

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS NUCLEARES NOS ESTUDOS DE
AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO DO AR DA REGIÃO
METROPOLITANA DE BELO HORIZONTE**

Janaína Gonçalves Bouças

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do grau de Mestre em Ciência e Tecnologia
das Radiações, Minerais e Materiais

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

A presente dissertação de mestrado, intitulada “**Aplicação de técnicas nucleares no estudo e avaliação da poluição do ar na Região Metropolitana de Belo Horizonte**”, de autoria de **Janáina Gonçalves Bouças**, foi defendida e aprovada em 21 de agosto de 2009, pela Banca Examinadora abaixo assinada.

Belo Horizonte, 21 de agosto de 2009.



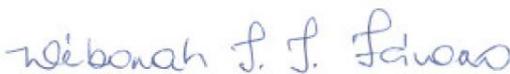
Prof. Dra. Vanusa Maria Feliciano Jacomino
CDTN - Orientadora



Prof. Dra. Maria Ângela de Barros Correia Menezes
CDTN - Co-Orientadora



Prof. Dr. Rubens Martins Moreira
CDTN



Prof. Dra. Déborah Inês Teixeira Fávoro
IPEN

Comissão Nacional de Energia Nuclear
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das
Radiações, Minerais e Materiais

**APLICAÇÃO DE TÉCNICAS NUCLEARES NOS
ESTUDOS DE AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO DO AR DA
REGIÃO METROPOLITANA DE BELO HORIZONTE**

Janaína Gonçalves Bouças

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, como requisito parcial à
obtenção do Grau de Mestre

Área de concentração: Meio Ambiente

Orientadora: Dra. Vanusa Maria Feliciano Jacomino

Coorientadora: Dra. Maria Ângela de Barros Correia Menezes

Belo Horizonte

2009

*“Veredas de tantas vertentes,
do frescor da névoa ao amanhece,
do cantar dos pássaros enamorados;*

*Veredas do porvir d’aurora,
do crepitar dos grilos,
do murmurar das águas dos riachitos;*

*Veredas do farfalhar dos ventos...
Uivantes...*

*Veredas de meus acalantos,
do nascer da vida, de meus sonhos,
Tantos...*

Já se vão tão longe, as doces tuas lembranças...

*Hoje só devassos campos,
esfumados de vil queimada.
Riachos que já não mais sussurram
Pássaros que já não mais cantam.*

Só a desolação; d’um deserto, imenso!

Veredas de ti só restam saudades...

Tantas....”

-Fernando Bouças-

*“O aspecto mais triste da vida atual é que a ciência ganha conhecimento mais rápido
que a sociedade sabedoria”*

-Isaac Asimov-

A minha mãe;

Por me ensinar que as dificuldades desaparecem quando as enfrentamos com valentia.

Ao meu pai;

Por me ensinar que por vezes os sonhos podem realizar-se.

A meu querido irmão;

Esse menino tão “grande” de coração imenso... por me alegrar até nos piores dias.

Aos meus lindos sobrinhos;

Rafael, Júlia e a recém chegada Maria Eduarda, por me permitirem reviver a infância.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela presença.

À toda minha família, em especial o meu padrinho Roberto, ao Betão, a Liliane e o Nato. Muito obrigado por acreditarem sempre...

À minha querida madrinha e “mãe” Maria, pela oportunidade de conviver com alguém de coração tão lindo e puro. Sinto por não ter podido me despedir meu anjo, agora você esta no céu, no seu lugar. Te amo muito Zezé!

As minhas orientadoras Vanusa e Maria Ângela pelos ensinamentos, pelo carinho e principalmente pela paciência.

À todos os amigos do TR1: Rosália, Carlos Alberto, Peter, Paulo Rodrigues, Alberto, Arivaldo, Claudinha, Altair, Stela, Marcos Machado, Pozinho, Luzinete, Francisco (Sô Zinho), Nairon e Namir. Pelo carinho e descontração durante conversas no ‘café’.

Aos colegas Fernanda, Áurea Fernanda, Kerley, Rafael e Gabriel, por toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho. Principalmente ao incansável Vagner por sua dedicação.

À Secretaria de Pós-graduação do CDTN: Roseli, Cerisa e Fulgêncio sempre tão gentis e atenciosos.

As meninas da biblioteca Virgínia, Nívea e Lenira, pela cooperação e dedicação.

Aos coordenadores da pós-graduação do CDTN Rubens e Javier, aos professores e ao colegiado pelo empenho e dedicação ao curso.

Aos profissionais do CDTN que me auxiliaram nas pesquisas e no Reator. Em especial Cida, Claudinha, Alberto, Wagner, Amaral, José Augusto, Luis e Paulo. Muito Obrigado!

Aos colegas de curso Fernanda, Márcia, José Augusto, Tati, Carol e Renato.

Ao professor Virgílio Nascimento Filho CENA/USP pela colaboração e boa vontade na realização das análises de Fluorescência de raios X.

Aos meus grandes amigos Mônica, Luciana e Bruno Eduardo pelos momentos de desabafos e pelo carinho.

To Peter Vermaercke, Liesel Sneyers and Leen Verheyen. Thanks for your friendship, support and this invaluable opportunity.

Aos amigos Fúlvio, Renato e Alexandre Leal, presentes da minha estada na Bélgica.

À Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) pela concessão da bolsa.

APLICAÇÃO DE TÉCNICAS NUCLEARES NOS ESTUDOS DE AVALIAÇÃO DA POLUIÇÃO DO AR DA REGIÃO METROPOLITANA DE BELO HORIZONTE

Janaína Gonçalves Bouças

RESUMO

Metais tóxicos, tais como Ni, V, Zn, Cu, Cr, Mn, e metalóides, como As e Se e seus compostos estão associados normalmente com as partículas de pequeno diâmetro presentes nos aerossóis atmosféricos. Esse fato é importante, principalmente, quando se refere à saúde pública, pois esta é considerada a fração respirável das partículas que podem penetrar profundamente dentro dos pulmões e causar danos aos alvéolos. A concentração de metais traço na atmosfera, em geral, mostram níveis muito baixos, a determinação da composição elementar destas partículas requer o uso de técnicas analíticas apropriadas tais como: Indução de Partículas por Emissão de Raios X (PIXE), Análise por Ativação Neutrônica (AAN) e Espectrometria por Fluorescência de Raios X, dentre outras. O principal objetivo deste estudo foi a identificação das fontes de emissão de partículas grossas (MP₁₀) e finas (MP_{2.5}) presentes nos aerossóis atmosféricos da Região Metropolitana de Belo Horizonte. A Análise por Ativação Neutrônica pelo método-k0 (k0-AAN) combinada com a Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (ED-XFR) foram usadas para medir a concentração dos elementos traço presentes em cada amostra. Altos níveis de concentração de particulados especialmente MP_{2.5}, foram medidos durante o período de amostragem. Em geral, a qualidade do ar variou de Razoável a Inadequada. O modelo receptor usado para a identificação das principais fontes emissoras foi a Análise dos Componentes Principais (APC). Os resultados mostraram que os principais elementos presentes no material particulado inalável (MP_{2.5} e MP₁₀) foram Ag, Al, As, Au, Ba, Br, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, , S, Sb, Sc, Si, Ti, W e Zn. Os resultados para análise multivariada mostram claramente quatro fontes poluidoras, sendo estas: emissões veiculares; re-suspensão de poeira de solo/asfalto; aerossóis secundários associados com a emissão de SO₂; e emissões industriais associadas com a queima de combustíveis fósseis.

Palavras-chave: Poluição do Ar, Aerossol Atmosférico, Técnicas Nucleares, Material Particulado, Análise por Ativação Neutrônica, Método k0-padronização, Fluorescência de Raios X.

APPLICATION OF NUCLEAR TECHNIQUES ON THE ASSESSMENT OF AIR POLLUTION IN THE METROPOLITAN AREA OF BELO HORIZONTE CITY

Janaína Gonçalves Bouças

ABSTRACT

Toxic metals, such as Ni, V, Zn, Cu, Cr, Mn and metalloids as As and Se and their compounds are mainly associated with the smaller diameter particulates present in the atmospheric aerosols. This fact is important, principally, when it concerns public health, because this is considered the breathable fraction of particles that can penetrate deeply into the lungs and cause damage to the alveoli. Once in the atmosphere the concentrations of trace metals, in general, show very low levels, thus the determination of the elementary composition of those particles requires the use of appropriate analytical techniques such as Particle Induced X-Ray Emission (PIXE), Neutron Activation Analysis (NAA) and X-Rays Fluorescence spectrometry (XRF), among others. The main objective of this study was the identification of the generating sources of gross (PM₁₀) and fine (PM_{2.5}) particles present in the atmospheric aerosols of the metropolitan region of Belo Horizonte. Neutron Activation Analyses by k₀-method (k₀-NAA) combined with Energy Dispersed by X-Ray Fluorescence was used to measurement of the concentration of trace elements present in each sample. High levels of particulate concentrations, especially PM_{2.5}, were measured during the sampling period. In general, the air quality varied from Reasonable to Inadequate. The receptor model used to assist in the identification of the main emission sources was the Principal Components Analysis. The results showed that the main elements presents in particulate inhalable matter (PM_{2.5} and PM₁₀) were Ag, Al, As, Au, Ba, Br, Ca, Cl, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na, , S, Sb, Sc, Si, Ti, W and Zn. The results for multi-variable analyses shown clearly four pollutant sources, these being: vehicular emissions; resuspended soil/asphalt powder; secondary aerosols associated with emission of SO₂; and industrial emissions associated with fossil oil burning.

Key-words: Air Pollution, Atmospheric Aerosol Nuclear Techniques, Airborne Particulate Matter, Neutron Activation Analysis, k₀-Standardization Method, X-Ray Fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1: E.G. Bührle Collection/ Reprodução- Waterloo Bridge. _____	3
FIGURA 1.2: Chester Dale Collection/ Reprodução- Waterloo Bridge, "Gray Day" . _____	3
FIGURA 2.1: Fontes de emissão associadas ao motor do veículo. _____	18
FIGURA 2.2: Relação entre as razões ar/combustível e as emissões de HC, CO e NO _x . _____	20
FIGURA 2.3: Fontes Primárias de Material Particulado . _____	25
FIGURA 2.4: Diâmetro equivalente em função das propriedades e do comportamento das partículas. _____	27
FIGURA 2.5: Classificação das partículas inaláveis (PI) e seu diâmetro aerodinâmico. _____	32
FIGURA 2.6: Alcance do Material Particulado no sistema respiratório humano. _____	33
FIGURA 3.1: Região Metropolitana de Belo Horizonte. _____	50
FIGURA 3.3: Localização da Estação Praça Rui Barbosa na região central de Belo Horizonte. _____	60
FIGURA 3.4: Localização da Estação Petrovale no Município de Betim. _____	61
FIGURA 3.5: Analisador de Ar Partisol Modelo 2000-D Dicotômico. _____	63
FIGURA 3.6: Adaptador de auditoria de fluxo. _____	65
FIGURA 3.7: Pesagem do filtro. _____	66
FIGURA 4.1: Fenômeno da Fluorescência de Raios X. _____	75
FIGURA 4.2: Esquema do processo geral da Ativação Neutrônica. _____	79
FIGURA 4.2: Representação esquemática da função $\sigma(E)$ versus E _____	85
FIGURA 4.3: Representação esquemática da distribuição do fluxo de nêutrons $\phi'(E)$ versus E . _____	86
FIGURA 4.4: Esquema geral do sistema de detecção da radiação gama. _____	101
FIGURA 4.5: Representação da distribuição dos pulsos $G(E)$ versus E . _____	102
FIGURA 4.6: exemplo de um espectro obtido ao medir o radioisótopo Cobalto-60 _____	103
FIGURA 5.1: Esquema do núcleo do reator BR1. _____	116
FIGURA 5.2: Esquema do núcleo do reator TRIGA IPR-R1. _____	118
FIGURA 5.3: Esquema de suporte utilizado para colocar as amostras nos detectores. _____	120
FIGURA 5.4: Esquema de posicionamento das amostras durante a irradiação longa (7 ou 8h). _____	123
FIGURA 5.5: Esquema de posicionamento das amostras durante a irradiação curta (5 mim). _____	124

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: Composição atmosférica _____	15
TABELA 2.2.: Principais fontes de poluição atmosférica. _____	16
TABELA 2.3: Padrões Nacionais de Qualidade do Ar. _____	47
TABELA 2.4: Índices de qualidade do Ar. _____	48
TABELA 5.1: Concentrações elementares dos padrões de filme fino fabricados MicroMatter/USA. _____	114
TABELA 5.2.: Concentrações elementares dos padrões de filme fino fabricados MicroMatter/USA _____	115
TABELA 5.3: Parâmetros f e α e o fluxo de nêutrons térmicos determinados para os reatores nucleares do CDTN e do SCK _____	119
TABELA 6.1.1.: Escala de cores das isolinhas de concentração para o MP_{10} _____	126
TABELA 6.1.2: Escala de cores das isolinhas de concentração para o $MP_{2.5}$ _____	126
TABELA 6.1.3: Valores de concentração de MP_{10} e $MP_{2.5}$ e sua classificação segundo a qualidade do ar para o Período 1. _____	128
TABELA 6.1.4: Valores de concentração de MP_{10} e $MP_{2.5}$ e sua classificação segundo a qualidade do ar para o Período 2. _____	129
TABELA 6.1.5: Valores de concentração de MP_{10} e $MP_{2.5}$ e sua classificação segundo a qualidade do ar para o Período 1. _____	135
TABELA 6.1.6: Valores de concentração de MP_{10} e $MP_{2.5}$ e sua classificação segundo a qualidade do ar para o Período 2. _____	136
TABELA 6.2.1: Concentrações de elementos ($mgkg^{-1}$) do material de referência determinado pelo método k_0 -AAN e os valores certificados e de referência obtidos pelo NIST. _____	142
TABELA 6.2.2: Concentrações de elementos ($\mu g g^{-1}$) dos filtros de Teflon e Quartzo determinados pelo método k_0 -AAN. _____	144
TABELA 6.2.3: Concentrações elementares para o $MP_{2.5}$ determinados pelo método k_0 -AAN no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 1. _____	145
TABELA 6.2.4: Concentrações elementares para o $MP_{2.5}$ determinados pelo método k_0 -AAN no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 2. _____	145
TABELA 6.2.5: Concentrações elementares para o MP_{10} determinados pelo método k_0 -AAN no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 1. _____	146
TABELA 6.2.6: Concentrações elementares para o MP_{10} determinados pelo método k_0 -AAN no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 2. _____	146
TABELA 6.2.7: Concentrações elementares para o $MP_{2.5}$ determinados pelo método k_0 -AAN no ponto de amostragem Petrovale- período 1. _____	147
TABELA 6.2.8: Concentrações elementares para o $MP_{2.5}$ determinados pelo método k_0 -AAN no ponto de amostragem Petrovale- período 2. _____	148
TABELA 6.2.10: Concentrações elementares para o MP_{10} determinados pelo método k_0 -AAN no ponto de amostragem Petrovale- período 2. _____	149

TABELA 6.3.1.: Autovalores e variâncias associados aos componentes retidos na análise das concentrações elementares do MP _{2.5} .	156
TABELA 6.3.2: Pesos e comunalidades obtidos na análise de componentes principais do MP _{2.5} .	157
TABELA 6.3.1.3: Autovalores e variâncias associados aos componentes retidos na análise das concentrações elementares do MP ₁₀ .	158
TABELA 6.3.4: Pesos e comunalidades obtidos na análise de componentes principais do MP ₁₀ .	159
TABELA 6.3.5: Autovalores e variâncias associados aos componentes retidos na análise das concentrações elementares do MP _{2.5} .	160
TABELA 6.3.6: Pesos e comunalidades obtidos na análise de componentes principais do MP _{2.5} .	161
TABELA 6.3.7: Autovalores e variâncias associados aos componentes retidos na análise das concentrações elementares do MP ₁₀ .	162
TABELA 6.3.8: Pesos e comunalidades obtidos na análise de componentes principais do MP ₁₀ .	163
TABELA 7.1.1: Valores obtidos para as concentrações em massa, máximos e mínimos do material particulado inalável.	167

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 3.1: Valores de concentração média de 24 horas para MP_{10} , obtidos durante o ano de 2008, na estação da Praça Rui Barbosa, Belo Horizonte. _____	54
GRÁFICO 3.2: Valores de concentração média de 24 horas para MP_{10} , obtidos durante o ano de 2008, na estação da Petrovale, Betim. _____	55
GRÁFICO 3.3: Distribuição percentual dos poluentes emitidos pelas: (a) fontes móveis (b) fixas localizadas em Belo Horizonte e (c) a contribuição de cada uma das principais tipologias industriais existentes no município. _____	56
GRÁFICO 3.4: Distribuição percentual dos poluentes emitidos pelas: (a) fontes móveis e (b) fixas localizadas em Betim e (c) a contribuição de cada uma das principais tipologias industriais existentes no município _____	57
GRÁFICO 3.5: Distribuição percentual dos poluentes emitidos pela: (a) fontes móveis e (b) fixas localizadas em Contagem e (c) a contribuição de cada uma das principais tipologias industriais existentes no município. _____	58
GRÁFICO 6.1.1.: Gráfico de curvas de concentrações MP_{10} e $MP_{2,5}$ – Período1 . _____	130
GRÁFICO 6.1.2: Concentrações médias de MP_{10} e $MP_{2,5}$ – Período 2. _____	131
GRÁFICO 6.1.3: Curvas de precipitação local e a média das concentrações de $MP_{2,5}$ e MP_{10} - Período 1. _____	132
GRÁFICO 6.1.4: Curvas de precipitação local e a média das concentrações de $MP_{2,5}$ e MP_{10} - Período 2. _____	132
GRÁFICO 6.1.6: Curvas de Temperatura média e a média das concentrações de $MP_{2,5}$ e MP_{10} - Período 2. _____	133
GRÁFICO 6.1.7: Concentrações médias de MP_{10} e $MP_{2,5}$ – Período 1. _____	137
GRÁFICO 6.1.8: Concentrações médias de MP_{10} e $MP_{2,5}$ – Período 2. _____	138
GRÁFICO 6.2.1: Concentrações elementares para o $MP_{2,5}$ e o MP_{10} determinados pelo método k_0 –AAN no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 1. _____	149
GRÁFICO 6.2.3: Concentrações elementares para o $MP_{2,5}$ e o MP_{10} determinados pelo método k_0 –AAN no ponto de amostragem Petrovale- período 1. _____	150
GRÁFICO 6.2.4: Concentrações elementares para o $MP_{2,5}$ e o MP_{10} determinados pelo método k_0 –AAN no ponto de amostragem Petrovale- período 2. _____	151
GRÁFICO 6.2.5: Concentrações elementares para o $MP_{2,5}$ e o MP_{10} obtidos por ED-XFR no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 1. _____	152
GRÁFICO 6.2.6: Concentrações elementares para o $MP_{2,5}$ e o MP_{10} obtidos por ED-XFR no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 2. _____	153
GRÁFICO 6.2.7: Concentrações elementares para o $MP_{2,5}$ e o MP_{10} obtidos por ED-XFR no ponto de amostragem Petrovale- período 1. _____	153
GRÁFICO 6.2.8: Concentrações elementares para o $MP_{2,5}$ e o MP_{10} obtidos por ED-XFR no ponto de amostragem Petrovale- período 2. _____	154
GRAFICO 6.3.1: Autovalores em função dos fatores retidos na análise do $MP_{2,5}$. _____	156
GRAFICO 6.3.2: Autovalores em função dos fatores retidos na análise do MP_{10} . _____	158
GRAFICO 6.3.3: Autovalores em função dos fatores retidos na análise do $MP_{2,5}$. _____	160
GRAFICO 6.3.4: Autovalores em função dos fatores retidos na análise do MP_{10} . _____	162

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

a (índice)	=	Analito
A	=	Atividade de um radioisótopo (p.e. Medida em Bq)
A_r	=	Área de uma distribuição Gaussiana
A_{sp}	=	Concentração de Atividade de um radioisótopo em uma amostra (p.e. Medida em $Bqgr^{-1}$)
$A(t)$	=	Atividade do radioisótopo ao longo de um tempo t (p.e. Medida em Bq)
B_j	=	Componente j -ésimo da equação transcendental para a determinação de α
Bq	=	Becquerel (1 decaimento por segundo)
c (índice)	=	Amostra comparadora; mono-padrão
c_i	=	Parâmetro i -ésimo de $\log(\epsilon_p^{ref})$ versus $\log(E)$
c^2	=	Quadrado da velocidade da luz no vácuo
C	=	Conta os pulsos em cada canal do analisador multicanal
$COI(y)$	=	Fator de correção por fenômenos de coincidência para o fotopico y
d	=	Espessura de um material (p.e. Medido em cm)
dN	=	Número de decaimentos esperados em um intervalo de tempo dt
$d\Omega$	=	Elemento diferencial de ângulo sólido
$D_{x,y}$	=	Parâmetro independente do tempo da razão $K_{x,y}$ (adimensional)
e (índice)	=	Epitérmico
eV	=	Elétron-Volts; energia cinética de um elétron de baixo potencial 1 volt (1.6×10^{-19} joules)
E	=	Energia (p.e. Medida em eV)
E_{Cd}	=	Energia de Corte do Cádmio (0.55 eV por convenção)
$E_{r,i}$	=	i -ésima energia de ressonância do isótopo (p.e. Medida em eV).
$E(n)$	=	Relação funcional entre a energia E do fotopico e o canal n onde se encontra
$E(T_n)$	=	Energia cinética dos nêutrons a temperatura T_n (p.e. Medida em eV)
E_0	=	Centróide de uma distribuição Gaussiana (p.e. Medido em eV)
E_r	=	Energia de Ressonância Efetiva (p.e. Medida em eV)
f	=	Razão de fluxo térmico-epitérmico [$\equiv \Phi_t / \Phi_e$] (adimensional)
F	=	Fração do elemento na amostra (adimensional)
F_{at}	=	Fator de atenuação dos raios gama na matéria (adimensional)
$F_c(x)$	=	Fator Comparador da amostra comparadora x
F_{ef}	=	Fator de resposta do detector; probabilidade do raio gama Interagir de maneira incoerente com o detector (adimensional)
$FWHM$	=	Largura a meia altura de uma distribuição Gaussiana (p.e. Medido em eV)
$FWHM(E)$	=	Relação funcional entre o $FWHM$ e a energia E do fotopico
g	=	Fator de correção devido a fenômenos de interferência espectral (adimensional)
g (índice)	=	Relativo a um radioisótopo / elemento
geo (índice)	=	Relativo à geometria de medição

G	=	Fator de correção devido à auto-absorção de nêutrons por parte da amostra (adimensional)
$G(E)$	=	Distribuição dos pulsos registrados devido a interações fotoelétricas mono-energéticas de energia E ; relativo a uma distribuição Gaussiana
h_i	=	Parâmetro i -ésimo de $FWHM(E)$
i (índice)	=	i -ésima componente de u ma quantidade física
I	=	Número de raios gama monos-energéticos que levam ao detector
I_0	=	Número de raios gama monos-energéticos emitidos por uma fonte
$I(\alpha)$	=	Integral de ressonância do espectro neurônico epitérmico $1/E^{1+\alpha}$
I_γ	=	Probabilidade de um radioisótopo de decair emitindo um raio gama com energia E (adimensional)
$I'(\alpha)$	=	Integral de ressonância reduzida, comportamento de fuga $\sim 1/\nu$
j (índice)	=	j -ésima componente de uma quantidade física /relativo a um dado isótopo ou radioisótopo
k	=	Constante de Boltzmann (p.e. Medida em eV/K)
k (índice)	=	Relativo a um raio gama de energia E dada
$k_x(y)$	=	Quociente entre as Concentrações de Atividades do radioisótopo versus o radioisótopo x [$\equiv A_{sp}(y) / A_{sp}(x)$]
$k_{0,x}(y)$	=	Fator $k_x(y)$ normalizado para as condições experimentais de irradiação e medição
$K_{x,y}$	=	Razão de Raios Gama para o radioisótopo x e raios gama de interesse analítico y
l (índice)	=	Relativo a raio gama de uma dada energia E
L	=	Relativo a um dado isótopo
$L(x)$	=	Probabilidade de aumento em número $N_{p,x}$ de raios gama x registrados
m	=	Massa da amostra (p.e. Medida em gr)
m (índice)	=	Amostra comparadora; mono-padrão / estado metaestável de um dado radioisótopo
m_n	=	Massa do nêutron em repouso (p.e. Medida em u.m.a.)
M	=	Massa atômica do elemento (p.e. Medida em gr/mol)
n	=	Nêutron / canal do analisador multicanal
n (índice)	=	Relativo ao nêutron / cota superior de uma dada somatória
N	=	População de radioisótopos
N_A	=	Número de Avogadro (em átomos/mol)
N_c	=	Número total de portadores de carga gerados por interação fotoelétrica
N_e	=	Número de elétrons por unidade de longitude e de área transversal (p.e medido em cm^{-3})
N_p	=	Número de raios gama de E energias corrigidas registradas durante a medição da amostra por fenômenos de coincidência
N_r	=	Número de átomos em um material por unidade de volume (p.e medido em cm^{-3})
$N(t)$	=	Número de radioisótopos ainda presentes ao longo de um tempo t

N_γ	=	Número de raios gama com energia E emitidos pela amostra durante a medição
\tilde{N}	=	Número de núcleos alvo
\tilde{N}_p	=	Número de raios gama de energia E registrados durante a medição da amostra sem a correção por fenômenos de coincidência
P_{int}	=	Probabilidade de que os raios gamas tenham alterada sua trajetória por interação com elétron (p.e. Medida em cm^2)
q_i	=	Parâmetro i -ésimo da relação $E(n)$
$Q(\alpha)$	=	Razão entre a integral de ressonância e a seção de choque (n, γ) do isótopo para nêutrons com velocidade v ($\sim 293K$) [$\equiv I(\alpha) / \sigma_0$]
r (índice)	=	Relativo à amostra comparadora de referencia
ref (índice)	=	Relativo à posição de referencia de medição
R	=	Taxa de Reação (n, γ) por núcleo (p.e. Medida em s^{-1})
R_{es}	=	Resolução do detector [$FWHM / E_0$]
s (índice)	=	Amostra padrão
sat (índice)	=	Relativo à saturação de uma quantidade física
$S(x)$	=	Probabilidade de perda em número $N_{p,x}$ de x raios gama registrados
t	=	Tempo (p.e. Medido em segundos)
t (índice)	=	Térmico
t_c	=	Tempo de medição do decaimento de radioisótopos (p.e. Medido em segundos)
t_d	=	Tempo de decaimento de uma população de radioisótopos (p.e. Medido em segundos)
$t(E)$	=	Função de Transmissão para o Cádmiu idealizada; função escalar
t_i	=	Tempo de irradiação de núcleos alvo com nêutrons (p.e. Medido em s)
$t_{1/2}$	=	Período de semi-desintegração de um radioisótopo, tempo de meia-vida (p.e. Medido em s)
T	=	Parâmetro Temporal [$\equiv e^{-\lambda td} \cdot (1 - e^{-\lambda tc}) \cdot (1 - e^{-\lambda ti})$] (adimensional)
$T(E)$	=	Função de Transmissão para o Cádmiu; o número da fração de nêutrons que atravessam uma capa de Cádmiu de 1mm de espessura e com uma razão altura-diâmetro igual a 2
T_n	=	Temperatura dos nêutrons (p.e. Medida em k)
v	=	Velocidade (p.e. Medida em $cm \cdot s^{-1}$)
$v(T_n)$	=	Velocidade dos nêutrons a uma temperatura T_n (p.e. Medida em cms^{-1})
V_{Cd}	=	Velocidade de Corte do Cádmiu ($(2 \cdot E_{Cd} / m_n)^{1/2}$)
w	=	Fator de peso estatístico (adimensional)
x (índice)	=	Relativo a um radioisótopo de um dado elemento / relativo a uma partícula emitida ao longo da captura neutrônica
X	=	Relativo a um radioisótopo analítico inerte
y (índice)	=	Relativo ao radioisótopo de um dado elemento
Y	=	Relativo a um radioisótopo ou a um dado elemento

z	=	Fator de peso estatístico (adimensional)
z (índice)	=	Relativo a um dado raio gama
Z	=	Número de elétrons o prótons de um átomo / relativo a um elemento analítico inerte
α	=	Parâmetro que descreve a distribuição do fluxo neurônico $\phi'_e(E) \sim 1/E^{1+\alpha}$ (adimensional) / partícula alfa
β	=	Decaimento beta
γ	=	Raios gama
Γ_γ	=	Largura da ressonância radiante (p.e. Medida em eV)
Γ_n	=	Largura da ressonância neutrônica (p.e. Medida em eV)
Γ	=	Largura da ressonância total (p.e. Medida em eV)
Δm	=	Déficit do excesso de massa entre o núcleo alvo e o núcleo composto ao longo da captura neutrônica (p.e. Medido em u.m.a)
ε_p	=	Eficiência do detector para registrar raios gama com energia E
θ	=	Abundancia isotópica de um dado elemento (adimensional)
λ	=	Constante de decaimento de um radioisótopo (p.e. Medido em s^{-1})
μ	=	Coeficiente de atenuação linear dos raios gama em um material (p.e. Medido em cm^{-1})
ρ	=	Concentração do elemento na amostra (p.e. Medido em $\mu gr / gr$)
α	=	Desvio padrão de uma distribuição Gaussiana [$FWHM / 2.35$]
$\alpha(E)$	=	Seção de choque de uma reação (n, γ) para um nêutron com energia E (p.e. Medida em cm^2)
T_σ	=	Soma das secções de choque correspondentes aos processos de produção de pares, Compton e efeito fotoelétrico (p.e. Medida em cm^2)
$\sigma(v)$	=	Seção de choque de uma reação (n, γ) para um nêutron com velocidade v (p.e. Medida em cm^2)
σ_0	=	Secção de choque de uma reação (n, γ) para o nêutron de velocidade $v_0 2200m/seg.$
$\sigma(\rho)$	=	Desvio padrão de ρ (p.e. Medido em $\mu gr / gr$)
$\phi'(E)$	=	Fluxo de nêutrons por unidade de energia para nêutrons com energia E (p.e. Medida em $cm^{-2} s^{-1} eV^{-1}$)
$\phi'(v)$	=	Fluxo de nêutrons por unidade de velocidade para nêutrons com velocidade v (p.e. Medido em cm^{-3})
Φ	=	Fluxo neurônico convencional (p.e. Medido em $cm^{-2} s^{-1}$)
Ω	=	Ângulo sólido efetivo que se estende desde a fonte de radiação até o detector
(n, x)	=	Reação de captura neutrônica com a emissão de uma partícula x
* (índice)	=	Relativo à formação de uma quantidade física

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. HISTÓRICO DA POLUIÇÃO DO AR	1
1.2. HISTÓRICO DA REGULAMENTAÇÃO E LEGISLAÇÃO PARA O CONTROLE DAS EMISSÕES DE POLUENTES NA ATMOSFÉRA	4
1.4. JUSTIFICATIVA	11
1.5. OBJETIVO	12
1.5.1. OBJETIVO GERAL	12
1.5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2. REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1. A COMPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA	13
2.2. FONTES DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	15
2.2.1. AS EMISSÕES VEICULARES E SEUS POLUENTES	17
2.2.2. DISPERSÃO DE POLUENTES	21
2.2.3. CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS	21
2.2.4. OS VENTOS	21
2.2.5. A TURBULÊNCIA	22
2.2.6. A INVERSÃO TÉRMICA	22
2.2.7. A ESTABILIDADE ATMOSFÉRICA	23
2.2.8. A PRECIPITAÇÃO	23
2.3. PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS	24
2.3.1. GASES E VAPORES	24
2.3.2. MATERIAL PARTICULADO	25
2.3.2.1. CLASSIFICAÇÃO E FONTES	25
2.3.2.2. TAMANHO DAS PARTÍCULAS	26
2.3.2.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	28
2.3.3. EFEITOS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	29
2.4. PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS E SEUS EFEITOS	31
2.4.1. MATERIAL PARTICULADO	31
2.4.2. ÓXIDOS DE CARBONO	33
2.4.3. COMPOSTOS DE ENXOFRE	34
2.4.4. COMPOSTOS DE NITROGÊNIO	35
2.4.5. HIDROCARBONETOS	36
2.4.6. OXIDANTES FOTOQUÍMICOS	37
2.4.7. ELEMENTOS TRAÇO DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO	38
2.5. CONTROLE DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA	43
2.5.1. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	43
2.5.2. PADRÕES DE QUALIDADE DO AR	45
3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1. REGIÃO EM ESTUDO	49
3.2. HISTÓRICO DA QUALIDADE DO AR NA RMBH	51

3.3.	ESTAÇÕES AUTOMÁTICAS DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR NA RMBH	52
3.4.	INVENTÁRIO DE FONTES	55
3.5.	SELEÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS	59
3.6.	METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM	62
3.6.1.	AMOSTRADOR DICOTÔMICO PARTISOL MODEL 2000-D	62
3.7.	GRAVIMETRIA	65
3.8.	APLICAÇÃO DO MODELO RECEPTOR	67
3.8.1.	ANÁLISE FATORIAL VIA MATRIZ DE CORRELAÇÃO	68
4.	ANÁLISES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA – CONCEITOS GERAIS	74
4.1.	ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)	74
4.2.	ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL (AANI)	76
4.2.1.	O REATOR NUCLEAR COMO FONTE DE NÊUTRONS	76
4.2.2.	INTERAÇÃO DOS NÊUTRONS COM A MATÉRIA.	77
4.2.3.	A EQUAÇÃO GERAL DE ATIVAÇÃO	80
4.2.4.	DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE (A)	82
4.2.5.	DESCRIÇÃO DA TAXA DE REAÇÃO (n, γ)	84
4.2.6.	MÉTODO DE PADRONIZAÇÃO k ₀	90
4.2.7.	DETERMINAÇÃO DE f e α	95
4.2.8.	ESPECTROMETRIA GAMA	98
4.2.9.	DETECÇÃO E MEDIDA DA RADIAÇÃO GAMA MEDIANTE DETECTORES SEMICONDUTORES	99
4.2.10.	QUANTIFICAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA	101
4.2.11.	FENÔMENOS DE INTERFERÊNCIA NA AAN	106
4.2.12.	OTIMIZAÇÃO DO PARÂMETRO TEMPORAL PARA A AAN	109
5.	INSTRUMENTAÇÃO	113
5.1.	INSTRUMENTAÇÃO- FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	113
5.1.1.	EXCITAÇÃO SOB VÁCUO	113
5.1.2.	EXCITAÇÃO SEM VÁCUO	114
5.2.	INSTRUMENTAÇÃO - ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA	115
5.2.1.	O REATOR	116
5.2.2.	ESPECTROMETRIA GAMA	119
5.2.3.	PROGRAMAS COMPUTACIONAIS	121
5.2.4.	INSTRUMENTAÇÃO E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA UTILIZAÇÃO DO MÉTODO k ₀ -AAN	122
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	125
6.1.	CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO	125
6.1.1.	PRAÇA RUI BARBOSA	127
6.1.2.	PETROVALE	134
6.2.	DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO MATERIAL PARTICULADO	141

6.2.1. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA	141
6.2.2. RESULTADOS DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR UTILIZANDO A TÉCNICA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA	143
6.2.3. RESULTADOS DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR PELO MÉTODO DE ESPECTROMETRIA DE FLUORECÊNCIA DOS RAIOS X	151
6.3. RESULTADOS DA ANÁLISE FATORIAL UTILIZANDO O MÉTODO DE COMPONENTES PRINCIPAIS	155
6.3.1. PRAÇA RUI BARBOSA	155
6.3.1.1. Resultados - Moda Fina (PM _{2,5})	155
6.3.1.2. Resultados - Moda Grossa (PM ₁₀)	158
6.3.2. PETROVALE	159
6.3.2.1. Resultados - Moda Fina (PM _{2,5})	159
6.3.2.2. Resultados - Moda Grossa (PM ₁₀)	161
7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	165
7.1. CONCLUSÕES	165
7.2. RECOMENDAÇÕES	171
REFERÊNCIAS	174
ANEXO A- DADOS DE AMOSTRAGEM	183
ANEXO B- RESULTADOS k₀-AAN	185
ANEXO C- RESULTADOS ED-XRF	210
ANEXO D- DADOS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS	219
ANEXO E- CERTIFICADO DA AMOSTRA DE REFERÊNCIA 1468A-NIST	228
ANEXO F- CERTIFICADO DE ANÁLISE DAS AMOSTRAS SCK, Mol.	235

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. HISTÓRICO DA POLUIÇÃO DO AR

A poluição atmosférica é um dos problemas ambientais mais importantes e controversos dos tempos modernos, no entanto, é também um dos mais antigos da humanidade (MILLER, 1989; MOREIRA, 2004 e MOSLEY, 2001).

No passado, o homem exercia uma relação harmônica com o meio ambiente, o que foi se perdendo a partir da descoberta do fogo, quando ele passou a contribuir de forma atuante, porém não consciente para a degradação da qualidade do ar (BRAGA, 2003). A queima de biomassa (material de origem vegetal ou animal) foi talvez, o primeiro indício da poluição do ar. Em cavernas pré-históricas foram encontradas fuligens que evidenciam o uso do fogo em ambientes fechados, além disso, Homens pré-históricos tinham antracose, escurecimento dos pulmões (BRUCE et. al., 2000; WHO, 2000).

Após a descoberta do fogo, novas relações entre os seres humanos e o meio ambiente foram estabelecidas. O homem, antes nômade, agora agricultor passou a fixar-se em locais, derrubando florestas para construção de pequenas aldeias, lavrando os campos para formar pastos e garantir assim sua existência (BRANCO & MURGEL, 1995).

Quando as cidades foram estabelecidas, o homem começa a sentir os problemas causados por sua nova maneira de relacionar-se com a natureza. O meio ambiente, que outrora podia tomar conta das suas próprias poluições naturais, agora recebia também resíduos produzidos pelos homens, e com este novo e crescente volume de poluentes, a atmosfera começa a adoecer. Os primeiros sinais de sua enfermidade, já aparecem na era pré-cristã, onde o uso do carvão como combustível e a falta de saneamento básico tornavam o ar aquém do desejável (Homero, 850 a.C.–Poema Odisséia):

“Danos que a fumaça causavam em roupas”

Esta situação se agravou ao longo da era cristã, Platão denunciou em suas obras, o desmatamento nas colinas na Ática (McCORMICK, 1992), e ainda no primeiro século da era cristã o filósofo romano Sêneca escreve sobre a poluição em Roma (MILLER, 1989):

“Logo que deixei o pesado ar de Roma e o mau cheiro das chaminés esfumaçadas, que se misturando escoavam adiante aquele vapor pestilento e a fuligem que envolvia-nos, eu sentia uma alteração na minha disposição”

Nada comparável à Idade Média, onde a situação tornou-se insuportável, devido a sérios problemas de contaminação da atmosfera ligados ao olfato. Os fossos que cercavam os castelos, além de sua finalidade de defesa, recebiam também esgotos, além disso, não havia qualquer sistema de recolhimento de lixo, detritos eram simplesmente lançados na rua, e se decompunham ali mesmo. Não bastasse, havia ainda, os matadouros, curtumes, currais e cavalariças, sempre localizados dentro das cidades (BRANCO, 1995).

Ao final do século XVI e início do século XVII, Bacon e Descartes demonstram a visão da época, ao atribuir às pesquisas a função de proporcionar ao homem o conhecimento da fonte inesgotável de recursos (CAPRA, 1987).

“Quando se atingisse o saber e a verdade poder-se-ia tornar-se senhor e possuidor da natureza”

Em 1661, o memorialista naturalista John Evelyn, desabafa a respeito da poluição do ar em Londres, pela queima de carvão, apesar do Decreto do ano de 1273, que proibiu a queima deste combustível em sua forma Mineral. (McCORMICK, 1992):

“Nuvem Lúgubre e infernal”... “Corte de Vulcano... ou os Subúrbios do Inferno...”

Ainda no século XVII Evelyn, já havia percebido que a poluição ácida, proveniente das emissões industriais causava danos à saúde das pessoas e das plantas, parte dessa poluição estava atingindo a França, levando ao uso de chaminés mais altas para dispersar a poluição.

Com início da Revolução Industrial na Inglaterra, em meados do século XVIII, a poluição do ar tornou-se alarmante, os danos gerados ao meio ambiente passam de uma escala regional para escala global. Com a queima do carvão mineral (fonte de energia para as máquinas da época) mais tarde do petróleo e do gás natural, além da mecanização da indústria e de outros fatores como a construção de estradas de ferro, locomotivas a vapor e a produção em larga escala voltada para o mercado mundial. Na atmosfera das cidades industriais da Europa eram jogados toneladas de poluentes. Assim, a partir deste momento, o homem convive claramente com o ar poluído e todos os danos advindos do "progresso" tecnológico (MILLER, 1989; MOREIRA, 2004; MOSLEY, 2001).

Um episódio de névoa (*fog*) levou a 268 mortes inesperadas por patologia respiratória em Londres, 1873 (WARK et. al.,1998). Esse fato fez com que no Reino Unido a fumaça e as cinzas fossem consideradas um problema para a saúde e, conseqüentemente, decretos de saúde pública passaram a estabelecer controles dessa poluição em 1848, 1866 e 1875 (MILLER, 1989).

Os quadros, pintados pelo impressionista Monet (*Figuras 1.1 e 1.2*) retratam a ponte de Waterloo, entre os anos 1902 e 1903, dão uma idéia da dramática transformação da cidade de Londres.

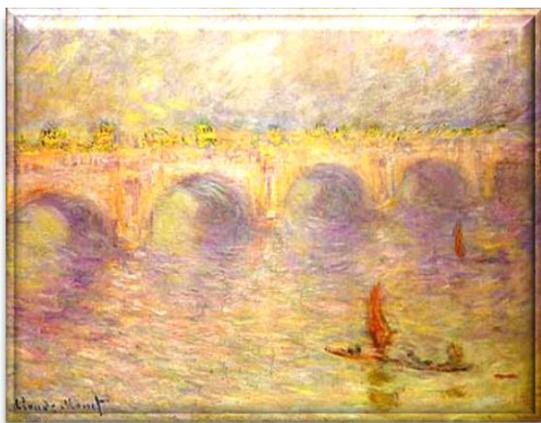


FIGURA 1.1: E.G. Bührle Collection/
Reprodução- *Waterloo Bridge*; (CLAUDE
MONET, 1902).

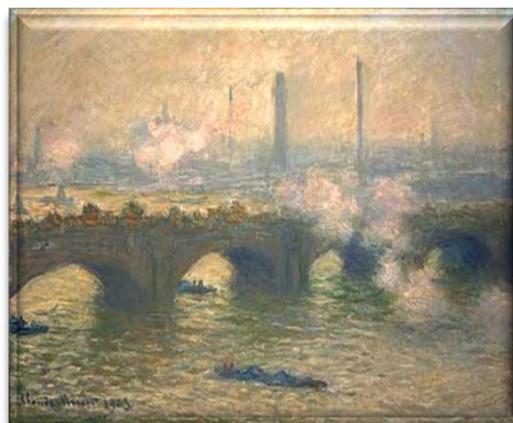


FIGURA 1.2: Chester Dale Collection/
Reprodução- *Waterloo Bridge, "Gray Day"*
(CLAUDE MONET, 1903).

Em torno de 1925, a poluição atmosférica tinha se tornado universal e em todas as Nações industrializadas havia um reconhecimento de que a situação era intolerável.

Episódios de poluição excessiva causaram aumento do número de mortes em algumas cidades da Europa e Estados Unidos. Sendo que o primeiro ocorreu em 1930, no vale de Meuse entre as cidades de Huy e Liège, Bélgica, região com grande concentração de indústrias, entre elas: siderúrgicas, metalúrgicas, e de cerâmica que utilizavam fornos a carvão ou a gasogênio, além de fábricas de pólvora e de ácido sulfúrico. Num intervalo de dois dias, após esta região ter passado por condições meteorológicas que impediram a dispersão de poluentes, foram registradas 60 mortes (FIRKET, 1931).

Alguns anos depois, um episódio semelhante ocorreu na cidade de Donora, Pensilvânia (WARK et. al., 1998). Porém, o episódio mais grave viria acontecer em Londres, durante o inverno de 1952, onde uma inversão térmica impediu a dispersão de poluentes atmosféricos. O “The Great Smog” levou a 4000 mortes, além da média esperada para o mesmo período. A grande maioria dos indivíduos mortos apresentava história prévia de bronquite crônica, enfisema, ou patologia cardiovascular (LOGAN, 1953).

Nas décadas de 70 e 80, os maiores centros de poluição atmosférica tinham se estabelecido nos Estados Unidos, Grã-Bretanha, França, Alemanha, Países Baixos, Suécia e Japão (MILLER, 1989).

No Brasil, o único registro relativo a mortes por substâncias poluentes da atmosfera, data de 1962, na cidade de Bauru, interior de São Paulo. Uma grande emissão de poeira gerada no processo de extração de óleo de mamona levou a uma morte e causou diversas reações alérgicas na população (LEIT, 1995).

Portanto, desde a descoberta do fogo o homem tem contribuído consciente e inconscientemente para a degradação do meio ambiente, e este ato vem crescendo proporcionalmente com o desenvolvimento de tecnologias e inovações (BRAGA, 2003).

1.2. HISTÓRICO DA REGULAMENTAÇÃO E LEGISLAÇÃO PARA O CONTROLE DAS EMISSÕES DE POLUENTES NA ATMOSFÉRA

A poluição do ar, inicialmente, foi reconhecida mais como um estorvo do que uma ameaça à saúde humana (NEVES, 2002). Foram os episódios agudos de poluição atmosférica ocorridos no século XX que chamaram a atenção da população, de

pesquisadores e das autoridades. A partir da década de cinquenta, nos Estados Unidos e na Europa, uma série de medidas foram adotadas com o objetivo de se identificar a origem dos poluentes e de se regulamentar padrões de qualidade do ar, desencadeando medidas de proteção em relação à poluição atmosférica em nível mundial.

O congresso norte-americano, em 1955, liberou cerca de cinco milhões de dólares para estudos sobre o impacto da poluição do ar na saúde. No início da década de sessenta os Estados Unidos estabeleceram padrões de qualidade do ar, especificando seis poluentes: partículas totais, dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO₂), ozônio (O₃) e chumbo (Pb), que seriam controlados pela recém criada Agência de Proteção Ambiental norte-americana (US-EPA, *United States Environmental Protection Agency*).

Paralelamente, o Parlamento Inglês, em 1956, atribuiu às autoridades locais o controle das maiores áreas de risco, obrigando que nas residências o carvão fosse substituído por eletricidade, gás ou diesel.

Os chamados “Clean Air Acts” ampliaram os controles de emissão de poluentes pelas indústrias, regulamentando as emissões de óxido de enxofre e fumaça preta de 1956 a 1967. A partir daí os “Clean Air Acts” recebem emendas complementares de controle de poluição e a mais recente emenda foi assinada em 15 de novembro de 1990.

Em 1976, uma comissão de países europeus (*Comission of the European Communities- CEC*), também estabeleceu padrões de qualidade do ar para o SO₂, CO e NO₂, para o Material Particulado (MP) e oxidantes fotoquímicos.

No Brasil, as primeiras iniciativas ocorreram em 1976 quando o Governo do Estado de São Paulo, através de um Decreto Estadual nº 8468, regulamentou alguns padrões para a qualidade do ar. Estes foram ampliados em 1990, pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), sendo essa a primeira regulamentação de âmbito nacional estabelecida.

1.3. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA EM CENTROS URBANOS

A degradação ambiental decorrente da emissão de poluentes atmosféricos tem aumentado de forma significativa nos últimos anos, devido à expansão populacional e industrial, que atinge principalmente os grandes centros urbanos e/ou industriais, onde a

qualidade do ar se apresenta inadequada, em especial, nos períodos de estiagem e inverno.

Estas áreas expressam uma dinâmica sócio-espacial bastante complexa. Se por um lado os processos de industrialização e urbanização geram espaços de produção, consumo e socialização, por outro, o adensamento populacional, associado normalmente a um crescimento desordenado, produzem fenômenos como poluição atmosférica, sonora, visual e hídrica, ilhas de calor, e congestionamentos, levando à deterioração do meio ambiente (AYODE, 1996; PIRRÓ, 2004).

A emissão de poluentes por veículos automotores é a principal responsável pela degradação da qualidade do ar nos grandes centros urbanos (DUTRA, 2007) são emitidos gases e partículas pelo tubo de escapamento, vapores através do sistema de alimentação de combustível, gases e vapores pelo respiro do cárter e partículas originadas do desgaste de pneus e freios.

Na prática, considera-se como poluente atmosférico qualquer substância presente no ar que, em decorrência da sua concentração, possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança e às atividades normais da comunidade.

Os poluentes que são lançados na atmosfera pela fonte que os produziu são chamados de poluentes primários. Por outro lado, os poluentes que se formam na atmosfera através de reações químicas que ocorrem entre os poluentes primários e os constituintes naturais do ar são chamados de poluentes secundários. As substâncias químicas usualmente consideradas poluentes do ar são (GODISH, 1997):

- ✓ Material particulado (MP): poeiras e aerossóis em suspensão;
- ✓ Compostos de enxofre: SO_2 , SO_3 , H_2S , sulfatos;
- ✓ Compostos de nitrogênio: NO ; NO_2 ; NH_3 , HNO_3 , nitratos;
- ✓ Compostos orgânicos: hidrocarbonetos (CH_4 , PAH- hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, outros), alcoóis, aldeídos, cetonas e ácidos orgânicos;
- ✓ Compostos halogenados: HF , HCl , CFC- clorofluorcarbono, cloretos, fluoretos;
- ✓ Monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2);
- ✓ Ozônio (O_3);
- ✓ Carbonos orgânicos voláteis (COV).
- ✓ Elementos Traço: Al, Ba, Cd, Cu, Cr, Fe, Pb etc.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde, a poluição atmosférica vem contribuindo de forma significativa para um aumento no número de casos de doenças respiratórias, principalmente, nos países em desenvolvimento onde o controle de emissões atmosféricas é feito de forma precária.

Vários estudos (OSTRO, 1987; POPE et al., 1995) evidenciam que existe uma forte correlação entre a ocorrência de impactos físicos à saúde humana, ecossistemas e construções como, por exemplo, ataques asmáticos em adultos e crianças, irritação dos olhos, admissões hospitalares devido a problemas respiratórios, perda de dias de trabalho, doenças do coração, perda da expectativa de vida, redução da produção agrícola, destruição de monumentos históricos etc., como conseqüências do aumento dos níveis de concentração de poluentes primários e secundários na atmosfera. Estudos recentes demonstram que a poluição do ar pode também causar mutações genéticas devido à fuligem e outros tipos de aerossóis dispersos no ar (US-EPA, 2007).

Nas discussões tradicionais, a poluição do ar é usualmente caracterizada como estando na forma de partículas ou de substâncias que se encontram na fase gasosa. Apesar da utilização dos termos gases e partículas, na realidade a poluição pode ser representada por três dos estados da matéria (ANDRADE, 1993). O sistema físico constituído por partículas sólidas ou líquidas em suspensão em um fluido (ar) é chamado de aerossol (GODISH, 1997). A atmosfera está repleta de partículas sólidas ou líquidas e, portanto, constituiu-se num sistema aerossol denominado aerossol atmosférico. Essas, por sua vez, possuem tamanhos que variam de nanômetros (ηm) a dezenas de micrômetros (μm) de diâmetro.

Do ponto de vista de saúde pública ambiental, o particulado é dividido em duas modas definidas por intervalos de tamanho onde se observa uma maior concentração de partículas: a moda das partículas finas (menores que $2,5 \mu\text{m}$ de diâmetro aerodinâmico) e a moda de partículas grossas (partículas com diâmetro aerodinâmico entre $2,5$ e $10 \mu\text{m}$). Essa divisão é conveniente, pois as frações de tamanhos possuem propriedades físicas e químicas distintas, bem como processos diferentes de emissão e remoção da atmosfera. A moda grossa é geralmente constituída por partículas primárias, formadas a partir de processos mecânicos como exemplo, a re-suspensão de poeira de solo por ventos, sal marinho, cinzas de combustão e emissões biogênicas naturais (US-EPA, 1998). A moda fina contém partículas primárias geradas por processos de combustão,

indústrias, veículos e por partículas secundárias (por exemplo, a formação de sulfatos a partir de SO₂).

