

2
W

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

**IDENTIFICAÇÃO DE MARCADORES ESPECÍFICOS PARA O
MATERIAL PARTICULADO RICO EM FERRO EM REGIÕES
URBANAS E INDUSTRIALIZADAS**

VITÓRIA

2016

3/11

SUMÁRIO

1	INTRODUCAO	5
2	OBJETIVOS	8
2.1	OBJETIVO GERAL.....	8
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	8
3	REVISÃO DA LITERATURA	9
3.1	MATERIAL PARTICULADO: CARACTERÍSTICAS E FONTES DE EMISSÃO	9
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO INSTRUMENTAL DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE PARTÍCULAS 10	
3.2.1	<i>Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva - EDXRF</i>	10
3.2.2	<i>Difratometria de Raios X - XRD</i>	10
3.2.3	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i>	11
3.2.4	<i>Cromatografia Gasosa Acooplada à Espectrometria de Massas</i>	12
3.3	MODELOS RECEPTORES.....	13
4	METODOLOGIA	15
4.1	DESCRIÇÃO DA REGIÃO DE ESTUDO.....	15
4.2	PLANO EXPERIMENTAL.....	19
4.2.1	<i>Preparação para Procedimentos de Coleta e Análises</i>	20
4.2.2	<i>Equipamentos de Amostragem</i>	20
4.2.3	<i>Análise Gravimétrica</i>	22
4.2.4	<i>Caracterização de Elementos Metálicos</i>	22
4.2.5	<i>Caracterização de Fases Cristalinas do Material Particulado (DRX)</i>	23
4.2.6	<i>Caracterização Morfológica do Material Particulado (MEV-EDS)</i>	24
4.2.7	<i>Caracterização dos HPA no Material Particulado</i>	24
4.3	MODELO RECEPTOR	26
5	RESULTADOS ESPERADOS	27
6	CRONOGRAMA DE ATIVIDADES	27
7	ORÇAMENTO	28
8	EQUIPE DE TRABALHO	29
COORDENACAO:		29
9	ORÇAMENTO	29
10	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1. (a) Morfologia dos grãos de hematita original em pelotas pré-aquecidas; (b) recristalização do Fe_2O_3 em pelotas queimadas (1280 °C).	12
Figura 4-1. Região Metropolitana da Grande Vitória, RMGV.	16
Figura 4-2. Rosa dos ventos por estação do ano na RMGV para o período 2015/2016.	17
Figura 4-3. Normal climatológica de precipitação para a RMGV (1961-1990).	17
Figura 4-4. (a) Distribuição especial das estações de monitoramento RAMQAr e principais industriais na RMGV; (b) Principais fontes pontuais e difusas na RMGV; (c) Principais vias de tráfego na RMGV.	18
Figura 4-5. (a) Microbalança Sartorius MSE6.6S; (b) dessecadores.	20
Figura 4-6. Princípio de funcionamento dos impactadores inerciais.	21
Figura 4-7. (a) Minivol TAS (Airmetrics, USA); (b) Sistema de ajuste e controle do amostrador; (c) Suporte de filtro pré-separador; (d) Impactador inercial.	22
Figura 4-8. EDX-720 (Shimadzu Corp. Japão). Laboratório de Poluição do Ar – UFES.	23
Figura 4-9. Difratorômetro Ultima IV (Rigaku, Japão).	23
Figura 4-10. MEV JSM-6610LV (JEOL, Japão). Centro de Ciências da Saúde – UFES.	24
Figura 4-11. (a) Espectrômetro de massas; (b) Cromatógrafo gasoso; (c) Dessorvedor térmico.	25

5/11

LISTA DE TABELAS

Tabela 4-1. Frequência de amostragem e técnicas analíticas desenvolvidas neste estudo	19
Tabela 4-2. Rampa de aquecimento do cromatógrafo utilizado por alguns autores.....	25

1 INTRODUCAO

Diversos estudos epidemiológicos demonstram a associação entre a concentração de partículas na atmosfera e o aumento das taxas de morbidade e mortalidade em humanos, especialmente idosos e crianças (Dockery e Pope 1994; Brunekreef e Holgate 2002; e Kappos et al. 2004). A deposição de metais pesados no ambiente diminuem as atividades fotossintéticas das plantas, promove a acidificação de solos e lagos e a saturação de nitrogênio (Chu et al., 2008; Dallarosa et al., 2008; Fang et al. 2012). A deposição seca de material particulado ainda pode promover considerável desconforto e estresse psicológico à população, devido ao impacto visual e necessidade de limpeza frequente dos ambientes domésticos e comerciais (Vallack e Shilito, 1998; Farfel et al, 2005; Santos e Reis, 2011).

O MP é caracterizado por partículas sólidas ou líquidas, de tamanho, forma e composição química variada de acordo com sua fonte de origem e os processos físicos e químicos de transformação aos quais foram submetidas durante seu transporte na atmosfera (Finlayson-Pitts e Pitts, 1999). Apesar das diferenças em composição química e forma, o material particulado é principalmente classificado por seu diâmetro aerodinâmico, que indica o potencial e o local de deposição da partícula no sistema respiratório humano (Atkinson et al., 2001). Assim, o material particulado é usualmente classificado como: partículas totais em suspensão (PTS), partículas em suspensão na atmosfera com larga faixa granulométrica e capazes de serem amostradas pelo equipamento de medição em uso (tipicamente, entre 0,005 μm a 100 μm); partículas inaláveis (MP_{10}) com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm , que penetram o sistema respiratório; partículas finas ou partículas respiráveis ($\text{MP}_{2,5}$) que possuem diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm e alojam-se no bronquíolo terminal (Holgate et al., 1999); partículas ultrafinas ($\text{MP}_{0,1}$) que possuem diâmetro aerodinâmico inferior a 0,1 μm , cujos efeitos a saúde humana ainda não estão bastante estudados (WHO, 2006); e partículas sedimentadas (PS) que resultam da sedimentação ou deposição das partículas anteriormente em suspensão na atmosfera.

Entretanto, apesar do diâmetro da partícula estar diretamente associado ao local de deposição no trato respiratório, segundo Ghio e Devlin (2001), os efeitos à saúde da população exposta ao material particulado podem estar mais fortemente relacionados aos componentes do MP, sua composição química, do que a massa deste no ambiente.

As propriedades físicas, químicas e óticas do material particulado possuem forte relação com o seu tamanho (Feng et al., 2009). O diâmetro e densidade das partículas, associados às condições meteorológicas, determinam quão longe das fontes de emissão as partículas são transportadas (Neuberger et al., 2004). Quanto maior o diâmetro das partículas mais próximo à fonte ocorre sedimentação. Além disso, o diâmetro, a composição química e o formato das partículas estão associados diretamente ao processo que resultou na emissão dessas partículas, ou seja, cada fonte possui partículas características devido ao seu processo de geração.

As partículas na atmosfera podem ter origem natural ou antropogênica. O material particulado de origem natural é proveniente do sal marinho, solo, pólen, esporos, emissões vulcânicas e queimadas. Contudo, em ambientes urbanos e industriais, os aerossóis são majoritariamente resultados de processos humanos como a exaustão veicular, emissões de chaminés, processos de combustão, pedreiras, queima de biomassa, processos siderúrgicos e de mineração. As características químicas e aerodinâmicas (tamanho e morfologia) das partículas são determinadas por suas fontes emissoras (Slezakova et al., 2008) e, portanto, a concentração de cada um dos elementos que a compõem, sua forma e tamanho podem ser utilizados para inferir sua origem (Bernabé et al., 2005; Feng et al., 2009; e Srivastava et al., 2008). Contudo, os processos físicos e químicos que regem a dinâmica atmosférica podem alterar as características iniciais das partículas formando novas combinações com composição,

forma e tamanho diferentes, ou ainda podem promover a formação de novas partículas por meio da condensação de vapores.

Existem três principais técnicas reportadas na literatura para a identificação e determinação da contribuição de fontes em amostras de MP coletados em regiões urbanas: (i) interpretação qualitativa da correlação da direção do vento com os níveis de concentração do poluente de interesse para identificar a localização da fonte, como por exemplo, num gráfico radar; (ii) modelagem da dispersão atmosférica utilizando inventários de emissões da região de interesse e modelos de formação e transformação de aerossol e deposição úmida e seca; (iii) modelos receptores que se baseiam em técnicas estatísticas e no princípio da conservação de massa para estabelecer a relação entre a composição química do material particulado amostrado em um dado receptor ou em diversos receptores e aquela encontrada nas partículas diretamente nas fontes emissoras (Viana *et al.*, 2008).

A utilização de modelos receptores na avaliação da contribuição de fontes tem sido reportada na literatura com aplicação para partículas de diversas faixas granulométricas (PS, PTS, MP₁₀ e MP_{2.5}). Entre tais estudos são reportados: no Brasil (Oyama, 2010; Maioli, 2011; Conti, 2013), na Europa (Vallius *et al.*, 2005; Mazzei *et al.*, 2008), Estados Unidos (Marmur *et al.*, 2005; Lee *et al.*, 2008; Martin *et al.*, 2011; Thurston *et al.*, 1987, 2011), na Ásia (Srivastava *et al.*, 2008; Guo *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2013; Hu *et al.*, 2014; Zhou *et al.*, 2015).

Algumas suposições ou hipóteses simplificadoras utilizadas na dedução dos modelos receptores dificultam suas aplicações. Essas limitações são apontadas por Henry *et al.* (1984), Hopke (1985), Thurston e Lioy (1987) e Samara (2011), sendo as principais: (i) a composição das fontes e receptores não varia com o tempo. Portanto, é necessário longo período amostral para avaliar os efeitos dessa variação temporal nas fontes e receptores; (ii) as espécies químicas não são reativas: muitos compostos são transformados em partículas no ambiente; (iii) todas as fontes de potencial poluidor para o ponto receptor escolhido foram identificadas e tiveram sua composição química caracterizada: nem sempre existe conhecimento relevante sobre a região a ser estudada; (iv) necessidade de julgamento do operador para decisão final dos resultados; (v) tipicamente identificam poucas categorias de fontes; (vi) as fontes são não-colineares ou linearmente independentes.

Fontes com características similares são comumente encontradas em regiões urbanas e industrializadas, o que faz com que a incerteza dos resultados aumente consideravelmente devido a forte colinearidade entre os dados. A colinearidade entre fontes gera problemas de sensibilidade do modelo, afetando a predição de classes, resultando em contribuições de fontes incorretas, na qual relacionam uma ou mais fontes a um único fator. Diversos autores atribuem que fatores com contribuição uniforme ou sem marcadores específicos de uma única fonte são mais difíceis de separar (Watson *et al.*, 2002; Habre *et al.*, 2011; Tian *et al.*, 2013; Shi *et al.*, 2011, 2014).

