0.01–0.02	200	300	20,000
0.02–0.03	30	330	3,000
0.03–0.04	20	350	2,000
0.04–0.08	40	390	1,000
0.08–0.16	60	450	750
0.16–0.32	200	650	1,250
0.32–0.64	180	830	563
0.64–1.25	60	890	98
1.25–2.5	20	910	16
2.5–5.0	5	915	2
5.0–10.0	1	916	0.2

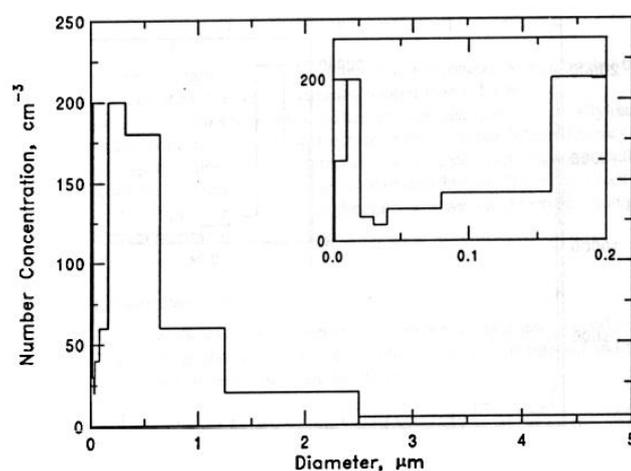


Figura B.1 - Histograma da concentração do número de partículas versus a faixa de tamanho para a distribuição da tabela B.1. A faixa de diâmetro de 0 a 0,2  $\mu\text{m}$  para a mesma distribuição é mostrada na inserção.

A distribuição do tamanho da população de partículas também pode ser descrito usando a distribuição cumulativa. Os valores da distribuição cumulativa para a seção de tamanhos é definida pelas concentrações de partículas que são menores ou iguais à faixa de tamanho.

Por exemplo, para a distribuição da Tabela B.1, o valor da distribuição cumulativa para a faixa de tamanho entre 0,03 a 0,04  $\mu\text{m}$  indica que 350 partículas por  $\text{cm}^3$  são menores que 0,04  $\mu\text{m}$ . O ultimo valor da distribuição cumulativa indica a concentração total do número de partículas.

A utilização das faixas de tamanho com diferentes larguras torna a interpretação das concentrações absolutas difíceis. Por exemplo, pode-se querer saber em que faixa de tamanho há mais partículas. O número das concentrações da Tabela B.1 indica que há 200 partículas por  $\text{cm}^3$  em uma faixa entre 0,02 a 0,03  $\mu\text{m}$  e outras 200 partículas por  $\text{cm}^3$  entre 0,16 a 0,32  $\mu\text{m}$ . No entanto, essa comparação da concentração das partículas abrangendo a faixa de tamanho de 20 nm com mais a faixa de 160 nm favorece esta. Para evitar tal distorção freqüentemente normaliza-se a distribuição dividindo a concentração com a faixa de tamanho correspondente. O resultado é a concentração expressa em  $\mu\text{m}^{-1} \text{cm}^{-3}$  (Tabela B.1) e é ilustrado na Figura B.2. A distribuição muda de forma, mas agora a área abaixo da curva é proporcional ao numero da concentração. A Figura B.2 indica que cerca da metade das partículas são menores que 0,1  $\mu\text{m}$ . Se a escala logarítmica for usada para o diâmetro (Figura B.3), ambas as partículas (grandes e pequenas) seriam retratadas, mas agora aparece erroneamente uma distribuição consistindo quase exclusivamente de partículas menores que 0,1  $\mu\text{m}$ .

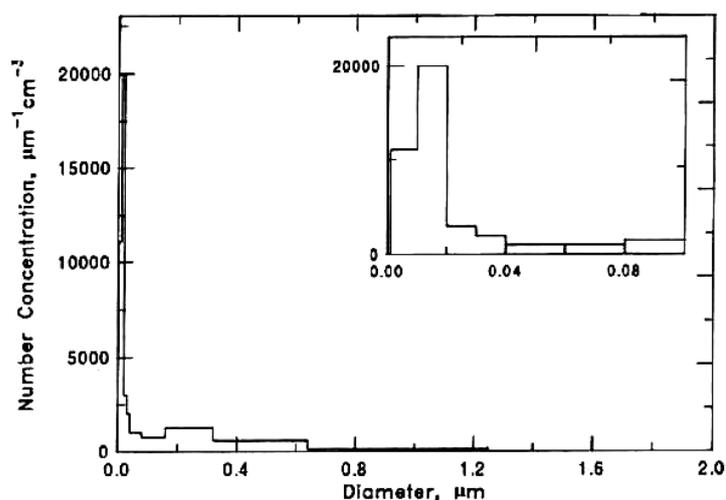


Figura B.2 - Número da concentração normalizada de aerossóis pela largura da faixa de distribuição versus distribuição do tamanho da tabela B.1. A faixa de diâmetro de 0 a 0,1  $\mu\text{m}$  para a mesma distribuição é mostrada na inserção.