O particulado inalável (conjunto que engloba as partículas das modas fina e grossa menores que 10 µm) é basicamente constituído por sulfatos, nitratos, amônia, aerossol carbonáceo, sais marinhos (NaCl), elementos de solo (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Si, Ti), metais pesados (Pb, Zn, Cu, Ni, V, Cd, Cr, outros) e água. O aerossol carbonáceo é hoje reconhecido como o componente mais abundante em massa no aerossol urbano (GODISH, 1997). As fontes primárias são principalmente a combustão incompleta de combustíveis fósseis ou evaporação, processos industriais e emissão biogênica. As fontes secundárias são formadas a partir dos carbonos orgânicos voláteis (COV).

A qualidade do ar é avaliada por meio da interação entre as fontes de poluição e a atmosfera. Isso, por sua vez, envolve a análise das condições meteorológicas locais, as quais irão determinar o grau de dispersão dos poluentes presentes. O seu gerenciamento é um tema polêmico, o qual cada vez mais requer o desenvolvimento de novas pesquisas. Em geral, esse processo envolve a identificação das fontes de emissão de poluentes atmosféricos, a estimativa das taxas de emissão, o entendimento dos mecanismos de transporte destes materiais na sua trajetória entre a fonte de emissão e o receptor e finalmente, o conhecimento dos processos de transformações química e física que eventualmente possam ocorrer durante o transporte destes materiais na atmosfera (GODISH, 1997).

Todos estes fatores podem ser agregados em modelos matemáticos que simulam os processos de dispersão de poluentes na atmosfera. Estes modelos são utilizados para estimar as variações das concentrações ao longo do percurso da nuvem de poluentes levando-se em conta diferentes cenários, os quais podem envolver a inclusão de novas fontes à medida que novos tipos de atividades industriais vão sendo introduzidos e, conseqüentemente, a imposição do controle das emissões de instalações já existentes.

No entanto, como a atmosfera é um sistema complexo, são necessárias simplificações no uso de modelos matemáticos computacionais para que suas propriedades físico-químicas sejam descritas. Entretanto, na maioria das vezes, a aplicação destes modelos, mesmo que sejam adotadas hipóteses simplificadas, não é suficiente para fornecer as informações necessárias que contribuam para o desenvolvimento de estratégias efetivas no gerenciamento da qualidade do ar, sendo essencial a utilização de métodos alternativos visando não apenas a identificação das

fontes poluidoras de uma determinada região, mas também a determinação da composição dos elementos químicos presentes nestas fontes (US-EPA, 2007).

A composição elementar das partículas presentes nos aerossóis atmosféricos irá depender da fonte ou origem, bem como do seu comportamento na atmosfera, podendo existir centenas de espécies químicas diferentes. Entre elas, podem ser citadas aquelas que se concentram preferencialmente nas partículas mais finas, tais como, nitratos, sulfatos, hidrocarbonetos, carbono elementar e uma variedade de elementos traços.

Uma vez que na atmosfera as concentrações de poluentes se encontram em níveis muito baixos, existe a necessidade do uso de técnicas analíticas apropriadas que permitam a determinação de baixos teores de metais ou elementos traços. Existem vários métodos para a determinação da concentração de elementos, podendo ser citados (LANDSBERGER & CREATCHMAN, 1999): os métodos de análise multielementar *PIXE* (Indução de Partículas Por Emissão de Raios X), Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI) e Fluorescência de Raios X (FRX), são técnicas não destrutivas. Outros métodos utilizados, os quais requerem o ataque químico das amostras, como Espectroscopia por Absorção Atômica (AAS) e Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES).

No presente estudo as técnicas de análise de Fluorescência de Raios X e de Ativação Neutrônica Instrumental foram utilizadas para determinação da composição elementar do material particulado presente nos aerossóis da atmosfera da região metropolitana de Belo Horizonte (RMBH).

A Fluorescência de Raios X é sem dúvida uma das técnicas analíticas de maior precisão e menor custo para determinação da concentração elementar. Esta técnica é não destrutiva e a preparação de amostras, quando necessária, é rápida, tanto para amostras nas formas de pó, sólida ou líquida. Pode ser usada em uma faixa de detecção que vai do Boro (${}^4\text{B}$) até o urânio (${}^{92}\text{U}$), provendo limites de detecção ao nível de ppm (partes por milhão).

A Análise por Ativação Neutrônica apresenta uma série de vantagens em relação aos outros métodos químicos convencionais normalmente utilizados, entre elas: a eliminação da necessidade de ataque químico às amostras, ausência de um branco analítico, independência em relação à forma química dos elementos, necessidade de pequena quantidade de amostra, além da precisão, exatidão e sensibilidade, permitindo a determinação dos elementos em concentrações da ordem de parte por bilhão (ppb) até

porcentagens do elemento na amostra, possibilitando, portanto, a identificação e caracterização de fontes poluidoras. Esta técnica utiliza como princípio básico a irradiação de elementos estáveis com nêutrons provenientes de um reator nuclear, formando isótopos radioativos que podem ser detectados por espectrometria alfa, beta e gama.

1.4. JUSTIFICATIVA

A Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH) situa-se na região Metalúrgica do Estado de Minas Gerais, uma das regiões mais ricas do País em recursos minerais. Sua localização é influenciada também por áreas de proteção ambiental do cerrado.

A RMBH é responsável por 66% da atividade mineradora do estado, destacando-se na extração de minério de ferro, manganês, ouro e calcário, sendo a indústria o grande fator de desenvolvimento da região, dentre as quais estão instaladas indústrias de grande porte ligadas a setores siderúrgicos, de minerais não metálicos (cimento e cal), de petróleo, e à indústria automobilística. A agropecuária ocupa somente 4% da economia ativa, com produtos hortifrutigranjeiros (FEAM, 2005).

Um estudo feito em seis capitais brasileiras, incluindo a capital mineira, revelou que nenhuma delas atende ao padrão da Organização Mundial de Saúde para poluição do ar. Foi analisado o poluente Material Particulado Respirável (MP_{2,5}), o qual tem como principal fonte as emissões veiculares (SALDIVA et al., 2007). Em outra pesquisa (MACEDO, 2007), medições feitas na área Central de Belo Horizonte (na Avenida Amazonas, Avenida Antônio Carlos e Anel Rodoviário da BR 262) acusaram estas áreas como críticas do ponto de vista de emissões de veículos automotivos. Segundo a Empresa de Transportes e Trânsito de Belo Horizonte (BHTRANS) a região central de Belo Horizonte corresponde à área que possui o maior fluxo de veículos.

Diante da necessidade de regulamentar as emissões atmosféricas como forma de garantir uma melhoria da qualidade do ar na RMBH, a principal contribuição deste trabalho é feita por meio de um estudo experimental para identificação das principais fontes de emissão e caracterização do material particulado presente no aerossol atmosférico. Os resultados obtidos servirão como subsídio para os órgãos ambientais, empresas e comunidade em geral no que tange à identificação das fontes e processos de geração de material particulado, bem como para a seleção de medidas de controle da qualidade do ar, mais eficientes, tanto do ponto de vista econômico como ambiental.

1.5. OBJETIVO

1.5.1. OBJETIVO GERAL

Identificar e quantificar a contribuição das fontes de emissão de material particulado presente na atmosfera da Região Metropolitana de Belo Horizonte utilizando-se técnicas nucleares.

1.5.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i. Caracterizar de forma física e química o material particulado coletado na região em estudo e obter a concentração de elementos traço presentes no aerossol atmosférico da região em estudo;
- ii. Quantificar a contribuição da participação de cada uma das fontes nas concentrações de elementos traço em particulado medido e, conseqüentemente, indicar a origem do material particulado presente na atmosfera por meio do uso de modelos receptores.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. A COMPOSIÇÃO ATMOSFÉRICA

A atmosfera é a camada de ar que envolve a Terra e outros corpos celestes. Na Terra, a chamada “atmosfera terrestre”, estende-se por toda a sua superfície, que é de aproximadamente 800 km de espessura. A força da gravidade atrai cerca de seis quilômetros de ar para o espaço terrestre. Desses, mais de 99% de todo ar encontra-se numa faixa de até 40 km, sendo que a metade se concentra nos seis primeiros quilômetros. Os 760 km restantes são constituídos por uma atmosfera extremamente rarefeita.

De fato, esta camada é essencial para vida, é sob ela que os organismos encontram-se protegidos da exposição aos níveis arriscados de radiação ultravioleta (UV), sendo nela também que estão contidos os gases necessários para os processos vitais de respiração celular e fotossíntese.

A atmosfera terrestre subdivide-se em cinco camadas concêntricas: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera (RAVEN et. al., 1995), conforme descrito a seguir.

A troposfera situa-se entre o nível do mar até 16 km de altitude (de 10 a 16 km, dependendo de onde a camada é medida: ~16 km nos pólos; ~ 10 km no equador) é a única região da atmosfera que está em contato direto com os seres vivos. É na troposfera que ocorre a maioria das interações físicas e químicas que regulam o clima do planeta (OMETTO, 1981). Devido ao intenso movimento de energia térmica e mudanças bruscas de temperatura, onde a taxa de variação da temperatura decresce em média 7°Ckm^{-1} , essa é a camada mais instável da terra, é nela também que ocorrem as condições meteorológicas (vento, nuvens, trovoadas, chuva etc.) responsáveis pelo fenômeno de dispersão atmosférica.

Na segunda camada, a estratosfera, que se estende de uma altitude de 10 a 45 km, a temperatura é praticamente constante até os primeiros 20 km, depois ela cresce devido à absorção de radiação ultravioleta pelo ozônio. Sendo que a camada de ozônio serve como escudo protetor da radiação provinda do sol. Esta camada é praticamente livre das nuvens e outros fatores climáticos, pois apresenta uma menor variação vertical da temperatura, fornecendo vantagens para vôos a longa-distância, devido principalmente a ausência de turbulência do ar.

A mesosfera (45 a 80 km de altitude), caracterizada por um decréscimo da temperatura com o aumento da altitude, chegando a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ no seu limite superior. Essa é a camada mais fria da atmosfera e onde se volatizam as estrelas cadentes, os meteoritos e os fragmentos de satélites artificiais. Além disso, nesta região a presença de nuvens de vapor d'água e poeira de meteoro, faz com que o céu brilhe à noite (*Noctilucent Nubla*).

Já a termosfera (500 a 1000 km de altitude) é caracterizada pelo acréscimo da temperatura com o aumento da altitude. No interior da termosfera a temperatura atinge facilmente 1000°C , devido à extrema quantidade de radiação solar (BRANCO & MURGEL, 1995). Nessa camada ocorre o fenômeno de *Airglow luminescence* (correntes de ar luminescentes) devido à dispersão de luz solar através de partículas aquecidas que aí se originam. E é na termosfera que ocorre também um dos mais espetaculares fenômenos da natureza, mais conhecidos como as *Auroras Boreais* (hemisfério norte) e *Aurora Austral* (hemisfério sul).

E finalmente, a camada mais externa, exosfera, a qual estende seus limites do final da termosfera ao espaço sideral. Nesta região, a atmosfera é extremamente rarefeita e o conceito de temperatura perde seu significado habitual. Raios ultravioletas enchem a exosfera, refletindo sob partículas de pó meteórico produzindo os lânguidos brilhos chamados de "*Luz Zodiacal*".

A composição do ar não é constante nem no tempo nem no espaço. No entanto, a composição química gasosa da troposfera é relativamente homogênea, sendo essa composta basicamente de Nitrogênio (N_2) e Oxigênio (O_2), que juntos constituem aproximadamente 99% do ar seco e limpo (LIOU, 1980). O percentual restante é composto por Argônio (Ar), Dióxido de Carbono (CO_2), vapor d'água (que varia de acordo com a altitude e a temperatura) e outros gases residuais. Uma síntese dos gases que compõe a atmosfera é apresentada na **Tabela 2.1**. Na atmosfera também se encontram partículas sólidas e líquidas em suspensão (os chamados aerossóis), de composição química e concentrações variáveis, e matéria viva, como pólen e microorganismos.

TABELA 2.1: Composição atmosférica

Componentes	Fórmula Química	Concentração/ (ppm)
Nitrogênio	N ₂	78,09
Oxigênio	O ₂	20,95
Argônio, Hélio, Neônio e outros gases nobres	Ar, He, Ne, ...	0,93
Dióxido de Carbono	CO ₂	0,03
Vapor d'água	H ₂ O	Variável

FERGUSSON, 1982 FEAM, 2001.

Nesta mistura de gases que formam a atmosfera, a radiação solar é absorvida, ocorrendo às trocas térmicas, os ventos e os demais processos naturais responsáveis por toda a vida do nosso planeta. Qualquer alteração na composição do ar se reflete na vida do planeta e do ser humano, o qual é completamente dependente deste imenso cobertor. O ser humano respira cerca de 22 mil vezes por dia e se este cobertor fosse removido não resistiríamos mais do que cinco minutos.

Portanto, a saúde da nossa atmosfera é primordial para continuidade da existência da vida, sendo também essencial para o funcionamento ordenado dos processos físicos, químicos e biológicos sobre a terra.

2.2. FONTES DE POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

A poluição atmosférica pode ocorrer em decorrência das atividades antropogênicas ou naturais e por fenômenos físicos e químicos que contribuem para a deterioração da qualidade do ar. A origem da poluição atmosférica depende diretamente dos processos envolvidos na formação dos poluentes, ou seja, das fontes que os produzem.

As fontes naturais são constituídas pelas emissões de gases provocadas por erupções vulcânicas, decomposição de vegetais e animais, formação de partículas radioativas, re-suspensão de poeira do solo pelos ventos, formação de gás metano em pântanos, os aerossóis marinhos, a formação de ozônio devido a descargas elétricas na atmosfera, incêndios naturais em florestas e os polens de plantas (JAENICKE, 1993).

As fontes antropogênicas de poluentes atmosféricos podem ser provenientes de diversos processos e operações industriais, geração de energia, veicular (queima de combustível: álcool, gasolina, diesel), queimadas na agricultura, incineração de lixo,

mineração, poeiras fugitivas, produtos voláteis, equipamentos de refrigeração e ar condicionado, sprays e outros (GODSHI, 1991; BOTKIN; KELLER, 1995).

As principais fontes de poluição atmosférica, os poluentes associados a cada uma delas, e os efeitos à saúde humana e ao meio ambiente decorrentes da exposição às substâncias químicas encontram-se relacionadas na **Tabela 2.2**.

TABELA 2.2.: Principais fontes de poluição atmosférica.

Poluentes	Fontes	Processos	Efeitos
Óxidos de enxofre (SO_x)	<i>Antropogênicas</i>	Combustão (refinarias, veículos a diesel, centrais térmicas) Processos Industriais	Afeta o sistema respiratório Chuvas ácidas
	<i>Naturais</i>	Vulcanismo Processos biológicos	Danos em materiais
Óxidos de nitrogênio (NO_x)	<i>Antropogênicas</i>	Combustão (veículos e indústria)	Afeta o sistema respiratório
	<i>Naturais</i>	Emissões da vegetação	Chuvas ácidas
Compostos orgânicos voláteis (COV)	<i>Antropogênicas</i>	Refinarias Petroquímicas Veículos Evaporação de combustíveis e solventes	Poluição fotoquímica Afeta a saúde humana (aumento do número de casos de câncer)
Monóxido de carbono (CO)	<i>Antropogênicas</i>	Combustão (veículos)	Reduz a capacidade de transporte de oxigênio no sangue
	<i>Naturais</i>	Emissões da vegetação	
Dióxido de carbono (CO₂)	<i>Antropogênicas</i>	Combustão	Contribui para o efeito de estufa
	<i>Naturais</i>	Queimadas florestais	
Chumbo (Pb)	<i>Antropogênicas</i>	Gasolina com chumbo Incineração de resíduos	Tóxico acumulativo Anemia e destruição de tecido cerebral
Material particulado (MP)	<i>Antropogênicas</i>	Combustão Processos industriais Condensação de outros poluentes Extração de minerais	Alergias respiratórias Vetor de outros poluentes (metais, compostos orgânicos carcinogênicos)
	<i>Naturais</i>	Erosão eólica Vulcanismo	
CFC's e compostos halogenados	<i>Antropogênicas</i>	Aerossóis Sistemas de refrigeração Espumas, sistemas de combate a incêndios.	Destruição da camada de ozônio Contribui para o efeito de estufa

ALVES, 2005; CETESB, 2002.

As fontes de poluentes do ar podem ainda ser classificadas como (BRAGA *et. al.*, 2002):

Fontes estacionárias: Representadas por atividades pouco representativas (não industriais) em áreas urbanas como queimadas, lavanderias e a queima de combustíveis nas padarias, hotéis, hospitais. Além disso, têm-se aquelas provenientes de empreendimentos de grande porte geradas por processos industriais.

Fontes móveis: Compostas pelos meios de transporte aéreo, marítimo e terrestre, em especial os veículos automotores que, pelo número e concentração, são as principais fontes móveis de áreas urbanas.

Fontes naturais: São as fontes de emissão que não têm relação alguma com ação humana. Os processos naturais de emissão são caracterizados pela atividade de vulcões, do mar, da poeira cósmica, do arraste eólico etc.

Os tipos de fontes existentes e suas interações com outros componentes presentes na atmosfera, as composições químicas dos poluentes, e sua concentração é que irão determinar seus impactos à saúde humana, às florestas, as construções e obras de arte, a produções agrícolas e nos ecossistemas em geral. As concentrações dos poluentes são influenciadas também pelo clima, topografia, densidade populacional, nível e tipo de atividades industriais locais (ARBEX *et. al.*, 2004).

2.2.1. AS EMISSÕES VEICULARES E SEUS POLUENTES

Diversos trabalhos encontrados na literatura afirmam que os veículos automotores são os principais causadores da poluição do ar nas áreas urbanas (KHARE & SHARMA, 2001; ZHOU & SPERLING, 2001; NAGENDRA & KHARE, 2002; GOKHALE & KHARE, 2004).

As emissões geradas durante a operação do motor podem ocorrer de diferentes formas. As mais importantes são aquelas produzidas na queima do combustível e expelidas pelo tubo de escapamento (D- **Figura 2.1**), elas representam 92% das emissões veiculares. Pelo tubo de escapamento são liberados gases (CO, HC, NO_x e SO_x) e partículas (MP). HC's (Hidrocarbonetos) também são liberados pela evaporação do combustível (reservatório) e pelas emissões do cárter (gases do combustível não

queimado que escapam através dos anéis para dentro do cárter e gases e vapores do óleo lubrificante – A, B e C – **Figura .2.1**), representando 8% das emissões (GODISH, 1997).

O MP é liberado pelo cano de descarga do veículo em três situações distintas: enquanto o veículo está na iminência de seu movimento (“arrancando”), durante o seu movimento ou enquanto está parado em funcionamento. A maior quantidade de MP liberado se dá quando o veículo está na iminência de movimento. O atrito dos pneus com o asfalto também libera uma grande quantidade de MP para a atmosfera, a uma taxa de $0,07 \text{ gkm}^{-1}$ (CETESB, 2008; SILVA, 2007).

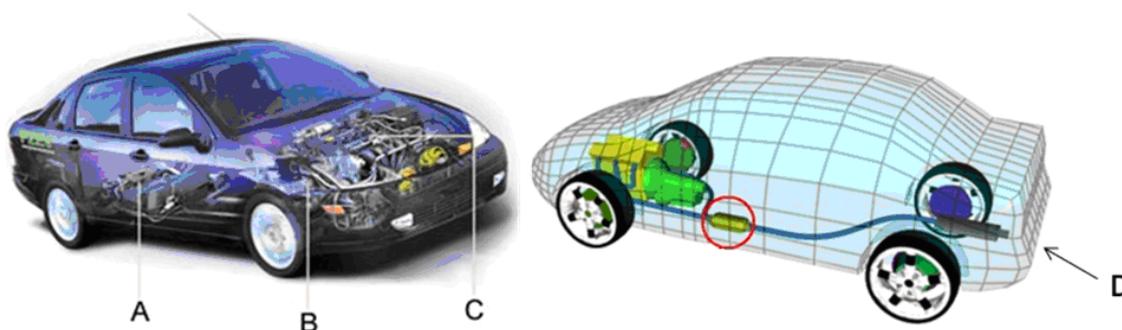
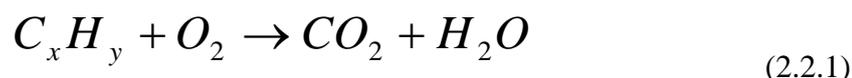


FIGURA 2.1: Fontes de emissão associadas ao motor do veículo.

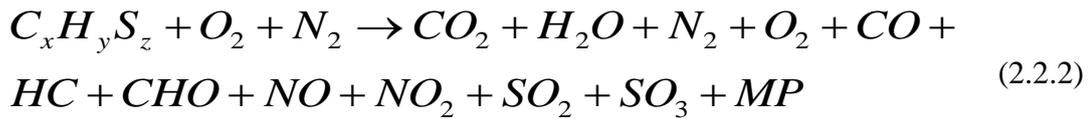
Em uma combustão ideal, o oxigênio do ar deveria converter todo o hidrogênio presente no combustível em água e todo o carbono em dióxido de carbono:



onde, x e y são índices para identificar os hidrocarbonetos combustíveis.

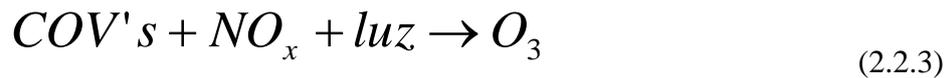
A **Equação (2.2.1)** está desbalanceada, mas isto não altera os produtos. Para que a reação ocorra desta forma é necessário tempo suficiente e ausência de influências externas, o que é impossível na prática.

Em uma combustão real, os gases constituintes do ar e outras substâncias presentes no combustível, como o enxofre (S), participam da reação:



A *Equação (2.2.2)* representa as reações para os motores do ciclo Otto e para os motores do ciclo Diesel.

Os produtos da combustão incompleta constituem os poluentes primários das emissões veiculares: Monóxido de Carbono (CO), Hidrocarbonetos (HC), Óxidos de Nitrogênio (NO e NO₂), Óxidos de Enxofre (SO₂ e SO₃), Material Particulado (MP) e Aldeído (CHO). Dos produtos da combustão incompleta ainda temos a geração de outro poluente importante, o Ozônio (O₃), que se forma pela reação fotoquímica entre os Óxidos de Nitrogênio e os Compostos Orgânicos Voláteis (COV's), que são um tipo de Hidrocarboneto:



Para diminuir a quantidade de produtos tóxicos, resultantes de uma combustão irregular (incompleta), a relação ar/combustível deve ser adequada, a mais próxima possível da estequiométrica. Uma relação estequiométrica é aquela que possui a relação exata entre as quantidades mássicas de comburente (O₂) e combustível (álcool, gasolina, diesel e gás natural) necessária para uma reação de combustão ideal. Para isso, é preciso uma boa homogeneização dos reagentes (ar e combustível), o que irá garantir uma queima quase completa e fará, também, com que o motor funcione com maior eficiência. Para que isso ocorra é necessário que, para uma dada quantidade de ar admitida pelo motor, seja liberada uma quantidade exata de combustível, de maneira que a reação seja a mais próxima possível da ideal.

A variável (λ) representa a razão entre a quantidade de ar real e a quantidade de ar necessária para haver a combustão estequiométrica da quantidade de combustível envolvida na reação. Ela faz a caracterização da mistura:

$$\lambda = \frac{\text{massa}_{\text{ar real}}}{\text{massa}_{\text{ar estequiométrica}}} \quad (2.2.4)$$

onde:

- $\lambda = 1$: mistura estequiométrica;
- $\lambda < 1$: indica que a mistura está com quantidade de ar menor do que a estequiométrica correta, ou seja, com excesso de combustível. Essa mistura é conhecida por “mistura rica”.
- $\lambda > 1$: indica que a mistura está com maior quantidade de ar do que a estequiométrica correta, ou seja, com menor quantidade de combustível que o ideal. Essa mistura é conhecida por “mistura pobre”.

Conforme apresentado na **Figura 2.2** quanto mais rica a mistura, ou seja, quanto menor for lambda, maior a tendência de formação de CO e HC, pois a menor quantidade de ar nesta mistura não é capaz de queimar completamente o combustível. Já o nível de óxidos de nitrogênio é reduzido uma vez que a temperatura adiabática da chama é reduzida. Quando a mistura é pobre ($\lambda > 1$), todo o combustível é queimado e há “sobra” de oxigênio. Esse oxigênio se aquece, devido à combustão que ocorreu a sua volta, e reage com o nitrogênio (N_2) do ar, formam-se os óxidos de nitrogênio (NO_x) até um limite máximo (DUTRA, 2007).

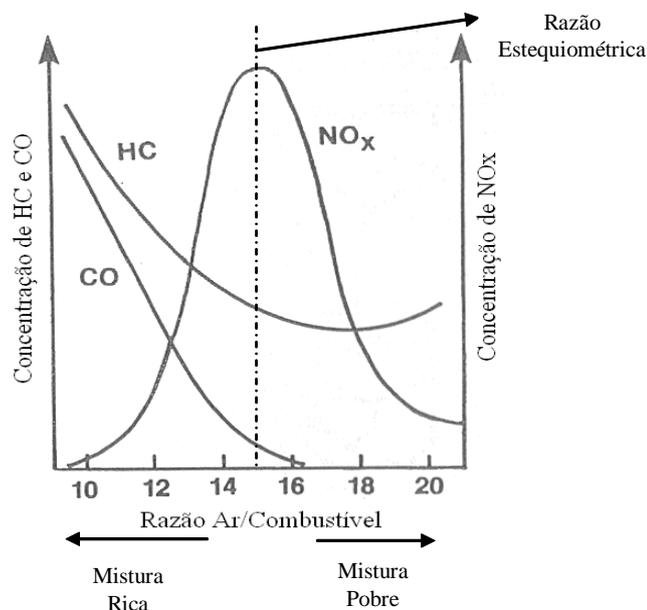


FIGURA 2.2: Relação entre as razões ar/combustível e as emissões de HC, CO e NO_x (GODISH, 1997).

2.2.2. DISPERSÃO DE POLUENTES

Antes de se tornarem efetivamente parte da atmosfera, os poluentes podem estar sujeitos a uma série de influências como, por exemplo, diluição física, transformações químicas e processos de enriquecimento e remoção. As características dos poluentes como tempo de permanência na atmosfera, sua deposição e impactos provocados, são consideravelmente determinados por tais influências (ASSUNÇÃO, 1998).

Portanto, o processo de dispersão de poluentes depende diretamente das condições meteorológicas locais, do relevo da região, do tipo de ocupação do terreno e as características das fontes emissoras (EALGEMAN, 1991; MEDEIROS, 2003).

2.2.3. CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS

O estudo de parâmetros meteorológicos associados à poluição do ar contribui para o desenvolvimento de programas específicos de monitoramento da qualidade do mesmo e para avaliação de tendências futuras desta poluição.

Os parâmetros que mais afetam a dispersão de poluente na atmosfera são a velocidade e direção dos ventos, a turbulência, inversão térmica, a estabilidade térmica da atmosférica e a precipitação.

2.2.4. OS VENTOS

O vento é um fator meteorológico importante para o desenvolvimento ou não de um episódio de poluição, uma vez que através dele os poluentes são dispersos em sentido horizontal, preferencialmente na direção dos ventos, dependendo da sua velocidade e outros fatores climáticos, a concentração de poluentes próximos à superfície da terra podem estar elevada ou não.

Em áreas urbanas, a grande concentração de indústrias e construções pode influenciar de maneira significativa esta diluição ou até mesmo causar um maior índice de contaminação em determinadas regiões devido à direção dos ventos e/ou impedimentos no seu caminho (área com grandes construções, por exemplo).

Se a taxa de emissão for relativamente constante e não existam outros fatores que possam influenciar a dispersão dos poluentes, ao dobrar-se a velocidade dos ventos a concentração de poluentes cai pela metade, o que torna o vento um importante

mecanismo de diluição. O contrário também pode ocorrer, quando o vento está “calmo” a diluição de poluentes é lenta.

2.2.5. A TURBULÊNCIA

A turbulência da atmosfera exerce um papel importante no transporte e difusão e, conseqüentemente, na dispersão da poluição atmosférica. De modo geral, a turbulência é determinada pela velocidade dos ventos e pelo perfil vertical de temperatura (WALLACE; HOBBS, 2006).

Os fluxos de ar constantes na atmosfera estão sujeitos a movimentos irregulares tridimensionais, ou seja, a turbulência. Tais movimentos tridimensionais, quando ocorrem na direção vertical podem ser atribuídos à turbulência térmica. Esta é resultante de parcelas de ar aquecido que ascende da superfície terrestre, sendo substituídas pelo ar mais frio em sentido descendente. Já os movimentos irregulares na direção horizontal, ocorrem devido à turbulência mecânica. A instabilidade direcional e a velocidade do vento e às características topográficas da região (solo “áspero”, com edificações aumentam a turbulência) provocam tal fenômeno.

Os redemoinhos formados por estes fluxos turbulentos é que são responsáveis pelo decréscimo na concentração de poluentes. No entanto, assim como no caso dos ventos, a turbulência atmosférica também pode contribuir para a poluição do ar pelos mesmos fatores já citados.

2.2.6. A INVERSÃO TÉRMICA

Normalmente, a temperatura do ar decresce com o aumento da altitude. Ao longo do dia, o ar frio tende a descer (mais denso) e o ar quente tende a subir (menos denso), criando correntes de convecção que renovam o ar junto ao solo. Entretanto, em algumas ocasiões e locais (especialmente junto a encostas ou em vales), a inversão térmica ocorre, ou seja, quando uma camada de ar frio se interpõe entre duas camadas de ar quente evitando a formação de correntes de convecção. O ar próximo ao solo fica estagnado, não sofre renovação.

Portanto, o fenômeno da inversão térmica, atua como uma barreira limitando a dispersão de poluentes.

2.2.7. A ESTABILIDADE ATMOSFÉRICA

A estabilidade atmosférica afeta o movimento vertical do ar. Correntes de convecção e a turbulência aumentam com a instabilidade atmosférica, e quando ar está estável estes fenômenos são inibidos (WALLACE; HOBBS, 2006). As condições para a ocorrência de instabilidade atmosférica são: alta radiação solar e ventos de baixa velocidade. Quanto mais estável, menor será a diluição e o transporte de poluentes, logo maior a concentração de poluentes no ar.

2.2.8. A PRECIPITAÇÃO

A precipitação úmida é um processo natural, que envolve a condensação de vapor d'água na atmosfera. A supersaturação do vapor d'água e a presença de partículas (que servirão como núcleo para a formação das gotículas) formam as chuvas.

As chuvas influenciam na qualidade do ar de maneira acentuada, sendo um agente importante de autodepuração da atmosfera, principalmente, em relação às partículas presentes na atmosfera e aos gases solúveis ou reativos com água. No entanto, este agente natural não é suficiente para manter limpa nossa atmosfera e em ambientes contaminados com azoto (nitrogênio) pode também causar efeitos maléficos, por exemplo, a chuva ácida (LIKENS; WRIGHT; BUTLER, 1979).

Condições meteorológicas, tais como inversão térmica com pressões altas e ventos com velocidades baixas são desfavoráveis à dispersão de poluentes e contribuem, para a degradação da qualidade do ar, podendo ocorrer episódios particularmente críticos de poluição atmosférica. Os processos de urbanização de uma cidade produzem uma mudança radical nas propriedades atmosféricas e da superfície de uma região. O próprio balanço energético das cidades sofre interferência, pois os poluentes refletem, dispersam e absorvem radiação solar (AYOADE 1996).

Apesar de não tratar-se de um parâmetro meteorológico, vale ressaltar que a topografia da região exerce um papel importante no comportamento dos poluentes na atmosfera. Fundos e vales são locais propícios para o aprisionamento dos poluentes, principalmente quando ocorrem inversões térmicas, que impedem a subida dos poluentes, transformando esses locais em verdadeiras câmaras de concentração e de reação, sobretudo na ocorrência do *smog* fotoquímico.

2.3. PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS

Inicialmente, os poluentes atmosféricos podem ser classificados, em função do seu estado físico: material particulado, gases e vapores; de acordo com sua origem: poluentes primários ou secundários e, finalmente, segundo sua classe química: como poluentes orgânicos e inorgânicos.

Primários: São aqueles emitidos diretamente de fontes identificáveis. Estão presentes na atmosfera na forma em que são emitidos. Incluem poeiras, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos.

Secundários: São aqueles formados na atmosfera pela reação entre dois ou mais poluentes. A reação pode ser fotoquímica ou não. Incluem ozônio, trióxido de enxofre e gás sulfídrico.

Os principais poluentes atmosféricos ocorrem na forma de gases ou particulados. Entretanto, apesar dessa definição utilizando dois termos, dita tradicional, de fato incluem três dos estados da matéria: os gases, os particulados e o sistema físico constituído por partículas sólidas ou líquidas em suspensão em um fluido (ar), chamado de aerossol atmosférico (GODISH, 1991).

2.3.1. GASES E VAPORES

Um grande número de poluentes é lançado diretamente na atmosfera sob a forma de gases e vapores (poluentes primários) em decorrência de milhares de fontes de poluição existentes na Terra. Igualmente, novos poluentes são gerados (poluentes secundários) como resultado de reações químicas na atmosfera. Entretanto, apenas um pequeno número desses é identificado como poluente atmosférico, capazes de ameaçar, por serem suficientemente tóxicos, a saúde e o bem estar dos seres humanos.

Os principais poluentes gasosos são óxidos de carbono (CO e CO₂), compostos de enxofre, (SO_x, H₂S-ácido sulfídrico) compostos de nitrogênio (NO_x, NH₃-amônia; N₂-azoto), hidrocarbonetos (CH₄) e oxidantes fotoquímicos (O₃, SO₃).

2.3.2. MATERIAL PARTICULADO

As partículas sólidas ou líquidas emitidas por fontes de poluição do ar, ou mesmo aquelas formadas na atmosfera, são denominadas de material particulado e, quando dispersas no ar, formam os chamados aerossóis. Quanto à origem, podem ser provenientes tanto de fontes naturais como antropogênicas, podendo ainda ser emitidas diretamente por essas fontes (partículas primárias), bem como serem formadas na atmosfera a partir da interação de compostos preexistentes (partículas secundárias). Essas partículas variam consideravelmente em tamanho, morfologia, composição química e propriedades físicas (GODSHI, 1991).

2.3.2.1. CLASSIFICAÇÃO E FONTES

Raven et. al. (1995) apontam como principal fonte de Material Particulado primário os processos industriais (**Figura 2.3**). Esses por sua vez podem ser divididos em três partes: processos industriais (exceto queima de combustíveis), a queima de combustíveis (exceto em veículos) e o transporte (veículos automotores).

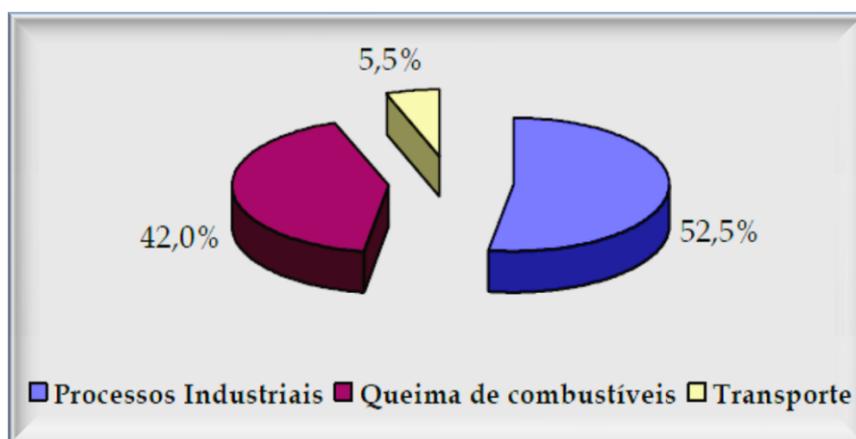


FIGURA 2.3: Fontes Primárias de Material Particulado (RAVEN et. al., 1995).

Partículas secundárias de MP podem ser produzidas tanto por emissões antropogênicas de gases, quanto por emissões naturais provenientes, por exemplo, da água do mar, de vulcões e de processos de decomposição biológica.

O Material Particulado pode ainda ser dividido em quatro classes: poeiras fumos, fumaça e névoas (ASSUNÇÃO, 1998).

Poeiras: Partículas sólidas formadas geralmente por processos de desintegração mecânica. Tais partículas são usualmente não esféricas, com diâmetro equivalente na faixa acima de 1,0 μm . As poeiras de cimento, de amianto e de algodão são alguns exemplos.

Fumos: Partículas sólidas formadas por condensação ou sublimação de substâncias gasosas originadas da vaporização/ sublimação de sólidos. As partículas formadas são de pequeno tamanho, em geral, de formato mais esférico. Fumos metálicos (chumbo, zinco, alumínio etc.) e fumos de cloreto de amônia são alguns exemplos.

Fumaça: Partículas principalmente sólidas, formadas na queima de combustíveis fósseis, materiais asfálticos ou madeira. Contém fuligem (partículas livres) e no caso de madeira e carvão, uma fração mineral (cinzas). São caracterizadas por partículas de diâmetro muito pequeno.

Névoas: Partículas líquidas produzidas por condensação ou por dispersão de um líquido (atomização). Apresentam tamanho de partícula em geral maior que 5 μm . Névoas de óleo de operações de corte de metais, névoas de pulverização de pesticidas, névoas de tanques de tratamento superficial (galvanoplastia) e névoas de ácido sulfúrico são alguns exemplos.

2.3.2.2. TAMANHO DAS PARTÍCULAS

O tamanho das partículas é um dos parâmetros mais importantes no estudo da poluição atmosférica, pois exerce uma influência sobre vários fenômenos associados aos aerossóis, tais como, o transporte, a deposição e a migração através do ambiente, além de efeitos nocivos. Assim, o tamanho de uma partícula é 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 e BARON, 1993).

O tamanho das partículas de um aerossol monodisperso é definido por um único parâmetro, o diâmetro da partícula. No entanto, a maioria dos aerossóis encontrados é polidispersa, com tamanhos variando de duas ou mais ordens de magnitude. Como as propriedades físicas e químicas dos aerossóis são fortemente dependentes do tamanho

da partícula, torna-se necessária uma caracterização mais detalhada da distribuição de tamanho por meios estatísticos (HINDS, 1982).

Portanto, definir o tamanho de uma partícula é uma tarefa complexa. Frequentemente, são definidas apenas aquelas partículas pertencentes a uma faixa de tamanho que pode ser medida e calculada. Por essa razão, existem inúmeras definições para o tamanho de partículas que dependem da técnica de medição ou do uso ao qual o parâmetro é atribuído.

DIÂMETRO EQUIVALENTE

Um termo comumente utilizado na ciência e tecnologia dos aerossóis é o do diâmetro equivalente. Esse conceito define o tamanho das partículas relacionando estas às propriedades e ao comportamento das mesmas. Abaixo são mostradas as principais correlações existentes para definições de diâmetro equivalente entre as partículas (*Figura 2.4*).



FIGURA 2.4: Diâmetro equivalente em função das propriedades e do comportamento das partículas (WILLKE e BARON, 1993).

Por exemplo, o diâmetro aerodinâmico equivalente é o diâmetro de uma esfera de densidade unitária ($\rho_p = 1 \text{gcm}^{-3}$) que tem a mesma densidade terminal de sedimentação de uma partícula em estudo. Por outro lado, o movimento de uma partícula também é levado em conta como diâmetro de mobilidade equivalente de uma esfera que tem a mesma mobilidade da partícula em questão.

DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Estudos da distribuição granulométrica de partículas são de grande interesse devido aos efeitos adversos à saúde dos seres vivos e ao bem estar da população, provocados por essas partículas em certas faixas de tamanho. Partículas “muito grandes” (aproximadamente 15 μm ou maiores) quando inaladas, não ultrapassam as vias respiratórias superiores (nariz e garganta). Já partículas “menores” (aproximadamente 10 μm ou menores), quando inaladas, podem alcançar o sistema respiratório inferior, ou seja, podem chegar aos alvéolos pulmonares.

O Material Particulado presente na atmosfera tem a tendência de agrupar-se em duas faixas de tamanhos distintas (US-EPA, 1983). Assim, com base nas concentrações em massa das partículas pode-se obter uma distribuição granulométrica de tais partículas.

O Material Particulado com diâmetro aerodinâmico maior que 2,5 μm é denominado de “partícula grossa” e aquele com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μm , de “partículas fina”.

A moda das partículas finas pode ser dividida em partículas com diâmetro aerodinâmico $< 2 \mu\text{m}$, são geradas por processos que envolvem condensação de vapores quentes ou durante o processo de transformação de gases em partículas conhecidas como *moda de nucleação* (partículas gasosas se agregam formando aglomerados). E aquelas com diâmetro aerodinâmico $> 2 \mu\text{m}$, compõem-se de partículas formadas pela coagulação ou condensação de vapores das partículas da faixa de nucleação e são conhecidas como *moda de acumulação* (formação de partículas maiores por colisão). (JACOBSON, 2002).

Como regra geral, a maior parte das partículas da moda fina é originada de atividades antropogênicas como processos de combustão e a moda grossa resulta, em sua maioria, de processos mecânicos como re-suspensão ou fricção, sendo predominantemente de origem natural.

2.3.2.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

O Material Particulado apresenta uma considerável variabilidade de elementos em sua composição, chegando a ser constituído por centenas de compostos ou substâncias químicas diferentes. As frações finas e grosseiras do Material Particulado possuem

diferenças marcantes em sua composição química. Em geral, a fração grosseira é básica e a fração fina é ácida.

Além do carbono na sua forma elementar, a fração fina apresenta em sua composição íons como (SO_4^-), (NO_3^-), (NH_4^+), (H^+), compostos de chumbo e compostos orgânicos condensados. Uma variedade de metais também é encontrada na fração fina, sob a forma de traços metálicos tais como chumbo, mercúrio, cádmio, vanádio e cromo. A presença desses metais é de fundamental importância para o campo da saúde pública, pois se trata de elementos que, uma vez depositados no traço respiratório humano, podem ocasionar severos danos à saúde.

A composição química da fração grosseira também é muito diversificada, sendo constituída por vários tipos de partículas, como partículas re-suspensas do solo, cinzas, fuligem, pólen entre outros. Entretanto, as partículas predominantes nessa fração são as partículas de origem mineral. Os elementos mais comumente encontrados incluem a sílica, o alumínio, o potássio, o ferro e o cálcio, entre outros. Carbonatos e compostos orgânicos podem ser encontrados em quantidades substanciais.

2.3.3. EFEITOS DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Os efeitos da poluição atmosférica se caracterizam tanto pela alteração de efeitos prejudiciais ao meio ambiente, incluindo paisagens naturais, vegetação, animais, solo, água, estruturas naturais e artificiais, como também sobre a saúde humana. Seus efeitos podem ser tanto globais como podem ocorrer em níveis local e regional.

Os efeitos da poluição atmosférica em escala global são caracterizados pela alteração da acidez das águas da chuva (chuva ácida), pelo aumento da temperatura do planeta (efeito estufa) e pela modificação da intensidade da radiação ultravioleta, causado pela depleção da camada de ozônio. De modo geral os efeitos da poluição manifestam-se na saúde humana, na vegetação, na fauna, sobre os materiais e o clima.

EFEITOS SOBRE A SAÚDE HUMANA

Os efeitos dos poluentes atmosféricos à saúde humana dependem, essencialmente, da sua concentração e do tempo de exposição, podendo exposições prolongadas a baixas concentrações serem mais nocivas do que exposições curtas a concentrações elevadas. Existem ainda fatores de sensibilidade nos indivíduos que determinam a maior ou

menor severidade dos efeitos, tais como idade, estado nutricional, condição física ou mesmo predisposições genéticas.

Portanto, poluentes atmosféricos podem afetar a saúde humana de diversas formas. Os efeitos vão desde o desconforto até a morte. Alguns desses efeitos incluem irritação dos olhos das vias respiratórias; redução da capacidade pulmonar; aumento da suscetibilidade de infecções virais e doenças cardiovasculares; redução do desempenho físico; dores de cabeça; alterações motoras e enzimáticas, agravamento de doenças crônicas do aparelho respiratório tais como, asma, bronquite, enfisema e pneumoconioses; danos ao sistema nervoso central; alterações genéticas; nascimento de crianças defeituosas e câncer (RAVEN et. al., 1995; BOTKIN; KELLER, 1995).

EFEITOS SOBRE A VEGETAÇÃO

Os efeitos da poluição atmosférica sobre a vegetação incluem: necrose do tecido das folhas, caule e frutos; redução e/ou supressão da taxa de crescimento; aumento da suscetibilidade a doenças, pestes e clima adverso, bem como a interrupção total do processo reprodutivo da planta.

Os danos podem ocorrer de forma aguda ou crônica e são ocasionados pela redução da penetração da luz, com conseqüente redução da fotossíntese, geralmente por deposição de partículas nas folhas; mediante penetração de poluentes através das raízes após deposição de partículas ou dissolução de gases no solo; pela penetração dos poluentes através dos estômatos, que são pequenos poros na superfície das plantas (ASSUNÇÃO, 1998).

EFEITOS SOBRE A FAUNA

Quanto à vida animal, os efeitos dos poluentes atmosféricos incluem o enfraquecimento do sistema respiratório, danos aos olhos, dentes e ossos, aumento da suscetibilidade às doenças, pestes e outros riscos ambientais relacionados ao “stress”, a diminuição das fontes de alimento e a redução da capacidade de reprodução.

EFEITOS SOBRE OS MATERIAIS

O primeiro efeito visível da poluição atmosférica sobre os materiais é a deposição de partículas, principalmente poeira e fumaça, nas edificações e monumentos. Os efeitos dessa deposição sobre as estruturas incluem basicamente: descoloração, erosão, corrosão, enfraquecimento e decomposição de materiais de construção.

EFEITOS NO CLIMA

Uma das características mais evidentes da poluição é a redução da visibilidade. Os aerossóis podem espalhar ou absorver a radiação solar incidente na atmosfera. As partículas podem diminuir a radiação que atinge a superfície, aumentando ou diminuindo o albedo planetário. (MINNIS et. al., 1993).

Quando a partícula é absorvedora, ocorre o aquecimento da atmosfera, podendo ainda, em alguns casos ocorrer alterações na coloração da atmosfera (em geral alaranjada). O *Black Carbon* ou partículas derivadas dos minerais, os quais absorvem energia no comprimento de onda longa (infravermelho) são fortes absorvedores da luz visível.

Já o espalhamento, ou seja, quando parte da radiação é refletida de volta para o espaço, provoca o resfriamento na superfície da Terra e a redução da visibilidade. Os principais aerossóis que contribuem para reduzir a visibilidade são compostos de sulfatos, nitratos, orgânicos, carbono elementar e poeira do solo. Partículas finas são efetivas no espalhamento da radiação solar. A composição química do aerossol e seu tamanho determinam o tipo de interação característica entre o material particulado e a radiação. (CCYOLLO & ANDRADE, 2002).

Os aerossóis podem também influenciar no crescimento de nuvens e na formação de chuva. Muitos são eficientes como núcleos de condensação de nuvens. Quando ocorre a precipitação, os aerossóis são removidos e se a água evapora, o aerossol é regenerado, como em um “ciclo”, entretanto seu tamanho e composição terão sido modificados. (MIRANDA, 2001).

2.4. PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS E SEUS EFEITOS

2.4.1. MATERIAL PARTICULADO

O Material Particulado (MP) são pequenas partículas, sólidas ou líquidas, presentes na atmosfera de tamanho, composição química e de origem variadas. É um dos poluentes atmosféricos mais preocupantes, pois apresenta baixa qualidade de dispersão, está associado a efeitos adversos à saúde humana, sendo ainda capaz de afetar o clima em escala global e regional.

A toxicidade do MP depende de sua composição química e do seu diâmetro aerodinâmico. Partículas maiores que 10 µm de diâmetro aerodinâmico, podem atingir o

nariz e a nasofaringe, sendo estas eliminadas pela deglutição, tosse, espirros e pelo aparelho mucociliar. Já as partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10 μm são classificadas como Partículas Inaláveis, PI (**Figura 2.5**). Essas, por sua vez, ainda se dividem em dois grupos: as partículas inaláveis finas ou $\text{MP}_{2,5}$ (diâmetro menor que 2,5 μm) e as partículas inaláveis grossas ou MP_{10} (diâmetro entre 2,5 μm e 10 μm). (CETESB, 2009).

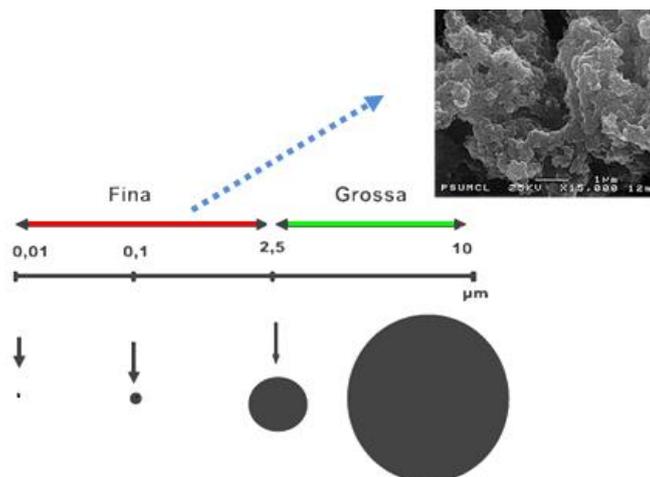


FIGURA 2.5: Classificação das partículas inaláveis (PI) e seu diâmetro aerodinâmico.

A periculosidade do Material Particulado à saúde está associada ao nível de penetração destas partículas no sistema respiratório humano. O MP_{10} pode atingir as fossas nasais, a faringe, a traquéia e os brônquios; já o $\text{MP}_{2,5}$ pode atingir os bronquíolos, os alvéolos e a corrente sanguínea, ou seja, partículas que possuem menor diâmetro provocam maiores males à saúde, pois penetram mais profundamente o sistema respiratório e podem atingir a corrente sanguínea e os órgãos, conforme mostrado na **Figura 2.6**.

Não está totalmente explicado o mecanismo pelo qual o material particulado produz lesões teciduais no sistema respiratório. No entanto, diversos estudos associam os efeitos adversos do material particulado à doença pulmonar inflamatória prévia. (MULLEN et. al., 1985; THOMPSON et. al., 1989).

Os efeitos do MP sobre a saúde humana são diversos: comportamentais e cognitivos; inflamação pulmonar e sistêmica; alterações do calibre das vias aéreas, do tônus vascular, do controle do ritmo cardíaco e alterações reprodutivas; morbidade e mortalidade por doenças cardiorrespiratórias e aumento da incidência de neoplasias,

entre outros (SALDIVA *et. al.*, 2007). O MP_{10} provoca mal-estar, irritação nos olhos, pele e dor de cabeça; agrava os quadros alérgicos e de bronquite; provoca doenças respiratórias como asma, bronquite e pneumonia e aumenta as internações por problemas respiratórios (morbidade respiratória).

Por penetrar profundamente no sistema respiratório, o $MP_{2,5}$ pode atingir a corrente sanguínea e os órgãos provocando doenças cardiovasculares, respiratórias e câncer de pulmão; ainda pode provocar mortalidade intra-uterina, aumento do número de partos prematuros e das taxas de mortalidade. (SALGADO, 2003).

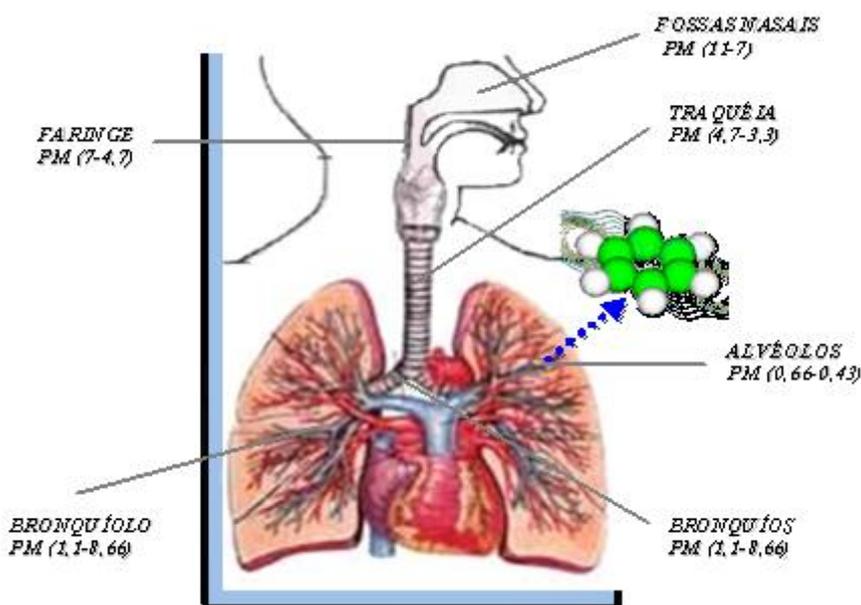


FIGURA 2.6: Alcance do Material Particulado no sistema respiratório humano.