Diversas abordagens podem ser adotadas para minimizar a influência dessas limitações nos resultados fornecidos pelos modelos (Lin and Milford, 1994; Watson *et al.*, 2002a; Wittig and Allen, 2008; Chen *et al.*, 2011; Roy *et al.*, 2011; Blanchard *et al.*, 2012). Conti (2013), por exemplo, estudou as partículas sedimentadas na 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 colinearidade. A estabilidade química dos compostos que formam o MP que pode ser contornada pela inclusão das partículas potencialmente geradas na atmosfera como uma fonte adicional. Essa técnica é adotada para considerar partículas secundárias oriundas, por exemplo, o sulfato e o nitrato (Watson *et al.*, 2002a; Watson *et al.*, 2002b; Chow *et al.*, 2007). Hu *et al.* (2014) realizou a utilização conjunta de modelos receptores e de dispersão associados a técnicas mais avançadas de análise química das partículas. Shi *et al.* (2009, 2011) apresentaram um novo modelo

(NCPCRCMB) que teve por ideia introduzir o modelo de regressão por componentes principais (PCR) dentro do processo de iterações do modelo BQM, a fim de contornar o problema de colinearidade entre perfis de fontes. Apesar dos modelos híbridos apresentarem melhores resultados, os autores são unânimes na afirmação de que para fontes fortemente correlacionadas, as previsões abrangem maior erro e viés, não obtendo resultados satisfatórios.

Shi *et al.* (2014) indicam que a contribuição de fontes é melhor correlacionada com uma definição de marcadores específicos para cada fonte, sugerindo que os perfis extraídos de fontes similares é que determina o resultado final dos modelos. Slezakova *et al.*, (2008) inferem que as características químicas e aerodinâmicas (tamanho e morfologia) das partículas são determinadas por suas fontes emissoras e, portanto, a concentração de cada um dos elementos que a compõem, sua forma e tamanho podem ser utilizados para inferir sua origem (Bernabe *et al.*, 2005; Feng *et al.*, 2009; Srivastava *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2011).

Uma série de técnicas tem sido empregada na caracterização química de partículas na atmosfera, conforme apresentadas por Wilson *et al.* (2002). Entre as principais técnicas instrumentais estão: (i) Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva – EDXRF; (ii) Fluorescência de Raios-X Induzida por Síncrotron – S-XRF; (iii) Emissão de Raios-X por Indução de Prótons – (PIXE); (iv) Espalhamento Elástico de Prótons – PESA; (v) Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total – TRXRF; (vi) Análise Instrumental por Ativação com Nêutrons – INAA; (vii) Espectrometria de Absorção Atômica – AAS; (viii) Espectrometria de Emissão Atômica por Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-AES; (ix) Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente – ICP-MS. Entre as principais técnicas aplicadas à caracterização de íons solúveis em água está a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), a Cromatografia Iônica (CI), a Colorimetria e a Titulometria. Na caracterização das classes de carbono (orgânico, elementar e carbonatos) são empregadas técnicas térmicas como: a Refletância Térmica/Ótica – TOR, a Transmissão Térmica/Ótica – TOT e a Oxidação Térmica por Manganês – TMO.

Apesar da grande variedade de técnicas disponíveis para a identificação da composição química de partículas, apenas uma especificação química das partículas não é capaz de prover dados de alimentação dos modelos para a determinação da contribuição de fontes, principalmente devido a forte similaridade na composição química de fontes.

Importantes informações a respeito das partículas podem ser obtidas através das técnicas de: (i) Microscopia Eletrônica de Varredura, acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva - MEV-EDS (Paoletti *et al.* 1998, 2002; e Xie *et al.* 2004). O MEV-EDS é uma importante técnica utilizada por diversos autores em estudos de origem das partículas a partir de diferentes fontes de emissão, baseada na composição química e características morfológicas das partículas (Conner e Williams, 2004; Bernabé *et al.*, 2005; Slezakova *et al.* 2008; Feng *et al.*, 2009; Agrawal *et al.*, 2011; Pachauri *et al.*, 2013; Akram *et al.*, 2014, Singh *et al.*, 2014; e Ahmady-Birgani *et al.*, 2015); (ii) a difratometria de raios-X pode fornecer informações a respeito das fases cristalinas do material, indicando seus estados de oxidação e, portanto, inferindo maior conjunto de dados que possibilitem ligar uma partícula a sua história (Bernabé *et al.*, 2004; Diaz-Hernandez *et al.*, 2011; Guo *et al.*, 2014; Baricza *et al.*, 2015); (iii) a técnica de GC-MS pode prover informações a respeito de hidrocarbonetos específicos para cada tipo de fonte ligado às partículas, os HPA. Os HPA podem conter informações a respeito da origem das partículas uma vez que estes podem ser associados a perfis distintos de fontes (Slezakova *et al.*, 2013; Wu *et al.*, 2014; Gao *et al.*, 2012; 2015; Li *et al.*, 2016).

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo Geral*

Identificar e quantificar marcadores a partir da determinação da composição química, morfológica e estrutural das partículas ricas em ferro que compõem o material particulado em regiões urbanas industrializadas como forma de minimizar os efeitos de colinearidade de fontes similares na identificação de fontes com o uso de modelos receptores.

2.2 *Objetivos Específicos*

- Caracterizar a composição química elementar metálica de PS, PTS, MP₁₀ e MP_{2,5} em região urbana sob a influência de fontes industriais por meio da técnica EDXRF;
- Caracterizar a morfologia e estrutura cristalina de PS, PTS, MP₁₀ e MP_{2,5} em região urbana sob a influência de fontes industriais utilizando as técnicas MEV-EDS e Difratomia;
- Caracterizar as principais espécies de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) associados ao PTS, MP₁₀ e MP_{2,5} em região urbana sob a influência de fontes industriais utilizando a técnica GC-MS;
- Analisar a contribuição das principais fontes emissora da RMGV para o PS, PTS, MP₁₀ e MP_{2,5} por meio de um modelo receptor utilizando os métodos de caracterizações química e morfológica na melhoria de separação de fontes similares em processos industriais minero-siderúrgicos.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Material Particulado: Características e Fontes de Emissão

O material particulado é constituído de partículas sólidas ou líquidas na atmosfera com diâmetro variando entre aproximadamente 0,002 e 100 μm . Outra definição é dada ao material particulado, aerossóis, tecnicamente definido como finas partículas sólidas ou líquidas em um gás, como parte componente do material particulado. As partículas na atmosfera são provenientes de fontes naturais (poeira, spray marinho e vulcões). Contudo, uma parcela significativa tem origem antropogênica, contendo basicamente sulfatos, nitratos, amônia, cloretos, material carbonáceo, elementos de crosta, metais e água (Seinfeld e Pandis, 2006).

As atividades industriais estão entre as principais fontes de emissão de metais pesados em grandes centros urbanos e a sua importância varia de acordo com os diferentes metais emitidos. A queima de combustíveis fósseis como o carvão mineral são fontes, por exemplo, de Sb, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Hg, Mo, Ni, V e Zn, enquanto que processos de fundição de metais e produção de ferro e aço são importantes fontes de As, Cd, Cu, Zn, Cr, Mn e Fe (Holgate *et al.*, 1999). As partículas também podem ser classificadas em relação à sua composição química: fração orgânica e inorgânica, respectivamente, carbono orgânico (OC) e carbono elementar (EC) (Hleis, 2010). Uma classe importante de OC que aparece associada às partículas são os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

Os HPA são um grupo de compostos orgânicos compostos de dois ou mais anéis de benzeno ligados por arranjos em diversas configurações, sendo de grande preocupação devido ao seu potencial carcinogênico e mutagênico (IARC, 1983; USEPA, 1986; EC, 2001; Okuda *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2013; Kwon e Choi, 2014). Os HPA são originários, principalmente, de queima de combustíveis fósseis (petróleo e carvão mineral) e exaustão veicular. Devido sua estabilidade química, os HPA são prontamente adsorvidos na superfície de partículas atmosféricas, em especial as partículas finas, menores que 2,5 μm (Li *et al.*, 2016), uma vez que suas características de alto ponto de ebulição e baixa pressão de vapor favorecem sua associação com essas partículas (Gao *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2016). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1997) classificou 16 espécies de HPA prioritários no monitoramento ambiental, sendo eles: o naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo[a]antraceno, criseno, benzo[b]fluoretano, benzo[k]fluoretano, benzo[a]pireno, dibenzo[a,h]antraceno, benzo[g,h,i]perileno e indeno[1,2,3-c,d]pireno.

Diversos autores têm recorrido a caracterização química das partículas como meio de associação destas à sua fonte, seus efeitos à saúde ou o seu efeito sobre o ambiente, como relatado nos trabalhos de: Hueglin *et al.*, (2005), que caracterizaram em diversas cidades da Suíça a concentração em massa e a composição química do $\text{MP}_{2,5}$, MP_{10} e $\text{MP}_{>10}$; Yue *et al.*, (2006), que coletaram e analisaram o $\text{MP}_{2,5}$ na cidade de Shanghai; Koulouri *et al.*, (2008) na cidade de Finokalia (Grécia); Kumar *et al.* (2008), que avaliaram a razão Fe/Al em amostras de PTS coletadas a bordo de um navio no Mar da Arábia, mostrando forte influência das emissões biogênicas de regiões de deserto ao redor; Aldabe *et al.*, (2011) na cidade de Navarra (Espanha); Hee *et al.*, (2012) avaliaram a influência da poeira sedimentável (PS) na eficiência de painéis solares na cidade de Cingapura; Akinlade *et al.*, (2015) na cidade de Ibadan (Nigéria) encontraram nas partículas totais em suspensão (PTS) correlações Pb/Zn apontando as principais fontes desses metais na região. Zhou *et al.*, (2015) encontraram significativa relação entre a concentração de $\text{MP}_{2,5}$ e mortalidade em regiões rurais da China. No estado do Espírito Santo, Santos e Reis (2011) estudaram as taxas de sedimentação de PS na região metropolitana da



Grande Vitória (RMGV) observando altas concentrações de ferro em amostras de PS evidenciando a contribuição de duas indústrias do setor minero-siderúrgico instaladas na RGV na deposição de PS.

3.2 *Técnicas de Caracterização Instrumental da Composição Química de Partículas*

3.2.1 **Fluorescência de Raios X de Energia Dispersiva - EDXRF**

Os raios-X são constituídos de radiação eletromagnética de onda curta, compreendido entre o ultravioleta e raios gama. Sua produção é conseguida pela desaceleração de elétrons de alta energia ou pela transição de elétrons dos orbitais internos dos átomos, apresentando comprimento de onda característico na ordem de 10^{-5} Å a 100 Å (Cienfuegos e Vaitsman, 2000; Holler *et al.*, 2009).