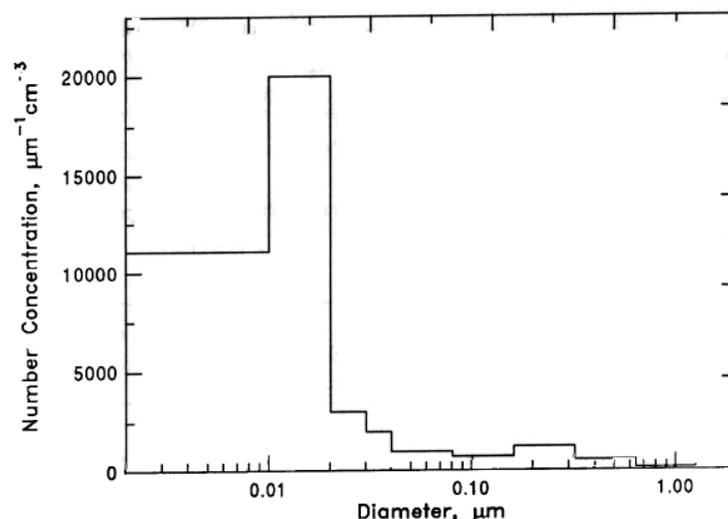


Figura B.3 - O mesmo que a figura 2, mas plotado versus o logaritmo do diâmetro.

Na seção anterior, o valor da distribuição de aerossol  $n_i$  para o intervalo de tamanho  $i$  foi expresso na taxa da concentração absoluta de aerossol  $N_i$  neste intervalo e na faixa de tamanho  $\Delta D_p$ . A concentração de aerossol pode ser calculada por:

$$N_i = n_i \Delta D_p$$

O uso do intervalo arbitrário  $\Delta D_p$  pode ser confuso tornando difícil a intercomparação da distribuição do tamanho. Para evitar estas complicações e para manter toda a informação sobre a distribuição do aerossol, pode-se usar tamanhos maiores e menores, tendo efetivamente o limite  $\Delta D_p \rightarrow 0$ . Neste limite,  $\Delta D_p$  torna-se infinitamente menor e igual para  $dD_p$ . Em seguida, pode-se definir a função da distribuição do tamanho  $n_N(D_p)$  como segue:

$$n_N(D_p) dD_p = \text{N}^\circ \text{ de partículas por cm}^3 \text{ de ar tendo diâmetros na faixa } D_p \text{ a } D_p + dD_p$$

A unidade de  $n_N(D_p)$  é  $\mu\text{m cm}^{-3}$  e o número total de partículas por  $\text{cm}^{-3}$ ,  $N$ , é:

$$N = \int_0^{\infty} n_N(D_p) dD_p$$

Usando a função  $n_N(D_p)$  é implicitamente assumido que o número da distribuição já não é uma função discreta do número de moléculas, mas uma função contínua do diâmetro  $D_p$ .

Este pressuposto da distribuição de tamanho contínua é válido a partir de certo número de moléculas, cerca de 100. Na atmosfera a maioria das partículas tem diâmetros menores que  $0,1 \mu\text{m}$  e a função do número de distribuição  $n_N(D_p)$  geralmente mostrado tem pontos estreitos próximos da origem (Figura B.4). Podemos definir a função da distribuição normalizada do tamanho por:

$$\bar{n}_N(D_p) = n_N(D_p)/N$$

A função da distribuição normalizada do tamanho também pode ser visualizada como a probabilidade que a partícula selecionada aleatoriamente tenha o diâmetro na faixa  $(D_p, D_p + dD_p)$ ; é portanto, equivalente para a normalização provável da densidade do tamanho da partícula.

Se  $dN = n_N(D_p) dD_p$  denota o número de partículas na faixa de tamanho  $(D_p, D_p + dD_p)$  então  $n_N(D_p)$  pode ser descrito como:

$$n_N(D_p) = dN / dD_p$$

Ambos os lados representam a mesma distribuição do aerossol, e a notação  $dN/dD_p$  é frequentemente usada ao invés de  $n_N(D_p)$ .