2.4.2. ÓXIDOS DE CARBONO

Quantidades significativas de óxidos de carbono são lançadas na atmosfera, principalmente sob a forma de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). Originados tanto de fontes naturais como antropogênicas.

O monóxido de carbono é produzido pela oxidação do metano, decomposição de matéria orgânica, sendo naturalmente removido da atmosfera pela atividade de certos microorganismos do solo em reações que convertem CO em CO₂.

O dióxido de carbono é produzido por microorganismos na fermentação e na respiração celular, ou seja, organismos liberam dióxido de carbono para atmosfera. As

florestas e as queimadas naturais, além de erupções vulcânicas, também são fontes naturais de CO₂.

Ambos são produzidos pela combustão incompleta de biomassa que gera grandes quantidades de CO₂, além de gerar quantidades menores CO. Sendo que o CO é produzido mais abundantemente durante a combustão com a ausência de chamas. As fontes antropogênicas, ou seja, as atividades humanas na combustão incompleta de combustíveis são a principal fonte de emissão destes poluentes na atmosfera, com destaque para os veículos automotores (BONATES & FERNANDES, 2005).

Monóxido de Carbono: É um gás incolor, inodoro, insípido e não causa irritação, é extremamente tóxico, por isso, considerado como sendo um dos principais poluentes atmosféricos, classificado como asfixiante sistêmico (BÖHM, 1996).

O CO fisiologicamente tem uma afinidade 250 vezes maior de se ligar a hemoglobina que o oxigênio, interferindo diretamente no sistema de transporte de oxigênio aos tecidos.

Ao se ligar a hemoglobina o CO forma a carboxihemoglobina (complexo mais estável que a oxihemoglobina), que dificulta a liberação de O₂ para os tecidos. Além disso, o monóxido se liga também ao citocromo oxidase, e a outras proteínas extra-vasculares, como a mioglobina, catalases e peroxidases, causando asfixia celular.

Os principais efeitos são desorientação, dores de cabeça, fadiga, sonolência e em algumas situações (locais com pouca ventilação, por exemplo) o CO pode alcançar altíssimos níveis de concentração no indivíduo levando a morte por asfixia celular (RIEDER-SCHARINGER et. al., 2000).

Dióxido de Carbono: Já o CO₂, por ser um constituinte natural da atmosfera, não é descrito nos mesmos termos do CO, é considerado apenas relativamente tóxico, no entanto é reconhecido por seu grande potencial de “aprisionar” calor na atmosfera, um dos maiores responsáveis pelo aumento do *efeito estufa*.

2.4.3. COMPOSTOS DE ENXOFRE

Uma variedade de compostos de enxofre é lançada na atmosfera, principalmente sob a forma de óxidos de enxofre (SO_x) e gás Sulfídrico (H₂S), originários tanto de fontes naturais como antropogênicas.

O dióxido de enxofre (SO_2) é reconhecido como principal poluente atmosférico primário dos SO_x . Uma das características principais do SO_2 é que uma vez lançado na atmosfera ele sofre reações químicas gerando outros óxidos. Um exemplo é o trióxido de enxofre (SO_3), um poluente atmosférico secundário que é formado quando o SO_2 reage com o oxigênio do ar.

Na atmosfera a principal origem do SO_2 é a combustão de fósseis sulfurosos, além das fontes principais, os automóveis e termoelétricas (LIKENS; WRIGHT; BUTLER, 1979).

Dióxido de Enxofre: O SO_2 é um gás inodoro, incolor e em presença de vapor d'água transforma-se em ácido sulfúrico (H_2SO_4). É altamente irritante aos olhos, membrana mucosa e pele. Quando inalado é absorvido nas vias superiores e ao chegar à mucosa respiratória úmida pode reagir formando ácidos sulfurosos.

Os aerossóis ácidos derivados dos SO_x (H_2SO_4 , H_2S etc.) mesmo em quantidades muito pequenas, ao longo do tempo prejudicam o aparelho muco-ciliar (uma importante defesa dos pulmões), além de contribuírem com a formação da “chuva ácida”.

Estudos indicam a associação entre o dióxido de enxofre, mesmo em níveis considerados seguros, e o decréscimo da função pulmonar (DOCKERY; POPE, 1994), asma, bronquite, enfisemas e admissões hospitalares (BATES; SIZTO, 1983).

2.4.4. COMPOSTOS DE NITROGÊNIO

Compostos gasosos de nitrogênio são encontrados sob várias formas na atmosfera. Esses incluem, principalmente, os óxidos de nitrogênio (NO_x), amônia (NH_3) e o próprio azoto (N_2).

Os óxidos de nitrogênio são gases formados na atmosfera devido às interações químicas que ocorrem entre o nitrogênio e o oxigênio, pelas reações fotoquímicas e pela fotodegradação do óxido nitroso (N_2O). A principal fonte antropogênica destes compostos são os motores de veículos (exaustão veicular).

Os óxidos de nitrogênio também provocam vários tipos de doenças respiratórias dependendo do tempo de exposição, e como os compostos de enxofre, os NO_x também se convertem a ácidos (como por exemplo, o ácido nítrico HNO_3) que são retirados da atmosfera pelas chuvas, contribuindo conseqüentemente, para a formação das chamadas

“chuva ácida”. Além disso, o dióxido de nitrogênio (NO_2) é o principal componente do *smog* fotoquímico (LOGAN, 1983; SINGH, 1987).

2.4.5. HIDROCARBONETOS

Os hidrocarbonetos (HC) representam um vasto espectro de compostos orgânicos constituídos unicamente por átomos de hidrogênio e carbono. Em função do tipo de ligação presente nos átomos de carbono, os hidrocarbonetos podem se apresentar sob várias formas, tais como em cadeias simples ou ramificadas, cíclicas ou associadas. Eles podem ainda ser saturados (ligações simples) ou insaturados (ligações duplas ou triplas) (ROSENBERG, 1989).

Compostos orgânicos Voláteis (COVs): Compreendem uma vasta gama de compostos químicos que têm o elemento carbono e participam de reações fotoquímicas na atmosfera. Os COVs são precursores dos formaldeídos e ozônio na atmosfera. Podem causar irritação nos olhos, tosse, sonolência e sibílos. Alguns como o benzeno (C_6H_6 , anel aromático- seis carbonos cíclicos contendo ligações duplas e simples alternadas), podem ser carcinogênicos (GILLI; SCURSATONE; BONO, 1996). O mais abundante COVs é o metano (CH_4).

Emitido naturalmente por terras alagadas, cupinzeiros, oceanos e hidratos (combinação cristalina de moléculas de metano e moléculas de água, encontradas em regiões profundas do oceano). As emissões antropogênicas resultam da produção e distribuição de gás natural e petróleo, ou como subproduto da mineração do carvão e da queima incompleta dos combustíveis fósseis (WALLACE, 1987)

O metano é o segundo gás responsável pelo aumento do efeito estufa, entretanto contribui para a formação de ozônio hemisférico, *background*, e para o transporte de ozônio intercontinental.

Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs): São hidrocarbonetos que possuem pelo menos um núcleo benzênico (pireno, e benzopireno, por exemplo). São produzidos pela combustão de biomassa em presença de baixas concentrações de oxigênio e em fornos de coque e carvão. São encontrados na fração orgânica do Material Particulado fino. E por possuírem núcleos de benzeno a exposição a tais poluentes, tem sido relacionada à ocorrência de câncer de pulmão (MALILAY, 1999).

Na atmosfera, os hidrocarbonetos ocorrem na forma de gases, líquidos e sólidos (GODSH, 1991). Podem reagir com outras substâncias, tais como o oxigênio e nitrogênio, cloro e enxofre e formar uma grande variedade de compostos derivados. Os compostos derivados de hidrocarbonetos encontrados no ar ambiente e nas fontes de emissão incluem compostos orgânicos oxigenados tais como aldeídos, ácidos, alcoóis, éteres, cetonas e ésteres. Outros diversos derivados podem conter nitrogênio, halogênio e metais.

Clorofluorcarbonos (CFCs): São compostos derivados dos hidrocarbonetos, e constituídos por cloro, flúor e carbono. Os CFCs são compostos muito estáveis, não tóxicos nem inflamáveis, utilizados como solventes para limpeza, em circuitos eletrônicos, em ar condicionado e sistemas de refrigeração.

Entretanto, tais compostos além de destruírem a camada de ozônio, impedindo a absorção da radiação UV, eles também absorvem ondas de radiação longa emitidas pela terra, aumentando “o efeito estufa”.

2.4.6. OXIDANTES FOTOQUÍMICOS

Oxidantes fotoquímicos são formados na atmosfera como resultado de reações químicas envolvendo poluentes orgânicos, óxidos de nitrogênio e luz solar. O termo oxidante se refere àquelas substâncias que não são oxidadas tão facilmente pelo oxigênio. Oxidantes fotoquímicos são constituídos principalmente de ozônio (O₃) e dióxido de nitrogênio, com menores quantidades de peroxiacilnitratos- PANs. (ALMEIDA, 1999).

Ozônio: O ozônio é o mais importante dos oxidantes fotoquímicos. Esse gás azulado, cerca de 1,6 vezes mais pesado que o oxigênio, é normalmente encontrado em níveis mais elevados na estratosfera onde tem a função de absorver os raios de radiação ultravioleta.

É um potente agente oxidante, pouco solúvel em água e, portanto, atinge porções mais distintas do sistema respiratório (HATCH, 1994). Em altas concentrações, ou por um longo período de exposição pode reduzir as funções pulmonares e causar doença pulmonar obstrutiva crônica (ELSOM, 1996). Em baixas concentrações pode causar

tosse, dispnéia, irritação na garganta, náuseas e resistência pulmonar a exercícios físicos.

2.4.7. ELEMENTOS TRAÇO DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO

No aerossol atmosférico podem ser adsorvidos elementos traço tóxicos. Alguns elementos traço são considerados essenciais ao organismo humano e outros não. A deficiência de um elemento essencial como sódio, potássio, magnésio, cálcio, zinco, ferro, cobre, níquel, estanho e vanádio, entre outros, provoca sintomas clínicos perceptíveis. O cobre, o zinco, o ferro e o cobalto participam nos processos de compostos enzimáticos, fazendo parte do sistema doador de elétrons no organismo. No entanto, até os elementos metálicos essenciais desempenham atividades tóxicas quando sua incorporação no organismo é excessiva (IBAMA, 1994). Os elementos não-essenciais como o mercúrio, o cádmio, o chumbo, o arsênio etc. não são necessários às funções biológicas e podem apresentar efeitos tóxicos, mesmo em baixas concentrações.

Os efeitos adversos provocados à saúde humana por alguns dos elementos traço de interesse neste estudo são descritos a seguir (CETESB, 2001 e USEPA, 2005).

O Alumínio (Al)

É o principal constituinte de um grande número de componentes atmosféricos, particularmente de poeira derivada de solos e partículas originadas da combustão do carvão. Também estão presentes em utensílios de cozinha, desodorantes, antiácidos, alimentos (queijos processados, por exemplo) e água. Há considerável evidência que o alumínio é neurotóxico. O acúmulo deste elemento tem sido associado ao aumento de casos de demência senil, doença de Alzheimer.

O Bário (Ba)

Existe naturalmente, como minério barita (sulfato de bário). Suas fontes antropogênicas são as indústrias de cerâmica, plásticos e tintas, pesticidas e os combustíveis. A principal via de exposição humana é a ingestão de água e de alimentos, não sendo a inalação uma via considerada importante. A exposição aguda pode levar à ocorrência de efeitos deletérios tais como náuseas, vômitos e diarreias, seguido por estimulação muscular. Podem ocorrer gastroenterites, perda de reflexos e paralisia muscular.

O Cádmio (Cd)

È encontrado no ambiente, normalmente associado a minérios de zinco. Pequenas quantidades de cádmio estão presentes no ar. Ocorrem na atmosfera como MP suspenso, derivado de borrifos do mar e emissões industriais (indústrias de ferro e aço). Sua inalação em elevadas concentrações pode causar danos aos pulmões podendo levar a edema pulmonar e óbito. A exposição por um longo período, mesmo em baixas concentrações, pode provocar danos renais, pulmonares, propiciando também o aparecimento de câncer (ASTDR, 1997).

O Chumbo (Pb)

O chumbo constitui um dos elementos químicos mais perigosos à saúde humana (WHO, 2000). Grande parte do chumbo encontrado na atmosfera é proveniente de partículas finas, menores que 1,0 µm de diâmetro.

Dependendo do nível e do tempo de exposição, o Pb pode acarretar uma variedade de danos à saúde humana, incluindo desde efeitos subcelulares, inibição de enzimas, mudanças morfológicas até a morte. Os efeitos crônicos produzem sintomas de perda de apetite, constipação, anemia, fraqueza, cólicas, dores musculares e nas juntas.

O Cobre (Cu)

O cobre pode ser encontrado em vários sais minerais e compostos orgânicos. Entre suas propriedades destacam-se a elevada condutividade térmica e elétrica, maleabilidade e resistência a corrosão. As fontes antropogênicas incluem as atividades de mineração e fundição, e a queima de carvão como fonte de energia. Na indústria é utilizado para fiação elétrica, galvanização, produção de ligas, conservante de pintura e na fabricação de tubulações hidráulicas. Na forma de sulfato de cobre é usado como algicida e fungicida.

A inalação e absorção dermal são geralmente desprezíveis, existindo poucos casos reportados para efeitos agudos. O cobre em concentração reduzida é considerado um metal essencial para o homem. A sua deficiência é um indicativo de maior suscetibilidade a infecções bacterianas.

O Cromo (Cr)

O cromo é um metal branco acinzentado, encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas. O minério cromita, é o composto de

cromo mais abundante encontrado na natureza. Como o cobre e seus compostos estão presentes na crosta terrestre, sua erosão e lixiviação liberam quantidades significativas do metal, na forma de poeiras para o ar atmosférico.

As fontes antropogênicas são as atividades de mineração e fundição (produção de ligas usadas em aço inox), a queima de carvão como fonte de energia, e incineração. Na agricultura é utilizado em fertilizantes. A toxicidade do Cr depende de seu estado de oxidação, sendo o Cr (VI) considerado mais tóxico que o Cr (III). Um dos fatores que contribuem para maior toxicidade do Cr (VI) é a facilidade que a espécie mais oxidada, tem de se introduzir nas células, em comparação com o cromo menos oxidado, Cr (III).

A principal via de exposição da população em geral é a ingestão de alimentos e água, enquanto na exposição ocupacional é a inalação; também há a possibilidade de ocorrer dermatites por contato dermal. Na literatura têm sido reportados efeitos tais como bronquite, rinite e pneumonia. Existem evidências suficientes para carcinogenicidade respiratória por exposição ocupacional, via inalação, durante a produção de materiais cromados.

O Ferro (Fe)

É abundante na crosta terrestre, correspondendo a 30% da massa total do planeta. O ferro e seus compostos são liberados para a atmosfera sob a forma de material particulado. É removido por sedimentação ou através das chuvas. Suas principais fontes naturais correspondem ao desgaste natural de rochas contendo minério de ferro, meteoritos e escoamento superficial do metal. Entre as fontes antropogênicas estão as atividades de mineração, de fundição, soldagem, e ao uso deste como antidetonante da gasolina (ILO, 1997).

O ferro é essencial a todas as formas de vida. A importância desse metal se deve a este ser parte integrante da hemoglobina e de sua incorporação a um grande número de enzimas e proteínas.

A intoxicação aguda é quase sempre acidental como, exemplo, à ingestão de medicamentos contendo ferro. Tal intoxicação causa vômitos e ulceração do trato gastrointestinal. A longo prazo, sua exposição não pode ser comprovada, no entanto, a IARC (*The International Agency for Research on Cancer*) classifica o processo de Obtenção de ferro e aço como um processo carcinogênico. Este processo envolve

substâncias carcinogênicas como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, sílica e fumos de compostos metálicos.

O Manganês (Mn)

O Manganês é amplamente distribuído na crosta terrestre, água e atmosfera, sob a forma particulada. Encontra-se em forma de óxidos, como pirolusita (MnO_2), manganita ($\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), carbonatos e silicatos (AZEVEDO; CHASIN, 2003). As concentrações de Mn que ocorrem naturalmente no ar são baixas, sendo encontrado principalmente na forma de bióxido (MnO_2), produzido pela ação de bactérias sobre os sais do metal, sua principal utilização é a fabricação de ligas (indústrias de ferro/ manganês).

A principal via de exposição humana é a inalação. A suscetibilidade individual aos efeitos tóxicos pela exposição ao Mn é bastante variável. A concentração mínima que produz efeitos adversos sobre o sistema nervoso central não é conhecida. A inalação de grandes doses resulta em necroses pulmonares localizadas.

O Níquel (Ni)

O níquel é um dos cinco elementos mais abundantes na natureza, depois do ferro, oxigênio, magnésio e silício. O metal é liberado na atmosfera a partir de plantas em crescimento, conforme a composição do solo. Parte do níquel atmosférico origina-se das poeiras de meteoritos. Sua utilização é muito diversificada, sendo a de maior importância a fabricação do aço inoxidável.

A inalação é uma via importante de exposição ao níquel. O níquel está normalmente presente em tecidos humanos e, sob condições de alta exposição, esses níveis podem crescer significativamente. A ocorrência de toxicidade aguda é rara. A exposição crônica pode provocar irritação de pele e olhos. Dermatites são resultados comuns à sua exposição, principalmente para mulheres. Efeitos tais como rinite, sinusite, perfurações no septo nasal e asma têm sido reportados em decorrência da exposição ocupacional de trabalhadores de refinarias e siderurgias.

O Selênio (Se)

É usado principalmente em células fotoelétricas, produção de vidro e cerâmica, retíficas, produção de ligas metálicas e borracha. Em menor aplicação, também é utilizado em inseticidas e agentes terapêuticos de uso utópico. As principais vias de

exposição humana são a ingestão de alimentos, a inalação e, em alguns casos, o contato dermal.

Os sinais de toxicidade mais marcantes documentados são associados à queda de cabelos e problemas nas unhas. A exposição industrial frequentemente resulta em respostas alérgicas e/ou de irritação, primeiramente nas mucosas e olhos. Efeitos crônicos são raros. Não há dados conclusivos sobre a sua carcinogenicidade, sabe-se apenas que, alguns casos de câncer estão ligados à deficiência de selênio.

O Vanádio (V)

O seu uso primário é na metalurgia. Também é utilizado como catalisador na produção de plásticos e dos ácidos nítrico e sulfúrico, corantes e tintas. Para a população em geral, as principais vias de exposição são a ingestão de alimentos e a inalação. Uma vez absorvido ele é concentrado no pulmão e em menor quantidade no intestino e pele. O sistema respiratório pode ser afetado, causando irritações no trato respiratório, tosse, rinites e bronquites crônicas. Há trabalhos relacionando a exposição a poeiras contendo vanádio, com irritações das mucosas, olhos, nariz e garganta.

O Zinco (Zn)

É utilizado, principalmente, no revestimento de proteção do ferro e aço e na fabricação de ligas e latão. Aproximadamente 34% do total emitido de zinco na atmosfera são provenientes de fontes naturais, o restante tem origem na produção do metal, queima de carvão e óleo, fertilizantes e produção de cimento. A principal via de exposição humana é a ingestão. A inalação é uma fonte insignificante para exposição não ocupacional. Dependendo da quantidade ingerida podem ocorrer sintomas de febre, diarreia, vômitos e outras irritações gastrointestinais.

A saúde dos seres humanos é predominantemente determinada não por intervenção médica, mas pelo comportamento, pela alimentação e pelo ambiente onde vivem. As doenças infecciosas agudas que nos assombraram no século XX, estão sendo substituídas por doenças associadas à prosperidade e à complexidade tecnológica. São as chamadas doenças crônicas e degenerativas (como cardiopatias; afecções do coração; câncer; diabetes), que receberam o nome de doenças da civilização, estando intimamente relacionadas às atitudes estressantes, dietas, abusos de drogas, vida sedentária e poluição ambiental, características da vida moderna (CAPRA, 1982).

Um exemplo é a doença causada pela Sensibilidade Química Múltipla ou SQM, também conhecida como “Enfermidade Ambiental”, que é uma reação a substâncias químicas presentes no ambiente. Alguns dos sintomas básicos dessa enfermidade incluem espirros, dificuldades cognitivas, perturbação do sono e problemas de coordenação motora. A causa destes sintomas é, basicamente, a incapacidade do corpo de metabolizar várias toxinas absorvidas pelo organismo. Tais doenças são complexas e, geralmente, não têm cura definitiva (ANDERS; DEKANT, 1994; BEHAN, 1994).

2.5. CONTROLE DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA

Problemas advindos da poluição atmosférica variam em diferentes partes do mundo; reduzir tal poluição requer adoção de estratégias próprias para fontes e tipos específicos de poluentes. Estratégias razoáveis para o controle da poluição atmosférica são aquelas que visam reduzir, coletar, capturar ou reter os poluentes antes que eles atinjam a atmosfera.

Tais processos envolvem medidas diretas e indiretas. As medidas indiretas são ações que visam à eliminação, a redução, a diluição, a segregação ou afastamento de poluentes. Dentro deste conceito de medida indireta, merecem destaque tanto a aplicação de tecnologias e combustíveis limpos, a adequada localização de pólos industriais, o planejamento urbano e as medidas correlatas, quanto àquelas outras medidas que visem impedir e/ou reduzir a geração de poluentes.

As medidas diretas correspondem a ações que visam reduzir a quantidade de poluentes descarregada na atmosfera através de instalação de equipamentos de controle (filtros de ar). As medidas diretas só deveriam ser implantadas quando todos os esforços para adoção de medidas indiretas forem esgotados, sem que tenha sido alcançada a redução necessária na emissão ou concentração do poluente.

2.5.1. LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Assim como os poluentes atmosféricos não permanecem restritos aos limites impostos por fronteiras territoriais entre países, os efeitos da poluição do ar provocados por estes poluentes, de igual maneira abrangem uma escala de natureza global. Como exemplo, podemos citar o efeito estufa ou a destruição da camada de ozônio. Em função

disso, é de consenso mundial a necessidade de convenções internacionais para tratar do assunto, bem como propor limites para emissão de certos poluentes.

A primeira tentativa no Brasil de estabelecer o controle sobre as emissões de poluentes atmosféricos deu-se a partir da Portaria do Ministério do Interior N.º 231 de 27/04/1976. Foram estabelecidos Padrões de Qualidade do Ar, com o objetivo de proteger a população e criar metas que deveriam nortear os planos regionais de controle da poluição do ar. Tais padrões foram trazidos da legislação dos Estados Unidos, até então a mais desenvolvida mundialmente.

A partir de agosto de 1981 a questão ambiental no Brasil passou a ser regida pela Lei n.º 6.938/81 de 31 de agosto de 1981, cujo principal objetivo foi tornar o desenvolvimento econômico e social do país compatível com a preservação do meio ambiente e do equilíbrio ecológico. Nessa lei, foram estabelecidas a estrutura e as regras gerais da política ambiental brasileira, bem como a criação do Sistema Nacional do Meio Ambiente (SISNAMA).

O SISNAMA compreende um conjunto de organizações originadas de diferentes níveis de administração pública, responsáveis pela proteção e melhoria da qualidade ambiental. Um importante membro do SISNAMA é o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), órgão normativo e deliberativo, que tem a responsabilidade de estabelecer as diretrizes, padrões e métodos, regras e regulamentações relativas ao meio ambiente. O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) é a entidade federal responsável pela execução e legislação além de outras atividades operacionais.

A base da prevenção e do controle da poluição atmosférica no Brasil é regida pela resolução do CONAMA n.º 05/89 de 15 de junho de 1989, a qual institui o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (PRONAR).

O PRONAR tem como estratégia básica limitar, em escala nacional, os níveis de emissão por tipologia e fonte de poluentes prioritários, reservando o uso de padrões de qualidade do ar como ação complementar de controle. Esses limites são estabelecidos por resoluções do CONAMA.

Como por exemplo, citamos a Resolução CONAMA n.º 08/90 de seis de dezembro de 1990 que estabelece os limites máximos de emissão de poluentes no ar (Padrões de Emissão), para processos de combustão extrema em fontes novas fixas. No que se refere às fontes móveis, a Resolução CONAMA n.º 18/86 de 06 de maio de 1986, em conjunto com outras resoluções complementares (resolução CONAMA n.º 03/89, 06/93, 07/93 e

08/93), instituiu o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE).

Dentre as resoluções estabelecidas pelo CONAMA, uma é de especial interesse para o nosso estudo. Trata-se da Resolução CONAMA nº 03/90 de 28 de junho de 1990, a qual estabelece os padrões primários e secundários de qualidade do ar e os métodos de referência para aferição da qualidade do ar, bem como os critérios para episódios agudos de poluição atmosférica.

2.5.2. PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

Os principais objetivos do monitoramento da qualidade do ar são: fornecer dados para ativar ações de emergência durante períodos de estagnação atmosférica quando os níveis de poluentes passam a representar risco à saúde pública; avaliar a qualidade do ar à luz de limites estabelecidos para proteger a saúde e o bem estar das pessoas; acompanhar tendências e mudanças na qualidade do ar devidas a alterações nas emissões dos poluentes (CETESB, 1998).

No entanto, para atingir estes objetivos, torna-se necessária a fixação de padrões legais para o monitoramento da qualidade do ar.

Um padrão de qualidade do ar define legalmente um limite máximo para a concentração de um componente atmosférico que garanta proteção da saúde e do bem estar das pessoas. Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada (CETESB, 2008).

No Brasil, o monitoramento da poluição atmosférica e o controle da qualidade do ar são previstos por legislação, a qual prevê o estabelecimento de padrões nacionais de qualidade do ar. A abrangência desses padrões está voltada para os principais poluentes atmosféricos, adotados universalmente como indicadores da qualidade do ar (dióxido de enxofre, partículas em suspensão, monóxido de carbono, oxidantes fotoquímicos expressos como ozônio, hidrocarbonetos e dióxido de nitrogênio).

Os padrões de qualidade do ar que vigoram no Brasil foram estabelecidos pelo IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e aprovados pelo CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, por meio da Resolução CONAMA Nº 03/90.

A legislação federal, através de Portaria Normativa IBAMA nº 348/90 de 14/03/90, estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar, ampliando o número de parâmetros

anteriormente regulamentados através da portaria MINTER nº 231/76 de 27/04/76. Os padrões estabelecidos através dessa portaria foram submetidos ao CONAMA em 28/06/90 e transformados na Resolução CONAMA nº 03/90.

Nessa resolução, são estabelecidos dois tipos de padrões de qualidade do ar: os primários e os secundários.

Primários: Concentrações de poluentes que se ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo.

Secundários: Concentração de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se meta a longo prazo.

O objetivo do estabelecimento de padrões secundários é criar uma base para uma política de prevenção da degradação da qualidade do ar. Devem ser aplicados a áreas de preservação (parques nacionais, áreas de proteção ambiental, estâncias turísticas etc.). Não se aplicam, pelo menos a curto prazo, a áreas de desenvolvimento, onde devem ser aplicados padrões primários. Como prevê a própria Resolução CONAMA nº 03/90 a aplicação diferenciada de padrões primários e secundários, requer que o território nacional seja dividido em classes I, II e III conforme uso pretendido. A mesma resolução prevê ainda que enquanto não for estabelecida a classificação das áreas os padrões aplicáveis serão os primários. Os padrões nacionais de qualidade do ar fixados na Resolução CONAMA nº 03/90 são apresentados na **Tabela 2.3**. Os parâmetros que foram regulamentados são os seguintes: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, e dióxido de nitrogênio. Existe uma equivalência entre os padrões nacionais e os padrões adotados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US-EPA) menos para o controle do particulado fino e dos elementos químicos, que não constam dos padrões nacionais.

TABELA 2.3: Padrões Nacionais de Qualidade do Ar.

Poluente	Tempo de Amostragem	Padrão Primário μgm^{-3}	Padrão Secundário μgm^{-3}
Partículas Totais em Suspensão (PTS)	24 horas ¹	240	150
	MGA ²	80	60
Partículas Inaláveis (PI)	24 horas ¹	150	150
	MAA ³	50	50
Fumaça	24 horas ¹	150	100
	MAA ³	60	40
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	24 horas ¹	365	100
	MAA ³	80	40
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	1 hora ¹	320	190
	MAA ³	100	100
Monóxido de Carbono (CO)	1 hora ¹	40000 (35ppm)	40000 (35ppm)
	8 horas ¹	10000 (9ppm)	10000 (9ppm)
Ozônio (O ₃)	1 hora ¹	160	160

¹ Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano. ² Média geométrica anual. ³ Média aritmética anual. CETESB, 2008.

Os índices de Qualidade do Ar (IQAr) constituem uma forma amplamente utilizada para simplificar o processo de divulgação e facilitar a compreensão da população quanto aos resultados do monitoramento de determinado poluente. Estes índices foram estabelecidos com base no *PSI (Pollutant Standard Index)* da *US-EPA*, Esse índice é utilizado desde 1981, e foi criado usando como base uma longa experiência desenvolvida no Canadá e nos EUA. Para cada poluente medido é calculado um índice.

O valor desse índice relaciona-se, diretamente, com a concentração medida do poluente. Em função desse valor, o ar recebe uma qualificação conforme a escala mostrada na **Tabela 2.4**.

Para efeito de divulgação utiliza-se o índice mais elevado, isto é, a qualidade do ar de uma estação é determinada pelo pior caso. Esta qualificação do ar está associada com efeitos sobre a saúde, independentemente do poluente em questão (CETESB, 2008).

TABELA 2.4: Índices de qualidade do Ar.

Qualidade	Índice	MP ₁₀ (µg/m ³)	O ₃ (µgm ⁻³)	CO (ppm)	NO ₂ (µgm ⁻³)	SO ₂ (µgm ⁻³)
Boa	0 - 50	0 - 50	0 - 80	0 - 4,5	0 - 100	0 - 80
Regular	51 - 100	50 - 150	80 - 160	4,5 - 9	100 - 320	80 - 365
Inadequada	101 - 199	150 - 250	160 - 200	9 - 15	320 - 1130	365 - 800
Má	200 - 299	250 - 420	200 - 800	15 - 30	1130 - 2260	800 - 1600
Péssima	>299	>420	>800	>30	>2260	>1600

CETESB, 2008.

De uma maneira geral, a utilização desses modelos permite identificar as principais fontes emissoras e avaliar as tendências, tanto temporal quanto espacial, da qualidade do ar na região em estudo.

Além dos padrões de qualidade do ar, os governos estaduais e suas agências ambientais, vêm regulamentando as emissões de uma variedade de fontes de degradação tais como: usinas de geração de energia elétrica, descargas de veículos e várias fontes industriais.

Em face deste panorama e ao cenário ambiental que se desenvolve em torno destes empreendimentos, o Conselho de Política Ambiental (COPAM) do estado de Minas Gerais, estabeleceu limites de emissão de particulados em zonas rurais e urbanas, com padrões diários e médios de concentração de material particulado, para as emissões provenientes de diferentes tipos de tipologias industriais.

Dependendo das condições de degradação ambiental, a implantação de estratégias efetivas que contribuam para a melhoria da qualidade do ar na região em estudo irá envolver não apenas a execução de programas de monitoramento, mas também o uso de modelos matemáticos que permitam, por exemplo, avaliar as tendências da qualidade do ar e identificar as principais fontes poluidoras (USEPA, 2004; CETESB, 2002).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REGIÃO EM ESTUDO

Cercada pela Serra do Curral, que lhe serve de moldura natural, Belo Horizonte foi criada a partir de uma concepção urbanística elaborada pelos engenheiros Aarão Reis e Francisco Bicalho entre 1894 e 1897 e construída para ser a capital política e administrativa do estado mineiro. A primeira cidade brasileira moderna planejada, “Belo Horizonte” foi idealizada como uma cidade ordenada, funcionando como um organismo saudável, física e socialmente higiênica (uma cidade saneada), livre de doenças, mas também livre de desordens e revoluções.

Os idealizadores da capital não queriam a cidade como um sistema que se expandiria indefinidamente, eles previram que a cidade alcançaria a marca de 200 mil habitantes apenas quando completasse 100 anos. Porém a expansão urbana extrapolou em muito o plano original e em 1997, ano do centenário, a cidade possuía mais de 2 milhões de pessoas.

O projeto criado pela Comissão Construtora, finalizado em maio de 1895, inspirava-se no modelo das mais modernas cidades do mundo, como Paris e Washington. A capital mineira em sua concepção inicial contemplava aspectos extremamente modernos da teoria urbanística, mas não previa a determinação de espaços destinados à atividade industrial, e nem tampouco para habitações populares ou proletárias. Essa falta de visão se repetiu ao longo da história, e a capital jamais teve um planejamento consistente que previsse os desafios da grande metrópole que se tornaria.

As atividades industriais surgiam voltadas para o mercado local, utilizando matérias-primas provenientes do setor primário e possuíam um baixo grau de mecanização, dentre elas de empresas produtoras de cerâmica às de bebidas e cartões postais, do processamento de fumos à fabricação de balas e bombons.

Em 1902, o prefeito Bernardo Monteiro baixou um decreto que regulava a concessão de terrenos a indústrias, associações e a venda a particulares. A partir de então, a Prefeitura passou a incentivar a industrialização ao fornecer energia gratuita a diversas indústrias durante um longo período. Tais incentivos perduraram até 1916, quando chegaram a representar 20% da arrecadação do município e iniciaram de fato, a era de industrialização.

Já em 1970 grandes empresas multinacionais de bens de capital se instalam na área mineira da SUDENE, devido aos incentivos fiscais. Em 1973, a FIAT Automóveis instala sua primeira montadora fora do eixo Rio-São Paulo, em Betim.

O intenso processo de conurbação atualmente em curso na Grande BH tem tornado inefetivas as fronteiras políticas entre os municípios da região, criando uma metrópole cujo centro está em Belo Horizonte e atinge municípios, como por exemplo, Contagem, Betim, Nova Lima, Ribeirão das Neves, Santa Luzia e Sabará, entre outras.

Atualmente a Região Metropolitana de Belo Horizonte (**Figura 3.1**) é a terceira maior aglomeração urbana do Brasil, sendo a terceira maior aglomeração populacional brasileira, sétima da América Latina e 62º maior do mundo. Constituída por 34 municípios e cerca de 5.397.438 habitantes, possui o quinto maior parque produtivo da América do Sul, com destaque para a indústria automobilística e de autopeças, siderurgia, eletrônica e construção civil. Além disso, a RMBH é responsável por 66% da atividade mineradora do Estado, destacando-se a extração de minério de ferro, manganês, ouro e calcário. A agropecuária ocupa somente 4% da população economicamente ativa, em geral, com produtos hortifrutigranjeiros. A RMBH ainda responde por cerca de 32% do PIB de Minas Gerais (INDI, 2000).

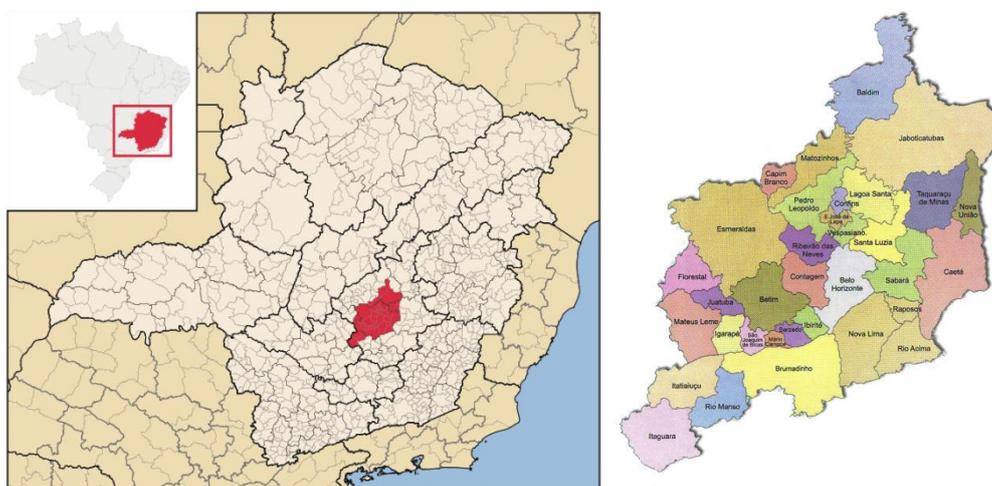


FIGURA 3.1: Região Metropolitana de Belo Horizonte.

Belo Horizonte já foi indicada pelo Population Crisis Committee, da ONU, como a metrópole com melhor qualidade de vida na América Latina e a 45ª entre as 100 melhores cidades do mundo.

A cidade tem o quarto maior PIB (Produto Interno Bruto) entre os municípios brasileiros, representando 1,38% do total das riquezas produzidas no país. Uma evidência do desenvolvimento da cidade nos últimos tempos é o ranking da revista América Economía, no qual Belo Horizonte aparece como uma das 10 melhores cidades para fazer negócios da América Latina em 2009, segunda do Brasil e à frente de cidades como Rio de Janeiro, Brasília e Curitiba.

A área em torno de Belo Horizonte, que compõe a RMBH, é caracterizada por pólos industriais com destaque para as indústrias metalúrgica, automobilística, petroquímica e alimentícia e da indústria extrativista mineral, devido à presença do quadrilátero ferrífero. A RMBH é ainda um centro de excelência nas áreas de software e biotecnologia.

No entanto, a capital antes conhecida como "a cidade jardim" e considerada ideal para tratamento da tuberculose devido ao clima ameno, hoje se compara a quase todas as grandes cidades mundiais que sofrem com os efeitos da poluição do ar e nos pólos industriais a qualidade do ar ainda é inferior a da capital.

Poucas vezes a preocupação com o ar foi incluída nas Políticas Municipais. Esta falha apresenta consequências nas vidas humanas que vem se expondo a contaminantes cujos danos a saúde são apontados nos diagnósticos de doenças como infecções respiratórias, doenças crônicas respiratórias (asma, alergia etc.).

3.2. HISTÓRICO DA QUALIDADE DO AR NA RMBH

No final da década sessenta e início de setenta, a *Organização Pan-Americana de Saúde Ambiental* (OPAS), promoveu a implantação de Redes de Amostragem da Qualidade do Ar no Brasil ao todo foram instaladas 15 estações, sendo uma delas instalada na Praça Rui Barbosa (Praça da Estação) em Belo Horizonte.

Em 1979, iniciou-se o Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL). Tal programa iniciou o fornecimento de gasolina contendo o álcool anidro (cerca de 15% em volume de gasolina), e iniciou-se a produção de veículos movidos a etanol. Em 1990 a porcentagem de etanol inserida subiu para 22% em volume de gasolina por recomendação do setor energético (CONAMA, 1990).

Por volta de 1991, a Secretaria Municipal de Meio Ambiente, através do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental Escola de Engenharia da UFMG realizou o monitoramento da qualidade do ar em cinco pontos de Belo Horizonte: Praça

Rui Barbosa, Colégio Padre Eustáquio, Colégio Marconi, Campus Saúde e PM-MG (Polícia Militar de Minas Gerais) Gameleira.

A situação encontrada nestes pontos foi de poluição por tráfego intenso e queima de lixo contribuindo significativamente para a deterioração do ar da cidade. Nesta ocasião a Secretaria Municipal de Meio Ambiente deu início a Operação Oxigênio - fiscalização e controle dos índices de emissão de fumaça dos veículos a diesel em transportes de passageiros e de cargas.

Em 1992 a Secretaria Municipal de Meio Ambiente de BH firmou convênio com a Fundação Cristiano Ottoni com a finalidade de avaliar a qualidade do Ar na região central de BH por um período de 12 meses. Os parâmetros foram: concentração de partículas em suspensão, concentração de partículas sedimentares e concentração de dióxido de enxofre.

Em 1998, o Governo Federal, com a Medida Provisória nº 1662-3, de 25 de agosto, elevou o teor de álcool etílico anidro na gasolina para 24% em volume. Nos últimos anos os veículos são fabricados com tecnologia mais avançada, como injeção eletrônica, sensores de oxigênio, que permitem um sistema de auto-compensação, da relação ar/combustível para variações de etanol.

Em 2001, a Secretaria Municipal de Governo e Coordenação Geral criou a Lei 8262 de 4 de dezembro, a qual dispõe sobre o Monitoramento e controle do ar no Município. Para monitorar a qualidade do ar na RMBH, a Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM) opera uma rede constituída de seis estações automáticas.

Belo Horizonte tem hoje uma boa qualidade de ar, se comparado às demais capitais do país. As cidades de Contagem e Betim, na Região Metropolitana, possuem uma qualidade do ar muito inferior à de Belo Horizonte, devido às indústrias que ali operam e ainda pela direção do vento.

3.3. ESTAÇÕES AUTOMÁTICAS DE MONITORAMENTO DA QUALIDADE DO AR NA RMBH

As estações automáticas de monitoramento da qualidade do ar da RMBH controladas pela FEAM e os equipamentos que compõem a rede são de origem francesa e foram adquiridas em atendimento a condicionante de licença ambiental ou medida compensatória de dano ambiental.

Estas estações são constituídas por cabines climatizadas onde estão instalados analisadores de MP₁₀, SO₂, CO, O₃, NO_x, e sensores que realizam a amostragem do ar atmosférico e determinam a concentração de poluentes e dados meteorológicos de forma contínua. Os dados das medições são armazenados em *data logger* multicanal (SAM32A), microcomputador, e transmitidos por rede telefônica, em tempo real, a uma central instalada na FEAM e os resultados disponibilizados em boletim diário, elaborado às 16h, apresentando a situação das últimas 24 horas.

O programa “Scanair” é empregado no gerenciamento da aquisição, no armazenamento e no processamento dos dados originados do data logger, e dos analisadores. Esse sistema permite além do acesso às informações em tempo real, diárias, mensais e anuais dos dados de concentração de MP₁₀, SO₂, CO, O₃, NO₂ e dos parâmetros meteorológicos na forma de gráficos e tabelas.

Atualmente existem 09 estações em operação na RMBH (FEAM, 2005). Uma das estações de Belo Horizonte está localizada na Praça Rui Barbosa em terreno da Prefeitura Municipal de Belo Horizonte, onde funciona o Centro de Referência Cultural da Criança e do Adolescente, ao lado da confluência entre o Viaduto da Floresta e a Avenida dos Andradas. Essa região é caracterizada por fluxo intenso de automóveis e ônibus urbanos e abriga linha de trem ferroviário e metrô sendo, por isso, influenciada predominantemente pela poluição de origem veicular. As outras duas estações estão situadas na Avenida Amazonas (Delegacia de Entorpecentes) e no Aeroporto Carlos Prates.

A estação de CONTAGEM (Estação DNER) está instalada na Avenida Babita Camargo, em área externa do Departamento Nacional de Infra-estrutura de Transportes – DNIT, em local próximo à Praça da CEMIG. Essa região é circundada por diversas unidades industriais, além de concentrar fluxo intenso de veículos leves e pesados. É, portanto, uma região sob influência da poluição de origem industrial e veicular.

A estação de BETIM (Estação Bairro Jardim das Alterosas) está localizada na Rua Alenquer nº 384, no Bairro Jardim das Alterosas, em área da Administração Regional Alterosa da Prefeitura Municipal de Betim. Essa região é residencial com fluxo moderado de veículos. Nas proximidades estão instalados um porto seco e indústrias. Essa estação entrou em operação, nesse local, em março de 1998.

As estações Petrovale e Safran estão localizadas no município de Betim, a primeira está situada próxima a Refinaria Gabriel Passos – REGAP na Escola Municipal Valério Palhares (Rua Argentina nº 64), a segunda estação situa-se na Rua Pará de Minas nº

640, na área urbana do referido município. As estações Cascata e Ibitermo estão localizadas no município de Ibitaré, a primeira está situada na Rua Padre Eustáquio nº 881 na Escola Estadual José Rodrigues Betim, próxima a REGAP, a segunda estação está situada junto a APAE – Associação de Pais e Amigos dos Excepcionais (Rodovia R Azeredo, nº 831) do município.

Nos **Gráficos 3.1** e **3.2** são apresentados os resultados de MP_{10} relativos ao ano de 2008 do Programa de Monitoramento da Qualidade do Ar da RMBH nas estações de amostragem da qualidade do localizadas na Praça Rui Barbosa, Belo Horizonte e Petrovale, Betim. Essas foram as estações selecionadas para realização do presente estudo conforme será descrito adiante. Como pode ser observado, a concentração de material particulado, apesar de se encontrar abaixo do padrão, sofre um acréscimo significativo nos meses de verão.

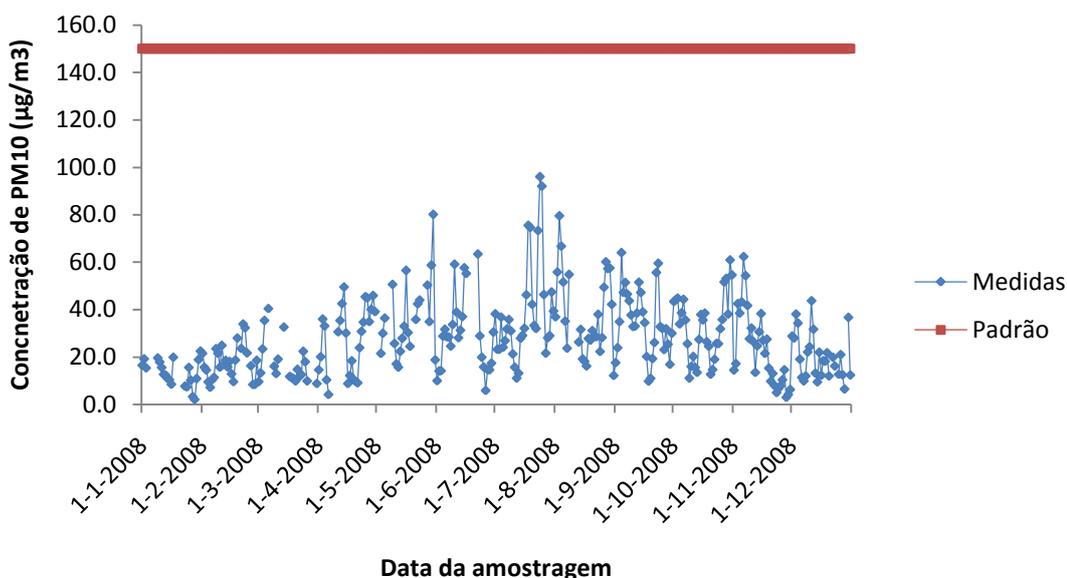


GRÁFICO 3.1: Valores de concentração média de 24 horas para MP_{10} , obtidos durante o ano de 2008, na estação da Praça Rui Barbosa, Belo Horizonte.

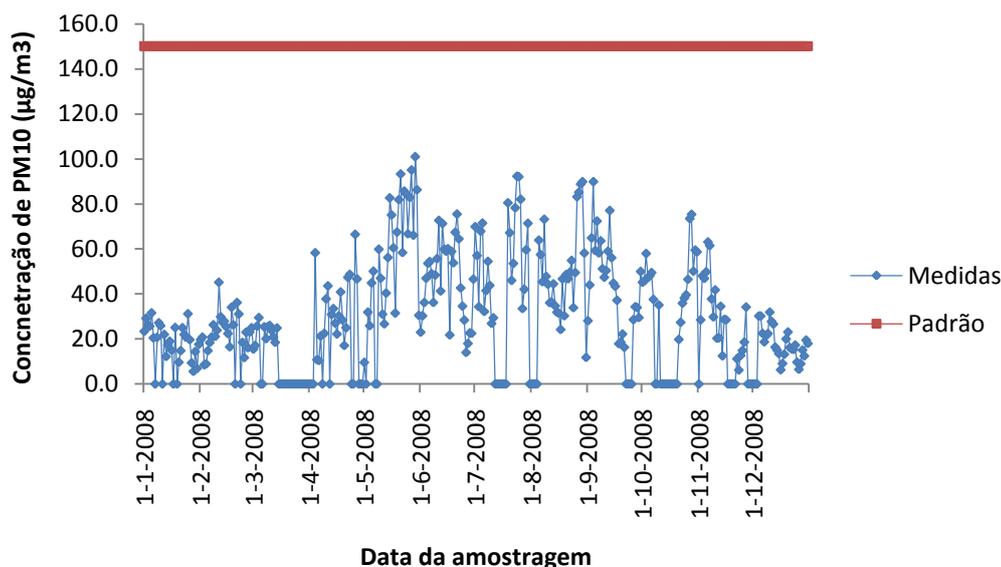


GRÁFICO 3.2: Valores de concentração média de 24 horas para MP₁₀, obtidos durante o ano de 2008, na estação da Petrovale, Betim.

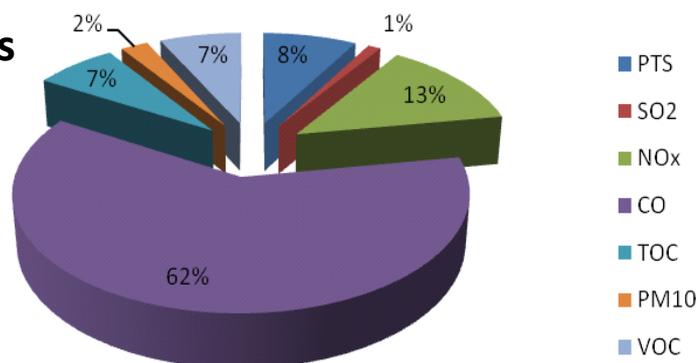
3.4. INVENTÁRIO DE FONTES

A Região Metropolitana de Belo Horizonte possui uma grande variedade de tipos de fontes emissoras de poluentes atmosféricos, incluindo fontes pontuais (chaminés de fontes de combustão, chaminés de caldeiras, fornos, secadores etc.) e fontes difusas (tanques de estocagem de líquidos orgânicos, vias de tráfego etc.).

No *Gráfico 3.3* tem-se a distribuição percentual dos poluentes emitidos pelas fontes fixas e móveis localizadas em Belo Horizonte, bem como a distribuição percentual de cada um dos poluentes por tipologia industrial. No *Gráfico 3.4* são apresentados os dados para Betim e no *Gráfico 3.5* para Contagem.

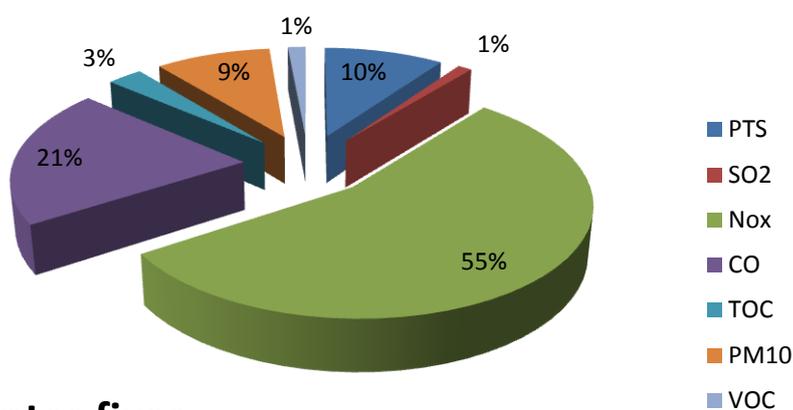
Como pode ser verificado, as principais tipologias industriais da RMBH estão relacionadas às áreas de siderurgia, metalurgia, produção de autopeças e automóveis, refino e distribuição de petróleo e seus derivados. Para fontes móveis o principal poluente emitido é o CO e para fontes fixas são os NO_x, SO₂ e o Material Particulado (PTS e MP₁₀).