Na fluorescência de raios-X, quando átomos de uma amostra são excitados pelo bombardeamento de elétrons de alta energia, ou por raios-X primário, elétrons são ejetados das camadas mais internas, criando nestes átomos lacunas em um ou mais orbitais, convertendo o átomo em íons. A absorção de raios-X produz íons eletronicamente excitados que tendem a retornar aos seus estados fundamentais, envolvendo a transição de elétrons de níveis de energia mais elevados. Essa transição dos elétrons de orbitais mais externos como forma de retornar o íon ao seu estado fundamental é caracterizada pela emissão de raios-X secundário com comprimento de onda característico para cada elemento em um processo denominado *fluorescência* (Cienfuegos e Vaitsman, 2000; Holler *et al.*, 2009).

Cao *et al.*, (2011) coletaram amostras de partículas sedimentáveis na cidade de Xi'an (noroeste da China) com o objetivo de avaliar a composição química do PS por meio da técnica XRF. Os autores observaram que as concentrações de Y, Th, La, Ce, Mo, Pb, Nb, Hf, Zr, Ni, Mn, Cu e Ti eram maiores nas frações de MP < 30 µm em relação ao MP > 30 µm o que sugeria a influencia de uma termelétrica a carvão instalada na região.

Cheng *et al.*, (2015) avaliaram por meio da técnica de fluorescência, 51 elementos de Na a U em amostras de MP_{2,5} e MP₁₀ coletados em uma região de grande tráfego veicular na cidade de Hong Kong. Os autores concluíram que as partículas na faixa entre 2,5 µm e 10 µm eram mais ricas em elementos como Al, Si, Ca, Ti e Fe em relação às partículas menores que 2,5 µm. Segundo os autores, altas correlações entre Cr e Ni indicaram a ligação dessas partículas com emissões de navios.

Diversos outros trabalhos utilizando a técnica EDXRF são reportados na literatura para a caracterização de elementos no MP presente em ambientes internos e externos. Entre tais podemos citar: Arslan e Boybay (1999) aos redores de uma planta de cimento na Turquia; Lafon *et al.*, (2004) estudaram aerossóis dos desertos do Sahara, Sahel e Gobi; Diaz *et al.*, (2014) coletaram amostras de MP₁₀ e MP_{2,5} na cidade de Cuajimalpa (México), aplicando os resultados no modelo receptor UNMIX; Ivošević *et al.*, (2015) analisaram amostras de MP_{2,5} na cidade de Rijeka (Croácia), utilizando os resultados por FMP para identificação de possíveis fontes. Estudos similares também foram realizados por Tecer *et al.*, (2012); Cheng *et al.*, (2015); Owoade *et al.*, (2015, 2016) e Vossler *et al.*, (2016).

3.2.2 **Difratometria de Raios X - XRD**

De acordo com Cienfuegos e Vaitsman (2000) materiais cristalinos difratam os raios-X em diferentes direções e intensidades, possibilitando a identificação de sua estrutura cristalina. Holler *et al.*, (2009) exaltam que a difratometria é capaz de determinar a composição de compostos, como exemplo, de KBr e de NaCl em uma solução sólida destes dois compostos, o que seria impossível por meio de

outros métodos analíticos nas quais promoveriam apenas a identificação das porcentagens dos elementos K^+ , Na^+ , Br^- e Cl^- . Portanto, a difratometria pode ser utilizada para identificar características únicas de uma determinada matriz que a ligue a sua história.

Quando os raios-X incidem sobre um material, o vetor elétrico da radiação incidente interage com os elétrons do material produzindo um espalhamento, podendo ocorrer uma interferência construtiva ou destrutiva. Essa interferência é dependente da distância entre os centros de espalhamentos e do número de comprimento de ondas. Quando a diferença entre os centros de espalhamento correspondem a um número inteiro do comprimento de ondas, tem-se um espalhamento de ondas em fase nas quais ambas ondas se reforçam mutuamente, em uma interferência construtiva denominada *difração* (Cienfuegos e Vaitsman, 2000; Holler *et al.*, 2009; Callister, 2009). O Centro de Dados de Difração (*International Centre for Diffraction Data*, Newtown Square, Pennsylvania) possui um banco de dados (XRD-JCPDS) com mais de 550 mil difratogramas de espécies orgânicas e inorgânicas. Esses difratogramas são utilizados como padrões de referência para comparação e identificação de fases cristalinas de materiais policristalinos (Holler *et al.*, 2009; Hammond, 2009).

Em 2005, Bernabé *et al.*, estudaram as fases minerais de aerossóis atmosféricos na região industrial de Huelva (sudoeste da Espanha) com o uso da técnica XRD, objetivando identificar as fontes de origem dessas partículas. Os autores observaram que as fases presentes nas amostras variavam sazonalmente, e que as fases quartzo, calcita e feldspatos, dolomita, filossilicatos, barita, halita e silvita eram de origem natural, a partir de sedimentos e aerossol marinho. Enquanto que as fases gesso, apatita, pirita, calcopirita e calcocita eram originárias de atividades antrópicas como: produto de reações secundárias das emissões industriais de SO_2 , produção de fertilizantes, e no caso da pirita, da calcopirita e calcocita, eram fases predominantes entre os sulfetos, utilizados como matéria-prima por indústrias metalúrgicas. Estudos similares foram relatados por Jancsek-Turóczi *et al.*, (2013); Song *et al.*, (2014); Kumar e Rajkumar (2014); Satsangi e Yadav (2014) e Ahmady-Birgani *et al.*, (2015).

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento que permite a observação e caracterização de materiais, orgânicos e inorgânicos, em escalas micro e manométricas, com imagens tridimensionais. Seu princípio básico consiste na irradiação de uma área, ou micro volume, a ser analisado, com um fino feixe de elétrons focado em um único ponto, ou varrido em uma seção transversal da superfície. A interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra produz raios-X característicos, que incluem os elétrons secundários, os elétrons retroespalhados, e outros fótons, com sinais característicos que podem ser utilizados para obter informações sobre a amostra, como topografia da superfície e cristalografia (Goldstein *et al.*, 2003; Dedavid *et al.*, 2007).

Li *et al.*, (2009) estudaram o mecanismo de endurecimento de pelotas de ferro com o auxílio de um MEV, identificando fases distintas no processo de queima do minério hematítico. A cada fase de temperatura durante o processo de pelletização, os autores verificaram alterações significativas na morfologia das partículas de ferro. Quando em seu estado natural, em temperatura ambiente, as partículas de hematita (Fe_2O_3) apresentavam morfologia com distinta angularidade, grãos com coloração brilhosa e clara nas imagens e ausência de ligação entre as partículas. Quando submetido a temperaturas superiores a $1150\text{ }^\circ\text{C}$, as partículas de Fe_2O_3 apresentaram um maior número de ligações entre as partículas, formadas devido a recristalização do Fe_2O_3 durante processos de fusão de fundentes, como SiO_2 e $CaCO_3$. Acima dos $1280\text{ }^\circ\text{C}$, todas as partículas de Fe_2O_3 foram recristalizadas, apresentando estruturas compactas e porosas nas imagens de MEV, conforme a Figura 3-1b. O estudo apresentado por Li *et al.*, (2009) pode representar uma importante ferramenta na identificação de

padrões, ou marcadores específicos, que possam auxiliar na redução dos efeitos de colinearidade entre fontes tão similares quanto o minério de ferro e seus derivados, como a pelota e o sinter.

Diversos autores tem recorrido a técnica de MEV-EDS na caracterização morfológica e composição das partículas atmosféricas com o objetivo de identificar as possíveis fontes de emissão, como relatados por Moreno *et al.*, (2004); Agrawal *et al.*, (2011); Akram *et al.*, (2014) que avaliaram a composição e morfologia de partículas provenientes da chaminé de um convertedor de aciaria; Reynolds *et al.*, (2014) que estudaram as propriedades físicas de alguns óxidos de ferro presente em amostras de uma tempestade de areia; Singh *et al.*, (2014) e Ahmady-Birgani *et al.* (2015).

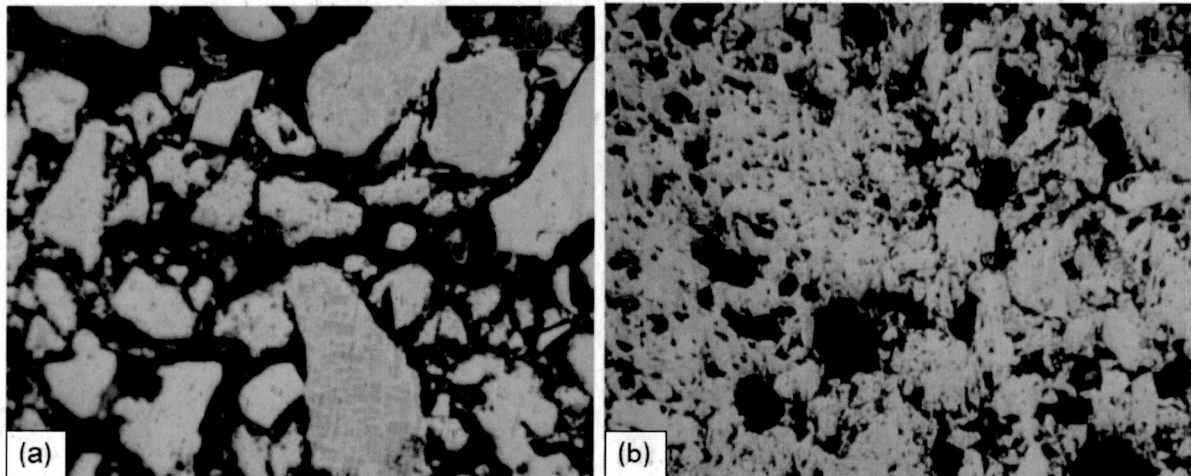


Figura 3-1. (a) Morfologia dos grãos de hematita original em pelotas pré-aquecidas; (b) recristalização do Fe_2O_3 em pelotas queimadas (1280 °C).

Fonte. Li *et al.*, (2009)

3.2.4 Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas

A cromatografia é um método de análise físico-química com o objetivo de separar diferentes componentes de uma mistura, por meio da distribuição dos componentes em duas fases distintas. Em todas as separações cromatográficas, a amostra é transportada por uma fase móvel, que pode ser um gás, um líquido, ou um fluido supercrítico. Durante o fluxo da fase móvel, essa é forçada a passar através de uma fase estacionária, imiscível e fixa, colocada em uma coluna ou sobre uma superfície sólida, onde os componentes são seletivamente retidos na fase estacionária de acordo com sua afinidade com essa fase, o que resulta em uma migração diferencial desses componentes, sendo identificadas as intensidades dos sinais por detectores (Holler *et al.*, 2009; Collins, 2011).