Várias propriedades do aerossol dependem da distribuição da área da superfície e do volume com relação ao tamanho da partícula. A distribuição da área de superfície  $n_S(D_p)$  é definida como:  $n_S(D_p) dD_p =$  área da superfície da partícula por  $\text{cm}^3$  de ar com diâmetro na faixa  $D_p$  a  $D_p + dD_p$  e considera-se todas as partículas como esferas. Todas as partículas nesta estreita faixa de tamanho tem efetivamente o mesmo diâmetro  $D_p$ , e cada uma delas tem a área de superfície  $\pi D_p^2$ . Existem  $n_N(D_p) dD_p$  partículas nesta faixa de tamanho e portanto, a sua área de superfície é  $\pi D_p^2 n_N(D_p) dD_p$ . Mas então pela definição:

$$n_S(D_p) = \pi D_p^2 n_N(D_p) \quad (\mu\text{m cm}^{-3})$$

A área total da superfície  $S$  do aerossol por  $\text{cm}^3$  de ar é então:

$$S = \pi \int_0^{\infty} D_p^2 n_N(D_p) dD_p = \int_0^{\infty} n_S(D_p) dD_p \quad (\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3})$$

E isso equivale a área abaixo da curva  $n_S D_p$  da Figura B.4.

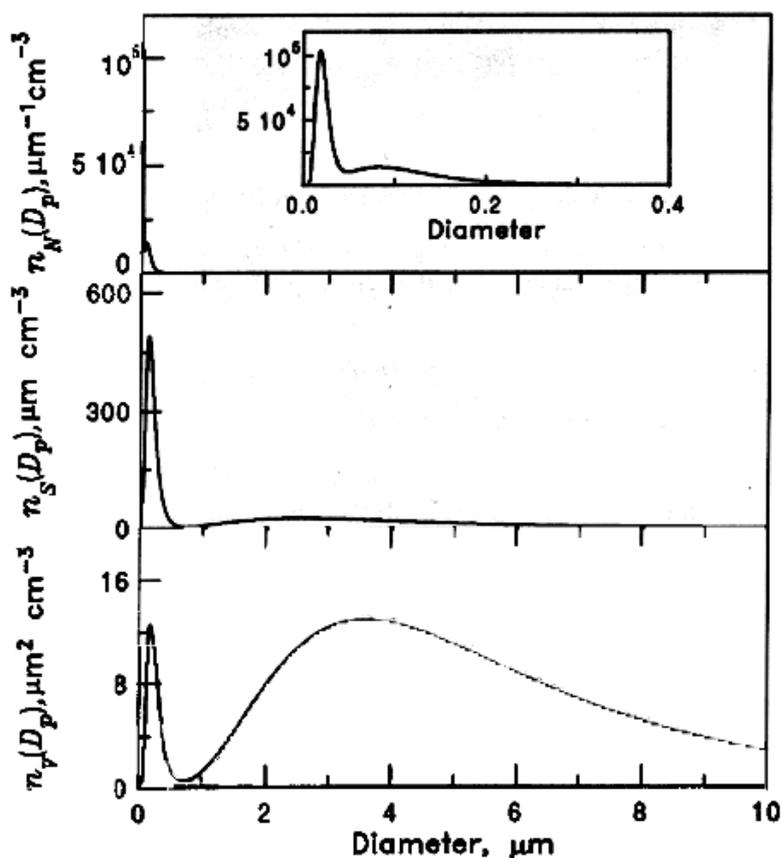


Figura B.4 - Distribuição contínua do número, superfície e volume do aerossol atmosférico versus o tamanho das partículas. A faixa de diâmetro de 0 a 0,5  $\mu\text{m}$  para o número de distribuição é mostrada na inserção.

A distribuição do volume do aerossol  $n_V D_p$  pode ser definida como:  $n_V D_p dD_p =$  volume de partículas por  $\text{cm}^3$  de ar com diâmetro na faixa  $D_p$  a  $D_p + dD_p$ , e portanto:

$$n_V(D_p) = \frac{\pi}{6} D_p^3 n_N(D_p) \quad (\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3})$$

O volume total de aerossol por  $\text{cm}^3$  de ar,  $V$ , é:

$$V = \frac{\pi}{6} \int_0^{\infty} D_p^3 n_N(D_p) dD_p = \int_0^{\infty} n_V(D_p) dD_p \quad (\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3})$$

---

E é equivalente a área abaixo da curva  $n_V D_p$  da Figura B.4.

Se todas as partículas tiverem densidade  $\rho_p(D_p)$ , a distribuição da massa da partícula com relação ao tamanho da partícula  $n_M(D_p)$ , é:

$$n_M(D_p) = \left( \frac{\rho_p}{10^6} \right) n_V(D_p) = \left( \frac{\rho_p}{10^6} \right) \left( \frac{\pi}{6} \right) D_p^3 n_N(D_p) \quad (\mu\text{g } \mu\text{m}^{-1} \text{cm}^{-3})$$

Onde o fator  $10^6$  é necessário pra converter a unidade de densidade  $\rho_p$  de  $\text{g cm}^{-3}$  para  $\mu\text{g } \mu\text{m}^{-3}$  e pra manter a unidade para  $n_M(D_p)$ , como  $\mu\text{g } \mu\text{m}^{-1} \text{cm}^{-3}$ .