Fontes móveis

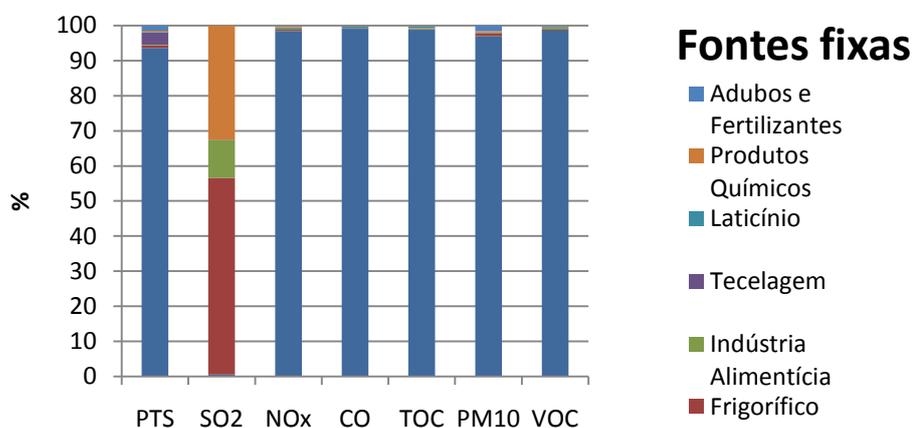


(a)

Fontes fixas



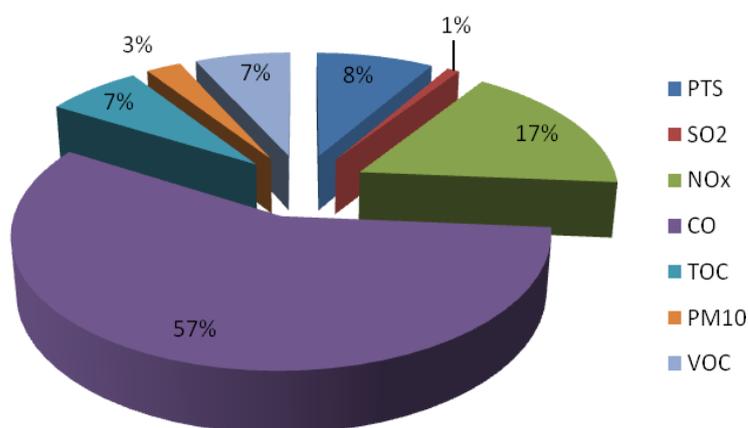
(b)



(c)

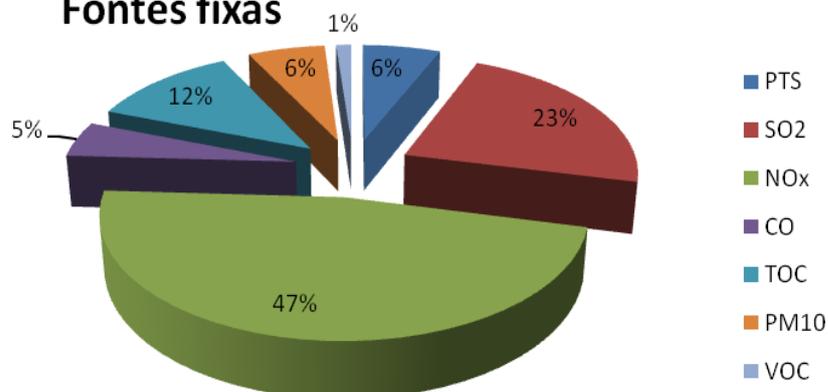
GRÁFICO 3.3: Distribuição percentual dos poluentes emitidos pelas: (a) fontes móveis (b) fixas localizadas em *Belo Horizonte* e (c) a contribuição de cada uma das principais tipologias industriais existentes no município.

Fontes móveis

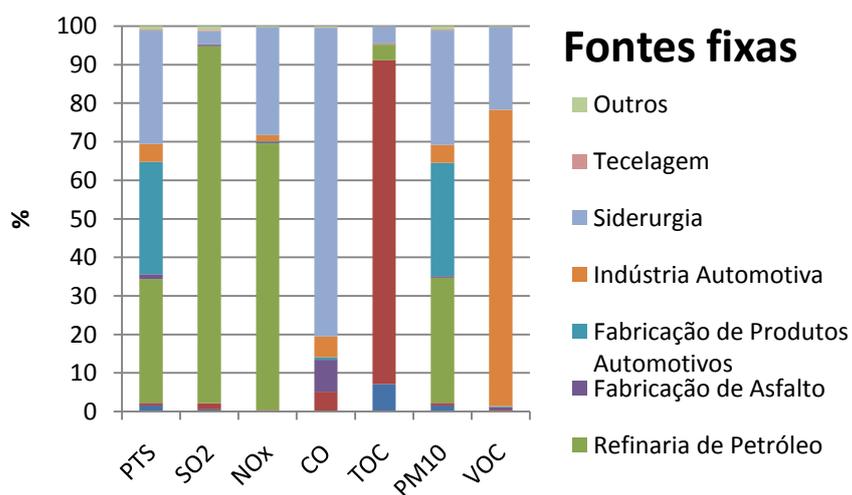


(a)

Fontes fixas

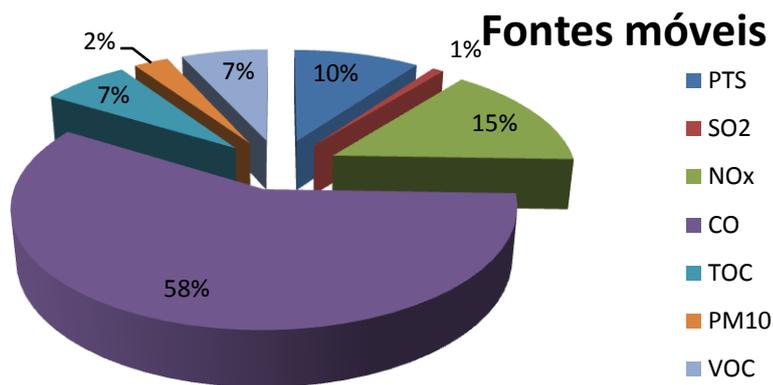


(b)

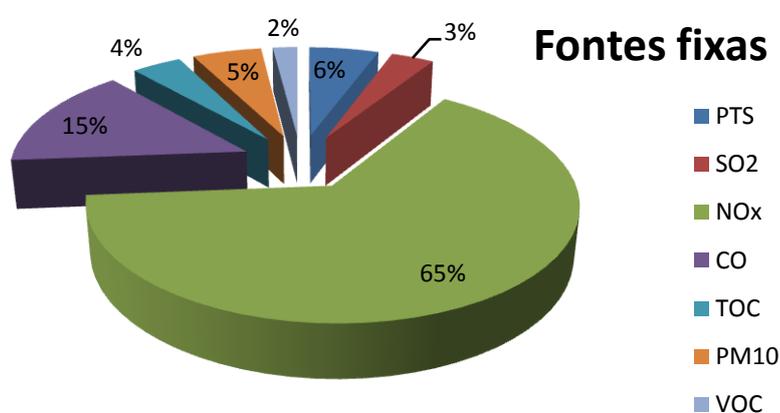


(c)

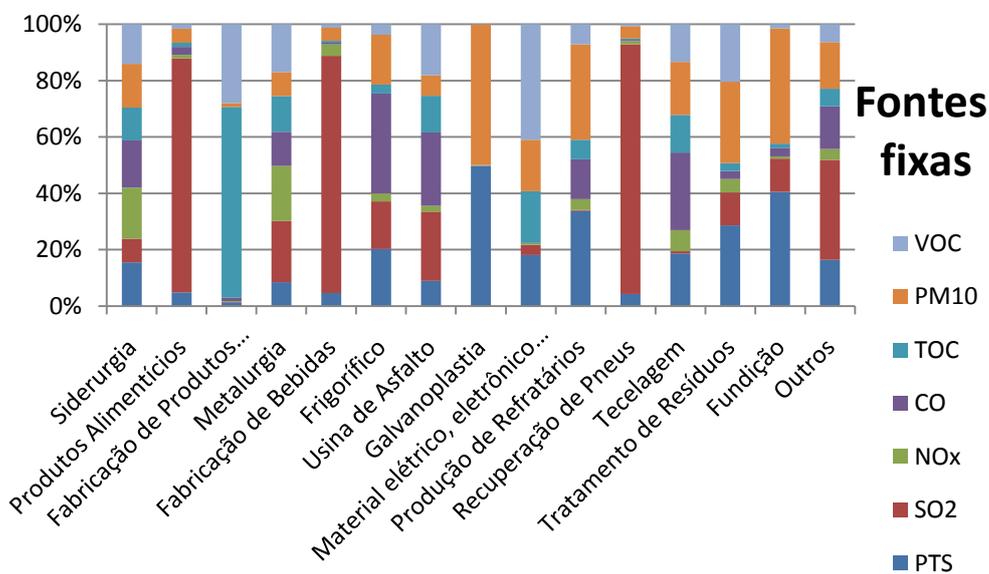
GRÁFICO 3.4: Distribuição percentual dos poluentes emitidos pelas: (a) fontes móveis e (b) fixas localizadas em *Betim* e (c) a contribuição de cada uma das principais tipologias industriais existentes no município.



(a)



(b)



(c)

GRÁFICO 3.5: Distribuição percentual dos poluentes emitidos pela: (a) fontes móveis e (b) fixas localizadas em *Contagem* e (c) a contribuição de cada uma das principais tipologias industriais existentes no município.

A **Figura 3.2** apresenta graficamente a disposição das fontes fixas emissoras de poluentes atmosféricos inventariadas na RMBH.

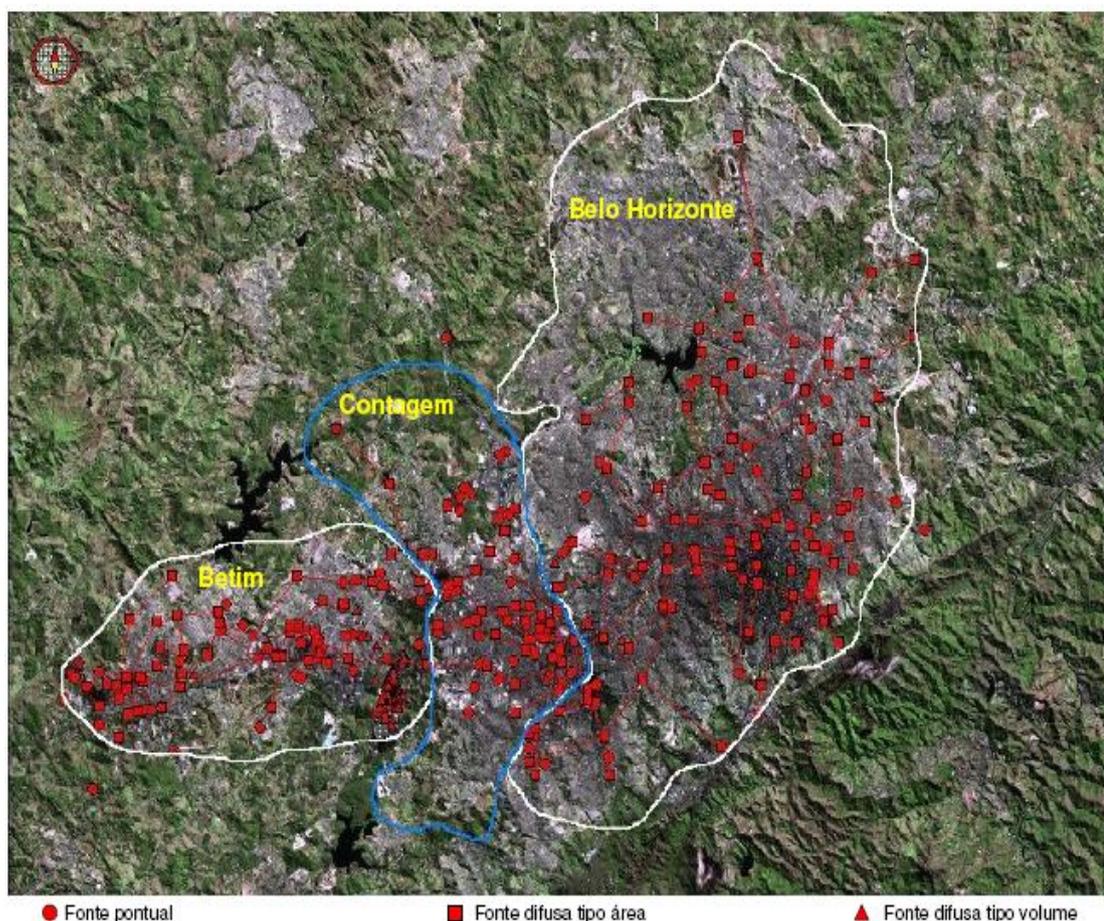


FIGURA 3.2: Localização das fontes fixas inventariadas na RMBH (FEAM, 2003).

3.5. SELEÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS

As estações de monitoramento da qualidade do ar são as mesmas estações controladas pela FEAM na RMBH, pois essas já contam com toda infra-estrutura para instalação do Dicotômico e do Anemômetro, além de oferecerem maior segurança para estes equipamentos.

Apenas dois pontos foram selecionados para aplicação do modelo receptor em decorrência da necessidade de realização de um grande número de análises químicas (367 por análise por ativação neutrônica- incluindo monitores e 206 por fluorescência de raios-X, totalizando 573 análises) para determinação da composição elementar do material particulado presente na atmosfera da RMBH. Os pontos de amostragem foram

selecionados após discussões com técnicos da Fundação Estadual do Meio Ambiente (FEAM), sendo levados em conta os seguintes fatores: a) resultados do Programa de Monitoramento da Qualidade do Ar; b) as características das fontes emissoras de poluentes existentes nas suas circunvizinhanças; c) se a estação estava operando ou não durante o período de coleta das amostras (por exemplo, a estação localizada no município de Contagem não estava em operação durante os períodos de amostragem).

Ao final, foram analisados dois pontos na RMBH um em Belo Horizonte e um em Betim, sendo que uma das estações está localizada na Praça Rui Barbosa em terreno da Prefeitura Municipal de Belo Horizonte, onde funciona o Centro de Referência Cultural da Criança e do Adolescente, ao lado da confluência entre o Viaduto da Floresta e a Avenida dos Andradas (**Figura 3.3**).

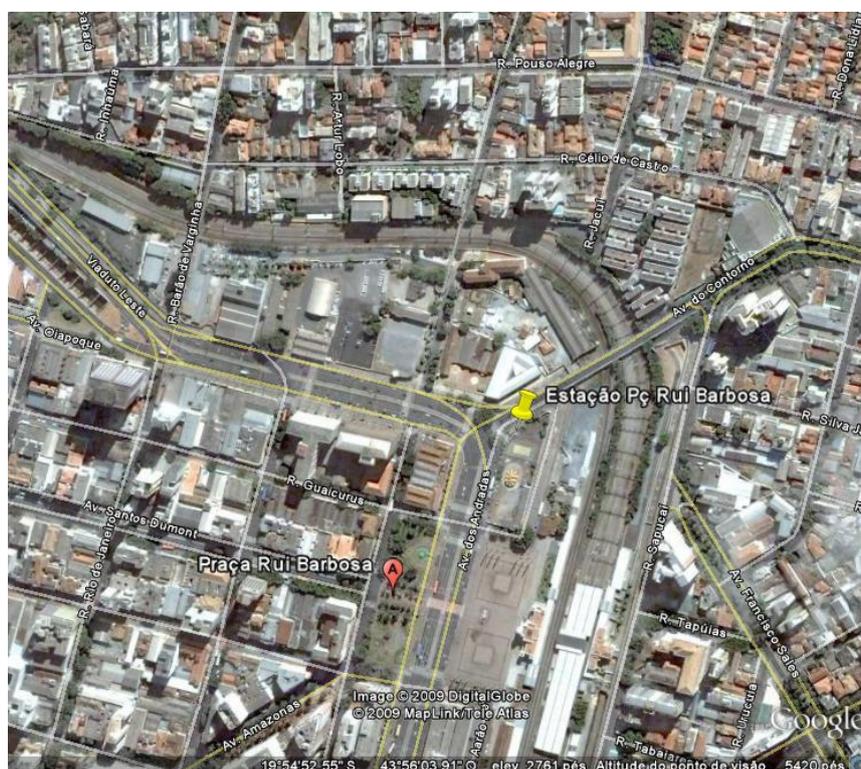


FIGURA 3.3: Localização da Estação Praça Rui Barbosa na região central de Belo Horizonte.

A Praça Rui Barbosa é uma praça situada na região central da cidade de Belo Horizonte. É mais conhecida como Praça da Estação por estar localizada em frente ao Prédio da Antiga Estação da EFCB (Estrada de Ferro Central do Brasil), hoje Museu de Artes e Ofícios (MAO).

Foi a porta de entrada de toda a matéria-prima utilizada na construção da nova capital de Minas Gerais, no final do século XIX. O primeiro relógio público da cidade

foi instalado no alto da torre do primitivo prédio que abrigou a Estação Ferroviária. A praça começou a ser urbanizada em 1904, com jardins em estilo inglês. Em 11 de novembro de 1922, foi inaugurado o novo prédio em estilo eclético, projeto do arquiteto Luiz Oliveira, para atender à demanda da efervescente cidade e o desenho dos jardins da praça foi todo modificado para um estilo francês.

Na atualidade esta região é caracterizada por fluxo intenso de automóveis e ônibus urbanos e abriga linha de trem ferroviário e metrô sendo, por isso, influenciada predominantemente pela poluição de origem veicular.

A outra estação está localizada no município de Betim, mais especificamente, no Bairro Petrovale, situada próxima a Refinaria Gabriel Passos – REGAP na Escola Municipal Valério Palhares (Rua Argentina nº 64), *Figura 3.4*.

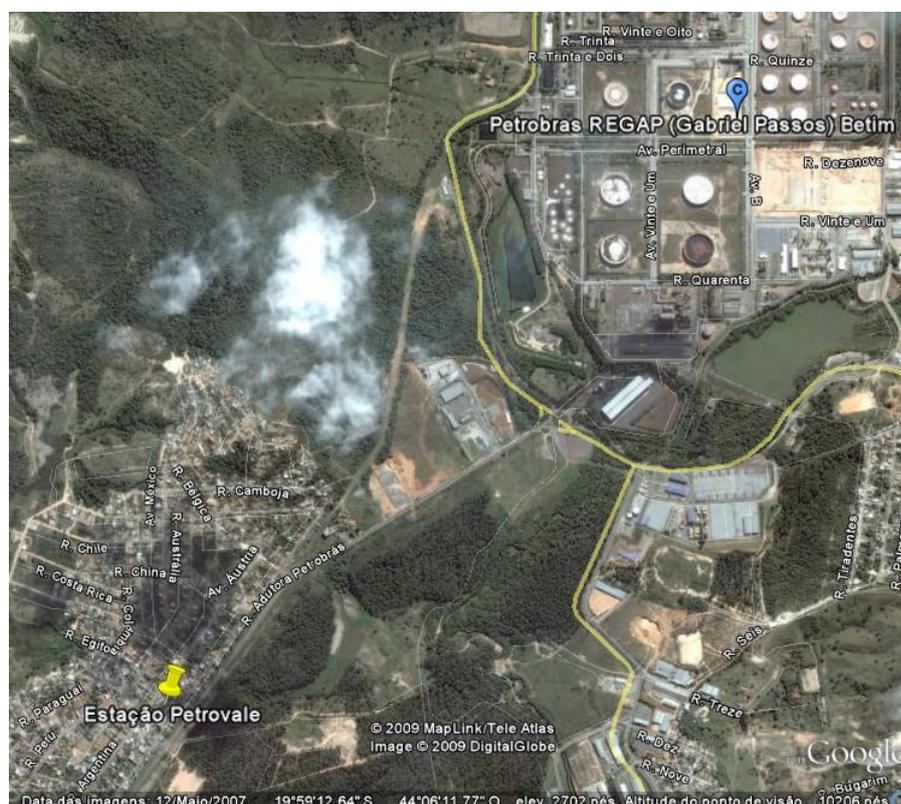


FIGURA 3.4: Localização da Estação Petrovale no Município de Betim.

Betim está localizada na Zona Metalúrgica da Região Metropolitana de Belo Horizonte. O município teve sua origem no século XVIII com a vinda do bandeirante Joseph Rodrigues Betim e a fundação do arraial de Capela Nova e da Capela do Arraial por parte do clero, no entanto o grande impulso econômico aconteceu na década de 60,

com a instalação da Refinaria Gabriel Passos e da FIAT Automóveis, por iniciativa do governador Rondon Pacheco.

3.6. METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM

3.6.1. AMOSTRADOR DICOTÔMICO PARTISOL MODEL 2000-D

O amostrador Dicotômico é um impactador virtual que separa aerodinamicamente partículas em frações de tamanho, correspondentes a moda fina e grossa da distribuição normal de tamanho das partículas do ar ambiente.

O ar é coletado por um receptáculo (*Figura 3.5*), que opera a uma vazão de $16,7 \text{ Lmin}^{-1}$. Um Impactor Virtual ou “Divisor Dicotômico” situado após o receptáculo possui dois controladores de vazão de fluxo que separa o fluxo dentro do receptáculo em duas correntes de ar: uma corrente de ar a qual passa a moda grossa (MP_{10}), partículas menores que $10 \mu\text{m}$ de diâmetro, com uma vazão de $1,7 \text{ Lmin}^{-1}$, segue em direção a um ponto coletor onde este é depositado em um filtro de fibra de Quartzo; uma segunda corrente, com uma vazão de fluxo de $15,0 \text{ Lmin}^{-1}$, separa do particulado total as partículas da moda fina ($\text{MP}_{2,5}$), que possuem diâmetro menor ou igual a $2,5 \mu\text{m}$, que são depositadas em um filtro de Teflon® (OPERATING MANUAL, 2006).

A diferença de vazão de fluxo separa o material particulado coletado em duas modas: MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$, sendo estes depositados em seus respectivos filtros de amostragem.

O analisador registra as informações obtidas do filtro exposto (dados de filtro) a intervalos de 5-minutos, podendo também sobrepor informações de valores meteorológicos recebidas de outras fontes (dados de contribuição). O sistema de coleta de partículas é feito simultaneamente em dois filtros de 47 mm de diâmetro. Os filtros para coleta de $\text{MP}_{2,5}$ são de Teflon®, enquanto para MP_{10} são usados os de fibra de Quartzo (US-EPA, 2001).

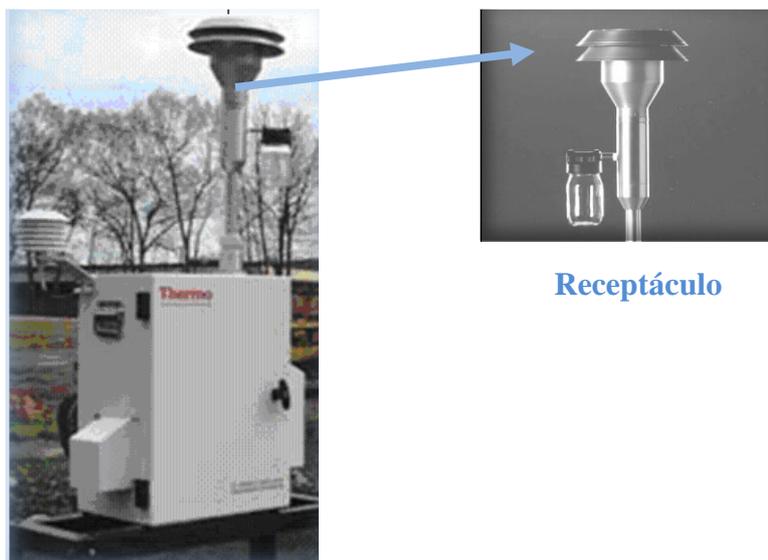


FIGURA 3.5: Analisador de Ar Partisol Modelo 2000-D Dicotômico.

Durante o período de amostragem, ciclos de 24-horas, 2,4 m³ de ar são coletados pelo analisador de filtro de moda grossa (MP₁₀) e 21,7 m³ de ar pelo filtro de moda fina (MP_{2.5}).

Para cálculo de concentração (µgm⁻³) três equações são requeridas, sendo uma para moda fina (MP_{2.5}), uma para moda grossa (MP_{2.5-10}) e uma para o material particulado total (MP₁₀), *Equações 3.6.1; 3.6.2 e 3.6.3* respectivamente.

Moda Fina MP_{2.5}:

$$C_f = \frac{M_f}{V_f} \quad (3.6.1)$$

Moda grossa MP_{2.5-10}:

$$C_g = \frac{M_g}{V_t} - \left(\frac{V_g}{V_t} \right) * C_f \quad (3.6.2)$$

Material Particulado Total (MP₁₀):

$$C_t = C_f + C_g \quad (3.6.3)$$

Onde C_f = concentração [μgm^{-3}] da fração de partícula fina; C_g = concentração [μgm^{-3}] da fração de partícula entre 2,5-10 micrometros; C_t = concentração [μgm^{-3}] de Material Particulado Total (MP_{10}); M_f = massa [μg] coletada em filtro de fração de partícula fina; M_g = massa [μg] coletada em filtro de fração de partícula 2,5-10 micrometros; V_f = volume [m^3] de ar analisado por fração de partícula fina; V_g = volume [m^3] de ar analisado por partícula 2,5-10 micrometros; V_t = volume [m^3] de ar analisado por malha grossa (volume total).

Dados de temperatura, volume, pressão etc. também são armazenados em intervalos de cinco minutos pelo aparelho e situações de máximos e mínimos e de variação desses parâmetros são registrados, durante o período de exposição dos filtros.

Após estudos de utilização do equipamento este foi instalado no LATAR/ CDTN onde suas operações básicas e as etapas de calibração foram efetuadas para ajuste e familiarização com o equipamento.

A *Thermo Eléctron Corporation P&A* (OPERATING MANUAL, 2006) recomenda que a verificação e calibração do equipamento sejam realizadas a cada três meses de operação rotineira e/ou sempre que o analisador mudar de local. Os procedimentos de calibração incluem:

- ✓ Calibração da temperatura ambiente;
- ✓ Verificação da temperatura de filtro;
- ✓ Calibração da pressão ambiente;
- ✓ Cheque de vazamento automático;
- ✓ Calibração de Fluxo.

Todos os procedimentos de calibração foram realizados segundo o manual de operação do aparelho. Para tanto, utilizou-se um sensor de temperatura ambiente externo (modelo HMP35C), para calibração de temperatura e para pressão ambiente utilizou-se os dados da Estação Meteorológica do CDTN, obtidos no dia de cada calibração.

Para o teste de vazamento e calibração de fluxo foram utilizados os recursos fornecidos pelo próprio aparelho, que conta com uma válvula adaptadora de auditoria de fluxo (**Figura 3.6**). O adaptador de auditoria de fluxo é instalado no lugar do receptáculo durante as etapas de calibração de fluxo e teste de vazamento.



FIGURA 3.6: Adaptador de auditoria de fluxo.

O amostrador dicotômico foi instalado nas Estações de monitoramento da qualidade do ar localizadas na Praça Rui Barbosa e no Bairro Petrovale. As etapas de amostragem foram realizadas em ciclos de 24 horas, durante dois períodos no ano de 2008 para cada uma das estações. No 1º período o monitoramento foi contínuo, ou seja, incluindo finais de semana e feriados e o 2º período o monitoramento foi realizados em dias úteis, ou seja, exceto aos sábados, domingos e feriados.

Estação Praça Rui Barbosa: 1º período- de 16 de fevereiro a 28 de março; 2º período- de 25 de setembro a 24 de outubro.

Estação Petrovale: 1º período- de 12 de abril a 25 de maio; 2º período- de 12 de novembro a 12 de dezembro.

3.7. GRAVIMETRIA

A gravimetria é a metodologia utilizada na determinação da massa do material particulado coletado nos filtros utilizados para amostragem. Para tanto, a massa do filtro é determinada antes e após a amostragem; a diferença entre elas nos fornece a massa do material depositado durante o período de amostragem. Conhecendo-se a massa e sabendo-se o volume de ar amostrado, registrado no totalizador do equipamento amostrador, pode-se determinar a concentração do material particulado coletado.

Para a determinação da massa do material particulado coletado nos filtros utilizou-se uma balança digital de precisão de 0,1 mg, da marca Automarte, série AS5500. Antes de cada medida, os filtros permaneceram 24 horas em dessecador, composto de prateleiras treliçadas, possuindo na sua base uma bandeja coberta de sílica-gel.

A sílica-gel antes de ser depositada no dessecador foi submetida a um aquecimento de 110°C por 24 horas, para garantir a retirada total da umidade. Transcorrido o período de secagem, a sílica foi transferida para o dessecador, o qual foi hermeticamente

fechado. Tais procedimentos foram realizados dentro do laboratório com ambiente controlado adequadamente, com temperatura de aproximadamente 23°C e umidade média em torno de 50%, desvios máximos de 10%.

No presente estudo, os filtros de Quartzo e de Teflon® foram pesados em triplicata em balança analítica, identificados e deixados em dessecador, acondicionados em placas de Petri, por um período de no máximo 10 dias antes da amostragem (*Figura 3.7*). Na sequência, os filtros foram colocados em porta-filtro (*Figura 3.8*) e levados para amostragem. Depois de amostrados, foram embalados, identificados e retornaram para a dessecagem e pesagem.

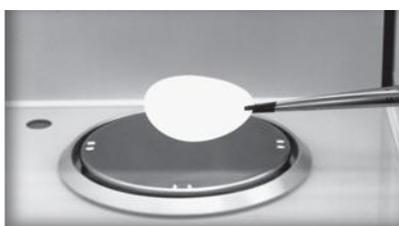


FIGURA 3.7: Pesagem do filtro.



FIGURA 3.8: Porta filtro.

Para a obtenção da massa de material particulado retido nos filtros, utilizou-se a *Equação 3.7.1* onde a massa retida é a dada pela variação (Δm) entre as massas dos filtros depois (m_f) e antes da amostragem (m_i).

$$\Delta m = m_f - m_i \quad (3.7.1)$$

As massas dos filtros (Quartzo e Teflon®) considerados como “branco” (filtro não amostrado), assim como aqueles utilizados durante as campanhas de amostragem foram medidas por três vezes, nas mesmas condições dos filtros que foram amostrados, sendo obtida ao final, a média dos valores registrados. Tais procedimentos foram realizados para eliminar ganho de massa devido à absorção de água ou contaminação no transporte e manuseio dos filtros.

Com a massa de material particulado retido nos filtros e o volume obtido pelo amostrados dicotômico a concentração do MP em cada filtro foi calculada com base nas *Equações 3.6.1, 3.6.2, 3.6.3 e 3.7.1*.

3.8. APLICAÇÃO DO MODELO RECEPTOR

Como mencionado anteriormente, a utilização de modelos receptores teve por finalidade identificar as principais fontes de emissão do material particulado coletado durante a realização dos experimentos de amostragem da qualidade do ar nas estações de amostragem da Praça Rui Barbosa, região central de Belo Horizonte e da Petrovale, Betim. O modelo receptor usado no presente estudo foi aquele baseado no método das Componentes Principais, o qual faz parte da Análise de Fatores Principais (AFP) (ORSINI, 1986).

A AFP está relacionada com a explicação da estrutura de variância-covariância por meio de poucas combinações lineares das variáveis originais. Esta metodologia aplicada dentro do enfoque da poluição do ar é considerada como um modelo receptor porque trata o problema a partir dos dados obtidos junto ao receptor. Ela consiste, basicamente, de técnicas estatísticas desenvolvidas para examinar a estrutura intrínseca que existe em um grande conjunto de dados, isto é, para extrair as informações essenciais dos dados, as quais não são percebidas em uma análise individual de cada caso.

Uma das vantagens do uso da AFP é que não é necessário o conhecimento do número ou a composição das fontes de aerossóis. A variabilidade original dos dados é descrita em termos de um número menor de variáveis aleatórias, as quais são chamadas de fatores comuns. A verificação da variabilidade dos dados, por sua vez, envolve a avaliação das variâncias, covariâncias e a correlação entre eles (JOHNSON; WICHERN, 1999).

Um dos critérios adotado para construir o modelo de AFP é a escolha do método para estimar as matrizes relativas às variâncias das variáveis padronizadas e às variâncias dos erros aleatórios. Três métodos de estimação podem ser utilizados: análise de componentes principais, de fatores principais e da máxima verossimilhança (MINGOTI, 2005). Dentre estes o método das componentes principais foi o adotado devido ao fato de não exigir informações ou suposições sobre a distribuição de probabilidades das variáveis padronizadas.

Uma descrição mais detalhada do método, principalmente no tangente a matemática envolvida na AFP, é apresentada a seguir.

3.8.1. ANÁLISE FATORIAL VIA MATRIZ DE CORRELAÇÃO

O modelo de análise fatorial busca descrever a variação em um grupo de múltiplas variáveis em termos de poucas variáveis chamadas *fatores*. As Covariâncias e correlações são explicadas pelos *fatores comuns*, e porções da variância que não são explicadas pelos *fatores comuns* são designadas a termos de erros, *fatores únicos*, os quais são mutuamente não-correlacionados.

No modelo de Análise Fatorial, as variáveis originais são expressas como combinações lineares dos *fatores*, assim um modelo matricial é composto pela matriz gerada pelos *fatores comuns* e pela matriz gerada pelos *fatores únicos*, consistindo uma matriz diagonal (*Equação 3.8.1*).

$$\begin{aligned} (X_1 - \mu_1) &= a_{11}F_1 + a_{12}F_2 + \dots + a_{1r}F_r + U_1 \\ (X_2 - \mu_2) &= a_{21}F_1 + a_{22}F_2 + \dots + a_{2r}F_r + U_2 \\ &\vdots \\ (X_p - \mu_p) &= a_{p1}F_1 + a_{p2}F_2 + \dots + a_{pr}F_r + U_p \end{aligned} \tag{3.8.1}$$

Onde X representa as p variáveis observadas (X_1, \dots, X_p), com vetor de médias μ e matriz ($p \times p$) de covariâncias Σ ; F as r variáveis não-observadas (F_1, \dots, F_r) denominadas *fatores comuns*, tal que $r \ll p$; e finalmente U representa os p fatores únicos e não-observados (U_1, \dots, U_p) denominadas *fatores únicos*.

Em notação matricial, tem-se:

$$(x - \mu) = Af + u \tag{3.8.2}$$

Onde $(x - \mu)$ é um vetor ($p \times 1$) de elementos $X_i - \mu_i$, para $i = 1, \dots, p$; f é um vetor ($r \times 1$) de fatores comuns linearmente independentes, $f_{j,j} = 1, 2, \dots, r$; A é uma matriz ($p \times r$) de padrões fatoriais (consistindo das cargas desconhecidas dos fatores) a_{ij} , $i = 1, \dots, p$, e $j = 1, 2, \dots, r$; e finalmente u é um vetor ($p \times 1$) de fatores únicos U_i , $i = 1, \dots, p$.

A **Equação 3.8.2** também pode ser escrita na forma padronizada:

$$Z = Af + u \quad (3.8.3)$$

Portanto, se as variáveis x forem padronizadas (Z), elementos em A passam a representar as correlações entre as variáveis Z e os fatores f . Assim, de acordo com a **Equação 3.8.1**, a informação contida nas p -variáveis originais após normalizada, estará sendo representado por $(p + r)$ variáveis aleatórias.

Sendo $R_{p \times p}$ a matriz de correlação, ou seja, $R_{p \times p} = \langle (Z)(Z') \rangle$ e Z a matriz das concentrações normalizadas, pode-se encontrar os p autovalores, correspondentes aos p componentes principais (**Equação 3.8.4**).

$$\det(R - \lambda I) = 0 \quad (3.8.4)$$

Onde R é a matriz de correlação; I a matriz identidade e λ os autovalores.

Cada autovalor representa, portanto a variância dos componentes principais (Y). A variância obtida para cada componente indica o número de variáveis que o componente explica. Portanto, a soma de todas as variâncias resulta no número total de variáveis (**Equação 3.8.5**).

$$\sum_{i=1}^p \sigma_{ii}^2 = \sum_{i=1}^p \text{var}(Y_i) = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p = p \quad (3.8.5)$$

Assim, os fatores são obtidos a partir de uma decomposição da matriz de correlação. O resultado dessa decomposição nos fornece as cargas fatoriais, as quais indicam o quanto cada variável está associada a cada fator, bem como os autovalores associados a cada um dos fatores envolvidos.

Os autovalores são números que refletem a importância do fator. Se o número de fatores for igual ao número de variáveis, a soma dos autovalores corresponde à soma das variâncias dessas variáveis. Desse modo, a razão entre um autovalor e a soma das variâncias (ou o número de variáveis, no caso da matriz de correlação) indica a proporção da variabilidade total dos dados que é explicada pelo fator. A soma das

proporções relativas aos fatores considerados na análise reflete quanto da variabilidade dos dados pode ser explicado pelo conjunto de fatores.

Para obtenção dos r fatores, é necessário conhecer os autovalores e autovetores da matriz de correlação amostral, ou seja, de acordo com o Teorema da Decomposição Espectral (JOHNSON & WICHERN, 1999), existe uma matriz ortogonal $O_{p \times p}$ tal que:

$$O'RO = \begin{bmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \lambda_2 & \\ 0 & & \lambda_p \end{bmatrix} = \Lambda \quad (3.8.6)$$

Onde $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_p$ são os autovalores da matriz $R_{p \times p}$ logo, $R_{p \times p} \approx \Lambda_{p \times p}$.

A i -ésima coluna da matriz $O_{p \times p}$ corresponde ao autovetor normalizado (e_i) e ao

autovalor λ_i , $e_i = \begin{bmatrix} e_{i1} \\ e_{i2} \\ \vdots \\ e_{ip} \end{bmatrix}$ Logo, tem-se: $O = [e_1 e_2 \dots e_p] \Rightarrow R_{p \times p} = O \Lambda O' = \sum_{i=1}^p \lambda_i e_i e_i'$,

sendo e_i um vetor de comprimento igual a 1, isto é, $\|e_i\| = (e_{i1}^2 + e_{i2}^2 + \dots + e_{ip}^2)^{\frac{1}{2}} = 1$,

para $e_i' e_j = 0, \forall i \neq j$ pela ortogonalidade da matriz $O_{p \times p}$. Então a j -ésima componente principal da matriz $R_{p \times p}$ é definida por:

$$Y_j = e_j Z = e_{j1} Z_1 + e_{j2} Z_2 + \dots + e_{jp} Z_p \quad (3.8.7)$$

Sendo que:

- (a) A variância de Y_j é igual a λ_j , e a covariância entre Y_j e Y_k é igual a zero, para qualquer $j \neq k$;
- (b) A correlação entre a componente Y_j e a variável padronizada Z_j é igual a: $r_{Y_j Z_j} = r_{Y_j X_i} = e_{ji} \sqrt{\lambda_j}$ e, conseqüentemente, as variáveis

Z_j com os maiores coeficientes na componente principal Y_j são as mais correlacionadas com a componente;

- (c) A proporção da variância total explicada pela j -ésima componente principal é igual λ_j / p , $j = 1, 2, \dots, p$.

Uma vez feita a análise fatorial, os fatores devem ser interpretados e identificados, no entanto algumas considerações a respeito do número de fontes, cargas fatoriais e variabilidade do erro antes de seguir a diante.

Estimativa do número de fatores

Conhecidos os autovalores da matriz ordenados por ordem decrescente, então o valor de r será definido a partir da análise dos seguintes critérios (MINGOTI, 2005):

- I. A análise da proporção da variância total relacionada com cada autovalor permanece aquela que representa maiores proporções da variância total, portanto, r será igual ao número de autovalores retidos;
- II. O valor de r será correspondente ao número de autovalores maiores ou iguais a um, $r = \lambda \geq 1$;
- III. Análise do gráfico *scree-plot* (fator versus autovalor), no ponto onde houver um decréscimo de importância em relação à variância total haverá um “ponto de salto” e o valor de r será igual ao número de autovalores anteriores ao “ponto de salto”.

Estimativa das cargas fatoriais e da variabilidade dos erros.

O modelo estatístico requer a imposição de algumas condições, tais como:

- ✓ Todos os fatores devem ter média igual a zero, ou seja, $E[F_{rx1}] = 0$;
- ✓ Todos os fatores F_j devem estar relacionados e sua variância deve ser unitária, $\text{Var}[F_{rx1}] = I_{rxr}$;
- ✓ A média de todos os erros deve ser igual a zero, $E[\varepsilon_{px1}] = 0$;

- ✓ Os erros devem ser não correlacionados entre si e não devem possuir a mesma variância.
- ✓ Os Vetores ε_{px1} e F_{rx1} devem ser independentes, ou seja, relacionados a fontes de variação distintas, estas por sua vez estão relacionadas às variáveis padronizadas z_i .

Portanto, satisfeitas as condições acima o modelo fatorial pode ser então chamado ortogonal, ou seja, todos os r fatores são também ortogonais entre si. Portanto, a rotação de fatores mantém a configuração geométrica dos pontos inalterados.

Rotação de Fatores

Os componentes Principais retidos geralmente possuem pouco significado físico, uma ferramenta importante na interpretação de fatores é a rotação fatorial. As rotações revelam grupamentos naturais de variáveis (*clusters* de pontos no espaço de cargas, por exemplo) sendo o objetivo dessa rotação fazer com que as cargas fatoriais mais expressivas, dentro de um fator, aproximem-se de 1. Existem métodos de rotações ortogonais e oblíquas. Neste estudo é utilizada a rotação ortogonal VARIMAX, por ser mais difundida e amplamente discutida na literatura (HAIR ET. AL., 2005) e por proporcionar ajustes satisfatórios aos pesos considerados em cada análise.

Especificamente, os eixos de referência dos fatores são rotacionados em torno da origem, maximizando a variância dos quadrados dos *loadings* (quadrados de cargas) dos autovetores para valores mais próximos de 1.

Para a realização da análise fatorial foi utilizado o software estatístico SPSS (*Statistical Package for the Social Science*) versão 10.0. Os demais procedimentos de cálculos foram realizados com suporte de planilhas eletrônicas geradas no programa Excel, da Microsoft.

Existe uma matriz ortogonal T_{rxr} que transforma a matriz de *loadings* estimada fornecendo uma segunda matriz de *loadings* maximizados. O critério VARIMAX seleciona os coeficientes Γ_{ij} que maximizam a quantidade V .

$$V = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^r \left[\sum_{i=1}^p l_{ij}^4 - \frac{1}{p} \left(\sum_{i=1}^p l_{ij}^2 \right)^2 \right] \quad (3.8.8)$$

Onde $l_{ij} = \left(\frac{l_{ij}^{\wedge*}}{h_i^{\wedge}} \right)$ sendo \hat{h}_i a raiz quadrada da comunalidade da variável; V é a matriz

de rotação varimax; l autovetores e p o número de variáveis.

Existem muitas controvérsias a respeito da rotação VARIMAX, porém para química atmosférica este método tem obtido bons resultados.

No presente estudo, a Análise de Fatores Principais (AFP) foi realizada utilizando-se o software estatístico MINITAB, versão 15.0. Os demais procedimentos de cálculos foram realizados com o suporte de planilhas eletrônicas geradas no programa Excel da Microsoft.

4. ANÁLISES POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X E ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA – CONCEITOS GERAIS

A seguir, será feita uma descrição das técnicas de análises por fluorescência de raios X e ativação neutrônica utilizadas no presente estudo para determinação da composição elementar dos aerossóis presentes na atmosfera da RMBH. É dada uma ênfase maior a análise por ativação neutrônica por essa ser a principal técnica utilizada neste estudo.

4.1. ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

Essa técnica se baseia no fato dos elementos químicos emitirem radiação característica quando sujeitos à excitação apropriada. Essa excitação é provocada pela incidência de radiação proveniente de um tubo de raios X.

A energia desses raios X está relacionada com a diferença energética entre os níveis envolvidos nas transições e apresenta valores característicos para cada elemento. Por comparação com as tabelas disponíveis, identificando-se assim os elementos presentes nas amostras analisadas. A espectrometria de raios X pode analisar aproximadamente 80 elementos da tabela periódica através de cristais analisadores com diferentes distâncias interplanares (d) que satisfaçam à equação de Bragg, *Equação 4.1.1* (LIFSHIN, 1999):

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (4.1.1)$$

Sendo n a ordem de difração; λ o comprimento de onda da radiação; d a distância interplanar e θ o complemento do ângulo de incidência

Na FRX, os fótons dos raios X de alta energia são emitidos da fonte e incidem na amostra. Os fótons têm energia suficiente para arrancar elétrons dos orbitais K ou L. Quando isto ocorre, os átomos transformam-se em íons instáveis. Um elétron de uma camada eletrônica mais externa move-se ocupando o espaço recentemente vago pelo elétron ejetado do átomo. Com o movimento do elétron dos orbitais mais externos para

o mais interno ocorre a emissão de uma energia ou de fótons de raios X secundários. Este fenômeno é chamado de fluorescência de raios X (**Figura 4.1**).

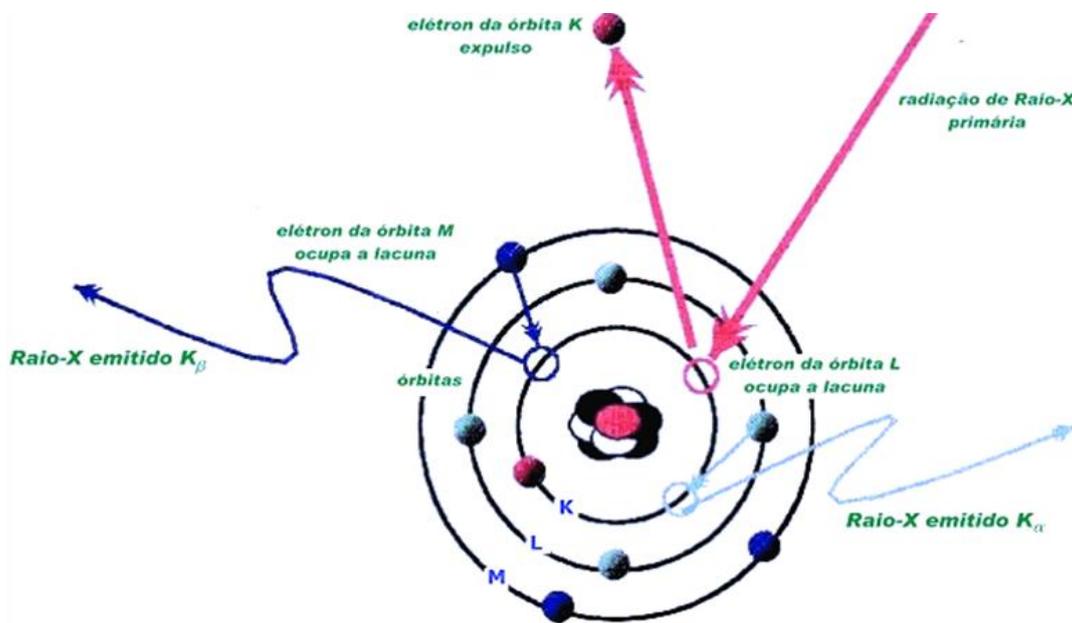


FIGURA 4.1: Fenômeno da Fluorescência de Raios X.

Até 1966 a FRX era realizada unicamente com espectrômetros por dispersão de comprimento de onda (WD-XRF), baseados na lei de Bragg, os quais necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Com o desenvolvimento do detector semicondutor de Si (Li), capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF), também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, com instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático que a WD-XRF.

Na ED-XRF, os raios X são selecionados através de pulsos eletrônicos produzidos por um detector apropriado, sendo estes pulsos diretamente proporcionais a as energias dos raios X. Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a detecção simultânea ou seqüencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico. A técnica de fluorescência de raios X se fundamenta basicamente na **Equação 4.1.2** (NASCIMENTO FILHO, 1999; LOPES, 2003):

$$C = \frac{I}{SA} \quad (4.1.2)$$

onde I é a intensidade medida de raios X característicos (contagem por segundo, cps); S é a sensibilidade elementar do analito ($\text{cps}\mu\text{g}^{-1}\text{cm}^{-2}$); C é a concentração do analito (μgcm^{-2}) e A é o fator de absorção dos raios X característico do elemento de interesse pela matriz (adimensional).

Quando utilizada sem vácuo ou atmosferas especiais, o elemento mais leve que usualmente se pode identificar por meio da análise por fluorescência de raios X é o alumínio ($Z=13$). Os limites mínimos de detecção dependem do elemento, da matriz e do equipamento. De modo geral, pode-se dizer que, para elementos com $Z > 20$, um equipamento portátil pode detectar teores a partir de 0,01% a 0,1%.

4.2. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA INSTRUMENTAL (AANI)

4.2.1. O REATOR NUCLEAR COMO FONTE DE NÊUTRONS

O isótopo de urânio ^{233}U , com uma abundância isotópica de 0,72%, é usado frequentemente como combustível em reatores nucleares. Pode-se também usar uma mistura natural de isótopos de urânio ou uma mistura enriquecida com ^{235}U (MILOSLAV, 1970).

A fonte de energia de um reator é a fissão dos núcleos atômicos do combustível. O núcleo composto formado depois da penetração de nêutrons dentro do núcleo de ^{235}U , divide-se em dois núcleos pesados de aproximadamente mesma massa. Energias de ~ 200 MeV são depreendidas em cada processo, principalmente em forma de energia cinética dos núcleos (ou fragmentos de fissão). Estes fragmentos são desacelerados mediante colisões elásticas dentro da massa circundante, transformando-se energia em “calor”. Ao mesmo tempo, parte desta energia é emitida em forma de raios gama e, adicionalmente, dois ou três nêutrons são emitidos. Em um reator, uma quantidade enorme de nêutrons são emitidos nos primeiros 10^{-14} segundos da reação de fissão, entretanto o resto (aproximadamente 1%) são emitidos pelos produtos de fissão durante o transcurso de várias horas (MILOSLAV, 1970).

Os nêutrons emitidos podem continuar fissionando mais núcleos, liberando-se dois ou três nêutrons mais para cada processo (segunda geração) e adiante, gerando uma reação em cadeia.

Os nêutrons de fissão são algumas vezes utilizados nos reatores, mas na maioria dos casos, os nêutrons são moderados (frenados) antes que mais fissões ocorram. Portanto, um reator deve conter um *moderador*. Os nêutrons são moderados mediante colisões elásticas com a massa do moderador. Os materiais compostos de átomos com baixo número atômico Z são utilizados como moderadores (usualmente grafite, água ou água pesada). O núcleo do reator, por fim, consiste na massa do combustível e do moderador (MILOSLAV, 1970).

Uma reação em cadeia pode ocorrer quando o número de nêutrons de uma geração é aproximadamente igual ao número de nêutrons da geração anterior (*condição crítica*). Se o número de nêutrons de uma geração é menor que a anterior (*condição subcrítica*), as reações se deterão (MILOSLAV, 1970). Por sua vez, existem mecanismos para evitar a sobre criticidade.

O núcleo do reator está rodeado por um refletor (usualmente água, óxido de berílio ou grafita) de forma a limitar o escape de nêutrons. O fluxo de nêutrons pode ser controlado mediante *barras de controle*, as quais, contém elementos que absorvem nêutrons fortemente, como o cádmio e o boro. Por isso a energia térmica produzida durante a fissão deve ser removida através de mecanismos de refrigeração.

Por fim o reator deve ser abastecido de uma coluna térmica de grafite, colocada ao redor do núcleo do reator, com o objeto de possuir uma massa que contém nêutrons térmicos predominantemente (nêutrons em equilíbrio térmico com a massa da coluna) (MILOSLAV, 1970);

Finalmente, de importância óbvia para a AAN, existem os canais de irradiação, por onde são colocadas as amostras a serem irradiadas pelos nêutrons para sua subsequente ativação. Estes canais podem estar localizados no núcleo do reator, na coluna térmica ou no refletor, tanto em posições horizontais quanto verticais (MILOSLAV, 1970).

4.2.2. INTERAÇÃO DOS NÊUTRONS COM A MATÉRIA.

A interação dos nêutrons com a matéria é sem dúvida o principal interesse da Análise por Ativação Neutrônica, particularmente, na captura destes por parte do núcleo atômico. A interação dos nêutrons com as camadas atômicas e a interação magnética

entre o nêutron e o núcleo são insignificantes em comparação com a sua interação devida à força nuclear (MILOSLAV, 1970).