As partículas na atmosfera, especialmente o $\text{MP}_{2.5}$ podem adsorver vários poluentes atmosféricos, entre estes os HPA, mantendo-os associados à sua estrutura e aumentando os efeitos adversos a saúde da população devido sua capacidade de deposição no sistema respiratório e carcinogenicidade (Gao *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2016, Ravindra *et al.*, 2006, 2008).

Wu *et al.*, (2014) avaliaram a contribuição de fontes de HPA associados ao $\text{MP}_{2.5}$ próximo a uma rodovia expressa de intenso fluxo veicular (North 4th Ring Road), em uma região ao redor da cidade de Beijing (China). Os HPA foram extraídos das amostras de $\text{MP}_{2.5}$ e analisados por GC-MS. Das 16 espécies de HPA detectadas, os compostos naftaleno (Nap), acenaftaleno (Ace), acenaftileno (Acy) e dibenzo(a,h)antraceno (D(a,h)A) apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção do método, o que poderia sugerir uma menor correlação com as fontes veiculares. Os autores ainda avaliaram a contribuição de fontes por meio da técnica FMP e observaram um peso superior a 70% dos compostos

benzo[a]antraceno (BaA) e criseno (Chr) na composição de fontes veiculares do tipo diesel. Com pesos superiores a 70% também foram correlacionados os compostos benzo[g,h,i]perileno (BghiP) e indeno[1,2,3]pireno (InP) a fonte tipo gasolina. Um terceiro grupo de fontes foi identificado como combustão de carvão que está relacionado, principalmente, aos compostos fenantreno (Phe), antraceno (An), fluoreno (Flu) e pireno (Pyr). O trabalho de Wu *et al.* (2014) nos dá uma clara indicação de que, mesmo fontes com alto grau de similaridade, como as fontes veiculares, podem ter marcadores específicos diante de pequenas variantes operacionais. Neste caso, essa variação operacional seria o tipo de combustível utilizado pelos veículos.

Diversos outros autores têm recorrido a técnica de GC-MS para a caracterização qualitativa e quantitativa de HPA associados ao material particulado. Entre tais podemos citar: Yusa *et al.* (2006); Bates *et al.* (2008) que reduziram o tempo de preparação/extração dos HPA utilizando uma unidade de dessorção térmica acoplada ao GC-MS; Ho *et al.*, (2009), Gupta *et al.*, (2011), Lu *et al.*, (2012); e Bandowe *et al.*, (2014); e Li *et al.*, (2016) que estudaram a associação entre HPA e MP_{2,5} nas cidades de Beijing, Jinan e Shanghai, identificando que as fontes majoritárias associadas a combustão de óleo e carvão, estavam relacionadas aos compostos benzo[k,j]fluoranteno (BkF), benzo[b]fluoranteno (BbF), criseno (Chr), benzo[a]pireno (BaP) e ao benzo[a]antraceno (BaA). Os compostos antraceno (An), fenantreno (Phe), fluoranteno (Flu) e pireno (Pyr) foram associados as fontes diesel e gasolina.

3.3 Modelos Receptores

Grande parte da aplicação de modelos receptores encontradas na literatura científica se preocupa em identificar as principais fontes emissoras de material particulado em diversos locais do mundo. Srivastava *et al.* (2008) utilizaram o modelo BQM para avaliar as contribuições das fontes de partículas finas e grossas em Delhi, Índia, em três estações distintas do ano. Foram coletadas cinco amostras para cada estação do ano nos seis pontos representativos da região. Os perfis de fontes utilizados foram obtidos pelo Speciate 3.2 (banco de dados da USEPA) e por alguns trabalhos anteriores realizados em Delhi.

Gupta *et al.* (2007) aplicaram o modelo receptor BQM para a atribuição de responsabilidade às fontes emissoras de PM₁₀ e PTS em uma região urbana residencial e em outra industrial durante novembro de 2003 a novembro de 2004 na região urbana de Kolkata, Índia. Os resultados do modelo revelaram que as maiores contribuições para a fração PM₁₀ na região residencial foram combustão de carvão (42%), ruas pavimentadas (21%), queimadas (7%) e combustão de madeira (1%). Na região industrial, a maior contribuição vem da emissão veicular (47%), seguida de combustão de carvão (34%), indústria de metal (1%) e solos (1%).

Yatkin e Bayram (2009) mediram as concentrações de PTS e PS ao redor de uma fábrica de cimento com o objetivo de avaliar os impactos da atividade na vizinhança local em Izmir, Turquia. As amostras de PTS foram coletadas cinco vezes ao mês, enquanto as amostras de PS foram coletadas mensalmente em quatro pontos receptores no período de agosto de 2003 a janeiro de 2004. O modelo BQM foi utilizado com os perfis de fontes locais para calcular as contribuições das fontes nas concentrações de PTS, PS e elementos traço. O tráfego de veículos foi identificado como a principal fonte contribuinte para as concentrações de PTS, enquanto as PS resultaram, principalmente, de fontes área como produção de concreto, cal e asfalto.

Henry *et al.* (1984), Hopke (1985), Thurston and Lioy (1987) apontam que os modelos receptores apresentam limitações quando as fontes são colineares ou linearmente dependentes, o que faz com que a incerteza dos resultados aumente consideravelmente. A colinearidade entre fontes gera problemas de

15
8

sensibilidade do modelo, afetando a predição de classes, resultando em contribuições de fontes incorretas, na qual relacionam uma ou mais fontes a um único fator.

Diversas abordagens são adotadas para minimizar a influência dessas limitações nos resultados dos modelos receptores. Hu et al. (2014) realizou a utilização conjunta de modelos receptores e de dispersão associados a técnicas mais avançadas de análise química das partículas. Shi et al. (2009, 2011, 2014) apresentaram um novo modelo (NCPCRCMB) que teve por ideia introduzir o modelo de regressão por componentes principais (PCR) dentro do processo de iterações do modelo BQM, a fim de contornar o problema de colinearidade entre perfis de fontes. Apesar dos modelos híbridos apresentarem melhores resultados, os autores são unânimes na afirmação de que para fontes fortemente correlacionadas, as previsões abrangem maior erro e viés, não obtendo resultados satisfatórios. Shi et al. (2014) indicam que a contribuição de fontes é melhor correlacionada com marcadores (traçadores), sugerindo que os perfis extraídos de fontes similares é que determina o resultado final dos modelos. Esses autores atribuem que contribuições com fatores uniformes ou sem marcadores específicos de uma única fonte são mais difíceis de separar pelos modelos receptores.

4 METODOLOGIA

Este trabalho está dividido nas seguintes fases: (i) Amostragem de material particulado na fonte e no receptor; (ii) Investigação de marcadores específicos de fontes por análise química e física do MP coletado; (iii) Construção de novos perfis de fontes considerando marcadores específicos; e (iv) Análise de contribuição de fontes da RMGV através do modelo CMB.

Para a execução dessas fases propõe-se a metodologia descrita neste capítulo. A seção 6.1 descreve a região proposta para este estudo em relação as principais fontes de poluentes, climatologia e qualidade do ar. A seção 6.2 apresenta o plano experimental para o alcance dos objetivos desta tese, abordando as técnicas analíticas propostas para as análises químicas e morfológicas das partículas, e a seção 6.3 indica o modelo receptor a ser utilizado neste estudo.

4.1 Descrição da Região de Estudo

A região de estudo consiste na Região Metropolitana da Grande Vitória (RMGV), que representa uma região urbana altamente industrializada e densamente povoada. A Região Metropolitana da Grande Vitória (RMGV) é formada pelos municípios de Vitória, Vila Velha, Serra, Cariacica, Viana, Guarapari e Fundão. Segundo o censo demográfico de 2010, publicado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a RMGV possui uma população de aproximadamente 1.685.384 habitantes (IBGE, 2010) que representa 48% da população total do estado do Espírito Santo, sendo que 98% dessa população vivem em região urbana. A região abrange uma área de 1.461 km², com densidade demográfica de 1154 habitantes por km². O núcleo urbano está localizado em região favorável ao recebimento das contribuições industriais, pois a direção predominante dos ventos é nordeste (NE), conforme a Figura 4-2, com intensidade alta (escala de Beaufort), carreando as emissões do pólo para as áreas habitadas, causando incômodo na população pelo aumento da sujeira de vias e residências, assim como o aumento da incidência de problemas respiratórios (IEMA, 2013). A Figura 4-1 apresenta os limites geográficos da RMGV.

Na Região Metropolitana da Grande Vitória (RMGV), localizado na região da Ponta de Tubarão, se encontra um grande complexo industrial minero-siderúrgico. O complexo é composto pelas empresas ArcelorMittal Tubarão e Vale. A ArcelorMittal Tubarão, indústria que apresenta atividades siderúrgicas, com capacidade produção de 7,5 milhões de toneladas de aço por ano (placas e bobinas a quente) emite cerca de 245 kg h⁻¹ de PTS, 150 kg h⁻¹ de MP₁₀ e 90 kg h⁻¹ de MP_{2,5} (IEMA, 2011), incluindo todas as unidades operacionais. A empresa Vale, indústria do ramo de mineração com capacidade de produção de 332,4 milhões de toneladas de minério de ferro em 2014 e de 55,12 milhões de toneladas de pelotas, emite cerca de 630 kg h⁻¹ de PTS, 330 kg h⁻¹ de MP₁₀ e 150 kg h⁻¹ de MP_{2,5} (IEMA, 2011), incluindo todas as unidades operacionais. Essas duas empresas correspondem a aproximadamente 75% de todas as emissões industriais de PTS na RMGV.

A região da Grande Vitória recebe a influencia das emissões de material particulado de duas empresas de grande porte: ArcelorMittal Tubarão (AMT) e Vale, ambas possuem pátios de estocagem de minérios, pelotas e sínter. As duas empresas se encontram localizadas no mesmo complexo industrial, uma ao lado da outra e os limites geográficos de seus processos e fontes não excedem os 5.000 metros. Ambas as empresas trabalham com manuseio e operações de minério de ferro, sendo a Vale a fornecedora de tal produto à AMT. Os minérios são beneficiados e passam por processos de aglomeração, sendo transformados em sínter (AMT) e pelotas (Vale). Os perfis de fontes associados a esses processos são fortemente correlacionados e, portanto, difíceis de serem separados por simples abordagem com modelos receptores.

No estado do Espírito Santo, Santos e Reis Jr., (2011) estudaram as taxas de sedimentação de PS na região da Grande Vitória (RGV) encontrando forte correlação das partículas com a sazonalidade local, revelando fontes em potencial associadas às direções do vento. Os autores também observaram altas concentrações de ferro em amostras de PS provenientes de estações de monitoramento alocadas em regiões diretamente influenciadas por ventos nordeste (NE), evidenciando a contribuição de duas indústrias do setor minero-siderúrgico instaladas na RGV na deposição de PS.

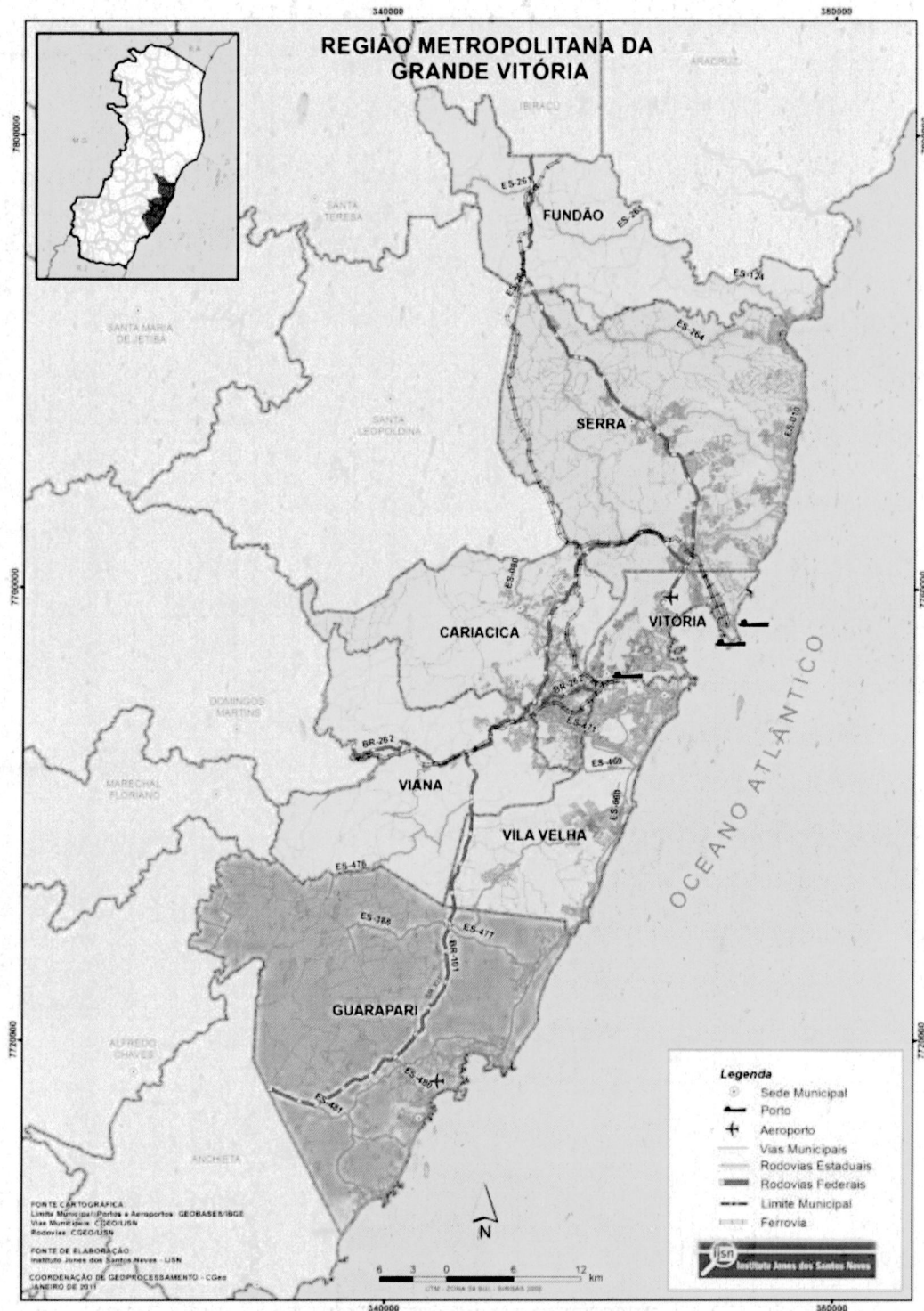


Figura 4-1. Região Metropolitana da Grande Vitória, RMGV.

Fonte. IJSN (2016).

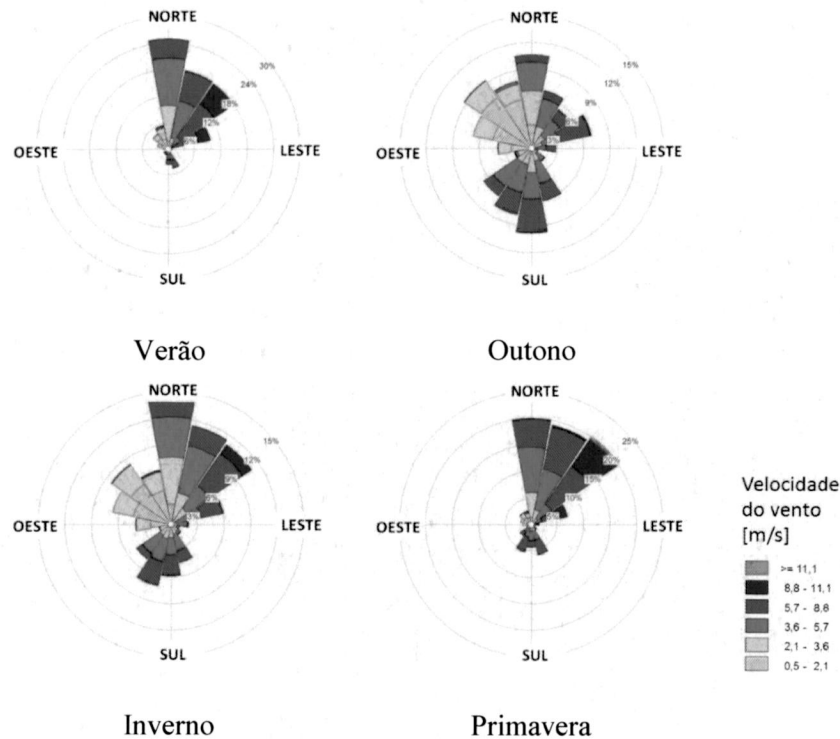


Figura 4-2. Rosa dos ventos por estação do ano na RMGV para o período 2015/2016.

Fonte. CPTEC/INPE (2016).

A deposição de partículas na atmosfera é fortemente influenciada pela precipitação. A precipitação total anual climatológica é de 1252,3 mm na RMGV. A região apresenta no inverno um período mais seco, sendo o mês de agosto referente a menor precipitação, aproximadamente 40 mm. A partir de outubro, inicia-se o período chuvoso na região, o qual se estende até abril. Dezembro é o mês que possui maior ocorrência de eventos de chuva, com média de precipitação acumulada mensal de 175,8 mm. A Figura 4-3 apresenta a normal climatológica de precipitação para a RMGV.

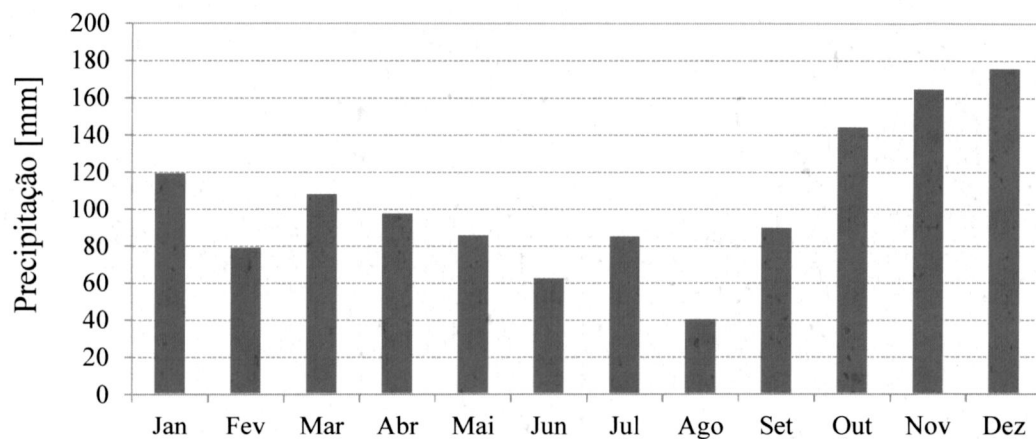
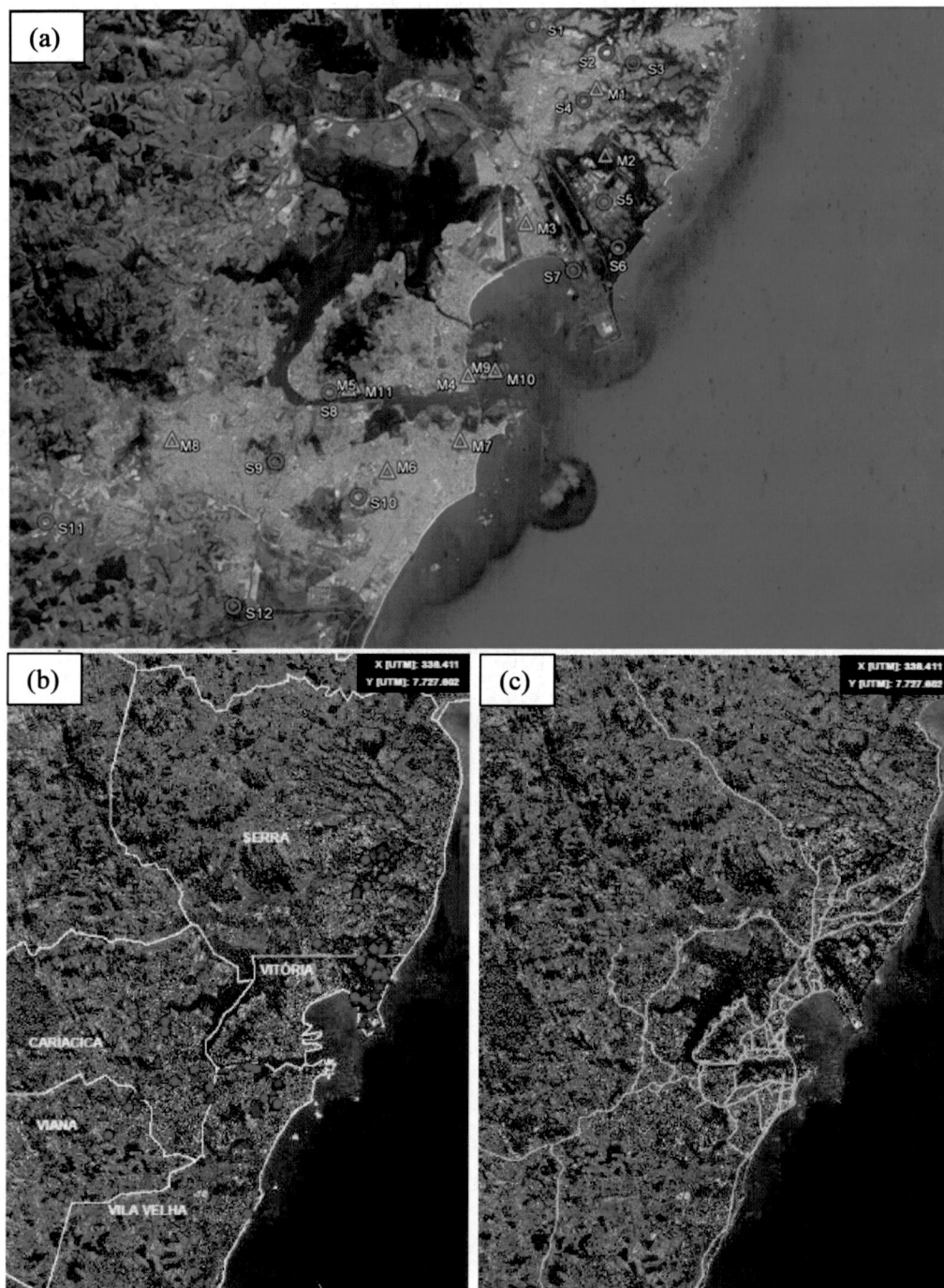


Figura 4-3. Normal climatológica de precipitação para a RMGV (1961-1990).