Um nêutron em movimento, a certa distância do núcleo atômico, pode ser desviado de sua trajetória original sob a ação da força nuclear e logo seguir movendo-se em sua nova trajetória. Mas se o nêutron se aproxima suficientemente do núcleo, esta força pode capturá-lo e formar-se um *núcleo composto*. Dizemos então que ocorreu uma *reação nuclear de captura neutrônica* (MILOSLAV, 1970), ou simplesmente *captura neutrônica*. O núcleo original que capturou o nêutron é chamado *núcleo alvo* (ou *núcleo branco*). O núcleo composto assim formado é um *isótopo* do mesmo elemento químico que o núcleo alvo.

O núcleo composto pode ficar em seu estado excitado, se a soma das massas em equilíbrio do núcleo alvo e o nêutron (antes da reação) for maior que a massa em equilíbrio do núcleo composto (logo após a reação) em uma quantidade Δm . Através da bem conhecida relação de Einstein, esse excesso de massa correspondente a uma energia $E = \Delta m \cdot c^2$, que é justamente a energia de excitação do núcleo composto. No entanto, se a massa em equilíbrio do núcleo composto é maior que a soma das massas em equilíbrio do núcleo alvo e o nêutron, então a captura neutrônica não ocorrerá se o nêutron não possui certa energia cinética extra, esta por sua vez há de ser acrescentada ao sistema para compensar este déficit de massa. Portanto, a probabilidade de formação de um núcleo composto tem um caráter ressonante e a probabilidade máxima ocorre quando esta energia total acrescentada é igual à energia necessária para elevar o núcleo a algum de seus estados quânticos.

O núcleo composto pode então emitir o excesso de energia de várias formas, através da emissão de uma ou mais partículas (prótons, nêutrons, fótons etc.). Se a partícula emitida denota-se x , então este tipo de reação pode ser escrita mediante o símbolo (n, x) (MILOSLAV, 1970).

As reações para a Análise por Ativação Neutrônica são transformações do tipo (n, γ) , onde o núcleo composto libera energia passando a uma configuração de menor energia emitindo um ou mais raios *gama* (*fótons gama*). O fóton ou raio *gama* é simplesmente a radiação eletromagnética com comprimento de onda inferior aos 10^{-11} metros (energias superiores aos 80 keV). Os raios gama emitidos diretamente são denominados *raios gama prontos* (emitidos em um período de tempo da ordem de 10^{-12} até 10^{-16} segundos) (GLASCOK, 2008). Na maioria dos casos, essa nova

configuração do núcleo composto é ainda instável e buscará liberar energia (ou decair) emitindo *uma ou mais partículas e raios gama secundários* (GLASCOK, 2008). Esse processo ou fenômeno é comumente denominado *radioatividade* (ou decaimento radioativo) e o isótopo instável denomina-se *núcleo radioativo* (ou radioisótopo) (NAVE, 2008). O processo de decaimento ocorre em um tempo que é característico de cada radioisótopo que pode levar desde frações de segundo até vários anos, a taxa a que decai uma população de radioisótopos, ou seja, o número de decaimentos por unidade de tempo, é chamada de *atividade*.

A figura seguinte mostra um esquema do processo mencionado anteriormente, conhecido como *Ativação Neutrônica* (**Figura 4.2**).

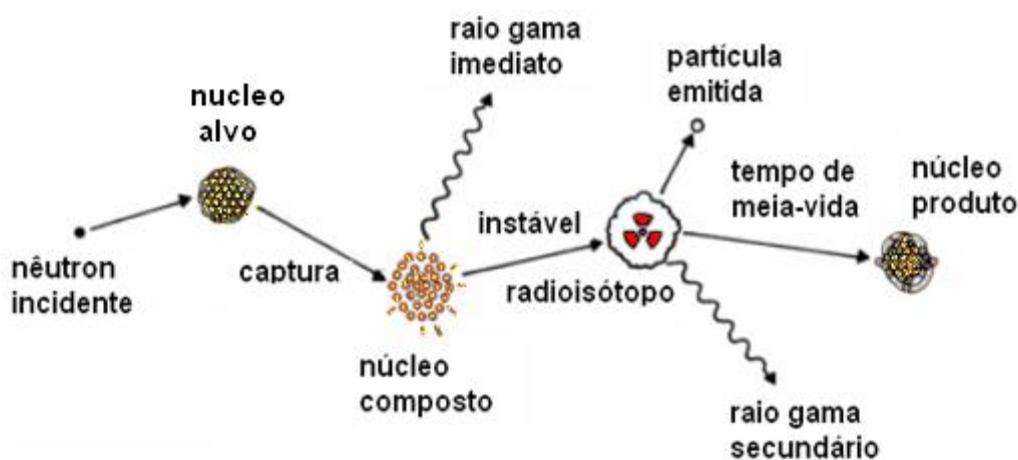


FIGURA 4.2: Esquema do processo geral da Ativação Neutrônica.

A análise por Ativação Neutrônica é realizada através da medição das partículas ou das radiações gama, resultantes do processo. A análise dos raios gama prontos é aplicada geralmente a elementos com uma alta probabilidade de captura de nêutrons; elementos que levam à formação de isótopos estáveis; elementos cujos radioisótopos formados decaem rapidamente (poucos segundos) e elementos em que não é possível medir as emissões secundárias. A análise dos raios gama secundários, por sua vez, é aplicável a uma grande quantidade de elementos, uma vez, que a maioria leva à formação de radioisótopos, cujos tempos de decaimento são suficientemente longos para não apresentar inconvenientes de medição (GLASCOK, 2008).

4.2.3. A EQUAÇÃO GERAL DE ATIVAÇÃO

A atividade A , isto é, a taxa a que uma população de radioisótopos N decai emitindo uma ou mais partículas de qualquer tipo (p. ex. medida em Bq) se define como:

$$A = \lambda \cdot N \quad (4.2.1)$$

Onde λ (p. ex. em s^{-1}) é a *constante de decaimento radioativo* e é característica de cada radioisótopo, a qual representa a probabilidade de que um radioisótopo decaia por unidade de tempo.

Por outro lado, o número de decaimentos esperados dN em um intervalo de tempo dt há de ser proporcional ao número de radioisótopos presentes, de forma tal que:

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \cdot N \quad (4.2.2)$$

Integrando a *Equação 4.2.2*, obtêm-se o número de radioisótopos ainda presentes $N(t)$ após um tempo t :

$$N(t) = N(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (4.2.3)$$

Combinando as *Equações 4.2.3 e 4.2.1*, obtêm-se a *Lei do Decaimento Radioativo*:

$$A(t) = A(0) \cdot e^{-\lambda \cdot t} \quad (4.2.4)$$

Um parâmetro importante é o tempo de meia-vida $t_{1/2}$ (medido em segundos, horas, anos etc.), definido como o tempo que há de transcorrer para que a metade dos radioisótopos presentes tenha decaído:

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{\lambda} \quad (4.2.5)$$

Este tempo, ao observar-se a **Equação 4.2.5**, é característico da espécie radioativa ou radioisótopo.

Se uma amostra com N núcleos brancos é bombardeada (ou irradiada) com nêutrons sendo R a taxa de reação (n, λ), isto é, o ritmo com o qual ocorrem reações do tipo (n, λ) por unidade de tempo, se obtém N^* radioisótopos formados (com $N^* \ll N$), cujo incremento em função do tempo desde o começo da irradiação está descrito pela seguinte equação diferencial (MILOSLAV, 1970):

$$\frac{dN^*}{dt} = \tilde{N} \cdot R - \lambda \cdot N^* \quad (4.2.6)$$

Integrando a **Equação 4.2.6** para um tempo dado de irradiação t_i e combinando com a **Equação 4.2.1** obtêm-se a **Equação Geral de Ativação** (MILOSLAV, 1970):

$$A^*(t_i) = \tilde{N} \cdot R \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i}) \quad (4.2.7)$$

Onde $A^*(t_i)$ é a atividade dos N^* radioisótopos formados no tempo t_i de irradiação.

Observa-se que se $t_i \rightarrow \infty$ então $(1 - e^{-\lambda t_i}) = 1$, de forma que se pode definir a atividade saturada como sendo:

$$A_{sat}^* = A^*(t_i \rightarrow \infty) = \tilde{N} \cdot R \quad (4.2.8)$$

A qual se interpreta como sendo a Atividade máxima possível que se pode induzir em uma amostra com \tilde{N} núcleos brancos presentes sob uma *Taxa de Reação* R .

Como o número de isótopos (por tanto núcleos) de um elemento dado, para uma amostra com massa total m é:

$$\tilde{N} = \frac{N_A \cdot \theta \cdot F \cdot m}{M} \quad (4.2.9)$$

Onde M é a massa atômica do elemento θ é a abundância do isotópica do elemento, N_A é o *Número de Avogadro* e F é a fração do elemento na amostra.

Combinando (4.2.9) com (4.2.7), têm-se:

$$F = \frac{A^*(t_i)}{R} \cdot \frac{M}{N_A \cdot \theta \cdot m} \cdot \frac{1}{(1 - e^{-\lambda \cdot t_i})} \quad (4.2.10)$$

Portanto, é possível determinar a fração do elemento (F) na amostra, quando se conhecem:

- I. A *Atividade* justamente ao término da irradiação $A^*(t_i)$.
- II. A *Taxa de Reação* (n, γ) R .

Os demais parâmetros podem ser tomados da literatura (por serem constantes nucleares) e m, t_i são conhecidos pelo analista.

4.2.4. DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE (A)

Como anteriormente mencionado, para objeto da AAN é necessário conhecer a *Atividade* justamente ao término da radiação emitida pela amostra. Já que a maioria dos radioisótopos ao decair emitem radiação gama característica, isto é, de certas energias específicas, é de especial interesse medir o tipo de radiação para assim poder identificar e logo quantificar os radioisótopos formados durante a irradiação.

Após irradiar as amostras com nêutrons, essa deve ser transportada desde o lugar da irradiação até o sistema de detecção da irradiação gama. Se transcorrer um tempo t_d entre o fim da irradiação e o começo da detecção (ou contagem), a Atividade da amostra será dada, segundo (4.2.11):

$$A(t_d) = A^*(t_i) \cdot e^{-\lambda \cdot t_d} \quad (4.2.11)$$

Transcorrido um tempo t_c durante a contagem da radiação, a *Atividade* da amostra ao final de tal processo será dada, segundo (4.2.4) e (4.2.11):

$$A(t_c) = A(t_d) \cdot e^{-\lambda \cdot t_c} = A^*(t_i) \cdot e^{-\lambda \cdot t_d} \cdot e^{-\lambda \cdot t_c} \quad (4.2.12)$$

Se um radioisótopo ao decair tem uma probabilidade I_γ com energia E , então o número de raios gama N_γ com energia E emitidos pela mesma amostra durante o processo de detecção será dado por:

$$N_\gamma = I_\gamma \cdot [A(t_c) / \lambda] (1 - e^{-\lambda t_c}) \quad (4.2.13)$$

Como o sistema de detecção tem uma eficiência ε_p (adimensional) para medir os raios gama de energia E , então só se registrarão $N_p = \varepsilon_p \cdot N_\gamma$ raios gama com certa energia durante a contagem.

Portanto, a *Atividade* imediatamente ao término da irradiação ($A^*(t_i)$) é conhecida quando se combinam as **Equações 4.2.11, 4.2.12 e 4.2.13**:

$$A^*(t_i) = \frac{N_p \cdot \lambda}{\varepsilon_p \cdot I_\gamma} \cdot \frac{1}{e^{-\lambda \cdot t_d}} \cdot \frac{1}{(1 - e^{-\lambda \cdot t_c})} \quad (4.2.14)$$

Combinando as equações (4.2.14) e (4.2.11), a fração do elemento F na amostra será dada por:

$$F = \frac{(N_\gamma \cdot \lambda / m)}{e^{-\lambda \cdot t_d} \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_c}) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i})} \cdot \frac{M}{N_A \cdot \theta \cdot I_\gamma} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{\varepsilon_p} \quad (4.2.15)$$

Com a condição de que N_p seja corrigido pela perda devido a fenômenos de coincidência e tempo morto de detecção.

O parâmetro T , relacionado com a dependência temporal (parâmetro Temporal), é definido pela **Equação 4.2.16**.

$$T \equiv e^{-\lambda \cdot t_d} \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_c}) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i}) \quad (4.2.16)$$

Então equação (4.2.16) pode ser escrita da seguinte forma:

$$F = \left(\frac{N_p}{T \cdot m \cdot \varepsilon_p} \right) \cdot \left(\frac{\lambda \cdot M}{N_A \cdot \theta \cdot I_\gamma} \right) \cdot \frac{1}{R} \quad (4.2.17)$$

Já que por definição ($N_p / T \cdot m \cdot \varepsilon_p$) é uma quantidade experimental conhecida e ($\lambda \cdot M / N_A \cdot \theta \cdot I_\gamma$) é uma constante, o conhecimento da *Taxa de Reação* (n, γ) torna-se necessário, com o objetivo de determinar a fração do elemento na amostra.

4.2.5. DESCRIÇÃO DA TAXA DE REAÇÃO (n, γ)

Quando se irradia com nêutrons os núcleos atômicos de um dado elemento, a Taxa de Reação (n, γ) (em s^{-1}) será dada por (De CORTE, 1987a):

$$R = \int_0^{\infty} \sigma(v) \cdot \phi'(v) dv = \int_0^{\infty} \sigma(E) \cdot \phi'(E) dE \quad (4.2.18)$$

Onde $\sigma(v)$ (ou $\sigma(E)$) é a secção de choque de reação (n, γ) para um nêutron com velocidade v (ou energia E) e $\phi(v)$ (ou $\phi'(E)$) é o fluxo de nêutrons por unidade de velocidade (ou energia) para nêutrons com velocidade v (ou energia E).

Na **Equação 4.2.18**, a secção de choque $\sigma(v)$ (ou $\sigma(E)$) é a medida da probabilidade de que a reação (n, γ) que ocorre a uma velocidade v (ou energia E) do nêutron e, portanto dependerá do *isótopo branco* (De CORTE, 1987). A forma funcional de $\phi'(v)$ (ou $\phi(E)$), por sua vez, é complicada e dependente do local e geometria da irradiação. No entanto, introduzindo algumas observações válidas pode-se evitar a integração anterior e descrever a forma precisa da *taxa de reação* de maneira relativamente simples, através de formalismos e convenções (De CORTE, 1987).

- I. A dependência funcional de $\sigma(v)$ versus v pode ser interpretada como sendo $\sim 1/v$, ou de $\sigma(E)$ versus E como sendo $\sim 1/E^{1/2}$, na faixa de v (ou E) de interesse para a AAN. Acima de alguns eV várias ressonâncias começam a superpor-se (De CORTE, 1987a) (**Figura 4.2**). Essas ressonâncias e a forma $\sim 1/v$ são descritas pela equação de **Breit-Wigner** (BREIT; WIGNER, 1936). Somente poucas reações de interesse para a AAN mostram desvios significativos da dependência $\sim 1/v$ na região de energia abaixo dos 1,5 eV (WESTCOTT, 1955).

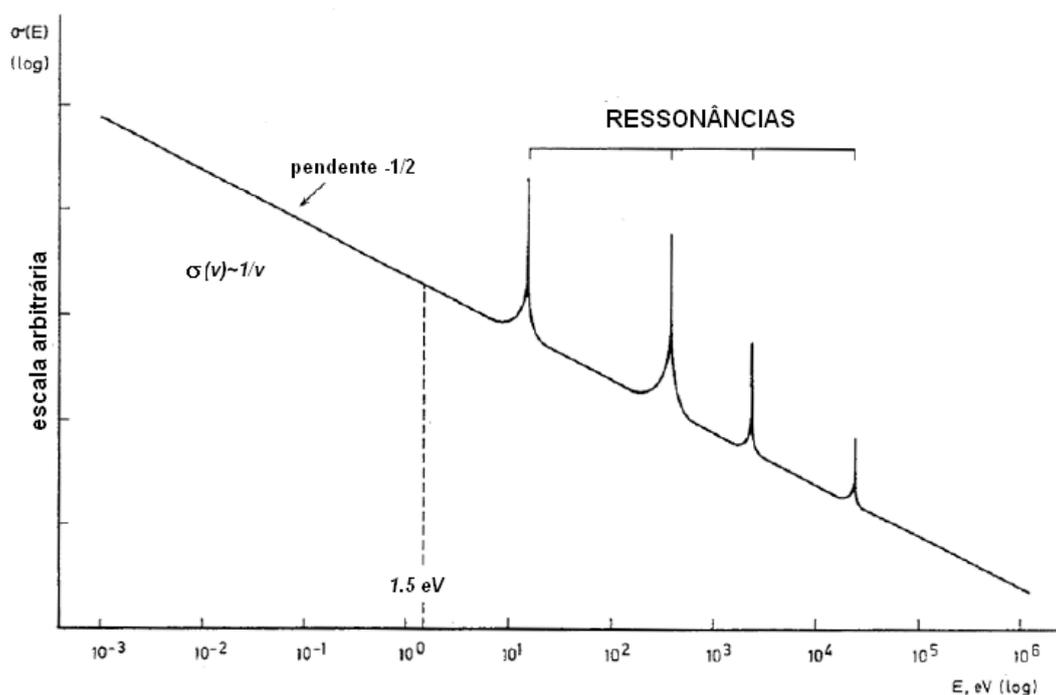


FIGURA 4.2: Representação esquemática da função $\sigma(E)$ versus E (De CORTE, 1987a);

- II. A distribuição do fluxo de nêutrons em função da energia ($\phi'(E)$ versus E), **Figura 4.3**, pode ser subdividida em três componentes:
- (a) Um espectro de nêutrons rápidos, com energia máxima de $\sim 0,7$ MeV (ao serem ligeiramente frenados pelo moderador). Como a função $\sigma(v)$ é muito pequena nesta região e o fluxo de nêutrons rápidos em condições de irradiação para AAN não é dominante, sua contribuição à *Taxa de Reação* (n, γ) pode ser desprezada (De CORTE, 1987).

- (b) Um espectro de nêutrons pouco energéticos (*índice t*), que após serem freados pelo moderador, estão em equilíbrio térmico com seu entorno (moderador). Este espectro pode ser descrito mediante uma distribuição de **Maxwell-Boltzmann** (DAHL, 1970). O máximo de tal distribuição $\phi_t'(E)$ ocorre para uma energia cinética dos nêutrons de $E(T_n) = kT_n$ ou uma velocidade $v(T_n) = (2kT_n/m_n)^{1/2}$, onde k é a constante de Boltzmann, T_n é a temperatura dos nêutrons e m_n é a massa do nêutron em repouso. Em condições ideais o máximo de E (~ 293 K) ≈ 25 meV ou v (~ 293 K) ≈ 2200 ms⁻¹. Os nêutrons situados nesta faixa de energias se denominam *térmicos*.
- (c) Um espectro neutrônico *epitérmico* (*índice e*), onde $\phi_c'(E)$ possui uma dependência aproximada de $\sim 1/E^{1+\alpha}$ onde α pode ser negativa, positiva ou zero e é independente da energia dos nêutrons (De CORTE, 1987). Pode-se assumir que o começo da região epitérmica se situa em uma energia de $\sim 0,35$ eV ou mais (STOUGHTON, 1959).

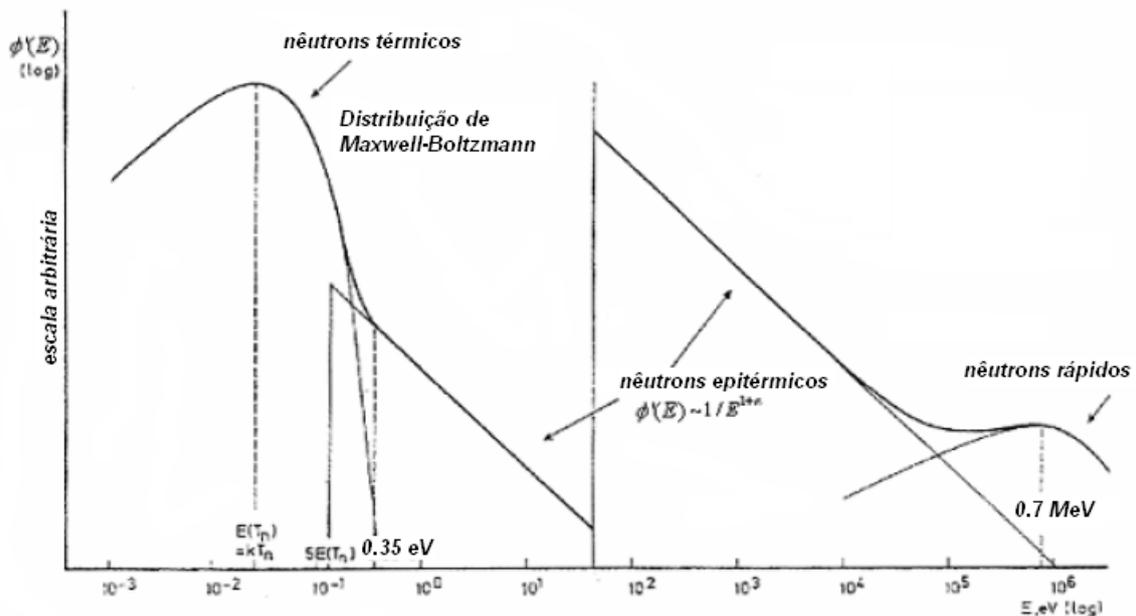


FIGURA 4.3: Representação esquemática da distribuição do fluxo de nêutrons $\phi'(E)$ versus E (De CORTE, 1987).

Se os isótopos são irradiados sob uma capa de Cádmio, a *Taxa de Reação* (n, γ) é reduzida drasticamente na região dos nêutrons pouco energéticos, já que estes são

fortemente absorvidos pelo Cádmiio devido a sua alta secção de choque de reação (n, γ) (causada pela ressonância de 0,178 eV na reação $^{113}\text{Cd}(n, \gamma) ^{114}\text{Cd}$). Ao estudar a função de *Transmissão para o Cádmiio* $t(E)$ (o número da fração de nêutrons que atravessam a cobertura cilíndrica de Cádmiio de 1 mm de espessura e com razão de altura-diâmetro igual a 2), em função da energia E dos nêutrons incidentes é possível idealizar a função como o “escalar” $t(E)$, com $t(E) = 0$ para $E < E_{\text{Cd}}$ e $t(E) = 1$ para $E \geq E_{\text{Cd}}$ (De CORTE, 1987a), onde E_{Cd} é conhecida como a *Energia de Corte do Cádmiio* e por convenção $E_{\text{Cd}} = 0,55$ eV se as duas condições abaixo são satisfeitas (GOLDSTEIN ET.AL., 1961):

- ✓ A secção de choque $\sigma(v)$ para os isótopos deve-se comportar de forma $\sim 1/v$ para energias de nêutrons de até $\sim 1,5$ eV.
- ✓ O Fluxo neutrônico deve ser homogêneo e isotrópico, com um fluxo epitérmico cuja dependência deve ser da forma $\sim 1/E^{1+\alpha}$ a partir dos $\sim 0,35$ eV.

Como o fluxo neutrônico na região térmica praticamente não afeta o fluxo neutrônico da região epitérmica acima de $\sim 0,35$ eV (só em caso de baixa termalização, isto é, para uma razão de fluxo térmico/epitérmico inferior a 50), a *Energia de Corte do Cádmiio* (E_{Cd}) é tomada geralmente como delimitador ou separador das regiões neutrônicas térmicas e epitérmicas (De CORTE, 1987).

A *Convenção de Høgdahl* (HØGDAHL, 1965) pode ser obtida pela **Equação 4.2.18**, tomando $\phi' = \phi_t' + \phi_e'$:

$$R = \int_0^{V_{\text{Cd}}} \sigma(v) \cdot \phi_t'(v) dv + \int_{E_{\text{Cd}}}^{\infty} \sigma(E) \cdot \phi_e'(E) dE \quad (4.2.19)$$

com $V_{\text{Cd}} = (2 \cdot E_{\text{Cd}} / m_n)^{1/2}$.

Desta forma a *Taxa de Reação* (n, γ) por núcleo é separada em dois componentes:

$$R_t = \int_0^{V_{\text{Cd}}} \sigma(v) \cdot \phi_t'(v) dv \quad (4.2.20)$$

Definida como a contribuição da *Taxa de Reação* (n, γ) devida ao fluxo neutrônico térmico, e:

$$R_e = \int_{ECd}^{\infty} \sigma(E) \cdot \phi_e'(E) dE \quad (4.2.21)$$

Definida como a contribuição da *Taxa de Reação* (n, γ) devida ao fluxo neutrônico térmico, epitérmico.

Como $\sigma(v) \sim 1/v$ até V_{cd} (de fato, até $\sim 1,5$ eV), pode-se escrever $\sigma(v) = \sigma_0 \cdot v_0 / v$ com σ_0 definida como secção de choque da reação (n, γ) do isótopo para uma velocidade do nêutron de $v_0 = v$ (~ 293 K). Os valores σ_0 para diversas reações (n, γ) podem se encontradas na literatura (MUGHABGHAB, 2008).

Assim (4.2.20) pode ser reescrita como:

$$R_t = \sigma_0 \cdot v_0 \int_0^{V_{Cd}} \frac{\phi_t'(v)}{v} dv = \sigma_0 \cdot \Phi_t \quad (4.2.22)$$

Onde $\Phi_t = v_0 \int_0^{V_{Cd}} \frac{\phi_t'(v)}{v} dv$ é denominado de *fluxo de nêutronico térmico* (HØGDAHL, 1965).

Por outro lado, já que se pode assumir $\phi'(E) \sim 1/E^{1+\alpha}$ a partir de uma energia E_{Cd} (de fato, desde $\sim 0,35$ eV), tem-se:

$$R_e = \Phi_e \cdot 1eV^\alpha \cdot \int_{ECd}^{\infty} \frac{\sigma(E)}{E^{1+\alpha}} dE = \Phi_e \cdot I(\alpha) \quad (4.2.23)$$

Onde $I(\alpha) = 1eV^\alpha \cdot \int_{ECd}^{\infty} \frac{\sigma(E)}{E^{1+\alpha}} dE$ é denominada a *integral de ressonância* e

$$\Phi_e = \frac{\left(\int_{E_1}^{E_2} \phi'_e(E) \cdot dE \right)}{\left(1eV^\alpha \cdot \left[-E^{-\alpha} / \alpha \right]_{E_1}^{E_2} \right)}$$

é denominado o *fluxo neutrônico epitérmico*, e E_1, E_2 são as cotas inferior e superior de energia do espectro epitérmico (HØGDAHL, 1965).

Então a Taxa de Reação (n, γ) pode ser escrita como:

$$R = R_t + R_e = \Phi_t \cdot \sigma_0 + \Phi_e \cdot I(\alpha) \quad (4.2.24)$$

Antes de relacionar a Taxa de Reação (n, γ) com a medida da *Atividade* induzida na amostra, é necessário introduzir alguns fatores de correção nas equações que descrevem a R_t e R_e (De CORTE, 1987):

- I. $G_t (\leq 1)$, devido à absorção de nêutrons térmicos na amostra, isto é, quando o fluxo neutrônico no interior da amostra se reduz drasticamente devido a uma alta absorção de nêutrons pelo elementos na superfície. Este efeito de matriz depende da densidade nuclear, da espessura da amostra e de σ_0 . O cálculo de G_t é realizado com auxílio de programas computacionais que utilizam as *Equações de Dwork e Zweifel* (DWORK ET.AL., 1955; ZWEIFEL, 1960).
- II. $G_e (\leq 1)$, devido à auto-absorção de nêutrons epitérmicos por parte da amostra, a qual depende da densidade nuclear, da espessura da amostra e de certos parâmetros de ressonância. O cálculo de G_e é realizado com auxílio de programas computacionais que utilizam as *Equações de Chernick e Vernon* (CHERNICK et. al., 1936).
- III. De acordo com o anteriormente demonstrado, as *Equações 4.2.23, 4.2.25 e 4.2.26* devem ser reescritas como:

$$R_t = G_t \cdot \sigma_0 \cdot \Phi_t \quad (4.2.25)$$

$$R_e = G_e \cdot I(\alpha) \cdot \Phi_e \quad (4.2.26)$$

$$R = R_t + R_e = G_t \cdot \Phi_t \cdot \sigma_0 + G_e \cdot \Phi_e \cdot I(\alpha) \quad (4.2.27)$$

Desta forma, combinando-se (4.2.23) e (4.2.27), tem-se que a fração do elemento na amostra a ser analisada é dada por:

$$F = \left(\frac{N_p}{T \cdot m} \right) \cdot \left(\frac{\lambda \cdot M}{N_A \cdot \theta \cdot I_\gamma} \right) \cdot \frac{1}{G_t \cdot \Phi_t \cdot \sigma_0 + G_e \cdot \Phi_e \cdot I(\alpha)} \cdot \frac{1}{\varepsilon_p} \quad (4.2.28)$$

A determinação de F pode ser realizada por métodos de padronização, tais como: *Padronização Relativa* (GIRARDI et. al., 1965). *Padronização Absoluta* (GIRARDI et. al., 1965) e *Padronização k0* (SIMONITS; De CORTE, 2003). Neste estudo, será utilizado, e comentado, somente o último destes métodos.

4.2.6. MÉTODO DE PADRONIZAÇÃO k0

A Concentração de Atividade de um radioisótopo em uma amostra (p.ex. medido em Bqg⁻¹) pode ser estimada como sendo:

$$A_{sp} = \left[\frac{N_p \cdot \lambda}{e^{-\lambda \cdot t_d} \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_c}) \cdot (1 - e^{-\lambda \cdot t_i}) \cdot m} \right] = \frac{N_p \cdot \lambda}{T \cdot m} \quad (4.2.29)$$

Então se uma amostra *multi-padrão* (índice *s*) com massa conhecida m_s de um dado elemento é irradiado conjuntamente com um monitor (mono-padrão; índice *c*) cuja massa m_c de um elemento é também conhecida, tem-se que o quociente entre suas *Concentrações de Atividades* pode ser calculado como (GIRARDI et. al., 1965):

$$k_c(s) \equiv \frac{A_{sp}(s)}{A_{sp}(c)} \quad (4.2.30)$$

Utilizando as *Equações 4.2.28, 4.2.29 e 4.2.30*, segue-se que $k_c(s)$ pode ser dado por:

$$k_c(s) = \frac{M_c \cdot \theta_s \cdot I_{\gamma,s} \cdot \sigma_{0,s}}{M_s \cdot \theta_c \cdot I_{\gamma,c} \cdot \sigma_{0,c}} \cdot \left[\frac{G_{t,s} \cdot f + G_{e,s} \cdot Q_s(\alpha)}{G_{t,c} \cdot f + G_{e,c} \cdot Q_c(\alpha)} \right] \cdot \frac{\varepsilon_{p,s}}{\varepsilon_{p,c}} \quad (4.2.31)$$

Onde $f \equiv \Phi_t / \Phi_c$ é a razão de *fluxo térmico-epitérmico* e $Q(\alpha) \equiv I(\alpha) / \sigma_0$ é a razão entre a integral de ressonância e a *secção de choque* (n, γ) do isótopo para nêutrons com velocidade v_0 .

Portanto, utilizando-se a AAN, pode-se determinar para um elemento de interesse, o analito (*índice a*), sua fração F_a na amostra, se esta é irradiada conjuntamente com o *monitor*:

$$F_a = \left(\frac{N_p \cdot \lambda}{T \cdot m} \right) \cdot \frac{1}{A_{sp}(c)} \cdot \frac{1}{k_c(s)} \quad (4.2.32)$$

Com a condição de que o padrão contenha o mesmo isótopo que o analito e que não haja variabilidade isotrópica ($\theta_a = \theta_s$), as condições descritas a seguir serão observadas (De CORTE, 1987a):

- I. A absorção de nêutrons é essencialmente a mesma para o analito e para o multi-padrão juntos ao *monitor*, nas condições de irradiação para a determinação do $k_c(s)$ e a análise ($(G_{t,a})_{\text{análise}} = (G_{t,s})_{k_c(s)}$, $(G_{e,a})_{\text{análise}} = (G_{e,s})_{k_c(s)}$, $(G_{t,c})_{\text{análise}} = (G_{t,c})_{k_c(s)}$ e $(G_{e,c})_{\text{análise}} = (G_{e,c})_{k_c(s)}$).
- II. f e α não mudam significativamente nas condições de irradiação para a determinação do $k_c(s)$ e a análise ($(f)_{\text{análise}} = (f)_{k_c(s)}$ e $(\alpha)_{\text{análise}} = (\alpha)_{k_c(s)}$). Portanto, a aplicação da *Equação 4.2.32* estará sujeita à posição de irradiação (posição com relação ao fluxo de nêutrons), onde o $k_c(s)$ foi determinado. Essa condição pode ser depreciada se $G_e Q(\alpha) \ll G_t f$ para o multi-padrão e o analito juntos ao monitor e para ambas as posições de irradiação, uma vez, que os

parâmetros f e α desapareceriam da **Equação 4.2.31** (DAMSGAARD ET.AL., 1978);

- III. A eficiência do detector ε_p , incluindo a atenuação dos raios gama, deve ser essencialmente a mesma para o multi-padrão e o analito juntos ao monitor nas condições de medição da atividade, tanto para a análise como para a determinação do $k_c(s)$, ($(\varepsilon_{p,a})_{\text{análisis}} = (\varepsilon_{p,s})_{k_c(s)}$ e $(\varepsilon_{p,c})_{\text{análisis}} = (\varepsilon_{p,c})_{k_c(s)}$). Portanto, a aplicação da **Equação 4.2.32** estará sujeita à configuração geométrica de medição onde o $k_c(s)$ foi determinado (De CORTE, 1987).

A vantagem de (4.2.32) é sua simplicidade com a condição de que os $k_c(s)$ tenham sido determinados *a priori*, entretanto a desvantagem é a rigidez dos fatores $k_c(s)$ com respeito às condições experimentais: Se o detector se danifica, por exemplo, os fatores $k_c(s)$ tem de ser determinados novamente (GIRARDI et. al., 1965).

Alguns autores tem sugerido normalizar os fatores $k_c(s)$ com respeito às condições de irradiação, com a qual seria necessário monitorar os parâmetros f e α (De CORTE et. al., 1969). O Método de Padronização k_0 surge então, em 1975, da seguinte maneira (De BRUIN et.al., 1972):

Se os fatores $k_c(s)$ determinados experimentalmente, são normalizados a partir de condições experimentais de irradiação (f e α) e de medição (ε_p), se obtém da **Equação 4.2.30** em função da **Equação 4.2.31**, onde os fatores $k_{0,c}(s)$ estão definidos como *constantas nucleares*:

$$k_{0,c}(s) = \frac{M_c \cdot \theta_s \cdot I_{\gamma,s} \cdot \sigma_{0,s}}{M_s \cdot \theta_c \cdot I_{\gamma,c} \cdot \sigma_{0,c}} \quad (4.2.33)$$

Os quais podem ser tabelados e publicados na literatura como parâmetros geralmente úteis.

Considerando os índices s , referindo-se à amostra, e c ao padrão o k_0 é definido por: M que é o peso atômico do elemento, θ é a abundância isotópica do elemento, I_γ é a abundância absoluta medida, σ_0 é secção de choque a nêutrons térmicos.

Suponha-se então que a amostra de interesse é irradiada conjuntamente com o monitor (*mono-padrão; índice m*), de massa conhecida m_n de um elemento padrão para

o qual se tem um fator $k_{0,c}(m)$ determinado experimentalmente. Então é conveniente $k_{0,c}(s)/k_{0,c}(m)=k_{0,m}(s)$ para as condições de irradiação (f e α) e medição (ε_p) da análise, a fração do analito pode ser obtida (com $k_{0,c}(s) = k_{0,c}(a)$):

$$F_a = \left[\frac{\left(\frac{N_p \cdot \lambda}{T \cdot m} \right)_a}{A_{sp}(m)} \right] \cdot \frac{k_{0,c}(m)}{k_{0,c}(a)} \cdot \left[\frac{G_{t,m} \cdot f + G_{e,m} \cdot Q_m(\alpha)}{G_{t,a} \cdot f + G_{e,a} \cdot Q_a(\alpha)} \right] \cdot \frac{\varepsilon_{p,m}}{\varepsilon_{p,a}} \quad (4.2.34)$$

Com a condição de que não haja variabilidade isotrópica ($\theta_a = \theta_s$).

No caso em que o monitor (*índice c*) = monitor (*índice m*), tem-se que $k_{0,m}(s) = k_{0,m}(a)$ e por tanto:

$$F_a = \left[\frac{\left(\frac{N_p \cdot \lambda}{T \cdot m} \right)_a}{A_{sp}(m)} \right] \cdot \frac{1}{k_{0,c}(a)} \cdot \left[\frac{G_{t,m} \cdot f + G_{e,m} \cdot Q_m(\alpha)}{G_{t,a} \cdot f + G_{e,a} \cdot Q_a(\alpha)} \right] \cdot \frac{\varepsilon_{p,m}}{\varepsilon_{p,a}} \quad (4.2.35)$$

Se desejarmos expressar a quantidade do analito na amostra em termos da sua concentração ρ_α (p.ex. em $\mu\text{g/g}$ ou ppm) em lugar de expressá-la em uma fração F_a (adimensional), bastará fazer a troca $\rho_\alpha (\mu\text{g/g}) = F_a \cdot 10^6$, pelo que a **Equação 4.2.34**:

$$\rho_a \left(\frac{\mu\text{g}}{\text{g}} \right) = \left[\frac{\left(\frac{N_p \cdot \lambda}{T \cdot m} \right)_a}{A_{sp}(m)} \right] \cdot \frac{10^6}{k_{0,c}(a)} \cdot \left[\frac{G_{t,m} \cdot f + G_{e,m} \cdot Q_m(\alpha)}{G_{t,a} \cdot f + G_{e,a} \cdot Q_a(\alpha)} \right] \cdot \frac{\varepsilon_{p,m}}{\varepsilon_{p,a}} \quad (4.2.36)$$

Definindo o *Fator do Comparador* (*índice m*) como sendo (De CORTE; SIMONITS, 1994):

$$Fc(m) \equiv \frac{A_{sp}(m)}{\varepsilon_{p,m}} \cdot \left[\frac{10^{-6}}{G_{t,m} \cdot f + G_{e,m} \cdot Q_m(\alpha)} \right] \quad (4.2.37)$$

Então (4.8.36) toma a forma definitiva:

$$\rho_a \left(\frac{\mu g}{g} \right) = \left[\frac{\left(\frac{N_p \cdot \lambda}{T \cdot m} \right)_a}{Fc(m)} \right] \cdot \frac{1}{k_{0,m}(a)} \cdot \left[\frac{1}{G_{t,a} \cdot f + G_{e,a} \cdot Q_a(\alpha)} \right] \cdot \frac{1}{\varepsilon_{p,a}} \quad (4.2.38)$$

O fator do Monitor não só é um parâmetro útil no cálculo de concentrações elementares, mas também é um bom indicador da precisão com que o detector e o espectro neutrônico foram calibrados (De CORTE; SIMONITS, 1994).

O Método de Padronização k_0 faz a substituição das constantes nucleares absolutas por fatores k_0 determinados experimentalmente. Isto permite eliminar os erros sistemáticos devido a incertezas nos valores de ditas constantes, sempre que os fatores k_0 determinados experimentalmente sejam bem precisos e parâmetros como f e α se mantenham constantes durante as irradiações.

É necessário comentar que tanto os fatores k_0 , como os valores de $(N_p \cdot \lambda / T)$ e $Q(\alpha)$, tem de ser modificados em caso de decaimentos complexos e/ou ativações ramificadas (De CORTE, 1987).

Para a utilização das **Equações 4.2.33 e 4.2.35** no o desenvolvimento e aplicação do *Método de Padronização k_0* , os seguintes passos devem ser realizados:

- I. Para a contribuição da ativação devido ao fluxo epitérmico deve-se:
 - Determinar experimentalmente de f ;
 - Determinar experimentalmente de α ;
 - Determinar experimentalmente de $Q(\alpha)$;
- II. A determinação experimental dos fatores k_0 deve ser mediante a **Equação 4.2.39 (item 4.2.7)** ou se o item I for satisfeito, pode-se utilizar a **Equação 4.2.33**;

- III. A determinação experimental de ε_p deve ser também realizada para as diversas configurações geométrica das amostras e de medição, incluindo-se atenuação dos raios gama;
- IV. A correção de N_p por perdas devido a fenômenos de coincidência, tempo morto de detecção e interferências de raios gama, deve ser considerada (*seções 4.2.10, 4.2.9 e 4.2.11*, respectivamente).

4.2.7. DETERMINAÇÃO DE f e α

Durante o desenvolvimento do *Método de Padronização k_0* , foi reconhecida de imediato a necessidade de desenvolver procedimentos práticos e precisos que consideram a distribuição epitérmica do fluxo neutrônico (De WISPELEARE et. al., 1979). Assim sendo, verificou-se que a dependência de $\sim 1/E^{1+\alpha}$ do espectro epitérmico, com $\alpha \neq 0$ era bem mais uma regra geral que uma exceção (MOENS, 1979).

Portanto, para a determinação os fatores k_0 sem necessidade de introduzir f e $Q(\alpha)$ deve-se irradiar conjuntamente o multi-padrão (*índice s*) e o monitor (*índice c*) com e sem uma camada de Cádmiio (*índice e*) (De CORTE, 1987):

$$k_{0,c}(s) = \frac{A_{sp}(s) - (A_{s,p}(s))_e}{A_{sp}(c) - (A_{s,p}(c))_e} \cdot \frac{G_{t,c}}{G_{t,s}} \cdot \frac{\varepsilon_{p,c}}{\varepsilon_{p,s}} \quad (4.2.39)$$

De tal forma que utilizando o método bi-isotópico (SIMONITS et. al., 1980), e escrevendo a *Equação 4.2.33* para os isótopos (*índice a, b*) pode-se obter f (recordando que $k_{0,c}(a)/k_{0,c}(b) = k_{0,b}(a)$):

$$f = \frac{G_{e,a} \cdot \frac{k_{0,c}(a)}{k_{0,c}(b)} \cdot \frac{\varepsilon_{p,a}}{\varepsilon_{p,b}} \cdot Q_a(\alpha) - G_{e,b} \cdot \frac{A_{sp}(a)}{A_{sp}(b)} \cdot Q_b(\alpha)}{G_{t,b} \cdot \frac{A_{sp}(a)}{A_{sp}(b)} - G_{t,a} \cdot \frac{k_{0,c}(a)}{k_{0,c}(b)} \cdot \frac{\varepsilon_{p,a}}{\varepsilon_{p,b}}} \quad (4.2.40)$$

Observa-se que agora o problema é a determinação de α e à conseqüente avaliação de $Q(\alpha)$.

$Q(\alpha)$ está definido, segundo (4.2.23) e (4.2.31), como sendo:

$$Q_b(\alpha) = \frac{I(\alpha)}{\sigma_0} = \frac{1eV^\alpha}{\sigma_0} \cdot \int_{ECd}^{\infty} \frac{\sigma(E)}{E^{1+\alpha}} dE \quad (4.2.41)$$

Portanto, é possível realizar a integração de (4.2.41) uma vez determinado α . Entretanto, um conhecimento incompleto da função $\sigma(E)$ pode levar a uma incerteza inaceitável em $Q(\alpha)$ (RYVES, 1969). Então, parece mais promissor calcular $Q(\alpha)$ de uma maneira mais simples, convertendo os valores $Q(\alpha = 0)$ compilados na literatura, através do cálculo de α , a valores de $Q(\alpha)$ (MOENS, 1979). Para isso, deve-se introduzir o conceito de *Energia de Ressonância Efetiva* \bar{E}_r (JOVANOVIC et. al., 1985). Esta energia seria uma hipotética ressonância simples que nos fornece como resultado a mesma *Taxa de reação* (n, γ) dada pela ressonância verdadeira do isótopo. \bar{E}_r , depende da distribuição do fluxo neutrônico epitérmico, e por tanto de α , sendo denotada como $\bar{E}_r(\alpha)$ (JOVANOVIC et. al., 1985):

$$(\bar{E}_r(\alpha))^{-\alpha} = \frac{I'(\alpha)}{I'(\alpha = 0)} \quad (4.2.42)$$

Sendo $I'(\alpha)$ e $I'(\alpha = 0)$ denominados como as integrais de *ressonância reduzidas* (ao subtrair-se o comportamento $\sim 1/v$).

Em termos da expressão de Breit-Wigner (BREIT;WIGNER,1936):

$$(\bar{E}_r(\alpha))^{-\alpha} = \frac{1}{\sum_i w_i} \cdot \sum_i w_i \cdot E_{r,i}^{-\alpha} \quad (4.2.43)$$

onde $w_i = (z\Gamma_\gamma\Gamma_n / \Gamma) / E_{r,i}^2$ com $z =$ *fator de peso estatístico* (adimensional) para os spins do núcleo alvo e do nêutron, Γ_γ é igual à largura de *ressonância radiante* (em eV),

Γ_n = largura de ressonância neutrônica (em eV), Γ é igual à largura de ressonância total (em eV), sendo $E_{r,i}$ = a energia da i -ésima ressonância do isótopo (em eV).

Tem sido demonstrado, que $E_r(\alpha)$, energia de ressonância efetiva, pode ser aproximado por um valor \bar{E}_r , independente de α (JOVANOVIĆ et. al., 1985):

$$\ln(\bar{E}_r) = \frac{1}{\sum_i w_i} \cdot \sum_i w_i \cdot \ln E_{r,i} \quad (4.2.44)$$

Portanto, a conversão $Q(0) \rightarrow Q(\alpha)$ pode ser escrita (JOVANOVIĆ et. al., 1985):

$$Q(\alpha) = [Q(0) - 0.429] \cdot \bar{E}_r^{-\alpha} + \frac{0.429}{(2 \cdot \alpha + 1) \cdot (0.55)^\alpha} \quad (4.2.45)$$

Em 1979 uma primeira geração de valores de \bar{E}_r para 96 isótopos de interesse analítico foi publicada (MOENS, 1979). O cálculo se realizou com base na **Equação 4.2.44** e nos parâmetros de ressonância. Em 1986, uma segunda geração de valores \bar{E}_r , foi computada para 126 isótopos de interesse analítico (JOVANOVIĆ et. al., 1984).

Com isso a determinação experimental de (α) (*in situ*) foi obtida pelo *método dos multi-monitores* (De CORTE, 1987). Este método consiste em um conjunto de N monitores (*mono-padrões*; índice $j=1,2,\dots,N$) que são irradiados conjuntamente com um monitor de referência (*mono-padrão*; índice r) sob todo o espectro neutrônico. Logo, as atividades são medidas em um detector com eficiência ε_p bem conhecida. Se todos os monitores têm uma dependência $\sigma(v) \sim 1/v$ até $\sim 1,5$ eV, α pode ser obtida da imagem ($-\alpha$) da reta que se obtém do gráfico $[(\bar{E}_{r,i})^{-\alpha} B_j]$, versus $\log[\bar{E}_{r,i}]$, com B_j definido como:

$$B_j \equiv \frac{\varepsilon_{p,j} \cdot \frac{A_{sp}(j)}{k_{0,c}(j)} - \varepsilon_{p,r} \cdot \frac{A_{sp}(r)}{k_{0,c}(r)}}{Q_j(\alpha) \cdot \frac{G_{e,j}}{G_{t,j}} - Q_r(\alpha) \cdot \frac{G_{e,r}}{G_{t,r}}} \quad (4.2.46)$$

Portanto, α pode ser calculada integrando a equação:

$$\alpha + \frac{\sum_j^N \left[\left\{ \log(\bar{E}_{r,j}) - \frac{\sum_j^N \log(\bar{E}_{r,j})}{N} \right\} \cdot \left\{ \log(\bar{E}_{r,j})^{-\alpha} \cdot B_i - \frac{\sum_j^N \log\{(\bar{E}_{r,j})^{-\alpha} \cdot B_i\}}{N} \right\} \right]}{\left\{ \log(\bar{E}_{r,j}) - \frac{\sum_j^N \log(\bar{E}_{r,j})}{N} \right\}^2} = 0 \quad (4.2.47)$$

De onde o monitor de referência não está incluído nas séries. O mínimo de monitores é três ($N = 2$ mais um de referência), e esses devem ser medidos em condições tais que os fenômenos de coincidência sejam desprezíveis.

4.2.8. ESPECTROMETRIA GAMA

Como *espectrometria gama* se denota a todas as técnicas associadas á detecção de raios gama e seu correspondente processamento. A emissão de raios gama é a forma mais natural em que um núcleo excitado perde energia. Uma *transição gama* pode ser definida então como a passagem de um estado nuclear excitado a um estado de menor excitação onde o núcleo conserva seu número atômico mássico. Os estados excitados aparecem como resultado de: (1) processos de decaimento radioativo; (2) reações nucleares; (3) excitação direta desde o estado fundamental; e (4) transições do núcleo.

A radiação gama pode ser descrita como o resultado de efeitos eletromagnéticos devido a trocas na distribuição das cargas de um núcleo atômico (ADAMS, 1970).

4.2.9. DETECÇÃO E MEDIDA DA RADIAÇÃO GAMA MEDIANTE DETECTORES SEMICONDUTORES

As energias dos elétrons de um átomo isolado possuem, de acordo com postulados da Mecânica Quântica, valores discretos. Mesmo assim, existe um número finito de níveis de energia que só podem ser ocupados por elétrons cujas energias sejam iguais à dos níveis em questão. Quando um elétron passa de um nível de maior energia a um de menor energia, é emitido um fóton ou raio de luz, cuja energia será igual à diferença de energia entre estes níveis.

No caso de alguns gases, os átomos estão tão distanciados entre si que se pode considerá-los separados, mas em sólidos cristalinos, a distância entre os átomos é muito pequena (da ordem de alguns angstroms), sendo a interação entre eles considerável. Os níveis energéticos dos elétrons das camadas internas praticamente não são afetados, mas os das camadas externas se desdobram, ou seja, elas são compartilhadas por vários átomos. A separação entre os níveis depende da distância inter-atômica e como em um cristal são muitos os átomos que inter-atuam, ou seja, um dado nível se desdobra em várias, dando origem ao que se denomina *bandas de energia*. Estas bandas são catalogadas da seguinte forma (FINN; ALONSO, 1995).

- ✓ A *banda de valência*: está ocupada pelos elétrons que se encontram na última camada ou nível energético dos átomos. Os elétrons de valência são os que formam os enlaces entre átomos, mas não intervêm na condução elétrica.
- ✓ A *banda de condução*: está ocupada por elétrons livres, quer dizer, aqueles que estão desligados de seus átomos e podem se mover facilmente. Estes elétrons são os responsáveis por conduzir a corrente elétrica.
- ✓ Entre a banda de valência e a de condução existe uma zona denominada *banda proibida*, que separa as bandas de valência e de condução, na qual não podem se encontrar elétrons.

Basicamente a detecção de radiação gama (com detectores semicondutores) ocorre se esta interage com um sólido cristalino projetado de tal forma que ele atue eficientemente sob o efeito fotoelétrico. Desta forma os elétrons da banda de valência são promovidos à banda de condução em primeira instância. Estes elétrons são logo orientados, mediante uma diferença de potencial, em direção ao catodo para se recolher

a carga que será logo transformada em um pulso elétrico, através de uma cadeia instrumental eletrônica. A amplitude deste pulso elétrico (em Volts-V) é proporcional à quantidade de energia depositada pelo raio gama incidente.

Os pulsos de corrente que saem do detector são usualmente acoplados a um *Pré-amplificador*, devido à sua extremamente baixa amplitude, e logo são enviados a um *Amplificador*. Para assegurar a precisão das medições é necessário que a amplificação dos pulsos seja a mais linear e definida possível.

Existem várias fontes de distorção nas medições devido à amplificação realizada, algumas destas são (KNOLL, 1989):

- ✓ Acúmulo de pulsos devido a um tempo de relaxação demasiadamente longo do amplificador, quando se tem muitos pulsos consecutivos. No entanto, tal acúmulo pode ser solucionado dispondo-se de um circuito com um tempo de relaxação muito curto, usualmente um circuito RC que permite regular com facilidade o tempo de queda do sinal.
- ✓ Ruído devido à blindagem *Faraday* do circuito, ressonâncias dos componentes e outros fatores.

Para conhecer quantos raios gama são emitidos dentro de uma faixa de energias dada, um *Discriminador* deve estar acoplado à montagem experimental. Os pulsos que chegam ao discriminador são regulados levando-se em conta sua amplitude (em V), assim pode-se separar o sinal útil do ruído de fundo, usualmente devido à radiação cósmica e a decaimentos radioativos de outros materiais em torno da montagem. A análise dos pulsos se fundamenta principalmente em dois valores que devem ser controlados com precisão na hora de realizar as medições ou contagem. Estes dois valores são a faixa de amplitudes dos pulsos (em V) emitidos pela rede detectores-amplificadores e o número de pulsos que se registram dentro de cada faixa.