Fonte. Adaptado de INMET (2016).

Segundo o Inventário de Emissões Atmosféricas da Região da Grande Vitória (IEMA/Ecosoft, 2011), a principal fonte de MP é veicular (ressuspensão), responsável por 2.742,7 kg h⁻¹, o que representa 68,25% das emissões totais de MP da região (4.018,2 kg h⁻¹). As emissões industriais (minero-siderúrgica) representam 26,06% das emissões totais, seguidas de veiculares (escapamento) com

2,66%, e logística (portos e aeroportos) com 1,83% do total. Apesar da grande importância associada às emissões veiculares, 71,96% (ressuspensão + escapamentos) das emissões totais, sua participação deve ser mais bem estudada.



Legenda:

- Principais indústrias na RMGV
- △ Estações de monitoramento RAMQAR
- ▲ Fontes difusas na RMGV
- Fontes pontuais na RMGV
- Principais vias de tráfego veicular na RMGV

Figura 4-4. (a) Distribuição espacial das estações de monitoramento RAMQAR e principais industriais na RMGV; (b) Principais fontes pontuais e difusas na RMGV; (c) Principais vias de tráfego na RMGV.

Fonte. (a) Adaptado de Google™ earth e INMET; (b) e (c) extraído de IEMA/Ecosoft (2011).

As emissões industriais estão, principalmente, associadas às atividades industriais minero-siderúrgicas que representam 91,11% das emissões de PTS do setor. As pedreiras vêm em 2º lugar de importância e representa 7,49% do PTS emitido. Além disso, é importante atentar ao fato de que 56,77% das partículas emitidas pelas indústrias possuem diâmetro inferior a 10 μm e 28,04% são menores que 2,5 μm sendo, portanto, de impacto direto na saúde humana e devem ser bem estudadas e controladas. A Figura 4-4 apresenta a localização das principais fontes de poluentes na RMGV.

4.2 Plano Experimental

Os locais de coleta de MP determinados para este estudo foram as estações RAMQAr – Enseada do Suá e Ilha do Boi, M4 e M10, respectivamente, da Figura 4-4. As estações escolhidas se encontram a sudoeste de duas das principais atividades industriais com alto potencial poluidor na região e, portanto, recebem influência direta das emissões de MP de pátios de estocagem e outras unidades operacionais, nas quais são carregadas pela ação de ventos predominantemente nordeste (NE) durante a maior parte do ano (Ver Figura 6-2 e 6-4). A definição dos pontos de amostragem também levou em consideração a maior influência de partículas ricas em ferro em torno dessas áreas, magnificando a contribuição de fontes industriais minero-siderúrgicas e de fontes veiculares. A magnificação dessas contribuições é fundamental na identificação de marcadores específicos para tais atividades.

As atividades de coleta deverão ser iniciadas no mês de Setembro de 2016 na estação M10 (Ilha do Boi), e nos meses de Outubro de 2016 e Abril de 2017 na estação M4 (Enseada do Suá), a coincidir com os períodos de outono e primavera, respectivamente, que apresentam estações com intensidade pluviométrica mais amena (Figura 4-3), portanto, menor influência dos processos de remoção úmida. Os períodos escolhidos também levam em consideração a direção predominante dos ventos na região. Conforme visto na Figura 4-2, os ventos são predominantemente norte-nordeste (N-NE) durante a primavera (Setembro e Outubro) e apresentam considerável frequência de ventos sul-sudoeste (S-SO) durante o outono (Abril). As amostras de MP serão coletadas conforme apresentado na Tabela 4-1.

Tabela 4-1. Frequência de amostragem e técnicas analíticas desenvolvidas neste estudo

	M10 – Ilha do Boi		M4 – Enseada do Suá		M4 – Enseada do Suá	
	Set 2016		Out 2016		Abr 2017	
	Semanal	Mensal	Semanal	Mensal	Semanal	Mensal
PS		DRX;EDX; MEV-EDS		DRX;EDX; MEV-EDS		DRX;EDX; MEV-EDS
PTS	GC/MS;DRX; EDX;MEV/EDS		GC/MS;DRX; EDX;MEV/EDS		GC/MS;DRX; EDX;MEV/EDS	
MP₁₀	GC/MS;DRX; EDX;MEV/EDS		GC/MS;DRX; EDX;MEV/EDS		GC/MS;DRX; EDX;MEV/EDS	
MP_{2,5}	GC/MS;DRX; EDX;MEV/EDS		GC/MS;DRX; EDX;MEV/EDS		GC/MS;DRX; EDX;MEV/EDS	

As amostras de PS serão coletadas mensalmente por meio de placas de cobre cobertas com fita adesiva para análises por MEV e com vasos de amostragem conforme a norma ASTM D1739 para análises por EDX e DRX. As amostragens de PTS, MP₁₀ e MP_{2,5} serão conduzidas semanalmente, empregando uma coleta acumulada de 5 dias com o uso de amostradores Minivols TAS (Airmetrics, USA).

Também serão coletadas amostras nas fontes (Vale e ArcelorMittal Tubarão), abrangendo os materiais de pátios como diferentes tipos de minérios de ferro, pelotas, sinter e carvão. Espera-se a coleta de 20 amostras nessa fase do experimento.



O plano de amostragem irá gerar um total de 152 amostras, o que representará uma parcela estatisticamente significativa.

4.2.1 Preparação para Procedimentos de Coleta e Análises

Antes do processo de amostragem das partículas, os filtros deverão ser preparados com o objetivo de remover a umidade e compostos orgânicos residuais. Os filtros adotados para a caracterização físico-química das partículas deverão ter composição de PTFE e policarbonato. Já os filtros adotados para a caracterização dos HPA deverão ter composição de quartzo.

Os filtros de PTFE e policarbonato serão levados a um dessecador Figura 4-5b por um período de 24 h para a completa remoção da umidade. Após esse período, os filtros serão submetidos a um soprador ionizador, com o objetivo de eliminar a carga eletrostática nas amostras, e posteriormente pesados, tomando sua massa inicial (M_i), em uma microbalança Sartorius, modelo MSE6.6S (Goettingen, Alemanha). Os filtros deverão ser acondicionados em cassetes plásticos até o momento da amostragem. Os filtros de quartzo deverão ser calcinados em forno mufla a uma temperatura de 550 °C por um período de 12 h, conforme procedimento relatado por Wu *et al.* (2014). Este procedimento objetiva a remoção de frações orgânicas residuais que possam estar adsorvidas a superfície das membranas. Após o período de calcinação, os filtros serão resfriados em dessecador, acondicionados em envelopes de papel alumínio e resfriados em freezer (-4 °C) até o momento da amostragem.

Após os procedimentos de amostragem em campo, todos os filtros serão levados a um dessecador por um período mínimo de 24 h para a remoção da umidade, novamente submetidos ao soprador ionizador, e pesados novamente em uma microbalança Sartorius, modelo MSE6.6S (Goettingen, Alemanha) para determinação da massa final (M_f). Após o procedimento de pesagem, todos os filtros para análises físico-químicas serão acondicionados em cassetes e mantidos em refrigeração até o momento de análise.



Figura 4-5. (a) Microbalança Sartorius MSE6.6S; (b) dessecadores.

4.2.2 Equipamentos de Amostragem

As amostragens de PTS, MP₁₀ e MP_{2,5} serão realizadas com o uso de nove amostradores de pequenos volumes, Minivol TAS (Airmetrics, Oregon - USA). Este equipamento constitui-se em um conjunto exaustor, com vazão e tempo de amostragem programável, o que permite conhecer o volume total amostrado (V_a). O conjunto exaustor força uma parcela de ar a entrar no equipamento e direciona as partículas a um impactador inercial na qual irá selecionar o tamanho de partículas desejado, removendo as partículas maiores do que as de interesse. Esse mecanismo é baseado no princípio da inércia, onde uma partícula se movendo num fluido a mesma velocidade possui mais *momentum* do que o fluido, portanto, o *momentum*, ou a inércia da partícula irá fazer com que esta tenha menor

deflexão do que o fluido quando submetidos a uma mudança súbita de direção causada por um obstáculo, resultando numa colisão das partículas com o obstáculo. Quanto maior a velocidade maior o momentum das partículas, melhorando a eficiência de remoção destas (USEPA, 1980).

Os amostradores Minivol utilizam um impactador com uma superfície recoberta por uma fina camada de graxa para adesão das partículas com tamanho maior que o de interesse. As partículas menores são então carregadas com o fluxo de ar para um segundo estágio, que pode ser a coleta em filtros, ou mesmo um segundo estágio de separação de tamanho com o uso de um segundo impactador, conforme a Figura 4-6 abaixo.

As partículas com tamanho de interesse são coletadas e depositadas em uma membrana (filtro), e sua adesão é causada primariamente por atração eletrostática e por forças de Van der Waals. As membranas a serem utilizadas nos minivols possuem diâmetro de 47 mm e são fabricados em materiais diversos como, teflon, fibra de vidro, celulose, e sua escolha deve levar em consideração o objetivo de cada análise. A Figura 4-7 apresenta um Minivol TAS a ser utilizado na campanha.