Um *Analizador Multicanal* é uma cadeia de discriminadores e contadores ajustados de maneira que seus respectivos canais sejam contíguos e possam assim formar, um *Espectro ou histograma de pulsos* (número de pulsos recebidos por canal). São capazes de realizar medições em vários canais ao mesmo tempo, dados em largura do canal e em número de canais exigidos pelo analista (configuração dos canais, tempo de medição etc.). O analisador multicanal precisa estar acoplado a um *Conversor Analógico-digital*

para converter os pulsos analógicos recebidos em números digitalizados proporcionais à amplitude dos ditos pulsos (CANBERRA, 2008).

Para compensar pelo *tempo morto* (o tempo durante o qual o sistema de detecção está ocupado processando um pulso e não está disponível para processar novos pulsos) é necessário acoplar, entre o pré-amplificador e o analisador multicanal, um *Módulo de Contagem Livre de Perdas* (MCLP). Esse, por sua vez, permitirá somar C contagens (pulsos) a cada canal onde haja sido aceito um pulso recentemente através de um fator de prioridade que toma em consideração o número de pulsos gerados que não foram processados e o dito *intervalo de tempo morto* (CANBERRA, 2008).

Existem diversos tipos de cristais que podem ser utilizados para a detecção da radiação. Atualmente, os mais utilizados são *detectores de cristal semiconductor intrínseco de Germânio Hiper Puro* (GeHP) (KNOLL, 1989).

Finalmente, o esquema do sistema de detecção é o seguinte (**Figura 4.4**):

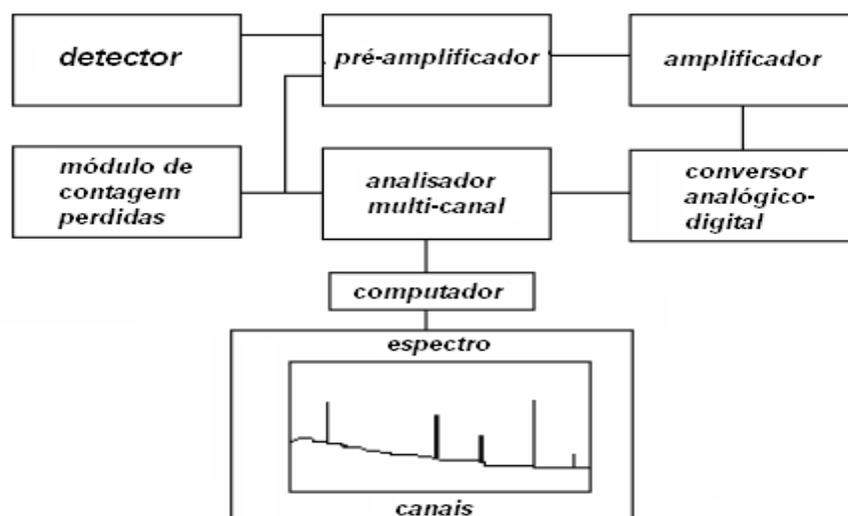


FIGURA 4.4: Esquema geral do sistema de detecção da radiação gama.

4.2.10. QUANTIFICAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA

O principal interesse na quantificação da radiação gama de maneira eficientemente é o efeito fotoelétrico no detector, de forma tal que as cargas recolhidas mediante a diferença de potencial sejam proporcionais à energia do raio gama incidente. Se isso ocorrer de forma ideal então se pode observar que a distribuição de cargas recolhidas (ou pulsos coletados), para uma série de eventos fotoelétricos monos-energéticos, é uma

função de delta. Em condições reais, existe uma série de fontes de flutuações que nos distanciam de dita situação ideal. Estas incluem qualquer ruído devido aos componentes eletrônicos dos instrumentos; desvios de características de operação do detector; e ruído estatístico devido à natureza discreta das cargas recolhidas. Sendo o ruído estatístico a fonte é mais importante de erro, já que esta representa uma quantidade mínima irreduzível de flutuação que sempre estará presente sem importar o quanto preciso seja o sistema de detecção. Se só considerarmos esta flutuação inerente, se pode estimar sua magnitude, assumindo que a formação dos portadores de carga em que o detector (elétrons promovidos à banda de condução) é um processo regido pela *distribuição de Poisson*.

Se um número total de N_c portadores de carga são gerados em média para cada interação fotoelétrica, o desvio padrão esperado seria $(N_c)^{1/2}$ passa a caracterizar cada interação. Portanto, a distribuição das cargas coletadas (ou pulsos coletados) há de ter a forma funcional de uma *Gaussiana*, já que N_c é tipicamente um número elevado, e o número de interações fotoelétricas também. Neste caso, a distribuição dos pulsos $G(E)$ devido a interações fotoelétricas mono-energéticas de energia E , terão a forma (KNOLL, 1989):

$$G(E) = \frac{A_r}{\sigma \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot \exp \left[-\frac{(E - E_0)^2}{2 \cdot \sigma} \right] \quad (4.2.48)$$

Onde $\sigma = \text{FWHM} / 2.35$, com FWHM a largura a media altura da Gaussiana (**Figura 4.5**), A_r sua área e E_0 o centróide.

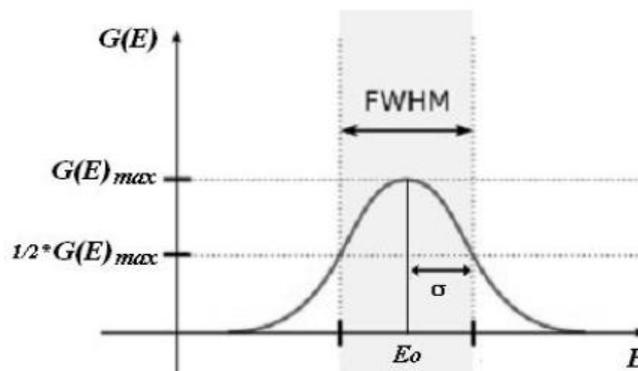


FIGURA 4.5: Representação da distribuição dos pulsos $G(E)$ versus E (KNOLL, 1989).

Se forem consideradas as demais flutuações, então:

$$(FWHM_{total})^2 = \sum_i (FWHM_i)^2 \quad (4.2.49)$$

Com $i =$ cada fonte de flutuação.

Nos espectros gama (**Figura 4.6**), denomina-se comumente *fotopicos* as distribuições Gaussianas (ADAMS, 1970), sendo σ o *desvio padrão* do fotopico. Desta forma, a quantificação da radiação gama das amostras leva é feita com o ajuste de uma Gaussiana do tipo (4.2.48) a cada fotopico, sendo $A_\gamma = N_p$ e o número de raios gama registrados com energia E_0 . A esse processo se denomina *deconvolução do fotopico* alcançado facilmente com o uso de programas computacionais de espectrometria gama.

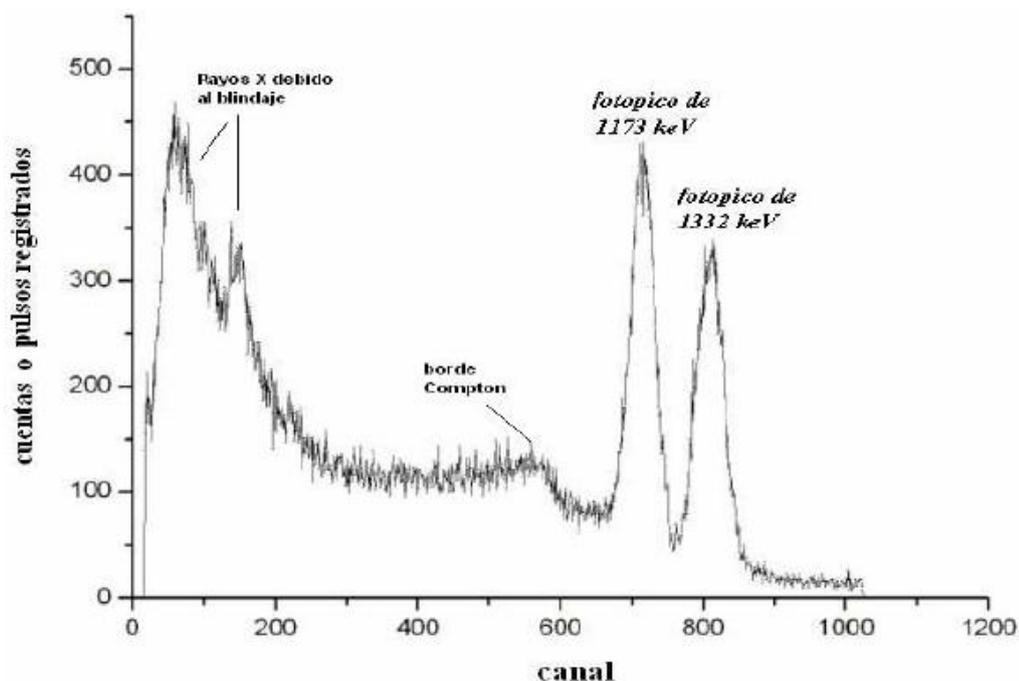


FIGURA 4.6: exemplo de um espectro obtido ao medir o radioisótopo Cobalto-60

Uma propriedade importante do detector é a sua *Resolução*, dada por:

$$R_{es} = \frac{FWHM}{E_0} \quad (4.2.50)$$

Para facilitar a comparação entre distintos instrumentos R_{es} precisa-se calcular um fotopico com energia E_0 específica (p. ex. fotopico de 1332 keV do Cobalto-60). A resolução do detector é uma quantidade adimensional, usualmente expressa em porcentagem e portanto quanto menor for seu valor, melhor o detector diferencia os fotopicos. Uma regra geral, é que o analista pode diferenciar os fotopicos de uma amostra, se estes estão separados por mais de um valor de FWHM nesta região de energias (ADAMS, 1970), é necessária a realização prévia da calibração utilizando multi-padrões “quase-puntuais” de radioisótopos com fotopicos bem definidos e conhecidos, para determinação dos parâmetros h_i :

$$FWHM(E) = h_1 \cdot E^2 + h_2 \cdot E + h_3 \quad (4.2.51)$$

Com a definição dos parâmetros h_i pode-se então conhecer as energias dos raios gama registrados (ou pulsos registrados) utilizando os mesmos procedimentos de medidas de multi-padrões, bem como identificar e quantificar os radioisótopos formados durante a ativação.

Para a quantificação do número de raios gama emitido é indispensável o conhecimento da *eficiência do sistema de detecção*, que se define como o quociente:

$$\mathcal{E}_p = \frac{N_p}{N_\gamma} \quad (4.2.52)$$

Onde N_p é o número de raios gama de energia E que são registrados e N_γ é o número total de raios gama de energia E emitidos pela amostra. A determinação da eficiência para condições ideais de “referência” (*índice ref.*) através da medida de multi-padrões quase-puntuais de radioisótopos com atividades e energias gama bem conhecidas a uma distancia do detector (p.ex. 15 a 20 cm), onde os fenômenos de coincidência sejam desprezíveis. Desta forma, é possível determinar experimentalmente a curva $\log(\mathcal{E}_p^{ref})$ versus $\log(E)$. Essa curva pode ser separada em várias regiões de energia, de maneira tal a poder realizar ajustes nos permitam unir suavemente as regiões:

$$\log(\varepsilon_p^{ref}) = c_0 + c_1 \cdot \log(E) + \dots + c_n \cdot \log(E)^n \quad (4.2.53)$$

Já que na AAN é inevitável a necessidade de medir amostras de diversos tamanhos e nas proximidades do detector, se requer a introdução da eficiência do sistema de detecção para as condições geométricas de análises (*índice geo*).

Tal índice pode ser obtido através de inúmeros procedimentos experimentais ou através de programas computacionais que fazem uso da *Quadratura de Legendre* (De CORTE, 1987). Tais programas requerem o fornecimento de dados sobre as dimensões da fonte e do detector, sua distância, espessura de todos os materiais absorvedores interpostos. Desta forma, uma vez que se conheça a composição aproximada da amostra (p.ex. ao realizar uma primeira quantificação multi-elementar), a geometria deve redefinir-se tomando em consideração dita composição aproximada para obter-se assim um valor mais preciso desta (De CORTE, 1987).

O número de raios gama N_p com energia E registrados, mediante o sistema de detecção deve ser também corrigido por *fenômenos de coincidência*. Os fenômenos de coincidência se originam quando dois ou mais radiações gama emitidas (por um radioisótopo) sem atraso aparente o apreciável (radiações em cascata), e dão lugar a uma deposição total ou parcial de energia no detector.

Na prática da AAN, os raios gama medidos experimentalmente são considerados importantes analiticamente só se suas energias soa maiores que ~ 100 keV. A razão disto é a presença do *fundo Compton*, acumulado no espectro, devido a raios gama muito energéticos, a diminuição considerável da eficiência do sistema de detecção abaixo de dita energia, por causa dos materiais atenuantes no corpo do detector.

O tratamento geral a estes fenômenos têm sido estudados em detalhe por diversos autores (ANDREEV ET.AL., 1972).

Pode-se expressar o *fator de correção por fenômenos de coincidência* COI como:

$$COI(A) = [1 - L(A)] \cdot [1 + S(A)] \quad (4.2.54)$$

Desta forma, se $\tilde{N}_{p,A}$ é o número de raios gama A observados no espectro, e $S(A)$ e $L(A)$ são as probabilidades de aumento ou perda no número $N_{p,A}$ de raios gama A registrados assim o número $N_{p,A}$ corrigido por fenômenos de coincidência será:

$$N_{p,A} = \frac{\tilde{N}_{p,A}}{COI(A)} \quad (4.2.55)$$

4.2.11. FENÔMENOS DE INTERFERÊNCIA NA AAN

Os fenômenos de interferência têm uma grande importância em AAN. Alguns radioisótopos emitem radiações gama de energias muito similares ou iguais e por fim seus fotopicos se superpõem no espectro. Tal fenômeno de interferência, denominada *interferência espectral*, não apresenta um maior problema, já que a maioria dos radioisótopos emite várias radiações gama adicionais (e por tanto produzem fotopicos adicionais ao espectro) que podemos utilizar para realizar as correções pertinentes. Se dois radioisótopos x e y dão lugar a um fotopico cuja área é $N_{p,x+y}$ e se o radioisótopo y possui outro fotopico z livre de interferências no espectro, a área $N_{p,x}$ do fotopico devido unicamente ao radioisótopo x será (XILEI LIN ET.AL., 1989):

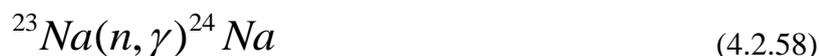
$$N_{p,x} = N_{p,x+y} - N_{p,z} \cdot \left[\frac{I_{\gamma,y} \cdot \varepsilon_{p,y} \cdot COI(y)}{I_{\gamma,z} \cdot \varepsilon_{p,z} \cdot COI(z)} \right] \quad (4.2.56)$$

Ou, em termos dos fatores k_0 :

$$N_{p,x} = N_{p,x+y} - N_{p,z} \cdot \left[\frac{k_{0,m}(y) \cdot \varepsilon_{p,y} \cdot COI(y)}{k_{0,m}(y) \cdot \varepsilon_{p,z} \cdot COI(z)} \right] \quad (4.2.57)$$

Na realidade, os fenômenos de interferência que representam um verdadeiro inconveniente na hora de quantificar um elemento Z em uma amostra são de outro tipo, pelo que são denominadas *interferências não espectrais*. Ocorrem durante o processo de irradiação e resultam do processo de ativação em si, quando a formação do radioisótopo de interesse analítico X não provém da ativação do elemento Z presente originalmente na amostra. Entre os diferentes casos se tem que:

- ✓ A formação do radioisótopo de interesse analítico X, mediante reações do tipo $Z(n,\gamma)X$, pode produzir-se diretamente mediante reações $Y(n, x)X$ (com $x \neq \gamma$) devido à presença de algum outro elemento Y na amostra. Neste caso se tem uma *interferência primária simples*. Um exemplo disso é a reação:



Interferida pela reação:

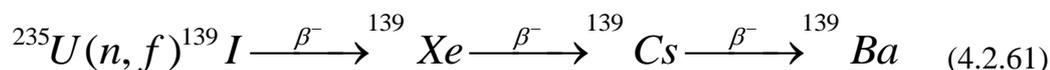


Tal interferência pode ser calculada de forma precisa irradiando um mono-padrão de Mg sob as mesmas condições experimentais de irradiação da amostra, determinando a quantidade de ^{24}Na formado na reação (4.2.59).

- ✓ A formação do radioisótopo de interesse analítico X, mediante reações do tipo $Z(n,\gamma)X$, pode produzir-se indiretamente mediante decaimento radioativo do radioisótopo Y formado através de alguma reação $(n, x)Y$ (com $x \neq \gamma$ ou $x = \gamma$), isto é, $(n,x)Y \xrightarrow{a} X$. Nesses casos se tem uma *interferência primária composta*.



Interferida pela reação:



Tal interferência é muito comum em amostras que contém Urânio já que o isótopo ^{235}U se fissiona com nêutrons térmicos. De igual forma, pode ser calculada irradiando um mono-padrão de U sob as mesmas condições experimentais de irradiação da amostra e utilizando as *equações de Bateman* sobre a cinemática das séries de decaimentos radioativos (KTH UNIVERSITY, 2008).

- ✓ Em alguns casos o elemento a quantificar Z pode ser criado indiretamente mediante o decaimento do radioisótopo Y formado através de reações L (n,x) Y (com $x \neq \gamma$). Quer dizer, $L(n, x)Y \xrightarrow{a} Z$, devido à presença do elemento L na amostra. Portanto, a formação do radioisótopo de interesse X através de $Z(n,y)X$ pode ser incrementada significativamente unicamente devido à produção indireta de Z. Neste caso se tem uma interferência secundária.



interferida pela reação:



Ao saber-se da presença de Ge na amostra e no caso de se estar interessado em quantificar As, a interferência pode ser calculada irradiando um mono-padrão de Ge sob as mesmas condições experimentais de irradiação da amostra e utilizando as *equações de Bateman* sobre a cinemática das séries de decaimentos radioativos (KTH UNIVERSITY, 2008).

- ✓ Em amostras contendo radioisótopos naturais Y do elemento de interesse Z, pode ser imprescindível a quantificação de Z através de $Z(n, y)Y$. Neste caso se tem uma *interferência por radioatividade natural*. Um exemplo disto é a reação:



onde ${}^{40}\text{K}$ é um radioisótopo natural do elemento de interesse K.

Embora tais situações sejam raras, pode-se calcular a interferência mediante a medida previa da radioatividade natural da amostra devido à presença de ${}^{40}\text{K}$.

4.2.12. OTIMIZAÇÃO DO PARÂMETRO TEMPORAL PARA A AAN

A atividade de um radioisótopo formado mediante Ativação Neutrônica incrementa em função do tempo t_i desde o início da irradiação, segundo a equação (4.2.8). A taxa deste incremento depende da taxa de decaimento radioativo λ do radioisótopo formado. Similarmente, o decremento na Atividade em função do tempo t_d a partir do fim da irradiação também depende de tal constante, como se observa na equação (4.2.11).

Isto implica que, quando se ativa uma amostra contendo uma mistura de elementos que dão origem a radioisótopos de diferentes constantes de decaimento, a razão entre as Atividades dos diferentes radioisótopos dependerá tanto do tempo de irradiação (t_i) quanto do tempo de decaimento (t_d). Com base neste princípio, t_i e t_d devem ser escolhidos de forma que se possa maximizar a Atividade do radioisótopo de interesse para a análise e minimizar a Atividade dos outros radioisótopos. Em particular, as Atividades dos radioisótopos que possam interferir na análise do radioisótopo de interesse devem ser minimizadas.

Se o tempo de irradiação t_i é pequeno, isto poderia levar a uma formação insignificante de um radioisótopo com um período de semi-desintegração maior do que o do radioisótopo de interesse. Por outro lado, os radioisótopos que causam interferências na análise podem ser parcial ou totalmente eliminados selecionando-se um tempo de decaimento t_d adequado se seus períodos de semi-desintegração são substancialmente menores que o do radioisótopo de interesse.

A seleção dos tempos t_i e t_d é freqüentemente muito importante para limitar a Atividade da matriz da amostra. A matriz de uma amostra com uma alta Atividade representa o principal fator que dificulta a diferenciação do radioisótopo a ser analisado (MILOSLAV, 1970). Mediante a seleção dos tempos t_i e t_d adequados pode-se em alguns casos, confinar a Atividade de uma amostra de forma tal que seja máxima para o radioisótopo de interesse, mas isto dependerá da composição da amostra e de sua Taxa de Reação (n, y). Mesmo assim, a Atividade do radioisótopo tem de ser medida e a análise do radioisótopo dependerá também da eficiência do detector, da probabilidade de emissão de raios gama de certa energia e do tempo de medição t_c .

Para uma amostra com massa m , fração F_j do elemento de interesse e abundância θ_j do isótopo a ativar-se, deduz-se da **Equação 4.2.17** que o número de raios gama $N_{p,j,k}$ de energia E_k devido ao decaimento do radioisótopo formado durante a ativação de j será:

$$N_{p,j,k} = F_j \cdot m \cdot \left(\frac{N_A \cdot \theta_j \cdot I_{\gamma,j,k}}{\lambda_j \cdot M_j} \right) \cdot R_j \cdot T_j \cdot \epsilon_{p,j,k} \quad (4.2.65)$$

Onde $T_j \equiv e^{-\lambda_j \cdot t_d} \cdot (1 - e^{-\lambda_j \cdot t_c}) \cdot (1 - e^{-\lambda_j \cdot t_i})$ é o parâmetro temporal do radioisótopo de interesse e $R_j = G_{t,j} \Phi_t \sigma_{0,j} + G_{e,j} \Phi_e I_j(\alpha)$.

Se assumirmos que junto à formação do radioisótopo de um elemento j , se formou durante a ativação outro radioisótopo de um elemento g dando lugar a $N_{p,g,l}$ raios gama de energia E_l , pode emitir raios gama de $s(g)$ com energias que perturbam a análise do radioisótopo do elemento j , então o número total de raios gama emitidos pelo radioisótopo que interfere na análise é dado por:

$$\sum_l^{s(g)} N_{p,g,l} = \sum_l^{s(g)} F_g \cdot m \cdot \left(\frac{N_A \cdot \theta_g \cdot I_{\gamma,g,l}}{\lambda_g \cdot M_g} \right) \cdot R_g \cdot T_g \cdot \epsilon_{p,g,k} \quad (4.2.66)$$

No caso de se formarem n radioisótopos junto com o radioisótopo do elemento j durante a ativação da amostra, o número total de raios gama emitidos que perturbam a análise é dado por:

$$\sum_g^n \sum_l^{s(g)} N_{p,g,l} = \sum_g^n \sum_l^{s(g)} F_g \cdot m \cdot \left(\frac{N_A \cdot \theta_g \cdot I_{\gamma,g,l}}{\lambda_g \cdot M_g} \right) \cdot R_g \cdot T_g \cdot \epsilon_{p,g,k} \quad (4.2.67)$$

Dividindo (4.2.65) por (4.2.67) pode-se definir a *Razão de Raios Gama* como:

$$K_{j,k} \equiv \frac{N_{p,j,k}}{\sum_g^n \sum_l^{s(g)} N_{p,g,l}} = \frac{F_j \cdot \left(\frac{N_A \cdot \theta_j \cdot I_{\gamma,j,k}}{\lambda_j \cdot M_j} \right) \cdot R_j \cdot T_j \cdot \epsilon_{p,j,k}}{\sum_g^n \sum_l^{s(g)} F_g \cdot \left(\frac{N_A \cdot \theta_g \cdot I_{\gamma,g,l}}{\lambda_g \cdot M_g} \right) \cdot R_g \cdot T_g \cdot \epsilon_{p,g,k}} \quad (4.2.68)$$

Na qual será maximizado sob as condições:

$$\left(\frac{\partial K_{j,k}}{\partial t_i} \right)_{t_d, t_c} = \left[\left(\frac{\partial T_j}{\partial t_i} \right)_{t_d, t_c} \cdot \sum_g^n \sum_l^{s(g)} D_{g,l} \cdot T_g \right] \cdot \left[T_j \cdot \sum_g^n \sum_l^{s(g)} D_{g,l} \left(\frac{\partial T_g}{\partial t_i} \right)_{t_d, t_c} \right] = 0 \quad (4.2.69)$$

$$\left(\frac{\partial K_{j,k}}{\partial t_d} \right)_{t_i, t_c} = \left[\left(\frac{\partial T_j}{\partial t_d} \right)_{t_i, t_c} \cdot \sum_g^n \sum_l^{s(g)} D_{g,l} \cdot T_g \right] \cdot \left[T_j \cdot \sum_g^n \sum_l^{s(g)} D_{g,l} \left(\frac{\partial T_g}{\partial t_d} \right)_{t_i, t_c} \right] = 0 \quad (4.2.70)$$

$$\left(\frac{\partial K_{j,k}}{\partial t_c} \right)_{t_i, t_d} = \left[\left(\frac{\partial T_j}{\partial t_c} \right)_{t_i, t_d} \cdot \sum_g^n \sum_l^{s(g)} D_{g,l} \cdot T_g \right] \cdot \left[T_j \cdot \sum_g^n \sum_l^{s(g)} D_{g,l} \left(\frac{\partial T_g}{\partial t_c} \right)_{t_i, t_d} \right] = 0 \quad (4.2.71)$$

Onde
$$D_{g,l} = F_g \cdot \left(\frac{\theta_g \cdot I_{\gamma,g,l}}{\lambda_g \cdot M_g} \right) \cdot R_g \cdot T_g \cdot \epsilon_{p,g,l}$$

Desta forma, tem-se um conhecimento aproximado das frações F_j e F_g dos elementos presentes na amostra e $D_{g,l}$ é calculado sob as condições experimentais de irradiação e medição da amostra, logo se pode obter os tempos t_i , t_d e t_c ótimos para minimizar as perturbações na análise do radioisótopo do elemento j , quando conjuntamente as equações (4.2.69), (4.2.70) e (4.2.71). Mesmo assim, em alguns casos a decorrência dos tempos t_i , t_d e t_c ótimos pode maximizar as incerteza ΔT_j no parâmetro Temporal T_j e por conseguinte maximizar a incerteza $\Delta N_{p,j}$ no número de raios gama $N_{p,j}$ determinados experimentalmente, segundo:

$$\frac{\Delta N_{p,j,k}}{N_{p,j,k}} = \frac{\Delta F_j}{F_j} + \dots + \frac{\Delta T_j}{T_j} \quad (4.2.72)$$

Assim, o problema da otimização do parâmetro temporal para a AAN se reduz a decorrência dos tempos t_i , t_d e t_c , que minimizem a incerteza relativa $\Delta T_j / T_j$, sem

sacrificar em excesso a Razão dos Raios Gama $K_{j,k}$ para o radioisótopo de interesse analítico.

5. INSTRUMENTAÇÃO

Os filtros contendo as amostras de MP foram analisados pelas técnicas de análises por fluorescência de raios X e ativação neutrônica, para a realização das duas análises os filtros coletados foram divididos ao meio, sendo que cada metade de filtro foi analisada por uma técnica.

5.1. INSTRUMENTAÇÃO- FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Neste estudo, as análises de ED-XFR foram realizadas no Laboratório de Instrumentação Nuclear/ Centro de Energia da Agricultura (LIN/CENA-USP) Piracicaba/SP, por Eduardo de Almeida, Especialista em Laboratório, sob a supervisão do Prof. Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho. Foram realizadas análises por excitação sob vácuo e sem vácuo, conforme descrito a seguir.

5.1.1. EXCITAÇÃO SOB VÁCUO

A excitação foi realizada com raios X de energia efetiva de 7,0 keV, proveniente de um tubo com alvo de Mo e filtro de Fe, fabricado pela Philips, modelo PW 1316, sendo as condições de operação 10 kV e 15 mA.

A fim de minimizar a detecção da radiação espalhada produzida pelo arranjo experimental, como também diminuir o tempo morto, foi empregado um colimador de 5,1 mm de diâmetro sobre o detector. O tempo de aquisição para os padrões e amostras foi de 300 s, exceto para o branco dos padrões, 500 s.

As densidades superficiais dos analitos presentes na amostra foram calculadas a partir da *Equação 4.1.1*.

As sensibilidades elementares (S) foram calculadas a partir de um conjunto de padrões de filme fino fabricados pela MicroMatter/USA, descritos na *Tabela 5.1*. O fator de absorção (A) possui valor igual a 1 para amostras de filtros de aerossóis (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Na análise dos filtros de aerossóis por fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF), sob vácuo, foram determinados os elementos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc e Ti.

O limite de detecção em fluorescência de raios X em filtro de aerossóis foi calculado através da equação:

$$LD = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{I_{i(BG)}}{t}} \quad (5.1.1)$$

sendo LD = limite de detecção para o analito (μgcm^{-2}); $I_{i(BG)}$ = intensidade (cps) do background sob o pico do analito; S = sensibilidade do analito ($\text{cps}\mu\text{g}^{-1}\text{cm}^2$); e t = tempo de excitação/detecção (s).

TABELA 5.1: Concentrações elementares dos padrões de filme fino fabricados MicroMatter/USA.

Elemento	Concentração (μgcm^{-2})
<i>Al</i>	46,50
<i>Ca</i>	30,90
<i>Cl</i>	24,20
<i>K</i>	26,69
<i>P</i>	45,50
<i>Sc</i>	21,87
<i>Si</i>	50,50
<i>Ti</i>	43,30

5.1.2. EXCITAÇÃO SEM VÁCUO

Neste caso, a excitação foi realizada com raios X de energia $K_{\alpha} = 17,4$ keV, proveniente de um tubo com alvo de Mo e filtro de Zr, fabricado pela Philips, modelo PW 1316, sendo as condições de operação 25 kV e 20 mA.

A fim de se minimizar a detecção da radiação espalhada produzida pelo arranjo experimental, como também diminuir o tempo morto, foi também empregado um colimador de 5,1 mm de diâmetro sobre o detector. O tempo de aquisição para os padrões e amostra foi de 300 s, exceto para o branco dos padrões, 500 s.

Para o cálculo do LD na análise dos filtros de aerossóis sem o uso de vácuo e Para o cálculo das sensibilidades elementares seguiu-se o mesmo procedimento descrito no

item 5.1.1, sendo utilizados os padrões de filme fino fabricados pela MicroMatter/USA descritos na **Tabela 5.2**.

TABELA 5.2.: Concentrações elementares dos padrões de filme fino fabricados MicroMatter/USA.

Elemento	Concentração (μgcm^{-2})
Ca	30,90
Cu	42,30
Fe	49,40
K	26,69
Mn	44,69
Pb	48,30
Sc	21,87
Ti	43,30
Zn	16,16

Na análise dos filtros de aerossóis por EDXRF, sem a utilização do vácuo, foram determinados os elementos V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb.

Em ambos os casos, a detecção dos raios X foi realizada utilizando-se um detector semicondutor Si (Li) da marca Canberra, modelo SL 30165, conectado a um pré-amplificador, amplificador e um analisador de pulso multicanal acoplado a um computador. As interpretações dos espectros de raios X dos padrões/amostras foram realizadas com auxílio do programa AXIL (ESPEN; NULLENS; ADAMS, 1977).

5.2. INSTRUMENTAÇÃO - ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

A análise por ativação neutrônica foi realizada no CDTN/CNEN e no “*Studiercentrum voor Kernenergie*”, Mol-Belgica (SCK, Mol). Os instrumentos utilizados (reator nuclear, canais de irradiação, detectores, comparadores e programas computacionais) nos dois centros nucleares das amostras deste estudo, através do método de padronização k_0 são descritas a seguir.

5.2.1. O REATOR

BELGIUM REACTOR 1

O reator *Belgium Reactor 1 (BR1)* instalado no “*Studiercntrum voor Kernenergie*” (*SCK, Mol*) é um reator de investigação que usa urânio natural como combustível, grafite como moderador e ar como refrigerante. Tem estado em funcionamento desde 1956 e tem sido utilizado principalmente como fonte de nêutrons de referência para o estudo da Física de Reatores, Análise por Ativação Neutrônica e para calibração de detectores de nêutrons (COENEN, 2008).

O núcleo do reator consiste em uma matriz de 14.500 blocos de grafite (moderador) com um volume total de 309,8 m³. Neste volume há um total de 829 canais horizontais para a carga do combustível (material físsil); 569 destes canais estão carregados com Urânio Natural (0,7% de ²³⁵U), dispostos continuamente uns com outros para formar uma estrutura cilíndrica com um raio de 2,4 m (*Figura 5.1*).

O núcleo do reator está recoberto com paredes de concreto pesado de 2,1 m espessura. Isto permite reduzir a radiação fora do núcleo a uma dose de 10 μSv h⁻¹ quando o reator trabalha sob uma Potência Máxima nominal de 4 MW (COENEN, 2008).

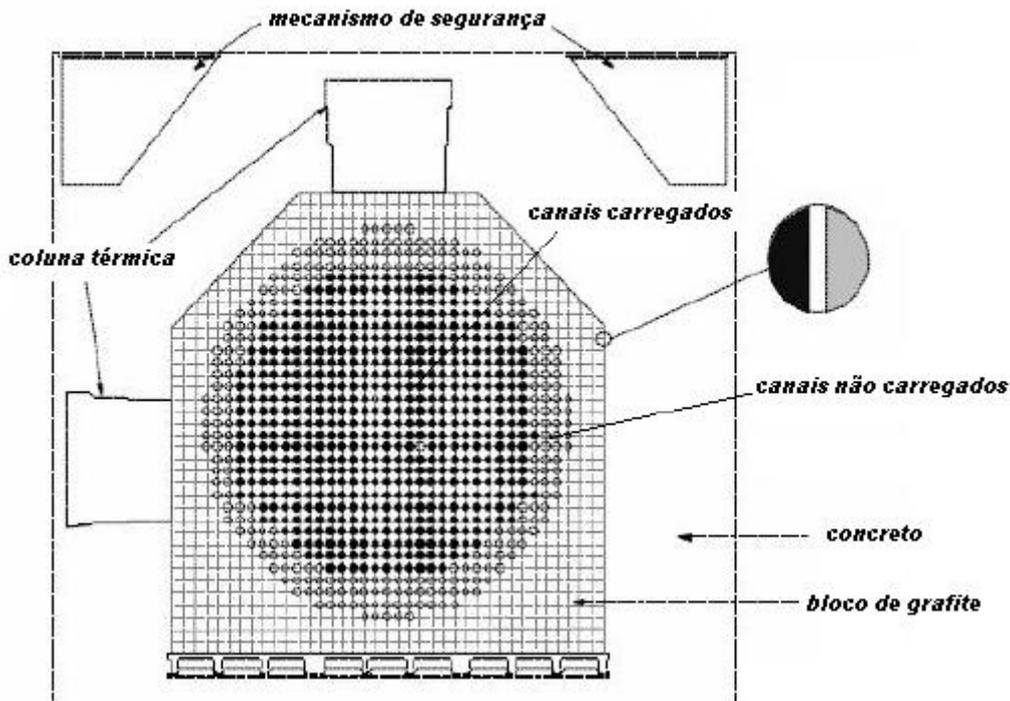


FIGURA 5.1: Esquema do núcleo do reator BR1 (COENEN, 2008).

Cada canal horizontal é carregado com 23 varetas de combustível. Sendo uma vareta de urânio natural com alumínio. Cada canal horizontal tem uma secção transversal quadrada 2500 mm com uma separação de 180 mm entre cada canal. O número total de varetas de combustível é de 13.087, correspondente a 25 toneladas de urânio natural (COENEN, 2008). Para refrigerar o núcleo do reator dispõe-se de 4 ventiladores principais e um auxiliar.

CANAIS DE IRRADIAÇÃO

No interior do núcleo do reator, há 50 canais de irradiação com secções cilíndricas de 80 mm de diâmetro, dos quais 2 deles são utilizados para a Análise por Ativação Neutrônica mediante padronização k_0 (COENEN, 2008).

➤ Canal de irradiação Y4

Este canal de irradiação está localizado em uma das colunas térmicas do reator. Pode ser carregado com várias amostras por vez, as quais devem ser introduzidas antes de ligar o reator e só podem ser extraídas após seu desligamento (por motivos de segurança radiológica para o analista) e depois de várias horas de resfriamento da amostras. Neste canal as amostras são irradiadas por um período contínuo de 7h e é utilizado para a ativação de radioisótopos com períodos de semi-desintegração $t_{1/2} \geq 10h$.

➤ Canal de irradiação S84

Este canal de irradiação se localiza dentro do núcleo do reator. Pode ser carregado com uma amostra de cada vez através de um sistema pneumático que utiliza CO_2 a alta pressão, denominado *Sistema de Coelho*. Mediante este sistema as amostras demoram 1,5 segundos para chegar ao canal e 1,5 segundos para regressar ao analista. Usa-se para a ativação de radioisótopos com períodos de semi-desintegração $t_{1/2} \leq 10h$ mediante irradiações de no máximo 15 minutos de duração.

O REATOR TRIGA MARK-1

O reator TRIGA (*Training, Research, Isotope, General Atomics*) MARK-I IPR-R1 localizado no CDTN/ CNEN, foi fabricado pela *General Atomic* de San Diego-Califórnia. É um reator de pesquisa que utiliza como combustível urânio enriquecido a 20% e é refrigerado por água leve. Tem estado em operação desde 1960 e tem sido

utilizado principalmente para a análise por ativação neutrônica e para a produção de radioisótopos.

O núcleo do reator (**Figura 5.2**) forma um reticulado cilíndrico com 91 posições onde estão instalados 63 elementos combustíveis- moderadores (59 com revestimento em alumínio e 4 em aço inoxidável), 23 elementos falsos de grafita, uma fonte de nêutrons, um tubo central de irradiação e três barras de controle. O núcleo é circundado por um refletor de grafita. Uma coluna d'água de aproximadamente 5 m faz a blindagem em relação ao topo do poço.

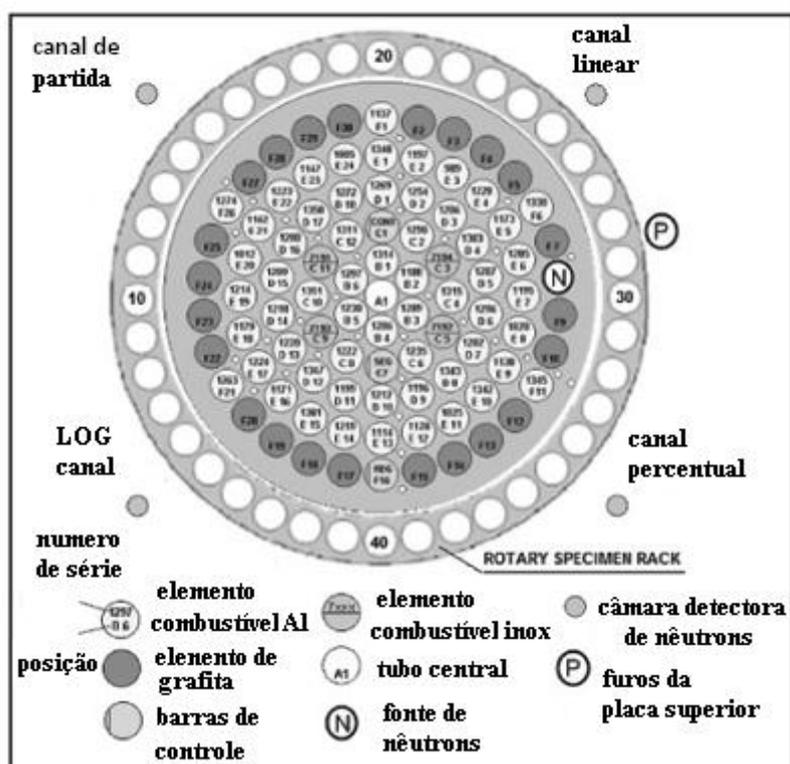


FIGURA 5.2: Esquema do núcleo do reator TRIGA IPR-R1 (MENEZES & JACMOVIĆ, 2006).

O reator TRIGA MARK-I IPR-R1 possui um fluxo de nêutrons térmicos de $6,6 \times 10^{11}$ nêutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, com 100 kW de potência.

CANAIS DE IRRADIAÇÃO

No interior do núcleo do reator, há 40 canais de irradiação com secções cilíndricas de localizados em mesa giratória destes dois foram utilizados para a Análise por Ativação Neutrônica mediante padronização k0.

➤ Canal de irradiação 7

Este canal de irradiação está localizado em um dos canais térmicos do reator (posição 7). Pode ser carregado com várias amostras por vez, as quais devem ser introduzidas antes de se ligar o reator e só podem ser extraídas após seu desligamento (por motivos de segurança radiológica para o analista) e depois de várias horas de resfriamento das amostras. Neste canal as amostras são irradiadas por um período contínuo de 8h e é utilizado para a ativação de radioisótopos com períodos de semi-desintegração $t_{1/2} \geq 10h$ como o canal Y4 (BR1).

➤ Canal de irradiação 40

Este canal de irradiação é utilizado para a ativação de radioisótopos com períodos de semi-desintegração $t_{1/2} \leq 10h$ mediante irradiações de no máximo 15 minutos de duração. Pode ser carregado com uma amostra por vez. O sistema pneumático ainda não se encontra instalado, por isso em média as amostras demoram trinta segundos para chegar ao canal e 30 segundos para regressar ao analista.

A **Tabela 5.3** fornece informações relevantes para o método-k0

TABELA 5.3: Parâmetros f e α e o fluxo de nêutrons térmicos determinados para os reatores nucleares do CDTN e do SCK.

Canal de Irradiação (CI)	f	α	Fluxo Térmico nêutron $cm^{-2}s^{-2}$
Y4 ^a	37,50	0,0620	$\sim 10^{11}$
S84 ^a	16,10	-0,0087	$\sim 10^{11}$
7 ^b	22,32	-0,0022	$\sim 10^{11}$
40 ^b	20,44	0,0197	$\sim 10^{11}$

a. MENEZES & JACMOVIC, 2006; b. VERMAERCK et. al., 2006.

5.2.2. ESPECTROMETRIA GAMA

Para a espectrometria gama das amostras, foram utilizados detectores do tipo semicondutor de cristal de Germânio Hiper-puro (HPGe), marca “CANBERRA”. Cada detector foi conectado, a um Pré-amplificador, a um Conversor Analógico-Digital, um Módulo de Contagem Livre de Perdas, um Analisador Multi-Canal (com capacidade para armazenamento de informação) e a um Computador.

As amostras foram colocadas acima de cada detector em um suporte. O suporte possui uma plataforma móvel que permite ajustar as distâncias amostra-detector (ou fonte-detector) a posições calibradas, isto é, com distâncias amostra-detector conhecidas (*Figura 5.3*).

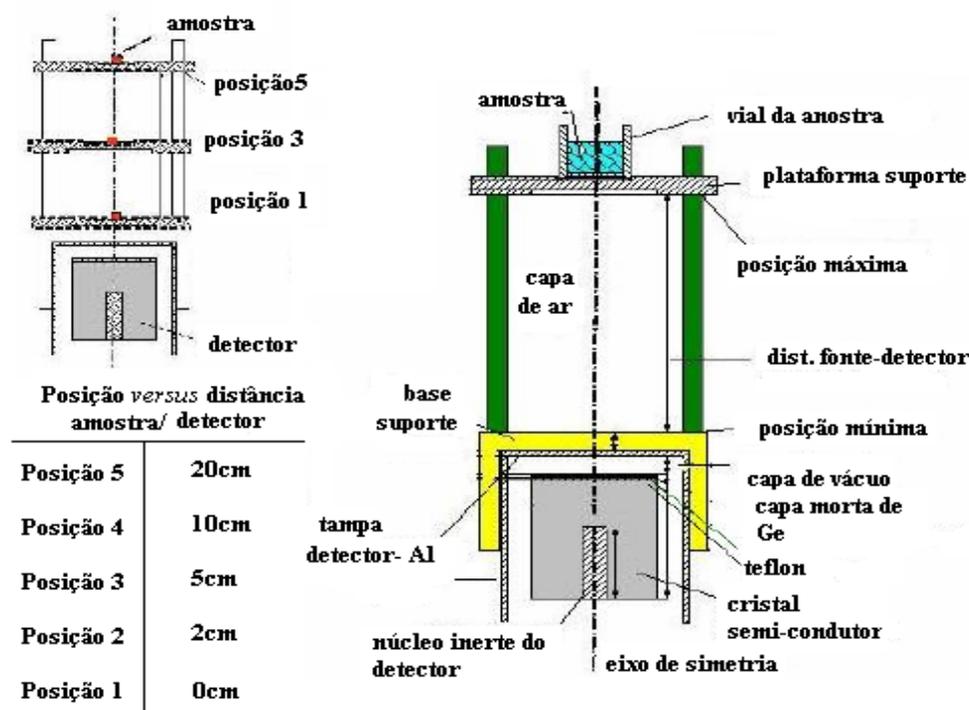


FIGURA 5.3: Esquema de suporte utilizado para colocar as amostras nos detectores.

A contagem (ou medição) das amostras foi realizada para os núclídeos de meia vida-curta (< 3 horas), para os de meia-vida média (de 4 a 12 dias) e para os de meia-vida longa (>30 dias).

Nesta pesquisa foi utilizado o método de Ativação Neutrônica Instrumental-método k_0 -monopadrão (k_0 -AAN). Esse é um método instrumental e “monostandard”, ou seja, em paralelo à amostra que estava sendo irradiada tinha-se apenas um monitor/padrão para cálculo da atividade específica (MENEZES, 2003; DE CORTE, 1986).

Para a aquisição dos espectros e as análises das amostras pelo método k_0 -AAN foram utilizados os programas Genie, programa esse que fornece os espectros (aquisição de espectros); o programa Hyperlab, no qual são realizadas as deconvoluções dos espectros e método k_0 (programa Kaywin) que calcula o fator de comparação F_C e a concentração dos elementos encontrados nas amostras.

5.2.3. PROGRAMAS COMPUTACIONAIS

Os programas computacionais utilizados para a aquisição e análise dos espectros estão descritos a seguir:

Genietm 2000 Basic Spectroscopy Software

É um programa desenvolvido por “CANBERRA” (CANBERRA, 2008) para adquirir, amostrar, analisar e armazenar os espectros das amostras radioativas em computadores.

A arquitetura do programa permite adquirir espectros múltiplos e independentes para vários detectores de maneira simultânea devido à sua capacidade de conexão mediante rede Ethernet com o Analisador Multi-Canal do detector e uma interface gráfica fácil de empregar. Nenhum procedimento de aquisição se interrompe devido à ativação de outro ou devido à sobrecarga de processamento de dados por parte do computador.

HyperLab[®] 2005.2b

É um programa desenvolvido por “HyperLabs Software” (HYPERLABS, 2008) para o desenvolvimento e avaliação dos fotopicos encontrados nos espectros de raios gama. Utiliza uma base de dados para armazenar e manejar eficientemente qualquer informação referente aos espectros. Possui suporte para a análise de espectros obtidos quando se utiliza um Módulo de Contagem Livre de Perdas, suporte para a calibração linear e não-linear em energias e FWHM dos espectros.

A arquitetura do programa permite, mediante uma interface gráfica fácil, utilizar a determinação das áreas (com suas incertezas e resíduos) de fotopicos normais e/ou distorcidos, dubletes e tripletes, com grande precisão mediante algoritmos otimizados (SIMONITS et. al., 2003). E ainda permite o armazenamento (e exportação) dos dados assim obtidos.

KAYZERO/SOLCOI[®] v.2.13a.

É um programa desenvolvido por “DSM Research” (DSM RESEARCH, 2008) para o cálculo da eficiência geométrica da amostra para diferentes distâncias detector-

amostra. Possui correções por fenômenos de coincidência e o cálculo de concentrações elementares (e suas incertezas associadas) mediante o método de padronização k_0 . Para isso dispõe de várias livrarias com toda a informação nuclear necessária (parâmetros de ressonância, fatores k_0 , correções por ativações complexas e/ou decaimentos ramificados etc.) para 144 radioisótopos de interesse analítico.

5.2.4. INSTRUMENTAÇÃO E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA UTILIZAÇÃO DO MÉTODO k_0 -AAN

Como dito anteriormente o método k_0 -AAN é um método instrumental e “monostandard”, portanto são necessários monitores/ padrão para a obtenção dos Fatores de Comparação utilizados pelo método para a análise elementar das amostras.

Os monitores/ padrão utilizados consistem em uma folha de 0,1 mm de espessura e 1 cm de diâmetro, contendo Alumínio e ouro Al-Au (1,0%) pelo “Institute for Reference Materials and Measurements” (IRMM-530R). A escolha do ouro como comparador se deve a sua alta seção de choque σ para nêutrons ($98,65 \pm 0,09$ barns) (MUGHABGHAB, 2008; HOLDEN, 1981), sua abundância isotópica θ é de 100% (SIMONITS, 2003; DeWISPELEARE, 1979) seu tempo de meia-vida (^{198}Au) é de $t_{1/2} = 2,69\text{d}$ o que não apresenta inconvenientes de medição.

Os monitores de ouro foram por sua vez, limpos com água destilada, pesados e envoltos em pequenas embalagens plásticas. Um total de 120 monitores foram analisados.

Além dos monitores uma amostra padrão de referência 1648A do NIST (*Urban Particulate Matter*) também foi analisada para a validação das análises pelo método. Sua preparação foi de acordo com o especificado em seu certificado. A amostra foi acondicionada em dessecador, por aproximadamente 72 horas, e em seguida foi pesada e colocada em tubos de irradiação limpos com o auxílio de uma espátula de plástico (polietileno), o tubo de irradiação então foi devidamente lacrado. Filtros de Quartzo e de Teflon também foram preparados com a amostra padrão utilizando os mesmos procedimentos das amostras. No total foram preparadas três amostras de referência: uma somente contendo o pó; uma contendo o pó em filtro de teflon e por último uma com pó em filtro de quartzo.

Os *tubos de irradiação* são recipientes, onde as amostras são acondicionadas para a AAN. Os tubos de irradiação utilizados foram os de *polietileno* que possuem uma alta

resistência térmica à radiação; baixo conteúdo de elementos que possam ser ativados ou que possam absorver nêutrons em quantidades substanciais; e são fáceis de manipular durante o empacotamento da amostra.

Os filtros contendo o Material Particulado Inalável após pesados e acondicionados em dessecador como descrito anteriormente foram acondicionados em tubos de irradiação limpos utilizando-se uma pinça de aço, durante toda manipulação das amostras e dos tubos de irradiação. Estes procedimentos foram realizados para um total de 244 amostras, incluindo os filtros brancos, sendo 122 amostras de MP₁₀ e 122 amostras de MP_{2,5}.

Além das amostras e brancos também foram irradiados tubos de irradiação vazios, que juntamente com os filtros brancos correspondem aos “*Branco*” da análise. Seus resultados alimentam o programa kaywin que desconta a interferência destes nas análises das amostras.

As amostras (ou tubos de irradiação) foram colocadas então em outro tipo de recipiente de polietileno “*os chamados coelhos*” para sua irradiação, os quais tem uma capacidade máxima de 7 tubos de irradiação e 3 monitores IRMM-530R. De acordo com o esquema apresentado nas **Figuras 5.4 e 5.5**.

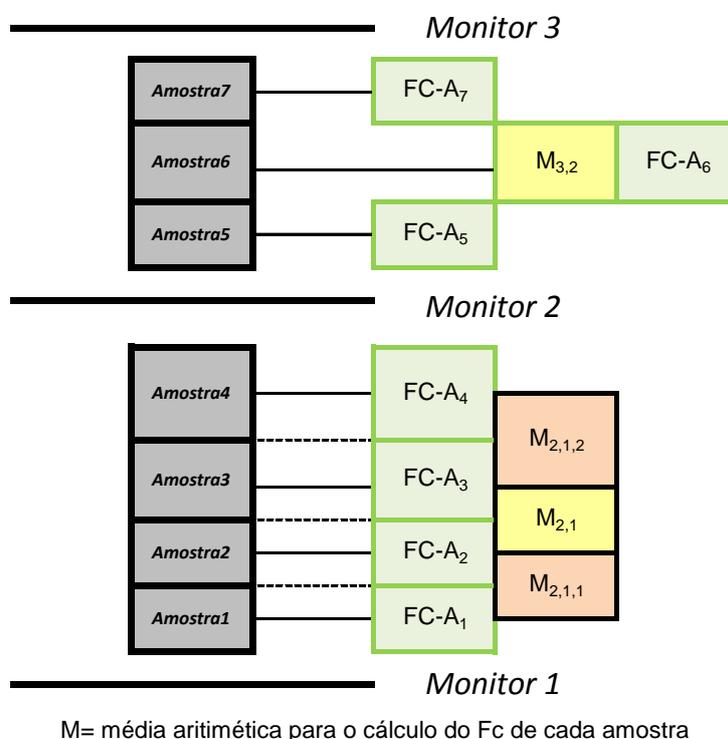


FIGURA 5.4: Esquema de posicionamento das amostras durante a irradiação longa (7 ou 8h).