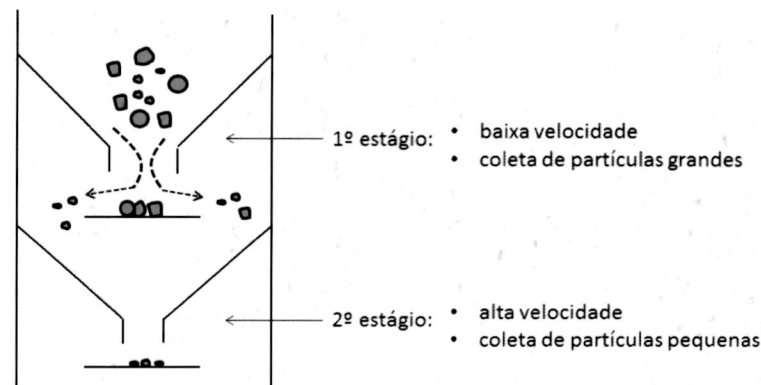


Figura 4-6. Princípio de funcionamento dos impactadores inerciais.

Fonte. Adaptado de USEPA (1980).

O volume total amostrado, V_a , pode ser calculado pela Equação 2,

$$V_a = \frac{60_{\text{min/h}} \times Q_{\text{real}} \times t_h}{1000_{\text{L/m}^3}} \quad (2)$$

onde, Q_{real} é a vazão real de amostragem [L min^{-1}]; t_h é o tempo de amostragem [horas].

A vazão real, Q_{real} , devido às diferenças de temperatura e pressão, deve ser ajustada para as condições locais, de modo a manter uma vazão de amostragem de 5 L min^{-1} .

A calibração da vazão de amostragem, considerando as condições locais de temperatura e pressão é realizada por meio de um conjunto de calibração de vazão NIST. O processo de calibração consiste no ajuste de 6 pontos de calibração, variando de 4 a 6 L min^{-1} com intervalos de $0,5 \text{ L min}^{-1}$. Um teste de regressão linear irá fornecer a variância (r^2), o coeficiente de inclinação m , e o intercepto b .

A partir desses dados é possível calcular Q_{real} aplicando a Equação 3,

$$Q_{\text{real}} = (m.Q_i + b) \times \sqrt{\frac{P_{\text{pad}}}{P_{\text{real}}} \times \frac{T_{\text{real}}}{T_{\text{pad}}}} \quad (3)$$

onde, Q_i é a vazão indicada no rotâmetro do minivol; P_{pad} é a pressão padrão (760 mmHg); T_{pad} é a temperatura padrão (298 K); P_{real} e T_{real} são a pressão e temperatura nas condições locais.

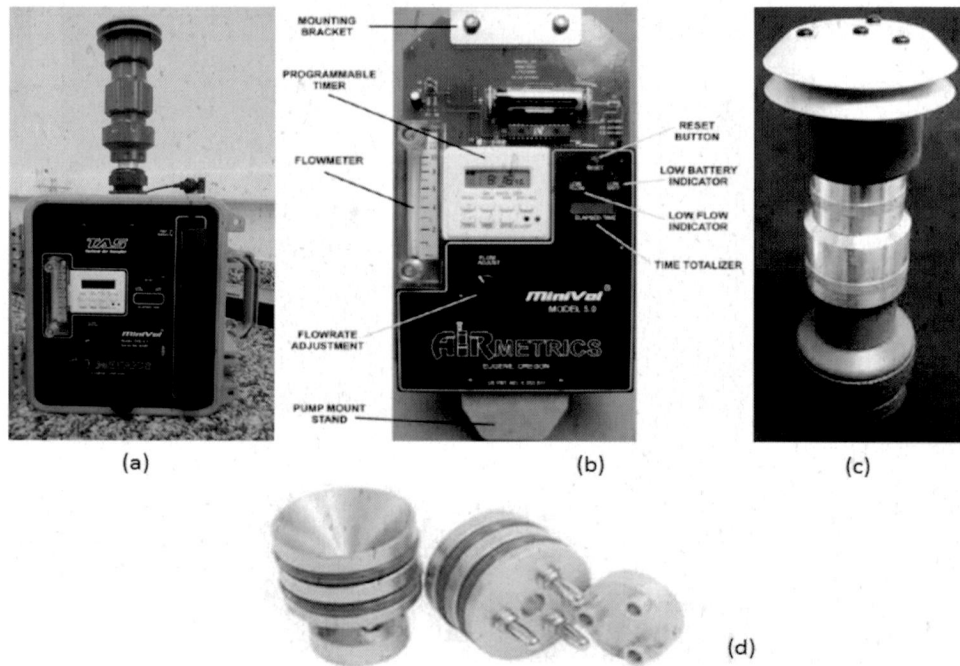


Figura 4-7. (a) Minivol TAS (Airmetrics, USA); (b) Sistema de ajuste e controle do amostrador; (c) Suporte de filtro pré-separador; (d) Impactador inercial.

Fonte: Airmetrics (USA). Disponível em: <http://www.airmetrics.com>.

As seguintes técnicas analíticas serão utilizadas: (i) Gravimetria; (ii) Fluorescência de raios-X por energia dispersiva (EDXRF); (iii) Difratomia de raios-X (DRX); (iv) Microscopia eletrônica de Varredura acoplada a espectrometria de energia dispersiva (MEV-EDS); (v) Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas.

4.2.3 Análise Gravimétrica

A concentração em massa do PS, PTS, MP₁₀ e MP_{2,5} será caracterizada por gravimetria, utilizando uma microbalança Sartorius modelo MSE6.6S (Goettingen, Alemanha), conforme Figura 4-5. Para a determinação da concentração em massa de MP será aplicada a Equação 4,

$$C_{massa} = \frac{M_f - M_i}{V_a} \quad (4)$$

onde, M_f é a massa final dos filtros; M_i é a massa inicial dos filtros [μ]; V_a é o volume amostrado [m^3].

4.2.4 Caracterização de Elementos Metálicos

A caracterização da fração inorgânica metálica das partículas será realizada por meio da técnica EDXRF. Essa técnica é aplicada com boa precisão para a determinação de elementos e óxidos metálicos de número atômico desde o sódio ($Z = 11$) até o urânio ($Z = 92$). O Laboratório de Poluição do Ar (NQUALIAR) do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental (UFES) está equipado com um EDX modelo 720 (Shimadzu Corp., Japão), conforme Figura 4-8.

Os filtros de 47 mm provenientes das coletas com o minivol serão acondicionados em um suporte cassete para filtros feito em aço inox e inseridos no carrossel (*Touret*) do EDX-720. Inicialmente, as análises serão realizadas utilizando um método padrão do equipamento, na qual é realizada uma varredura completa de sódio a urânio. Após as primeiras análises, não observando grande variabilidade dos elementos presentes nas amostras, o que é esperado, será desenvolvido um método específico, contemplando apenas os elementos observados na análise inicial.

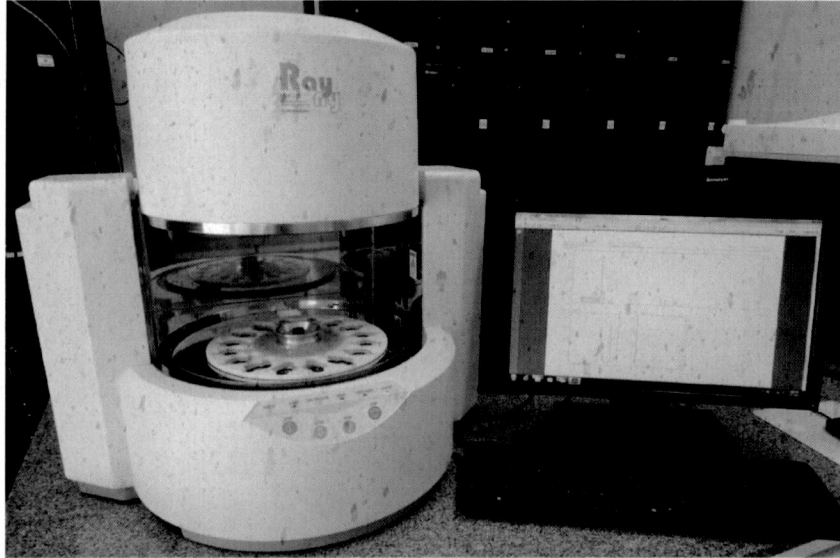


Figura 4-8. EDX-720 (Shimadzu Corp. Japão). Laboratório de Poluição do Ar – UFES.

4.2.5 Caracterização de Fases Cristalinas do Material Particulado (DRX)

A identificação das fases cristalinas das amostras será conduzida em um difratômetro de raios-X, Rigaku (Tokyo, Japão), modelo Ultima IV. Este equipamento está instalado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica na UFES.

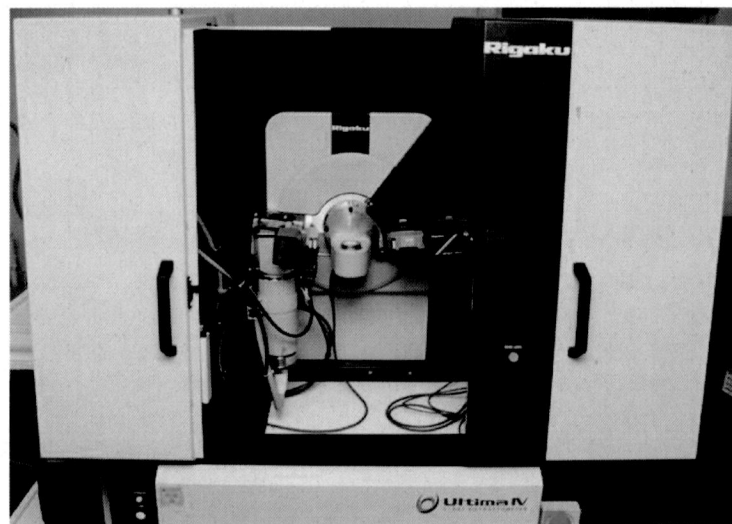


Figura 4-9. Difratômetro Ultima IV (Rigaku, Japão).

Devido ao desconhecimento dos padrões de difração e fases cristalinas envolvidas nas amostras, inicialmente o difratômetro será operado para obter padrões de difração, 2θ , na região de $20-80^\circ$ a uma taxa de $2^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$. A radiação (Cu-K α) aplicada será de 40 kV e 40 mA, conforme metodologias relatadas por Jancsek-Turóczy *et al.*, (2013); Song *et al.*, (2014); Kumar e Rajkumar

(2014); Satsangi e Yadav (2014) e Ahmady-Birgani *et al.*, (2015). Os padrões de difração obtidos serão analisados em comparação aos padrões certificados do banco de dados XRD-JCPDS (Committee on powder diffraction standards).

4.2.6 Caracterização Morfológica do Material Particulado (MEV-EDS)

O material particulado coletado em filtros de teflon será analisado por um MEV-EDS, modelo JSM-6610LV (JEOL, Japão), instalado no Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal do Espírito Santo (Figura 4-10). Será realizada a caracterização da morfologia das partículas, dando prioridade às partículas ricas em ferro, com o objetivo de identificar formas ou tipos de cristalizações que possam associar tais partículas a processos específicos.