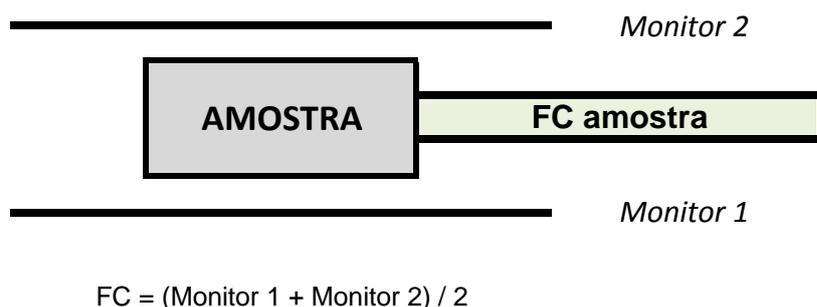


FIGURA 5.5: Esquema de posicionamento das amostras durante a irradiação curta (5 mm).

Para cada amostra foram realizadas dois tipos de irradiação, a primeira no canal 40 ou S84 e a segunda (uma semana depois ou mais) no canal 7 ou Y4. Sendo a primeira de 5mm e a segunda durante 7h no SCK e 8h no CDTN. Foram realizadas um total de 22 irradiações, sendo que 18 foram realizadas no CDTN e 4 no SCK.

As amostras, o material de referência, os brancos e os tubos de irradiação vazios foram contados para os nuclídeos de meia vida-curta (< 3 horas), para os de meia-vida média (de 4 a 12 dias) e para os de meia-vida longa (>30 dias). O tempo de contagem e a geometria (posição amostra/detector) foram escolhidos de acordo com a atividade de cada amostra.

Os Fatores de Comparação (FC) também foram calculados para cada irradiação e amostra em suas respectivas posições no canal de irradiação. O programa KAYZERO/SOLCOI[®] v.2.13^a foi então alimentado com os dados das amostras (p. ex. massa) de irradiação (tempo de irradiação, tempo morto, fatores α e f dos respectivos canais, detector etc.), espectros e com os respectivos FC e "Branco". Por fim, foram calibradas as energias dos fotopicos relevantes para análise de cada amostra.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para as campanhas de amostragem a partir das metodologias propostas no Capítulo 4, as quais se referem às análises das concentrações de massa do material particulado, bem como de suas respectivas concentrações elementares obtidas por AAN e FRX. Por fim, são apresentados os perfis elementares de fontes poluidoras caracterizadas por um modelo receptor obtido através da técnica de Análise Fatorial utilizando o Método de Componentes Principais.

A análise dos resultados relatadas neste capítulo está dividida de acordo com os pontos de amostragem – Praça da Estação (centro de Belo Horizonte) e Petrovale (Betim). As condições meteorológicas para cada período também são consideradas neste capítulo.

6.1. CONCENTRAÇÃO DE MATERIAL PARTICULADO

Para o cálculo da concentração do material particulado presente na atmosfera da RMBH realizaram-se as análises gravimétricas (*Equação 3.7.1*) dos filtros de Teflon e Quartzo amostrados pelo aparelho Dicotômico, para a obtenção da massa de material particulado aderido aos mesmos. Em seguida, realizaram-se os cálculos de concentração de acordo com as *Equações (3.6.1)*, *(3.6.2)* e *(3.6.3)* e procedimentos descritos no Capítulo 5.

Para facilitar a exposição dos resultados, estes foram divididos de acordo com os pontos de amostragem e seus respectivos períodos. *Praça da Estação*: Período 1 (16 de fevereiro a 28 de março) e Período 2 (25 de setembro a 24 de outubro) – *Petrovale*: Período 1 (12 de abril a 25 de maio) e Período 2 (12 de novembro a 12 de dezembro).

Sendo que o primeiro período de amostragem, em ambos os pontos, foi realizado durante 41 dias ininterruptos resultando em 164 filtros amostrados. Esse período está incluído na chamada estação chuvosa (novembro a março). Já no segundo período, as amostragens foram realizadas somente em dias úteis, obtendo-se 74 filtros, tal período está incluído na estação seca (abril a outubro). Nos dois períodos os filtros foram amostrados em ciclos de 24h, (mais especificamente de 9 às 9h do dia seguinte) resultando no total de 238 filtros amostrados.

O material particulado inalável e respirável também foram divididos em moda fina ($MP_{2,5}$) e moda grossa (MP_{10}). Os resultados das concentrações médias do MP foram avaliadas segundo os índices de qualidade do ar que no presente estudo são os limites de classe da CETESB para o MP_{10} (*Tabela 6.1.1*) e os limites de classe da EPA para o $MP_{2,5}$ (*Tabela 6.1.2*).

TABELA 6.1.1: Escala de cores das isolinhas de concentração para o MP_{10}

Intervalo de Concentração $MP_{10}/\mu\text{gm}^{-3}$	Qualidade	Cor
0 – 50	Boa	Verde
50 - 150	Regular	Amarelo
150 - 250	Inadequada	Laranja
250 - 419	Má	Vermelho
> 420	Péssima	Roxo

TABELA 6.1.2: Escala de cores das isolinhas de concentração para o $MP_{2,5}$

Intervalo de Concentração $MP_{2,5}/\mu\text{gm}^{-3}$	Qualidade	Cor
0 – 15	Boa	Verde
15 – 65	Regular	Amarelo
65 – 150	Inadequada	Laranja
150 - 249	Má	Vermelho
> 250	Péssima	Roxo

Os limites primários, ou seja, que podem afetar a saúde da população corresponde, aos níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos. Conforme apresentado no Capítulo 3, o padrão nacional de qualidade do ar (PNQA) adotado no Brasil (CONAMA, 1990) para MP_{10} é de $150 \mu\text{gm}^{-3}$ para o período de 24h, não podendo exceder este valor mais de uma vez por ano.

A legislação brasileira não adota padrões de qualidade do ar para $MP_{2,5}$. Os padrões propostos pela EPA estabelecem que o percentil 98 das médias de 24h em três anos não pode ultrapassar $35 \mu\text{gm}^{-3}$ (CETESB, 2008). Mas este limite está sendo revisto pela EPA, já que a Organização Mundial de Saúde (OMS) adota um limite de $25 \mu\text{gm}^{-3}$ para o período de 24h de amostragem (EPA, 2008; WHO, 2005).

6.1.1. PRAÇA RUI BARBOSA

Este ponto está localizado na área central de Belo Horizonte, que é caracterizado principalmente pelo intenso fluxo de veículos automotores. Nesse ponto foram amostrados 122 filtros em duas etapas: Período 1 (chuvoso) de 16 de fevereiro a 28 de março no qual foram amostrados 84 filtros; e o Período 2 (seco) de 25 de setembro a 24 de outubro no qual foram amostrados 38 filtros. O Dicotômico realiza a amostragem simultânea de MP_{10} e $MP_{2.5}$, portanto, o total de filtros amostrados correspondem a 61 filtros de Teflon e 61 filtros de Quartzo. Os filtros de quartzo são utilizados para a coleta do MP_{10} e os de Teflon para o $MP_{2.5}$. Nas **Tabelas 6.1.1 e 6.1.2** são apresentados os resultados das concentrações médias das modas fina e grossa, bem como as classificações segundo a qualidade e cor dos limites de classe estabelecidos para cada moda do aerossol atmosférico coletado nos dois períodos de amostragem.

Para o primeiro período de Amostragem, a qualidade do ar para o MP_{10} se apresentou boa a maior parte do tempo (cerca de 76% do período). No entanto, o padrão primário ($150 \mu\text{gm}^{-3}$) foi ultrapassado por duas vezes, apresentando-se inadequado em 22 de março e péssimo em 17 de fevereiro.

O $MP_{2.5}$ durante este mesmo período apresentou resultados muito aquém dos desejados. Durante 27 dias (cerca de 60% do período) a qualidade do ar se apresentou regular e em apenas 15 dias esta foi considerada boa. Além disso, o padrão limite estabelecido pelo EPA ($35 \mu\text{gm}^{-3}$) foi ultrapassado quatro vezes (cerca de 10% do período). A qualidade do ar em 21 de março foi considerada má e em 22 do mesmo mês inadequada. Se considerarmos os padrões primários da OMS ($25 \mu\text{gm}^{-3}$), este cenário se torna ainda pior, o limite neste caso foi ultrapassado dez vezes, ou seja, cerca de 24% do período.

TABELA 6.1.3: Valores de concentração de MP₁₀ e MP_{2,5} e sua classificação segundo a qualidade do ar para o Período 1.

Data	Concentração / $\mu\text{g m}^{-3}$		Concentração / $\mu\text{g m}^{-3}$		Data	Concentração / $\mu\text{g m}^{-3}$		Concentração / $\mu\text{g m}^{-3}$	
	MP _{2,5}	Qualidade	MP ₁₀	Qualidade		MP _{2,5}	Qualidade	MP ₁₀	Qualidade
16/fev	26,25	Regular	31,94	Boa	8/mar	13,9	Boa	29,18	Boa
17/fev	15,44	Regular	436,11	Péssima	9/mar	15,44	Regular	20,83	Boa
18/fev	23,16	Regular	70,83	Regular	10/mar	10,81	Boa	22,23	Boa
19/fev	24,97	Regular	40,72	Boa	11/mar	18,53	Regular	29,17	Boa
20/fev	27,79	Regular	58,33	Regular	12/mar	15,44	Regular	29,18	Boa
21/fev	47,86	Regular	69,44	Regular	13/mar	18,53	Regular	37,52	Boa
22/fev	44,4	Regular	75,56	Regular	14/mar	18,62	Regular	29,33	Boa
23/fev	31,09	Regular	54,55	Regular	15/mar	14,01	Boa	22,42	Boa
24/fev	29,53	Regular	39,15	Boa 4	16/mar	7,72	Boa	16,67	Boa
25/fev	15,44	Regular	–	–	17/mar	10,81	Boa	18,06	Boa
26/fev	23,56	Regular	79,13	Regular	18/mar	10,81	Boa	16,67	Boa
27/fev	25,24	Regular	32,64	Boa	19/mar	10,81	Boa	18,06	Boa
28/fev	18,53	Regular	37,5	Boa	20/mar	16,98	Regular	29,18	Boa
29-fev	16,98	Regular	29,17	Boa	21/mar	243,94	Má	226,48	Inadequada
1/mar	12,35	Boa	23,62	Boa	22/mar	91,09	Inadequada	86,15	Regular
2/mar	15,55	Regular	25,18	Boa	23/mar	7,72	Boa	18,06	Boa
3/mar	16,98	Regular	27,78	Boa	24/mar	9,26	Boa	16,67	Boa
4/mar	33,97	Regular	59,75	Regular	25/mar	7,77	Boa	9,78	Boa
5/mar	26,25	Regular	48,63	Boa	26/mar	13,9	Boa	20,84	Boa
6/mar	23,4	Regular	28,07	Boa	27/mar	10,81	Boa	16,67	Boa
7/mar	9,26	Boa	20,84	Boa	28/mar	7,72	Boa	26,39	Boa

No segundo período de amostragem o cenário é bem melhor para o MP₁₀, a qualidade do ar para esta moda se apresentou boa durante todo período de amostragem. Já para o MP_{2,5} apesar da melhora nos resultados de concentração média, este ainda apresenta-se com qualidade regular durante 58% do período de amostragem. O padrão primário estabelecido pelo EPA não foi ultrapassado. No entanto, segundo a OMS, em 1 de outubro tal limite é ultrapassado.

Durante a amostragem na Praça Rui Barbosa, em 61 dias os limites primários foram excedidos duas vezes (corresponde a cerca de 17% em um ano) para o MP₁₀ e para o MP_{2,5} estes foram excedidos por quatro vezes (corresponde cerca de 1% em um ano), segundo os limites do EPA, e onze vezes segundo os limites da OMS (corresponde cerca de 3% em um ano).

TABELA 6.1.4: Valores de concentração de MP₁₀ e MP_{2,5} e sua classificação segundo a qualidade do ar para o Período 2.

Data	Concentração / mgm^{-3}			
	MP _{2,5}	Qualidade	MP ₁₀	Qualidade
25/set	20,06	Regular	47,2	Boa
26/set	16,98	Regular	36,13	Boa
29/set	18,53	Regular	29,17	Boa
30/set	21,61	Regular	38,89	Boa
1/out	26,25	Regular	48,63	Boa
2/out	24,7	Regular	44,44	Boa
3/out	23,15	Regular	38,87	Boa
6/out	20,07	Regular	38,91	Boa
8/out	12,35	Boa	18,06	Boa
9/out	9,26	Boa	13,89	Boa
10/out	10,8	Boa	12,5	Boa
13/out	9,26	Boa	16,67	Boa
14/out	12,35	Boa	23,62	Boa
16/out	18,53	Regular	26,4	Boa
17/out	16,98	Regular	22,23	Boa
20/out	15,44	Regular	20,84	Boa
22/out	7,73	Boa	8,35	Boa
23/out	6,18	Boa	8,34	Boa
24/out	3,09	Boa	11,12	Boa

Os *Gráficos 6.1.1 e 6.1.2* apresentam a variação da concentração média das partículas inaláveis (MP₁₀ e MP_{2,5}) durante os períodos de amostragem considerado. Como pode ser observado, o comportamento da variação temporal da concentração para as duas modas é semelhante em ambos os casos, havendo uma coincidência com relação aos dias em que foram observados os maiores valores de concentração para MP₁₀ e MP_{2,5}, exceto em 16 de fevereiro, onde somente o MP₁₀ encontra-se muito elevado.

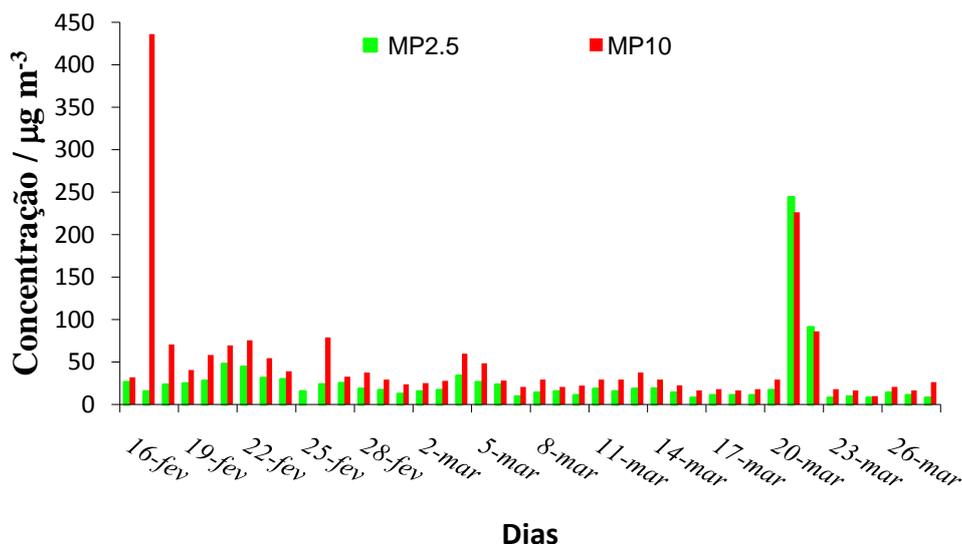


GRÁFICO 6.1.1.: Gráfico de curvas de concentrações MP₁₀ e MP_{2,5}– Período1 .

Para o primeiro período, a moda grossa encontra-se cerca de 76% do período abaixo de 50 µgm⁻³, o que caracteriza uma boa qualidade do ar durante a maior parte do período de amostragem. Entretanto em 24% deste mesmo período a qualidade do ar vai de regular a péssima, sendo que os limites primários foram ultrapassados por duas vezes, ou seja, somente neste período o limite anual do padrão primário já foi excedido (o limite não pode ser ultrapassado para um período de 24h mais de uma vez por ano).

Já a moda fina apresenta concentrações médias acima de 15 µgm⁻³ durante 64% do período de amostragem, caracterizando a qualidade do ar para esta moda de regular a má. Neste período tanto os limites primários estabelecidos pelo EPA e pela OMS foram excedidos, tanto o EPA quanto a OMS estabelecem que seus limites primários não possam ser excedidos em 2% no período de três anos.

No segundo período, a qualidade do ar para o MP₁₀ está abaixo dos 50 µgm⁻³ sendo a qualidade do ar boa ao longo de todo período para esta moda. Já o MP_{2,5} apresenta 58% das concentrações médias acima de 15 µgm⁻³, apesar da sensível melhora a qualidade do ar ainda se apresenta regular durante a maior parte do período. Considerando o padrão da OMS, o limite ainda foi excedido, tornando a qualidade do ar inadequada uma vez.

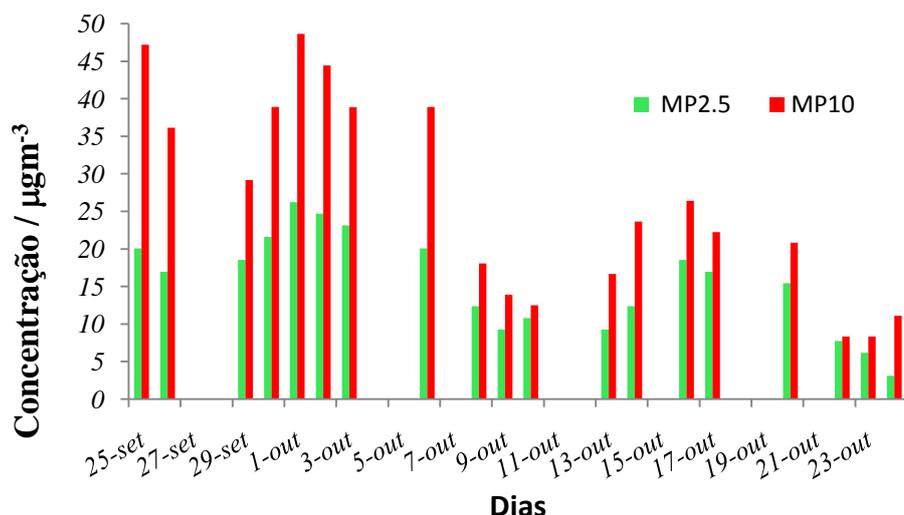


GRÁFICO 6.1.2: Concentrações médias de MP₁₀ e MP_{2,5}– Período 2.

As concentrações de poluentes na atmosfera são diretamente influenciadas pelas condições meteorológicas locais. Um importante parâmetro é a precipitação pluviométrica. A chuva “lava” a atmosfera pelo carreamento dos poluentes, este fenômeno é conhecido como *rainout/ washout*. Em dias secos ou com baixa precipitação as concentrações de poluentes aumentam; já em dias com alta precipitação estas concentrações tendem a diminuir. Além da precipitação a umidade relativa do ar, a temperatura média e a velocidade dos ventos também podem influenciar diretamente a concentração dos poluentes na atmosfera. Para a Praça Rui Barbosa as concentrações do material particulado foram comparadas com a precipitação e com a temperatura média nos dois períodos de amostragem.

Os Gráficos 6.1.3 e 6.1.4 fazem a correlação entre as concentrações médias (MP₁₀ e MP_{2,5}) e a curva de precipitação local.

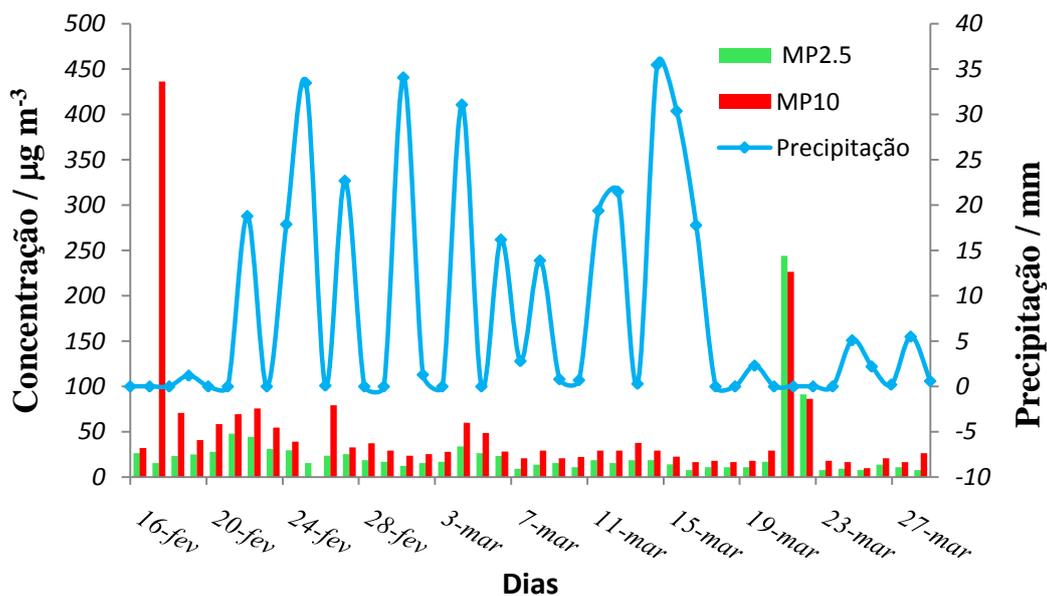


GRÁFICO 6.1.3: Curvas de precipitação local e a média das concentrações de MP_{2,5} e MP₁₀ - Período 1.

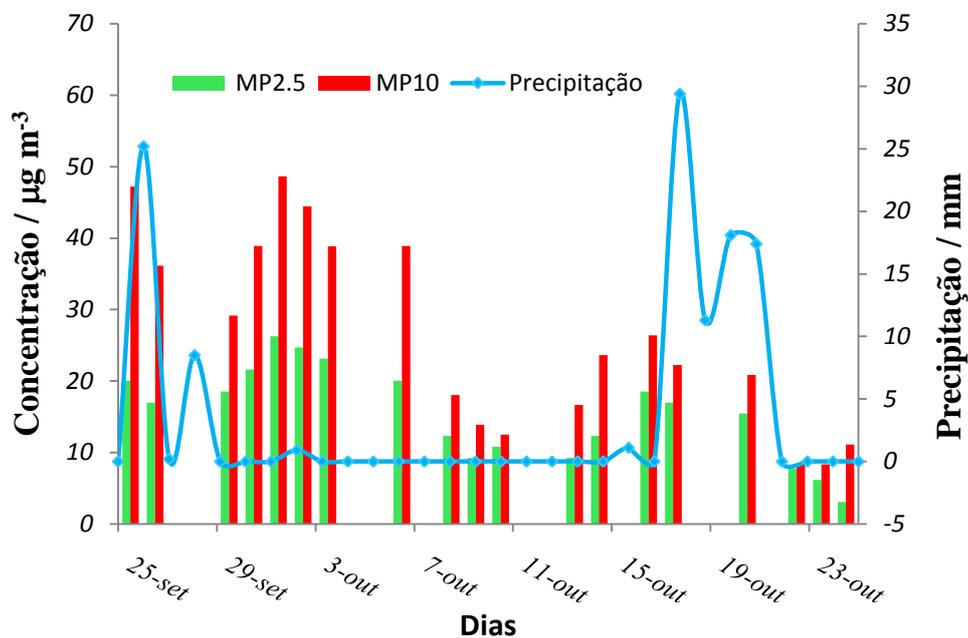


GRÁFICO 6.1.4: Curvas de precipitação local e a média das concentrações de MP_{2,5} e MP₁₀ - Período 2.

Observa-se que, após períodos de alta precipitação, a média das concentrações, para ambos os poluentes, diminui. Essa média aumenta em períodos de baixa precipitação.

As concentrações medidas pelo amostrador de ar Dicotômico comprovam a relação de proporcionalidade inversa entre a concentração e a precipitação pluviométrica.

Os *Gráficos 6.1.5 e 6.1.6* fazem a correlação entre as concentrações médias para as duas modas e a curva de temperatura

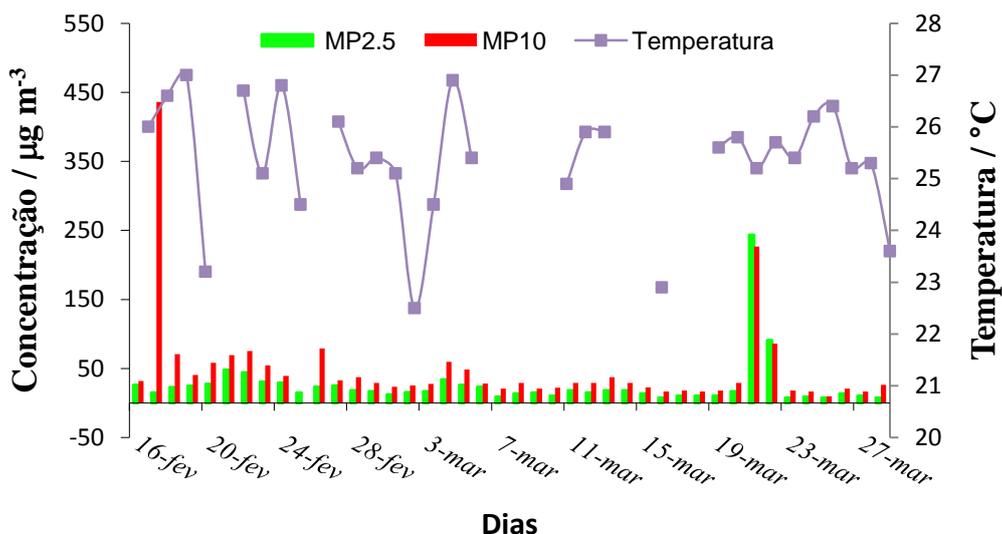


GRÁFICO 6.1.5: Curvas de Temperatura média e a média das concentrações de MP_{2,5} e MP₁₀ - Período 1.

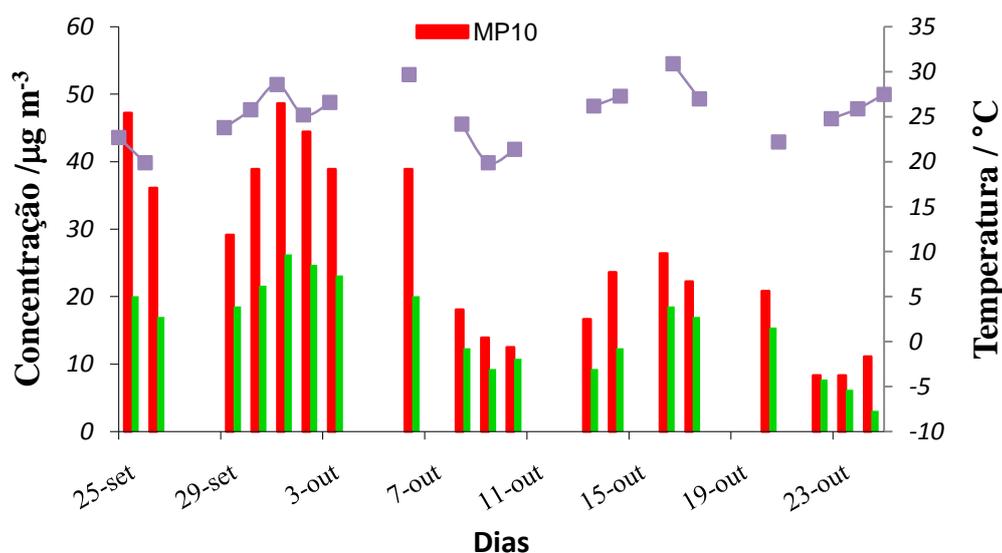


GRÁFICO 6.1.6: Curvas de Temperatura média e a média das concentrações de MP_{2,5} e MP₁₀ - Período 2.

Analisando a relação entre a temperatura média e a concentração nos dois períodos de amostragem, assim como no caso da precipitação, após períodos de altas temperaturas, a concentração de poluentes tende a diminuir. Altas temperaturas levam a uma menor estabilidade atmosférica promovendo assim, uma melhor dispersão de poluentes. As temperaturas médias do segundo período são maiores que as do primeiro, sendo assim, tal parâmetro pode explicar as concentrações de poluentes mais elevadas no primeiro período, apesar da precipitação pluviométrica ser maior no mesmo.

Vale ressaltar que temperaturas mais elevadas promovem a inversão térmica em altitudes mais elevadas, ao contrário das baixas temperaturas que favorecem a inversão térmica em altitudes mais baixas. Portanto, no primeiro período a inversão térmica foi o fator que mais contribuiu para as altas concentrações de poluentes, uma vez que tal fenômeno funciona como barreira de dispersão, principalmente, em centros urbanos.

6.1.2. PETROVALE

Neste ponto foram amostrados um total de 116 filtros em duas etapas: Período 1 (chuvoso) de 12 de abril a 24 de maio no qual foram amostrados 80 filtros; e o Período 2 (seco) de 12 de novembro a 12 de dezembro no qual foram amostrados 36 filtros sendo que o total de filtros amostrados correspondem a 58 filtros de Teflon e 58 filtros de Quartzo. Nas *Tabelas 6.1.5 e 6.1.6* são apresentados os resultados das concentrações médias das modas fina e grossa, bem como as classificações segundo a qualidade e cor dos limites de classe estabelecidos para cada moda do aerossol atmosférico coletado nos dois períodos de amostragem.

Para o período 1 as concentrações de MP_{10} não excederam os limites primários, sendo que a qualidade do ar apresentou-se boa em 65% do período.

O $MP_{2,5}$ entretanto, apresentou apenas 28% de boa qualidade do ar no mesmo período sendo que neste excedeu em cinco dias os limites primários do EPA e em 15 dias os limites primários da OMS, sendo portanto que em 12% do período a qualidade do ar encontrou-se acima dos limites do EPA e em 38% do período acima dos limites da OMS.

TABELA 6.1.5: Valores de concentração de MP₁₀ e MP_{2,5} e sua classificação segundo a qualidade do ar para o Período 1.

Data	Concentração / μgm^{-3}				Data	Concentração / μgm^{-3}			
	MP _{2,5}	Qualidade	MP ₁₀	Qualidade		MP _{2,5}	Qualidade	MP ₁₀	Qualidade
12/abr	29,33	Regular	45,85	Boa	3/mai	7,72	Boa	13,89	Boa
13/abr	16,98	Regular	29,17	Boa	4/mai	10,8	Boa	19,44	Boa
14/abr	18,11	Regular	26,67	Boa	6/mai	17,09	Regular	34,96	Boa
15/abr	1,54	Boa	6,95	Boa	7/mai	40,14	Regular	84,76	Regular
16/abr	7,72	Boa	13,89	Boa	8/mai	32,21	Regular	72,43	Regular
17/abr	12,53	Boa	31,01	Boa	9/mai	24,86	Regular	57,33	Regular
18/abr	9,29	Boa	30,64	Boa	10/mai	26,25	Regular	43,06	Boa
19/abr	7,84	Boa	16,92	Boa	12/mai	15,44	Regular	41,67	Boa
20/abr	4,63	Boa	11,12	Boa	13/mai	16,98	Regular	47,24	Boa
21/abr	12,35	Boa	25,00	Boa	14/mai	34,19	Regular	64,32	Regular
22/abr	23,31	Regular	47,54	Boa	15/mai	38,6	Regular	90,32	Regular
23/abr	16,98	Regular	37,52	Boa	16/mai	38,96	Regular	81,34	Regular
24/abr	18,73	Regular	42,12	Boa	17/mai	24,85	Regular	44,72	Boa
25/abr	30,86	Regular	58,33	Regular	18/mai	15,44	Regular	34,74	Boa
26/abr	25,92	Regular	46,64	Boa 4	19/mai	31,21	Regular	67,4	Regular
27/abr	27,96	Regular	48,92	Boa 4	20/mai	31,39	Regular	69,18	Regular
28/abr	35,71	Regular	61,47	Regular	21/mai	27,79	Regular	84,72	Regular
29/abr	24,93	Regular	49,08	Boa	22/mai	27,79	Regular	56,97	Regular
30/abr	3,09	Boa	5,56	Boa	23/mai	52,98	Regular	98,16	Regular
2/mai	10,92	Boa	15,44	Boa	24/mai	33,97	Regular	70,86	Regular

Para o período 2 as concentrações de MP₁₀, também não excederam os limites primários, e a qualidade do ar apresentou-se boa em 100% dos dias de amostragem.

O MP_{2,5}, no segundo período, também apresentou boa qualidade do ar durante 94% do mesmo, e não excedeu nenhum dos limites de padrão primário. Em alguns dias a concentração foi nula.

TABELA 6.1.6: Valores de concentração de MP₁₀ e MP_{2,5} e sua classificação segundo a qualidade do ar para o Período 2.

Data	Concentração / μgm^{-3}			
	MP _{2,5}	Qualidade	MP ₁₀	Qualidade
12/nov	13,9	Boa	29,17	Boa
13/nov	10,81	Boa	20,84	Boa
14/nov	6,18	Boa	18,06	Boa
17/nov	7,72	Boa	16,67	Boa
19/nov	9,26	Boa	23,61	Boa
21/nov	1,36	Boa	16,05	Boa
24/nov	0	Boa	2,78	Boa
25/nov	1,54	Boa	4,17	Boa
26/nov	6,22	Boa	18,18	Boa
27/nov	1,54	Boa	13,89	Boa
28/nov	0	Boa	1,39	Boa
1/dez	6,2	Boa	19,51	Boa
3/dez	0	Boa	13,89	Boa
4/dez	6,22	Boa	19,59	Boa
5/dez	9,26	Boa	23,61	Boa
9/dez	15,84	Regular	19,95	Boa
10/dez	9,26	Boa	22,22	Boa
12/dez	10,81	Boa	34,74	Boa

Os *Gráficos 6.1.7 e 6.1.8* apresentam a variação da concentração média das partículas inaláveis (MP₁₀ e MP_{2,5}) durante os períodos de amostragem considerados. Comparando tais gráficos com os obtidos para a Praça Rui Barbosa, pode-se notar que nesta região (Petrovale) a moda grossa é bem mais significativa que a moda fina em termos de concentração média, ou seja, a razão entre as modas fina e grossa de MP inalável é maior.

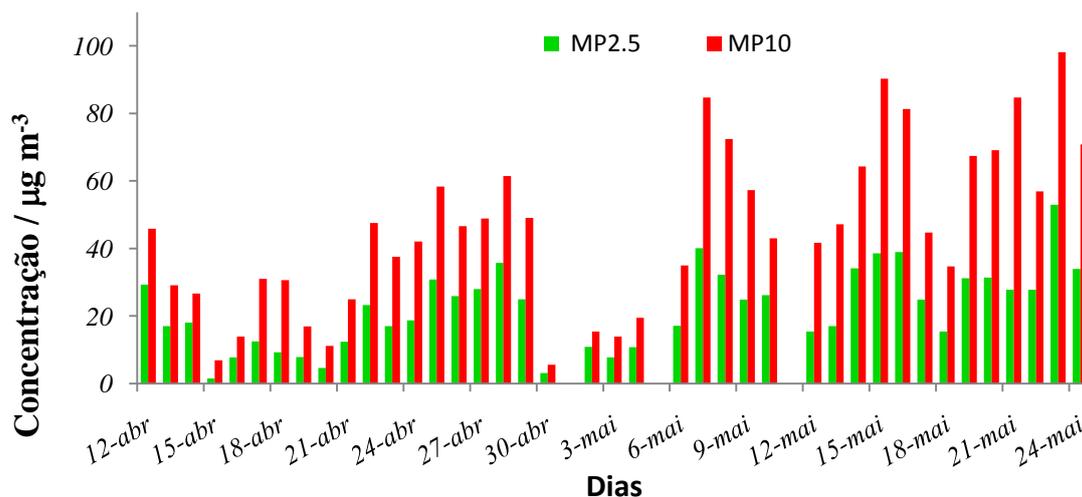


GRÁFICO 6.1.7: Concentrações médias de MP₁₀ e MP_{2,5}— Período 1.

Para o primeiro período, a moda grossa encontra-se cerca de 35% do período acima de 50 µg m⁻³, logo a qualidade regular neste ponto e período é percentualmente maior que a observada na Praça Rui Barbosa. Entretanto, ao contrário do período 1 do primeiro ponto de amostragem, o MP₁₀ não excedeu em nenhum dos dias os limites primários.

A moda fina apresenta concentrações médias acima de 15 µg m⁻³ durante 72% do período de amostragem, caracterizando a qualidade do ar para esta moda como regular. Neste período, como no primeiro ponto, tanto os limites primários estabelecidos pelo EPA e pela OMS foram excedidos.

Já o segundo período apresenta qualidade do ar boa para ambas as modas e não excedeu em nenhuma delas os limites primários. Neste período, a qualidade do ar na região do bairro Petrovale se apresenta bastante superior aos observados no período 2 da Praça Rui Barbosa.

Apesar dos períodos serem diferentes para os pontos de amostragem, tais comparações são interessantes uma vez que os primeiros períodos e os segundos nos dois pontos foram analisados ambos na estação chuvosa e seca respectivamente.

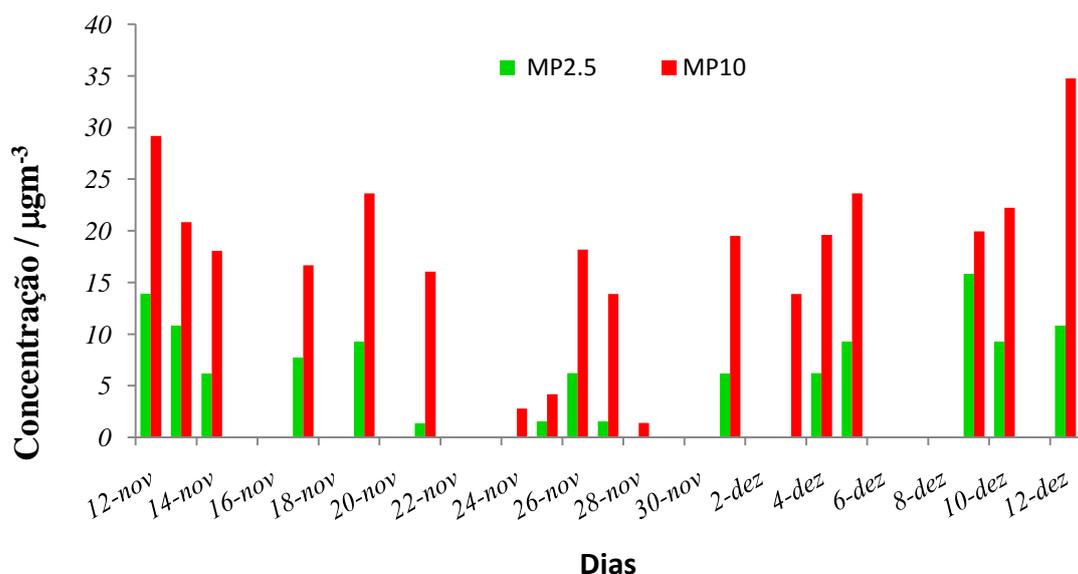


GRÁFICO 6.1.8: Concentrações médias de MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ - Período 2.

Para o ponto Petrovale as concentrações do material particulado foram comparadas com a umidade relativa do ar e com a velocidade média dos ventos nos dois períodos de amostragem.

Os Gráficos 6.1.9 e 6.1.10 fazem a correlação entre as concentrações médias (MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$) e a umidade relativa local.

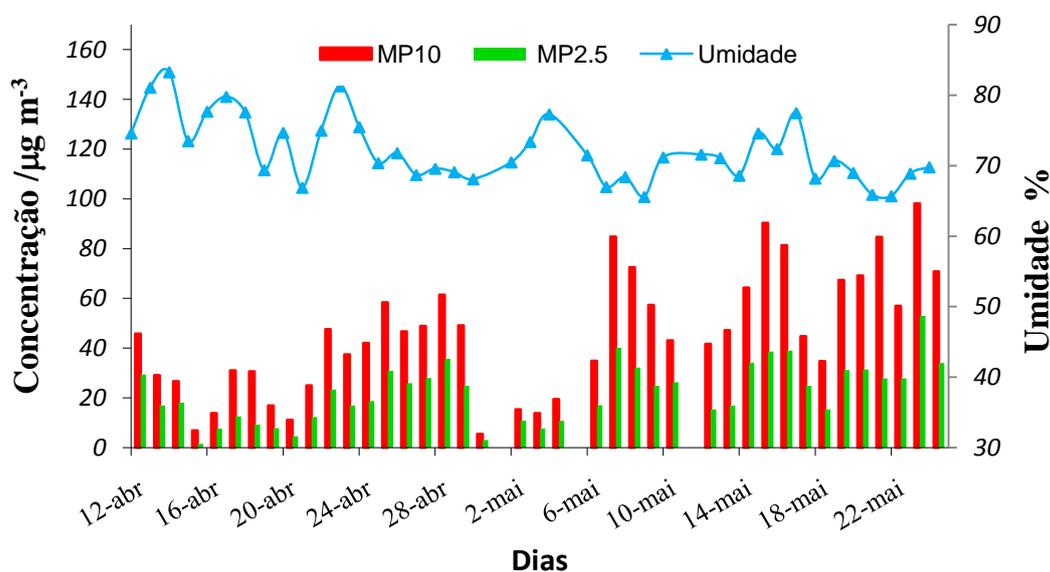


GRÁFICO 6.1.9: Curvas de Umidade relativa local e a média das concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} - Período 1.

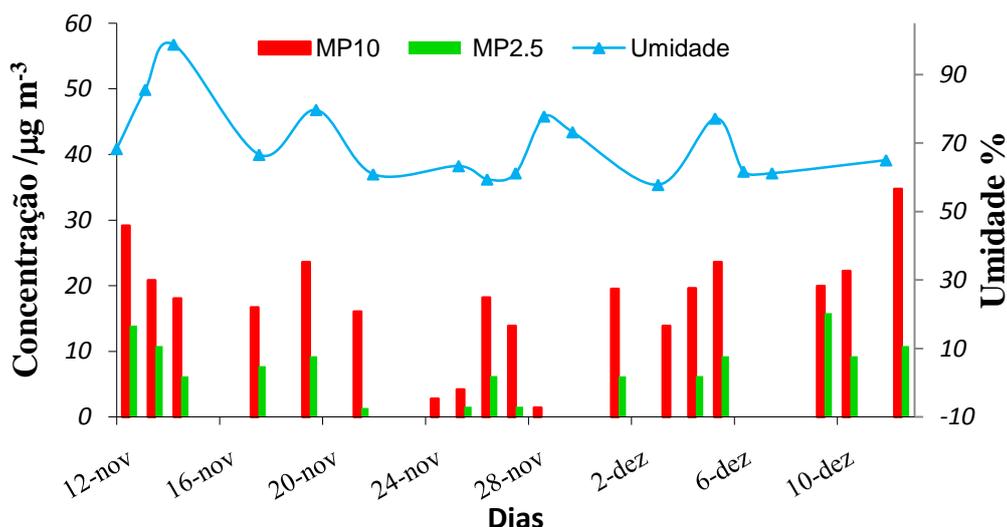


GRÁFICO 6.1.10: Curvas de Umidade relativa local e a média das concentrações de MP2,5 e MP10 - Período 2.

Observamos que após períodos de alta umidade a média das concentrações, para ambos os poluentes diminui como verificado para a precipitação. As concentrações medidas pelo amostrador de ar Dicotômico comprovam também a relação de proporcionalidade inversa entre a concentração e a umidade relativa do ar.

Os *Gráficos 6.1.11 e 6.1.12* fazem a correlação entre as concentrações médias para as duas modas e a curva de velocidade média local. A velocidade do vento também é um fator importante para dispersão de poluentes, já que quanto maior a incidência de ventos maior será o transporte do MP e Conseqüentemente diluição dos mesmos.

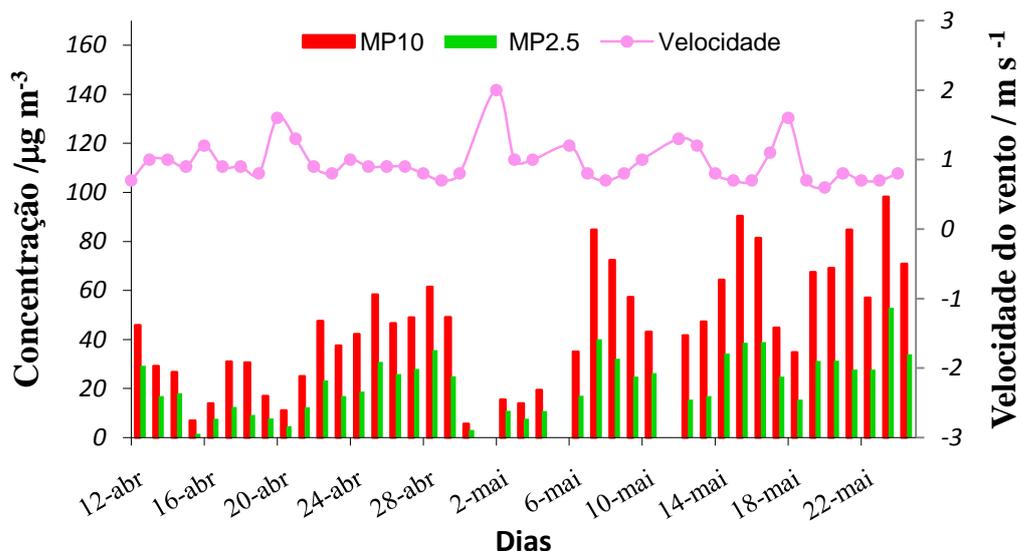


GRÁFICO 6.1.11: Curvas de velocidade médias e a média das concentrações de MP2,5 e MP10 - Período 1.

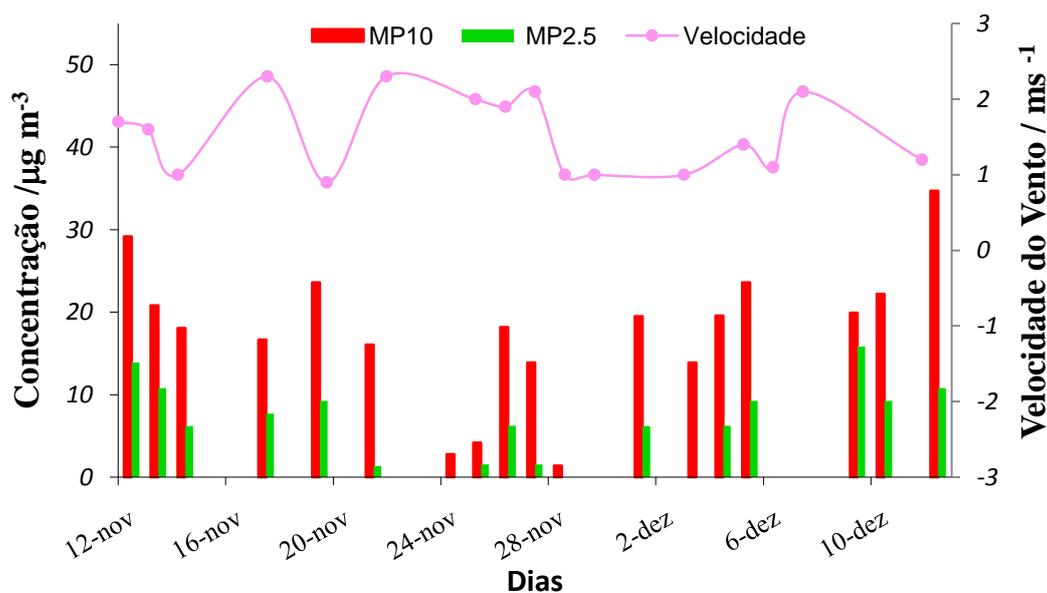


GRÁFICO 6.1.12: Curvas de Velocidade média e a média das concentrações de MP2,5 e MP10 - Período 2.

Analisando a relação entre a velocidade média dos ventos e a concentração nos dois períodos de amostragem, pode-se notar que a velocidade dos ventos está diretamente ligada a dispersão de poluentes. No primeiro período a velocidade media local é menor em relação ao segundo período, portanto, ocorre uma menor dispersão de poluentes devido a tal parâmetro. Conseqüentemente, as concentrações de poluentes no segundo período são bem mais baixas que no primeiro.

Além disso, a maior concentração de MP_{10} em relação ao $MP_{2.5}$ também pode ser explicada em termos da velocidade dos ventos. A moda fina do material particulado é mais facilmente dispersa, podendo atingir distâncias muito além do ponto de emissão. Já a moda grossa, em virtude de seu maior diâmetro, é depositada predominantemente nas proximidades do seu ponto de emissão. Portanto, nesse caso, os maiores valores de concentração serão observados nas circunvizinhanças da região onde estão localizadas as fontes emissoras. Outro fator relevante é o fato de que os ventos promovem também a re-suspensão de poeira depositada, tornando assim, a razão entre MP_{10} e $MP_{2.5}$ maior.

6.2. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO MATERIAL PARTICULADO

6.2.1. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

A avaliação dos resultados da composição elementar de diferentes tipos de amostras, em especial, de informações obtidas por meio do uso de técnicas analíticas sensíveis, requer, numa fase inicial, a validação de todos os dados obtidos. No presente estudo, o processo de validação dos dados inclui desde os procedimentos de implantação operacionais até o preparo das amostras para análise, conforme as metodologias analíticas descritas nos *Capítulos 4 e 5*.

De forma a assegurar a precisão e exatidão das amostras analisadas por um determinado método quantitativo, o trabalho envolveu a análise de vários fatores, tais como:

- ✓ Identificação das anormalidades no funcionamento da instrumentação envolvida nas análises das amostras;
- ✓ Identificação dos resultados das medidas que pudessem comprometer os valores obtidos;
- ✓ Verificação da existência de medidas com valores abaixo do limite de detecção dos equipamentos;
- ✓ Identificação dos valores discrepantes considerando as relações físicas conhecidas entre as variáveis;

O processo de validação dos dados permite eliminar valores errôneos devido a fatores que não demonstram a real variabilidade das propriedades medidas. O equipamento Dicotômico armazena diariamente informações sobre a condição

meteorológica (temperatura, pressão e umidade relativa) do dia, informações do mau funcionamento do aparelho, como a alteração no ajuste de algum parâmetro do equipamento, parada de fornecimento de energia elétrica, fornecendo assim informações que de certa forma garantem o controle em relação aos fatores que possam influenciar na medida durante a amostragem.

Portanto, a verificação de *outliers* ou dados discrepantes é outro ponto a ser explorado. Eles representam valores esporádicos que não traduzem a base de dados, mas sim um evento que pode ter sido realmente medido ou, até mesmo, uma contaminação da amostra, que são diretamente traduzidas na medida.

Seguindo os critérios de avaliação de consistência dos dados e para garantir a exatidão e reprodutibilidade das análises, foi analisada a amostra de referência de Material Particulado Urbano (1648A) com resultados certificados pelo NIST por diferentes técnicas analítica. Os resultados encontram-se na **Tabela 6.2.1**.

TABELA 6.2.1: Concentrações de elementos (mgkg^{-1}) do material de referência determinado pelo método k_0 -AAN e os valores certificados e de referência obtidos pelo NIST.