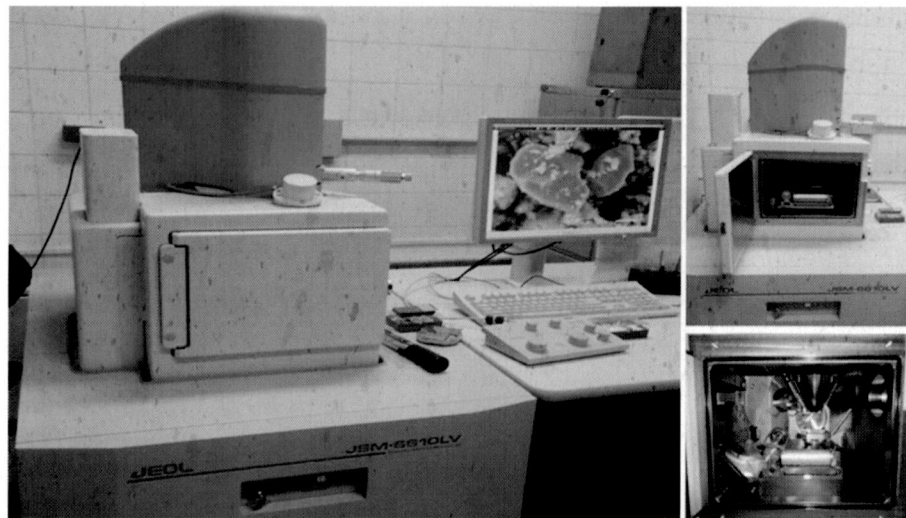


Figura 4-10. MEV JSM-6610LV (JEOL, Japão). Centro de Ciências da Saúde – UFES.

Os filtros serão cortados em peças de 1 mm^2 do centro de cada amostra e montados sobre suportes utilizando uma fita condutora (NEM Tape) e revestidos com uma fina camada (cerca de 5 nm) de material condutor (Au), na qual tem o propósito de tornar a superfície do filtro eletricamente condutora, objetivando melhorar a qualidade das imagens. O equipamento deverá ser ajustado para uma voltagem de aceleração de 20 keV e feixe de corrente entre 40 e 50 μA mantendo o detector a uma distância de 10 mm da amostra. A energia de resolução do detector EDX deverá ser ajustada em 133 eV a 5,9 keV (linha $\text{MnK}\alpha$), conforme estudos realizados por Moreno *et al.*, (2004), Feng *et al.*, (2009), Pachauri *et al.*, (2013) e Akram *et al.*, (2014). Os processos de seleção de região e mapeamento serão controlados pelo software Image-J. Quanto a magnificação das imagens, essa será ajustada conforme a qualidade das imagens, não podendo ser definida de imediato neste projeto.

4.2.7 Caracterização dos HPA no Material Particulado

A caracterização da fração orgânica volátil das partículas será realizada por meio da técnica GC-MS. O laboratório do NQUALIAr é equipado com um cromatógrafo gasoso (CG) modelo Clarus GC-680, acoplado a um espectrômetro de massas (MS) modelo Clarus 600T (PerkinElmer, USA). O laboratório conta ainda com uma unidade de dessorção térmica (TD) modelo TurboMatrix 300 (PerkinElmer), conforme mostrado na Figura 4-11.

Uma coluna capilar apolar Elite-5MS (PerkinElmer, USA) será utilizada na eluição dos HPA. A coluna possui composição química de 5% fenil e 95% dimetilsiloxano, com dimensões de $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 0,25 \mu\text{m}$, respectivamente, comprimento, diâmetro interno e espessura de filme (fase estacionária), com limites mínimo e máximo de temperatura especificado entre $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ e $350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Devido sua resistência a altas temperaturas (até 350 °C), essa coluna propicia menor linha de ruído. Os gases utilizados no sistema foram: o gás de arraste hélio 6.0 com pureza de 99,9999% e o ar sintético 5.0 com pureza de 99,999%, usado para alimentação dos sistemas pneumáticos.

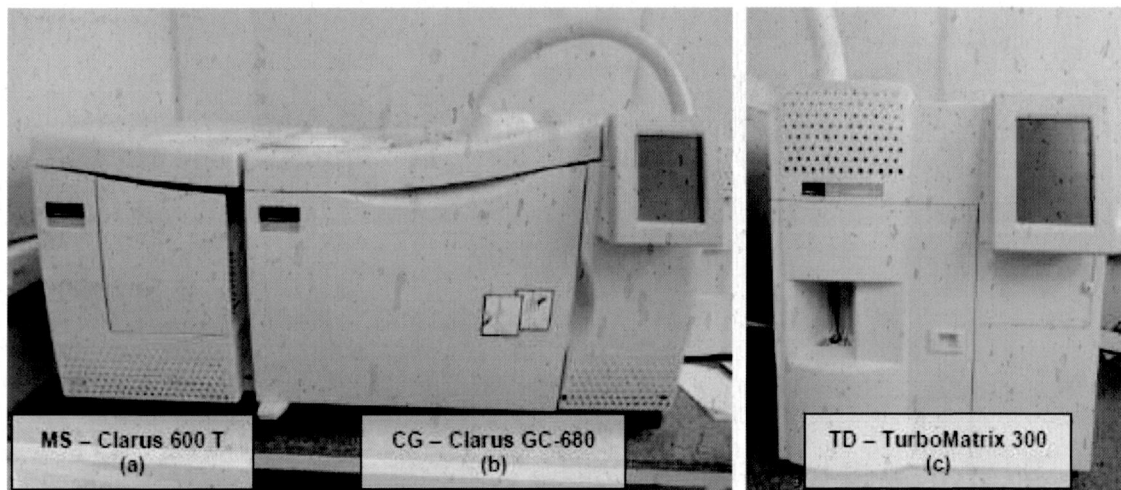


Figura 4-11. (a) Espectrômetro de massas; (b) Cromatógrafo gasoso; (c) Dessorvedor térmico.

Fonte. Laboratório de Poluição do Ar – UFES.

A rampa de temperatura do cromatógrafo será estabelecida após serem testadas três metodologias apresentadas nos trabalhos de Li *et al.*, (2016), Wu, Di *et al.*, (2014) e Gao *et al.*, (2012), conforme apresentação na Tabela 4-2. Após a identificação da melhor metodologia em referência a separação de picos e tempo de análise, será adotada uma única rampa para a execução deste trabalho.

O espectrômetro de massas (MS) será otimizado em um processo denominado *autotune*. O *autotune* teve por finalidade o ajuste e refinamento do desempenho do sistema de detecção. Durante a otimização do MS será avaliada a resolução e centralização dos picos dos íons de massa/carga (m/z) 69, 131, 269, 61 e 502, permitindo o ajuste dos picos quanto a sua resolução e relação sinal/ruído. A varredura de sinal no MS deverá ser realizada em modo scan, monitorando íons de relação m/z entre os intervalos 35 e 300. As temperaturas da fonte e linha de transferência entre a coluna capilar e a fonte foram ajustadas para 200 °C e 220 °C, respectivamente.

Tabela 4-2. Rampa de aquecimento do cromatógrafo utilizado por alguns autores.

Estágios	Li <i>et al.</i> , (2016)		Wu e tal., (2014)		Gao <i>et al.</i> , (2012)	
Fase 1	T _{inicial} [°C]	58	T _{inicial} [°C]	65	T _{inicial} [°C]	80
	Isotérmico	4 min	Isotérmico	5 min	Isotérmico	2 min
Fase 2	T _{inicial} [°C]	58	T _{inicial} [°C]	65	T _{inicial} [°C]	80
	dT/dt [°C min ⁻¹]	10	dT/dt [°C min ⁻¹]	3	dT/dt [°C min ⁻¹]	4
	T _{final} [°C]	280	T _{final} [°C]	290	T _{final} [°C]	290
	Isotérmico	4 min	Isotérmico	20 min	Isotérmico	30 min
Fase 3	T _{inicial} [°C]	280	T _{inicial} [°C]	-	T _{inicial} [°C]	-
	dT/dt [°C min ⁻¹]	10	dT/dt [°C min ⁻¹]	-	dT/dt [°C min ⁻¹]	-
	T _{final} [°C]	300	T _{final} [°C]	-	T _{final} [°C]	-
	Isotérmico	5 min	Isotérmico	-	Isotérmico	-
Tempo de análise	38 min		100 min		85 min	

A identificação dos compostos será realizada a partir do espectrograma de íons alvos em comparação a espectrogramas de compostos orgânicos compilados pelo *National Institute of Standards and Technology* em uma biblioteca digital denominada NIST. Todo o processo será realizado com o auxílio do software TurboMass versão 5.4.2, específico do equipamento.

4.2.7.1 Extração dos HPA

A extração dos HPA associados ao MP_{10} e $MP_{2,5}$ será realizada com uma unidade de dessorção térmica (TD) acoplada ao GC-MS (Figura 4-11c), seguindo procedimentos similares aos adotados por Sigman e Ma (1999), Waterman *et al.*, (2000), Falkovich e Rudich (2001) e Bates *et al.*, (2008). Bates *et al.*, (2008) realizaram uma avaliação da viabilidade técnica de extração direta dos HPA por uma unidade de dessorção térmica (TD) sem a necessidade de preparação das amostras, com o uso de solventes e de técnicas dispendiosas (tempo e custo), além do risco de contaminação das amostras. Essa técnica consiste em introduzir o MP aderido a membrana de fibra de quartzo em tubos de aço inox, ou de borossilicato, e introduzi-los diretamente em uma unidade de dessorção térmica, sem uma etapa de extração por solventes. Os autores avaliaram a viabilidade, eficiência, reprodutibilidade e sensibilidade de extração dos HPA pelo TD comparativamente a um material padrão de referência certificado (SRM1649a). Todas as concentrações encontradas estavam dentro de um intervalo de confiança de 95% dos valores de certificado do padrão SRM1649a, assim como todos os testes de recuperação de extração estavam acima de 96% com desvios padrão relativos (RSD) abaixo dos 9%. Os autores conseguiram demonstrar que esse método de extração apresenta boa precisão, linearidade e sensibilidade, sendo, portanto, uma excelente alternativa em relação aos métodos de extração por solventes, reduzindo o custo e tempo de preparação das amostras e minimizando os riscos de contaminação.

4.3 Modelo Receptor

Para a determinação da origem do material particulado (PS, PTS, MP_{10} e $MP_{2,5}$) será utilizado o modelo matemático denominado Balanço Químico de Massa (BQM) disponibilizado na sua versão 8.2 pela agência de proteção ambiental americana (USEPA) em: http://www.epa.gov/scram001/receptor_cmb.htm.