1648A*					
Elemento	Valor Experimental	Valor Certificado	Elemento	Valor Experimental	Valor Certificado
Ag	6,8 ± 0,3	6 ± 0,3	Mg %	1,10 ± 0,71	0,81 ± 0,01
Al %	4,21 ± 0,17	3,43 ± 0,13	Mn	852 ± 30	790 ± 44
As	115,6 ± 4,12	115,5 ± 3,90	Mo	13,2 ± 1,2	-**
Au	0,054 ± 0,003	-**	Na	4285 ± 151	4240 ± 60
Ba	575 ± 33	-**	Nd	23,6 ± 1,5	-**
Br	478 ± 17	502 ± 10	Rb	46,7 ± 2,8	51 ± 1,5
Ca %	5,22 ± 0,36	5,84 ± 0,19	Sb	41,7 ± 1,5	45,4 ± 1,4
Cd	60,8 ± 5,3	73,7 ± 2,3	Sc	6,6 ± 0,2	6 a 120*
Ce	48,4 ± 2	54,6 ± 2,2	Se	26,4 ± 0,9	28,4 ± 1,1
Cl	5505 ± 205	4543 ± 47	Sm	3,1 ± 0,1	4,3 ± 0,3
Co	17,1 ± 0,72	17,93 ± 0,68	Sr	225 ± 27	215 ± 17
Cr	397 ± 15	402 ± 13	Ta	7,1 ± 0,3	-**
Cs	3,2 ± 0,1	3,4 ± 0,2	Tb	0,5 ± 0,02	-**
Dy	3,2 ± 0,2	-**	Th	6,8 ± 0,2	7 a 107*
Eu	1,9 ± 0,3	-**	Ti	4289 ± 285	4021 ± 86
Fe %	3,87 ± 0,14	3,92 ± 0,21	U	4,6 ± 0,2	-**
Ga	17,2 ± 1,6	-**	V	167 ± 7	127 ± 11
Hf	4,2 ± 0,2	5,2*	W	4,6 ± 0,4	4,6 ± 0,3
I	20,9 ± 1,8	-**	Yb	1,45 ± 0,13	-**
K %	1,01 ± 0,62	1,06 ± 0,05	Zn	4605 ± 162	4800 ± 270
La	34 ± 1	39 ± 3	Zr	223 ± 18	-**

*Valor de referência; **Valor não reportado.

Conforme pode ser verificado nas tabelas acima, os resultados da análise do material particulado padrão certificado (1648A) demonstram a exatidão e a reprodutibilidade do método k_0 utilizado para determinação da composição elementar do material particulado coletado.

6.2.2. RESULTADOS DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR UTILIZANDO A TÉCNICA DE ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA

Na determinação da composição elementar pela técnica de análise por ativação neutrônica no reator nuclear de pesquisa do CDTN/CNEN, *TRIGA Mark I IPR-R1*, as amostras são irradiadas em Mesa Giratória, onde o maior percentual de nêutrons que compõem o fluxo total são os térmicos, o que é desejado, uma vez que 80% dos elementos químicos existentes na natureza são, em geral, passíveis de serem ativados por nêutrons térmicos. Essa ativação, entretanto, depende de vários fatores como, concentração do elemento de interesse na amostra, concentração de elementos interferentes presentes na amostra, secção de choque, intensidade da emissão gama característica etc., uma pequena parte das amostras foram irradiadas no reator de investigação *Belgium Reactor 1 (BRI)* instalado no “*Studiercntrum voor Kernenergie*” (*SCK, Mol*), conforme descrito nos **Capítulos 4 e 5**.

Nesta pesquisa, alguns elementos químicos de interesse sob ponto de vista ambiental, tais como o chumbo (Pb), o níquel (Ni), e o silício (Si), o cádmio (Cd) e o cálcio (Ca), não puderam ser determinados pela técnica de análise por ativação neutrônica. Os motivos são descritos abaixo:

- ✓ O Pb por reação (n, γ) produz um radionuclídeo que não é emissor gama.
- ✓ O Si não têm secção de choque adequada para ser ativado por nêutrons térmicos,
- ✓ O Cd apresenta baixa secção de choque a nêutrons térmicos, isto significa que só em amostras sem radionuclídeos que interfiram no espectro gama é que é possível determinar esse elemento. Na matriz em estudo só é possível determinar esse elemento se o mesmo estiver presente em concentrações elevadas, da ordem de percentagem, $> 1\%$;
- ✓ O Ni também apresenta baixa secção de choque a nêutrons térmicos. Isto significa que só em amostras em que esse elemento esteja em concentrações

elevadas, da ordem de percentagem (> 50% para o Ni), é que ele poderá ser determinado;

- ✓ O Ca possui um limite de detecção muito alto (vide apêndice) e, portanto, só pode ser determinado pelo método de análise por ativação neutrônica se a concentração existente no material particulado for elevada.

Os resultados da concentração elementar pelo método de ativação neutrônica de cada amostra foram obtidos após terem sido descontadas as concentrações elementares encontradas nas matrizes (filtros), as quais foram definidas como “brancos”. Os brancos são filtros não amostrados com as mesmas dimensões das amostras, que foram analisados sob as mesmas condições. Os resultados das concentrações em massa de cada um dos elementos presentes nas amostras de branco são apresentados na **Tabela 6.2.2**.

TABELA 6.2.2: Concentrações de elementos ($\mu\text{g g}^{-1}$) dos filtros de Teflon e Quartzo determinados pelo método k_0 -AAN.

<i>Elemento</i>	<i>Filtro de Teflon</i>			<i>Filtro de Quartzo</i>		
Al	37,77	±	3,8	197,9	±	2
Cl	22,75	±	2,3	15,6	±	1,6
Co	0,006	±	0,0006	0,004	±	0,0004
Cr	0,24	±	0,02	0,22	±	0,02
Hf		–		0,026	±	0,003
Mg	12,67	±	1,3	73,2	±	7,3
Mn		–		0,18	±	0,018
Mo		–		1,12	±	0,11
Na	16,66	±	1,7	458,2	±	4,6
Sc		–		0,23	±	0,023
Sm		–		0,035	±	0,004
Th		–		0,011	±	0,001
Zn		–		0,63	±	0,06

Os resultados obtidos para as concentrações elementares do MP_{10} e $\text{MP}_{2.5}$ encontram-se listados nas **Tabelas 6.2.3 a 6.2.10** de acordo com os pontos e períodos de amostragem. A lista completa das concentrações é apresentada no **Anexo B**, aqui serão apresentados os resultados dos elementos mais representativos e com concentrações acima do Limite de Detecção. É importante lembrar que os filtros contendo o MP coletado foram divididos ao meio, sendo uma metade analisada por AAN e a outra por FRX.

Os resultados para as concentrações estão expressos na forma de máximos, mínimos, mediana e média com seu respectivo desvio padrão. Observa-se que as concentrações elementares possuem uma grande variabilidade. Conseqüentemente, a média aritmética não é uma boa medida de locação, por ser muito sensível a valores extremos. Nesse caso, a medida de tendência mais representativa é a mediana, uma vez que ela não sofre muita influência de valores extremos.

TABELA 6.2.3: Concentrações elementares para o MP_{2.5} determinados pelo método k₀ –AAN no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 1.

Elemento/ μgm^{-3}	<i>n</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Máximo</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Mediana</i>
Al	16	33,81	12,88	65,92	21,95	28,07
Br	9	0,03	0,01	0,04	0,02	0,03
Ca	12	0,40	0,07	0,52	0,32	0,39
Co	20	0,08	0,05	0,24	0,03	0,05
Mn	16	1,29	1,56	5,02	0,11	0,43
Na	16	10,40	1,44	14,14	8,48	10,13
Sb	30	0,02	0,03	0,13	0,001	0,01
Zn	13	0,63	0,23	1,01	0,16	0,60

TABELA 6.2.4: Concentrações elementares para o MP_{2.5} determinados pelo método k₀ –AAN no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 2.

Elemento/ μgm^{-3}	<i>n</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Máximo</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Mediana</i>
Br	14	0,07	0,03	0,16	0,05	0,06
Na	9	13,8	2,6	19,5	11,5	12,6
Sb	14	0,02	0,02	0,07	0,01	0,02
Sc	9	0,001	0,0003	0,002	0,0008	0,001
Zn	15	0,49	0,09	0,72	0,34	0,49

A análise da concentração do MP_{2.5} mostrou diferentes níveis de concentração para os períodos de amostragem na Praça Rui Barbosa. No primeiro período, a concentração da moda fina do MP excedeu os limites primários estabelecidos e foi, em geral mais, elevada que no segundo período. A AAN confirma a presença de uma maior variedade de elementos para o primeiro período, sendo que suas concentrações médias encontram-se também mais altas que as obtidas no segundo período. Tal fato supõe que para o primeiro período a qualidade do ar é realmente inferior ao segundo, tanto em

concentração, como por apresentar maior variedade de elementos presentes nas amostras.

TABELA 6.2.5: Concentrações elementares para o MP₁₀ determinados pelo método k₀ –AAN no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 1.

Elemento/ μgm^{-3}	<i>n</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Máximo</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Mediana</i>
Al	28	88,73	63,14	322,26	16,38	82,41
As	7	0,001	0,0002	0,001	0,001	0,001
Au	14	0,001	0,002	0,01	0,0001	0,001
Br	9	0,03	0,01	0,04	0,02	0,03
Ca	12	0,40	0,07	0,52	0,32	0,39
Ce	10	0,07	0,04	0,17	0,05	0,05
Cl	10	22,51	19,91	74,14	1,01	18,14
Co	31	0,10	0,07	0,32	0,01	0,08
Cr	7	0,14	0,08	0,27	0,01	0,13
Cs	9	0,01	0,0004	0,01	0,005	0,01
Fe	29	17,77	11,04	45,13	1,03	16,17
La	18	0,03	0,02	0,10	0,02	0,03
Mn	24	1,36	1,55	5,02	0,11	0,54
Na	31	67,20	55,28	321,75	8,97	61,14
Sb	40	0,06	0,04	0,18	0,00	0,06
U	23	0,02	0,00	0,03	0,02	0,02
V	8	0,002	0,001	0,004	0,001	0,002
Zn	17	0,70	0,28	1,40	0,16	0,65

TABELA 6.2.6: Concentrações elementares para o MP₁₀ determinados pelo método k₀ –AAN no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 2.

Elemento/ μgm^{-3}	<i>n</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Máximo</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Mediana</i>
Au	8	0,001	0,001	0,002	0,0002	0,0004
Br	14	0,07	0,03	0,15	0,04	0,06
Cl	9	17,38	5,90	32,35	13,06	15,72
Co	17	0,01	0,003	0,02	0,005	0,01
Fe	17	22,70	7,72	44,68	12,66	21,17
La	13	0,03	0,01	0,06	0,02	0,03
Mn	7	0,39	0,20	0,77	0,22	0,30
Na	13	32,13	18,80	62,31	10,64	40,72
Sb	18	0,06	0,04	0,19	0,03	0,05
Sc	9	0,001	0,0003	0,002	0,001	0,001
U	16	0,030	0,011	0,054	0,020	0,025
Zn	19	1,39	0,69	3,95	0,41	1,30

Para o MP₁₀, as concentrações e a qualidade do ar também foram consideradas inferiores no primeiro período de amostragem, sendo que neste período o limite primário também foi excedido. Assim como observado para as partículas finas, a AAN determinou maior variedade de elementos químicos presentes no aerossol para o período 1. Portanto, as mesmas especulações feitas anteriormente se aplicam a moda grossa do MP.

De uma maneira geral, os resultados obtidos do ponto de amostragem Petrovale apresentaram o mesmo comportamento dos da Praça Rui Barbosa, com exceção do MP₁₀ que apresentou qualidade do ar boa durante os dois períodos e não ultrapassou os limites primários em nenhum deles. No entanto, a relação entre as concentrações observadas no primeiro e segundo períodos coincidem com as tendências já descritas. Para a AAN a variedade elementar e as concentrações relativas às duas modas de MP e aos períodos de amostragem continuam sendo superiores no primeiro período como observado no ponto Praça Rui Barbosa.

TABELA 6.2.7: Concentrações elementares para o MP_{2.5} determinados pelo método k₀ –AAN no ponto de amostragem Petrovale- período 1.

Elemento/ μgm^{-3}	<i>n</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Máximo</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Mediana</i>
Al	27	43,85	10,84	67,26	20,15	43,97
Br	27	0,09	0,04	0,18	0,04	0,08
Cl	11	22,94	10,72	50,25	15,14	18,22
Co	11	0,03	0,02	0,05	0,01	0,03
Cr	21	1,94	0,49	2,66	1,06	1,88
Fe	14	9,14	2,84	13,75	5,84	8,73
La	19	0,03	0,01	0,05	0,01	0,02
Mn	19	0,39	0,13	0,60	0,16	0,41
Na	26	15,43	6,15	37,71	8,34	13,84
Sb	18	0,03	0,03	0,1	0,002	0,03
Sc	8	0,001	0,0003	0,001	0,001	0,001
W	9	1,457	1,0805	4,147	0,5530	1,183
Zn	14	1,42	0,67	2,60	0,64	1,39

TABELA 6.2.8: Concentrações elementares para o MP_{2.5} determinados pelo método k₀ –AAN no ponto de amostragem Petrovale- período 2.

Elemento/ μgm^{-3}	<i>n</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Máximo</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Mediana</i>
Al	13	31,3	14,2	71,4	16,9	28,5
Au	6	0,0004	0,0001	0,001	0,0002	0,0003
Br	8	0,04	0,01	0,05	0,02	0,05
La	6	0,02	0,02	0,06	0,01	0,02
Mn	4	0,26	0,06	0,31	0,21	0,26
Na	15	21,8	11,1	38,5	10,4	15,3
Sb	12	0,02	0,01	0,03	0,007	0,01
Sc	4	0,001	0,0001	0,001	0,0009	0,001
Zn	11	0,63	0,40	1,78	0,34	0,48

TABELA 6.2.9: Concentrações elementares para o MP₁₀ determinados pelo método k₀ –AAN no ponto de amostragem Petrovale- período 1.

Elemento/ μgm^{-3}	<i>n</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio Padrão</i>	<i>Máximo</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Mediana</i>
Ag	7	37,64	5,61	46,23	29,91	37,63
Al	33	88,06	52,54	193,17	27,59	66,12
Ba	9	2,28	0,35	2,62	1,53	2,33
Br	27	0,09	0,04	0,17	0,04	0,08
Ce	22	3,37	12,39	56,83	0,06	0,08
Cl	29	22,07	7,79	47,73	12,07	19,23
Co	38	2,53	8,90	41,09	0,01	0,03
Cr	29	2,00	1,25	4,59	0,10	2,20
Cs	19	0,62	1,86	6,75	0,00	0,01
Fe	37	41,01	17,62	76,15	13,87	37,10
La	38	2,31	9,69	43,63	0,02	0,05
Mn	30	0,56	0,20	0,92	0,21	0,54
Na	35	75,07	39,35	172,32	10,33	74,04
Sb	35	0,06	0,03	0,14	0,04	0,05
Sc	7	0,03	0,08	0,21	0,001	0,001
U	31	0,03	0,03	0,19	0,02	0,02
W	9	1,46	1,08	4,15	0,55	1,18
Zn	28	1,77	0,95	3,92	0,15	1,77

TABELA 6.2.10: Concentrações elementares para o MP₁₀ determinados pelo método k₀ –AAN no ponto de amostragem Petrovale- período 2.

Elemento/ μgm^{-3}	n	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Mediana
Al	13	56,99	32,34	98,82	13,56	59,32
Au	7	0,0004	0,0002	0,001	0,0001	0,0003
Br	9	0,04	0,01	0,05	0,02	0,04
Cl	7	25,65	9,47	40,93	14,20	21,62
Co	8	0,02	0,03	0,08	0,00	0,01
Fe	15	18,69	5,16	26,46	12,96	16,56
La	15	0,04	0,02	0,09	0,02	0,03
Mn	8	0,30	0,06	0,39	0,21	0,31
Na	15	63,06	29,10	109,48	8,61	53,53
Sb	18	0,04	0,01	0,07	0,02	0,04
U	16	0,02	0,01	0,05	0,02	0,02
Zn	17	1,39	0,56	2,68	0,58	1,37

Para facilitar a interpretação dos resultados obtidos pelo método k₀-AAN os **Gráficos 6.2.1 a 6.2.4** foram plotados e os resultados das concentrações elementares médias dos elementos obtidos foram também representados de acordo com os pontos e períodos de amostragem. A representatividade dos elementos presentes nas amostras referem-se aos valores médios encontrados para cada elemento e não à frequência com que estes aparecem nas amostras.

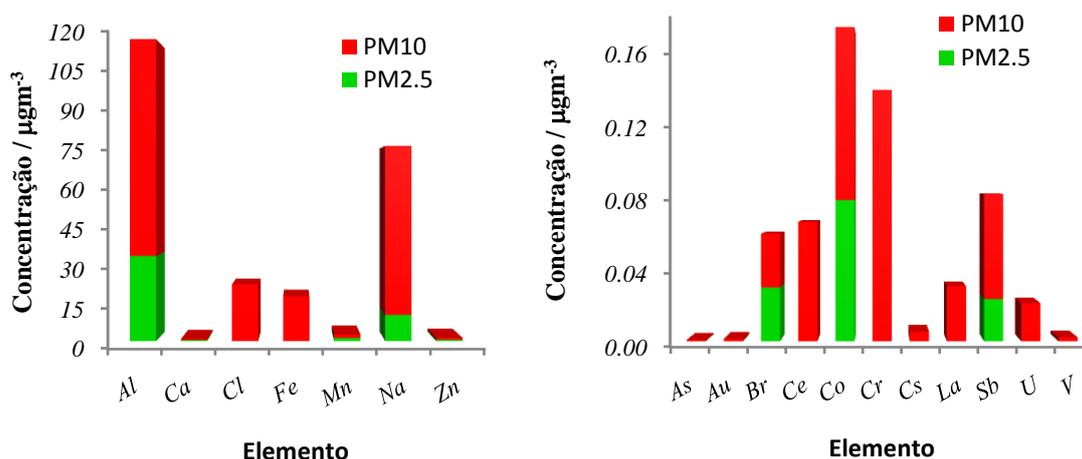


GRÁFICO 6.2.1: Concentrações elementares para o MP_{2.5} e o MP₁₀ determinados pelo método k₀ –AAN no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 1.

Como pode ser observado, o Al, Na, Cl e o Fe são os elementos químicos predominantes no aerossol proveniente do primeiro ponto de amostragem, período 1.

Tais elementos podem ser associados a elementos de solo, às emissões veiculares (principalmente, aqueles a diesel) ou de processos industriais com queima de combustíveis fósseis (CHUNG *et al.*, 2006).

Para o segundo período, os elementos mais representativos foram o Na, Cl e Fe, respectivamente. Tais elementos podem ser associados não só à re-suspensão de solo (Cl), mas também as emissão industriais.

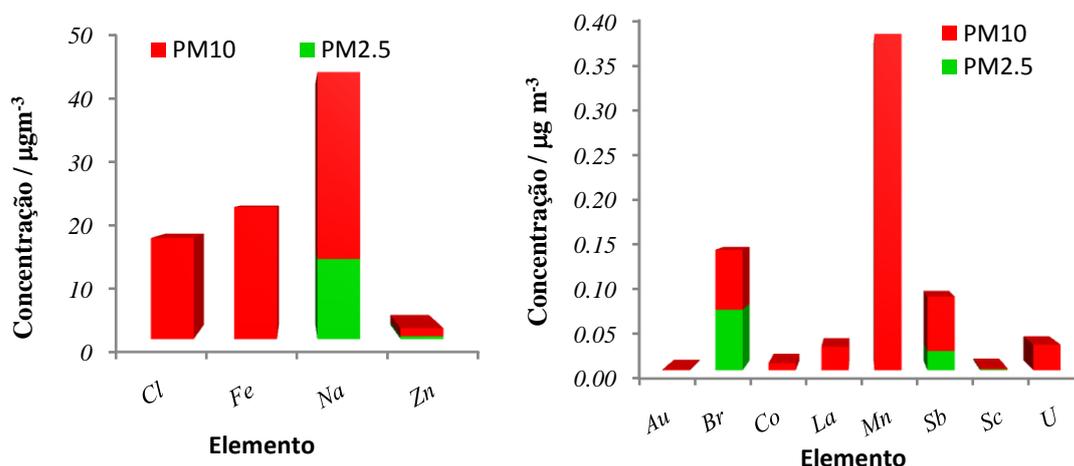


GRÁFICO 6.2.2: Concentrações elementares para o MP_{2.5} e o MP₁₀ determinados pelo método k_0 –AAN no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 2.

Os resultados do primeiro período de amostragem do bairro Petrovale indicam que o Al, Na, Fe, Cl e a Ag são os elementos predominantes. Tais elementos são típicos de re-suspensão de solo, processos industriais com queima de combustível fóssil, metalurgia, bem como de emissões de veículos a diesel.

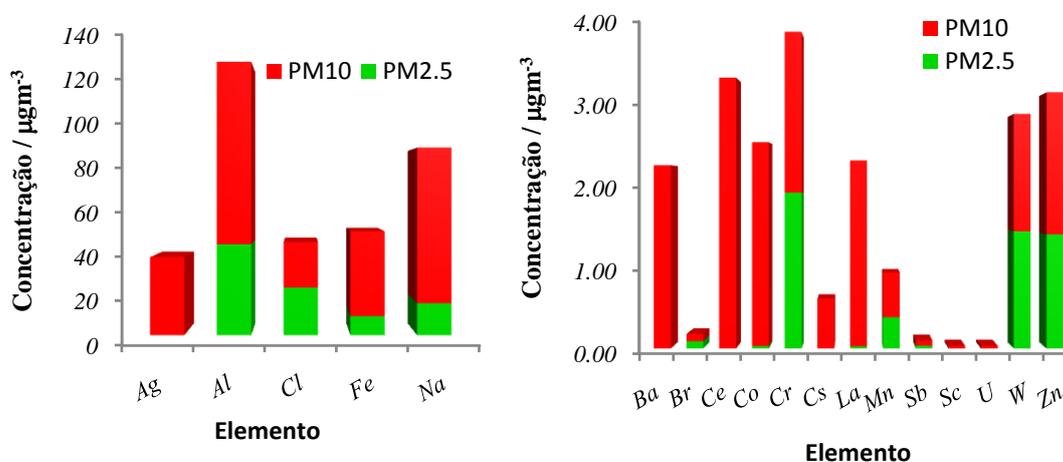


GRÁFICO 6.2.3: Concentrações elementares para o MP_{2.5} e o MP₁₀ determinados pelo método k_0 –AAN no ponto de amostragem Petrovale- período 1.

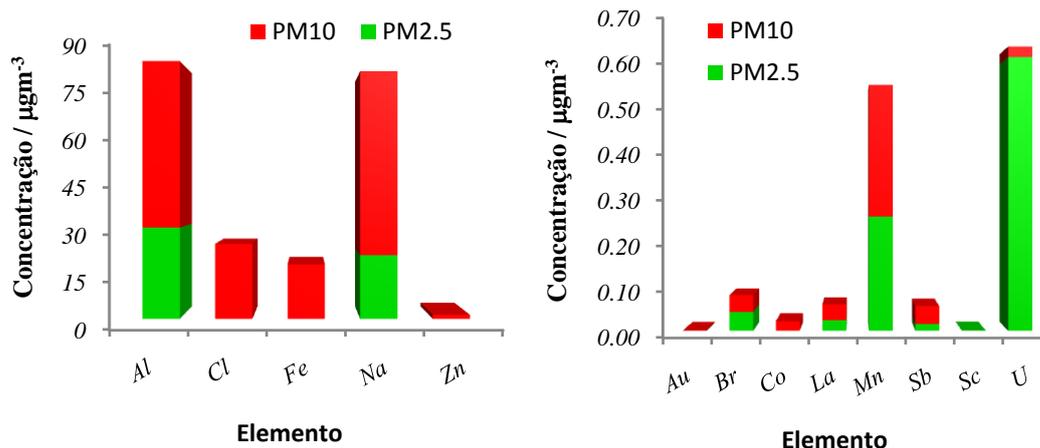


GRÁFICO 6.2.4: Concentrações elementares para o MP_{2.5} e o MP₁₀ determinados pelo método k₀-AAN no ponto de amostragem Petrovale- período 2.

Finalmente, o período 2 aparece com Al, Na Cl e Fe novamente, associados à re-suspensão de solo, a processos industriais com queima de combustíveis fósseis e à emissões veiculares (em especial, dos movidos a diesel)

É importante lembrar que os gráficos foram plotados em função dos valores médios de concentração obtidos por elemento. A frequência em que cada elemento químico aparece e sua representatividade nos pontos de amostragem também foram analisados, pela análise dos componentes principais (*Item 3.8*).

A ocorrência ou não de determinado elemento na matriz está também relacionada ao limite de detecção (LD) da técnica de AAN para cada elemento químico e a sua respectiva matriz (Teflon ou Quartzo). Tais limites foram determinados a partir do *background* calculado na região de energia onde o pico é suposto estar presente (DE CORTE, 2002). Os LD encontram-se apresentados no *Anexo B*.

6.2.3. RESULTADOS DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR PELO MÉTODO DE ESPECTROMETRIA DE FLUORECÊNCIA DOS RAIOS X

A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) foi utilizada para determinação da composição elementar do aerossol atmosférico, entretanto, a consistência do método, sua exatidão e precisão não foram comprovadas neste estudo. De uma maneira geral, o erro relativo entre os resultados experimentais e o certificado foi alto, apresentando

variações de até 10 vezes para alguns elementos. Os resultados obtidos para o material de referência 1648A do NIST (Material Particulado Urbano) encontram-se no **Anexo C**.

Entretanto, alguns dos resultados foram utilizados nas análises estatísticas e também na análise da composição elementar, uma vez que, tais resultados não apresentaram desvios muito elevados ou ainda, no caso de alguns elementos que não podem ser determinados por AAN, estes foram considerados a fim de complementarem este trabalho.

Os dados apresentados para a FRX são dos elementos com concentrações acima do Limite de Detecção.

Os **Gráficos 6.2.5 a 6.2.8** contém os resultados das concentrações elementares dos elementos obtidos por ED-XRF e estão representados de acordo com os pontos e períodos de amostragem.

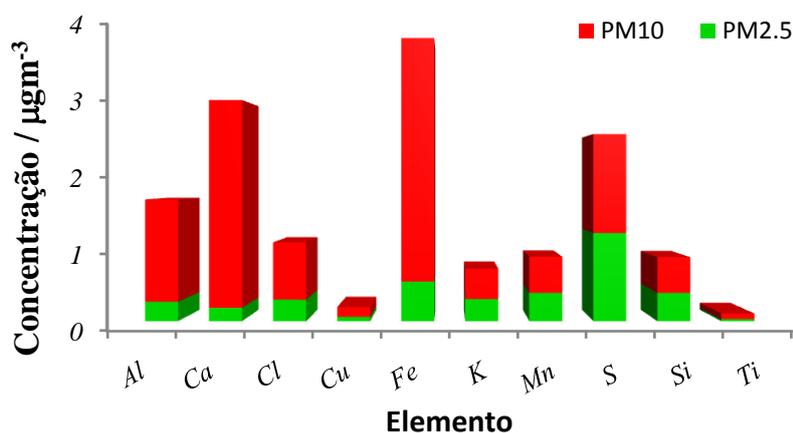


GRÁFICO 6.2.5: Concentrações elementares para o MP_{2.5} e o MP₁₀ obtidos por ED-XRF no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 1.

Os principais elementos presentes no MP coletado no primeiro período de amostragem (Praça Rui Barbosa) são Fe, Ca, Al, Ti, Si, Cl, Mn, K, S e o Cu. O período 2 apresenta os mesmos elementos do período 1 mais o Zn.

Os elementos Ca, Al, Ti, Si são típicos de re-suspensão do solo. Os elementos Cl, Zn e o Mn são típicos de emissões industriais ou automotivas. A alta concentração de Fe presente, principalmente, na moda grossa pode ser decorrente da emissão de poeiras fugitivas provenientes das diversas mineradoras (em especial, de minério de Fe) existentes nas circunvizinhanças da RMBH.

O elemento K, por sua vez, é típico de queima de biomassa. Essa fonte, geralmente, corresponde às emissões de chaminés de estabelecimentos comerciais, como padarias, pizzarias etc., que existem nas imediações da estação de amostragem, além de emissões de queima de vegetais, como grama, folhas, gravetos, etc (CETESB, 2002).

O elemento S pode ser oriundo de aerossóis secundários (Amorim, 2004; HO et al., 2003) formados na atmosfera a partir de gases (SO_2) emitidos em atividades de combustão, como é o caso da queima de combustíveis em veículos automotores, sobretudo em veículos movidos a diesel, e caldeiras a óleo.

Observa-se que os elementos com maiores concentrações são típicos traçadores de re-suspensão do solo o que indica grande participação desta fonte poluidora na fração grossa do MP.

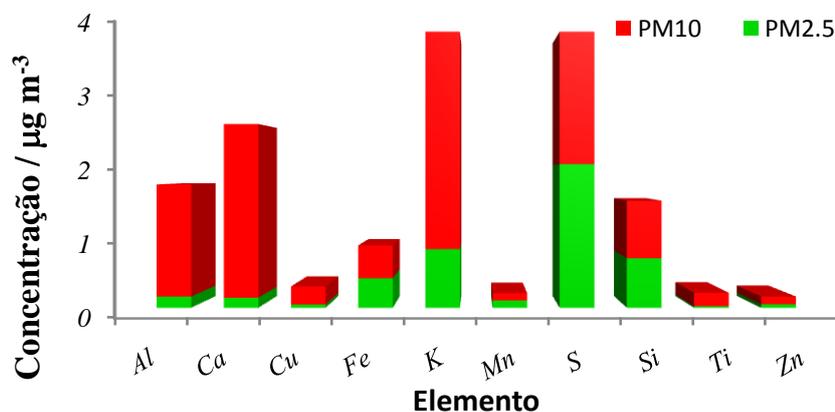


GRÁFICO 6.2.6: Concentrações elementares para o $\text{MP}_{2.5}$ e o MP_{10} obtidos por ED-XFR no ponto de amostragem Praça Rui Barbosa- período 2.

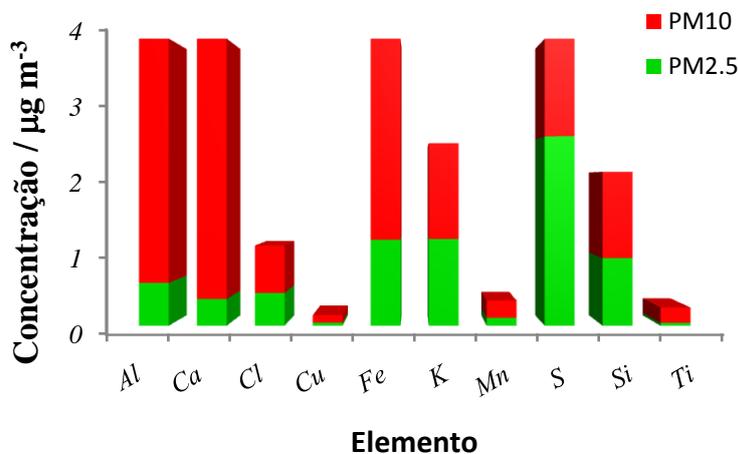


GRÁFICO 6.2.7: Concentrações elementares para o $\text{MP}_{2.5}$ e o MP_{10} obtidos por ED-XFR no ponto de amostragem Petrovale- período 1.

Os principais elementos presentes no MP coletado durante o primeiro período do bairro Petrovale são: Al, Ca, Fe, Si, Ti, S e Cl. Como mencionado anteriormente, esses elementos podem ser associados à re-suspensão do solo, as emissões industriais e automotivas, bem como oriundo de aerossóis secundários formados na atmosfera via reações entre SO₂, compostos orgânicos voláteis e radicais hidroxila, como é o caso do enxofre (S).

Na segunda campanha foram observados esses elementos mais uma fração não significativa de Cu, o qual pode estar associado à emissão automotiva, já que o mesmo pode ser emitido devido ao desgaste de freios dos veículos.

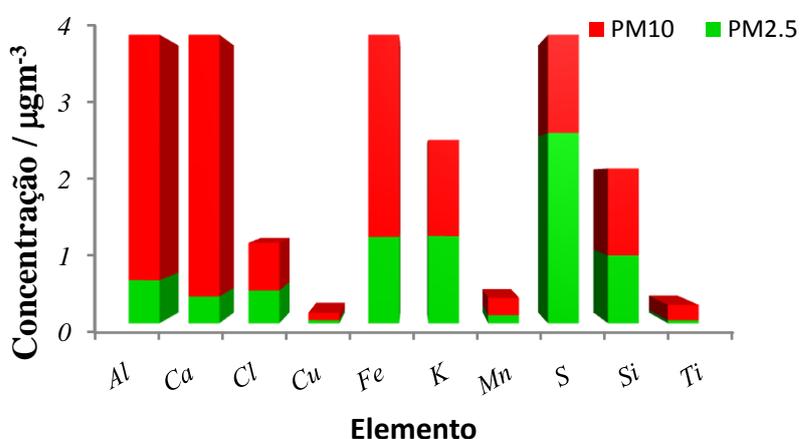


GRÁFICO 6.2.8: Concentrações elementares para o MP_{2.5} e o MP₁₀ obtidos por ED-XFR no ponto de amostragem Petrovale- período 2.

Novamente o Al, Fe, K, S, Si, Cl e Ti podem ser associados a elementos de solo neste caso. O Cu pode estar associado a processos industriais.

Os resultados obtidos mesmo sendo considerados de maneira qualitativa complementam as informações relativas à composição elementar das amostras, uma vez que alguns dos elementos observados por FRX não são determinados por AAN. Além disso, a consistência dos resultados encontrados pelo método de análise por ativação neutrônica pôde ser verificada, pois permitiu a confirmação das características do MP presente em cada moda, ponto e período de amostragem.

6.3. RESULTADOS DA ANÁLISE FATORIAL UTILIZANDO O MÉTODO DE COMPONENTES PRINCIPAIS

A Análise Fatorial (JOHNSON; WICHERN, 1998) usa pesos e fatores para compor modelos com base em equações lineares. Portanto, é preciso calcular os m fatores envolvidos e os n pesos atribuídos a cada fator. Considerando que o modelo possui p variáveis, é necessário estimar $p(p+1)/2$ parâmetros (MINGOTI, 2005).

No presente estudo, em função do número de variáveis (elementos químicos) ser muito maior que o número de observações, a análise exploratória foi reduzida devido ao elevado número de parâmetros a serem estimados. Quanto maior o número de parâmetros a serem estimados, menor o número de graus de liberdade e, conseqüentemente, a precisão da análise será menor (HAIR *et al.*, 2005). Os resultados das análises das concentrações do material particulado inalável será dividido por moda (MP_{2,5} e MP₁₀) e pontos de amostragem.

6.3.1. PRAÇA RUI BARBOSA

6.3.1.1. Resultados - Moda Fina (PM_{2,5})

A análise de componentes principais para o MP_{2,5} foi realizada utilizando 12 variáveis (Al; As; Ca; Cr; Cu; Fe; K; Mn; Na; S; V e Zn) e 122 amostras. A escolha do número de fatores retidos foi feita com base na fração de explicação da variância total, na variabilidade das variáveis individuais e nos autovalores (> 1).

O modelo ajustado é composto de 4 fatores que explicam 75% da variabilidade dos dados. O fator 1 explica 24% da variância total, o fator 2 explica 22% , o fator 3 representa 13% e o fator 4 explica 11% da variância. Esses valores encontram-se descritos na **Tabela 6.3.1**.

TABELA 6.3.1.: Autovalores e variâncias associados aos componentes retidos na análise das concentrações elementares do MP_{2.5}.

Fator	Autovalor	Variância explicada (%)	Variância Acumulada (%)
1	3,14	0,24	0,24
2	2,89	0,22	0,46
3	2,30	0,18	0,64
4	1,44	0,11	0,75

A relação entre os fatores retidos e seus respectivos autovalores é apresentada no **Gráfico 6.3.1.**

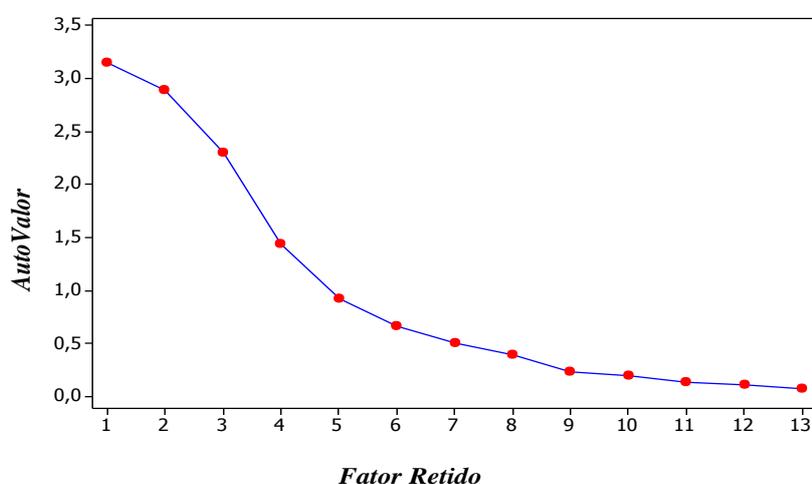


GRAFICO 6.3.1: Autovalores em função dos fatores retidos na análise do MP_{2.5}.

A curva do **Gráfico 6.3.1** apresenta uma mudança acentuada de direção entre os fatores 6 e 7. Esta mudança ocorre quando o autovalor é menor que 1 e indica que a extração de mais fatores não leva a um aumento significativo na variância total.

Além dos valores de variabilidade total atribuída aos fatores retidos, foram avaliadas também as variabilidades individuais explicadas pelo modelo proposto. Após a rotação VARIMAX (**Tabela 6.3.2**) foi mantida a seleção inicial de quatro fatores. A escolha do número de fatores levou em consideração as comunalidades (h^2), as quais traduzem a significância relativas a cada variável considerada no modelo, para 4 fatores tal parâmetro apresentou valores superiores a 50%.

A rotação Varimax proporciona uma melhor clareza nas cargas fatoriais e possibilita a identificação do fator com uma fonte poluidora conhecida. Observando-se os coeficientes (pesos) relacionados com cada fator para cada elemento avaliado e, sabendo-se que esses coeficientes representam a correlação entre o fator e o elemento

químico, adotou-se para a análise final o ponto de corte de 0,6 como sendo a participação significativa de um elemento na composição de um fator retido.

TABELA 6.3.2: Pesos e comunalidades obtidos na análise de componentes principais do MP_{2.5}.

Elemento Químico	Fatores				Comunalidade h^2
	1	2	3	4	
Al	<u>0,92</u>	-0,10	0,05	-0,02	0,85
As	-0,11	-0,09	<u>0,81</u>	-0,09	0,68
Ca	0,00	<u>0,94</u>	0,01	0,00	0,88
Cr	<u>0,89</u>	0,05	-0,04	0,00	0,79
Cu	<u>0,70</u>	0,25	-0,11	-0,08	0,57
Fe	-0,05	<u>0,91</u>	0,08	0,00	0,84
K	-0,09	0,08	-0,10	<u>0,95</u>	0,93
Mn	-0,01	0,00	-0,10	<u>0,97</u>	0,95
Na	0,31	-0,21	<u>0,67</u>	-0,07	0,60
S	-0,15	0,42	<u>0,71</u>	-0,03	0,71
Si	-0,11	0,48	0,52	-0,13	0,53
V	<u>0,84</u>	-0,15	0,03	-0,01	0,72
Zn	0,13	<u>0,83</u>	-0,09	0,16	0,74

Conforme verificado na *Tabela 6.3.2*, o Fator 1 possui altos pesos para o Al, Cr, V e Cu. O elemento Al está associado à re-suspensão de poeira de solo. O cobre (Cu) é identificado na literatura como produto de emissões de motores a diesel (PURI ET. AL., 1996), podendo ainda, ser associado também ao desgastes dos freios de veículos. Já o vanádio (V) está associado à queima de óleo combustível e o cromo (Cr) pode estar presente em combustíveis veiculares.

O Fator 2 tem os elementos Ca, Fe e Zn e caracterizam elementos de solo e re-suspensão de poeira de asfalto. De fato em áreas urbanas a poeira proveniente do solo e as características do asfalto se misturam.

O Fator 3 tem altos pesos para o As, S e Na. Os elementos As e Na podem estar associados às emissões industriais com queima de combustíveis fósseis. O elemento S pode ser oriundo de aerossóis secundários formados na atmosfera via reações entre SO₂ emitido em decorrência da queima de combustíveis fósseis, compostos orgânicos voláteis e radicais hidroxila (SWEET e GATZ, 1998, PURI ET. AL., 1996).

O Fator 4 apresenta o K e o Mn como componentes principais, os quais podem ser associados à queima de biomassa e de combustíveis fósseis.

6.3.1.2. Resultados - Moda Grossa (PM₁₀)

A análise de componentes principais para o MP₁₀ foi realizada utilizando 12 variáveis (Al; As; Br; Ca; Cl; Cr; Cu; Fe; K; Mn; S e Sb) e 122 amostras como para a moda fina. A escolha do número de fatores retidos foi feita com base na fração de explicação da variância total, na variabilidade das variáveis individuais e dos autovalores (> 0,7).

O modelo ajustado é composto de 4 fatores que explicam 82% da variabilidade dos dados. O fator 1 explica 35% da variância total, o fator 2 explica 21% , o fator 3 representa 17 % e o fator 4 explica 9% da variância. Esses valores encontram-se descritos na **Tabela 6.3.3**.

TABELA 6.3.1.3: Autovalores e variâncias associados aos componentes retidos na análise das concentrações elementares do MP10.

Fator	Autovalor	Variância explicada (%)	Variância Acumulada (%)
1	2,82	0,35	0,35
2	1,70	0,21	0,57
3	1,32	0,17	0,73
4	0,71	0,09	0,82

O **Gráfico 6.3.2** fornece a curva de fatores retidos em função dos autovalores associados.

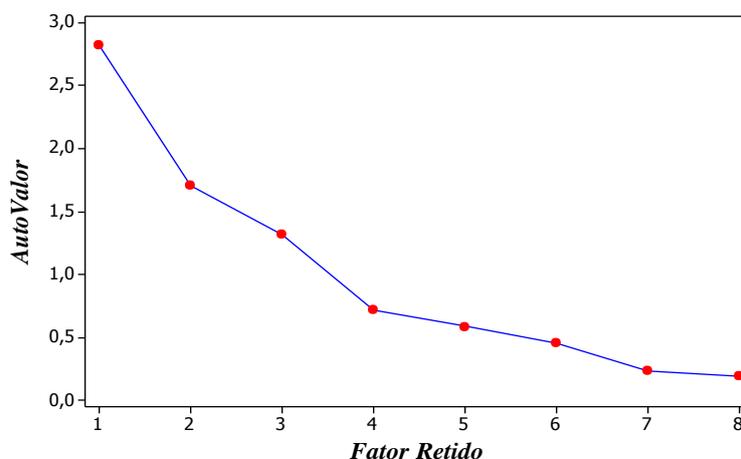


GRAFICO 6.3.2: Autovalores em função dos fatores retidos na análise do MP₁₀.

Como pode ser observado, existe uma mudança acentuada de direção da curva entre os fatores 4 e 5. Portanto, a extração de mais fatores não leva a um aumento significativo na variância total.

Após a rotação VARIMAX (*Tabela 6.3.4*) e levando-se em consideração as comunalidades (h^2), foram selecionados quatro fatores (aqueles em que h^2 apresentou valores superiores a 77%). Para a análise final adotou-se o ponto de corte de 0,7 como sendo a participação significativa de um elemento na composição de um fator retido.

TABELA 6.3.4: Pesos e comunalidades obtidos na análise de componentes principais do MP₁₀.

Elemento Químico	Fatores				Comunalidade h^2
	1	2	3	4	
Al	<u>0,92</u>	0,06	-0,11	-0,10	0,87
Ca	-0,06	-0,93	0,09	0,05	0,88
Fe	-0,09	-0,84	0,06	0,32	0,81
K	-0,13	-0,37	0,14	<u>0,81</u>	0,83
Mn	-0,10	-0,07	<u>0,89</u>	-0,08	0,81
Na	<u>0,88</u>	-0,01	-0,02	-0,16	0,80
Th	<u>0,70</u>	0,36	0,05	0,40	0,78
V	0,23	0,25	<u>0,81</u>	-0,07	0,77

O Fator 1 possui altos pesos para o Al, Na e Th, os quais são elementos que podem ser associados à re-suspensão de poeira de solo (Al e Th) e às atividades industriais com queima de combustível fóssil (Na).

Já os fatores 2 e 3 possuem, predominantemente, os elementos V e Mn, os quais são considerados como traçadores de emissões veiculares e industriais.

O Fator 4 por sua vez apresenta o K como componente principal, o que caracteriza esta fonte como sendo queima de biomassa. Como no Fator 4 da moda fina, esse se encontra associado a elementos de solo que aparecem em menor proporção (Th e Fe).

6.3.2. PETROVALE

6.3.2.1. Resultados - Moda Fina (PM_{2,5})

A análise de componentes principais para o MP_{2,5} foi realizada utilizando 8 variáveis (Al; Ca; Fe; K; Mn; Na; Th; V) e 116 amostras. A escolha do número de

fatores retidos foi feita com base na fração de explicação da variância total, na variabilidade das variáveis individuais e nos autovalores (> 1).

O modelo ajustado é composto de 4 fatores que explicam 77% da variabilidade dos dados. O fator 1 explica 39% da variância total, o fator 2 explica 17% , o fator 3 representa 12% e o fator 4 explica 0,08% da variância. Esses valores encontram-se descritos na **Tabela 6.3.2.1**.

TABELA 6.3.5: Autovalores e variâncias associados aos componentes retidos na análise das concentrações elementares do MP_{2.5}.

Fator	Autovalor	Variância explicada (%)	Variância Acumulada (%)
1	5,47	0,39	0,39
2	2,39	0,17	0,56
3	1,72	0,12	0,68
4	1,16	0,08	0,77

A relação entre os fatores retidos e seus respectivos autovalores estão representados no **Gráfico 6.3.3**. Esse, por sua vez, apresenta uma mudança acentuada de direção entre os fatores 4 e 5. Portanto, fatores superiores não levam a um aumento significativo na variância total.

A seleção do número de fatores também levou em consideração as comunalidades (h^2) e os quatro fatores foram mantidos. Observando-se os coeficientes (pesos) relacionados com cada fator para cada elemento avaliado, adotou-se para a análise final o ponto de corte de 0,6 como sendo a participação significativa de um elemento na composição de um fator retido.

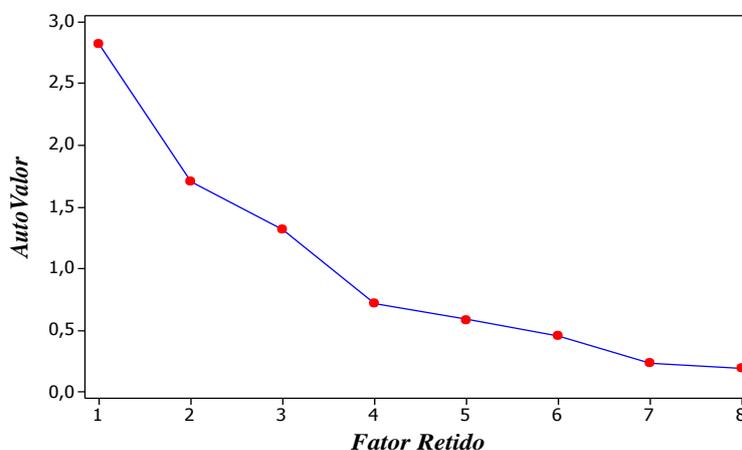


GRAFICO 6.3.3: Autovalores em função dos fatores retidos na análise do MP_{2.5}.

Conforme verificado na **Tabela 6.3.6**, o Fator 1 possui altos pesos para o Fe, Ca, Zn, S, Cl e Cu. Esses elementos podem ser associados às emissões industriais (Cl) e automotivas (Cu), bem como à re-suspensão de poeira de solo e de asfalto (Fe, Ca e Zn). O elemento S pode ser oriundo de aerossóis secundários formados na atmosfera a partir de gases (SO₂) emitidos em atividades de combustão, em especial, de veículos a diesel e de caldeiras a óleo.

Os Fatores 2 e 3 são representados pelos elementos Mn, Sb e Al. Juntos eles explicam 29% da variabilidade dos dados. O Mn e Sb são associados, principalmente, às emissões veiculares e às atividades industriais com queima de combustível fóssil. O Al é típico do processo de re-suspensão de poeira de solo.

O Fator 4 apresenta o V como seu componente principal, o qual pode estar associados às emissões oriundas de atividades industriais com queima de combustível fóssil.

TABELA 6.3.6: Pesos e comunalidades obtidos na análise de componentes principais do MP_{2.5}.

<i>Elemento Químico</i>	<i>Fatores</i>				<i>Comunalidade h²</i>
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	
Al	0,06	-0,41	<u>0,62</u>	-0,32	0,66
As	0,12	-0,72	-0,29	-0,42	0,80
Ca	<u>0,88</u>	-0,11	0,21	-0,14	0,86
Cl	<u>0,76</u>	0,09	0,16	0,31	0,71
Cr	0,06	-0,82	0,13	0,14	0,70
Cu	<u>0,63</u>	0,02	-0,42	0,16	0,60
Fe	<u>0,94</u>	-0,17	0,07	-0,12	0,93
K	-0,11	-0,83	-0,09	0,12	0,73
Mn	0,28	0,17	<u>0,82</u>	-0,01	0,77
S	<u>0,78</u>	0,00	0,39	0,04	0,76
Sb	0,51	0,18	<u>0,61</u>	0,20	0,70
V	0,17	-0,13	-0,10	<u>0,86</u>	0,79
Zn	<u>0,87</u>	0,11	0,19	0,25	0,87

6.3.2.2. Resultados - Moda Grossa (PM₁₀)

A análise de componentes principais para o MP₁₀ foi realizada utilizando 11 variáveis (Ca; Cl; Fe; K; Na; S; Sb; Th; Ti; V; Zn) e 116 amostras como para a moda

final. A escolha do número de fatores retidos foi feita com base na fração de explicação da variância total, na variabilidade das variáveis individuais e nos autovalores (> 1).

O modelo ajustado é composto de 4 fatores que explicam 76% da variabilidade dos dados. O fator 1 explica 36% da variância total, o fator 2 explica 15%, o fator 3 representa 13 % e o fator 4 explica 11% da variância. Esses valores encontram-se descritos na **Tabela 6.3.7**.

TABELA 6.3.7: Autovalores e variâncias associados aos componentes retidos na análise das concentrações elementares do MP₁₀.

Fator	Autovalor	Variância explicada (%)	Variância Acumulada (%)
1	3,99	0,36	0,36
2	1,65	0,15	0,51
3	1,47	0,13	0,65
4	1,24	0,11	0,76

O **Gráfico 6.3.4** fornece a curva de fatores retidos em função dos autovalores associados.

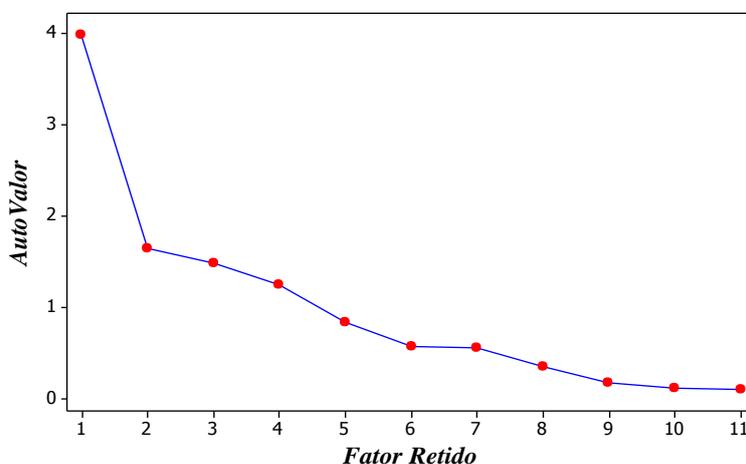


GRAFICO 6.3.4: Autovalores em função dos fatores retidos na análise do MP₁₀.

Como pode ser observado, existe uma mudança acentuada de direção da curva entre os fatores 6 e 7. Portanto, a extração de mais fatores não leva a um aumento significativo na variância total.

Após a rotação VARIMAX (**Tabela 6.3.8**) e, levando-se em consideração as comunalidades (h^2), selecionou-se quatro fatores em que h^2 apresentou valores

superiores a 50%. Para a análise final adotou-se o ponto de corte de 0,6 como sendo a participação significativa de um elemento na composição de um fator retido.

TABELA 6.3.8: Pesos e comunalidades obtidos na análise de componentes principais do MP₁₀.

<i>Elemento Químico</i>	<i>Fatores</i>				<i>Comunalidade h²</i>
	<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	
Ca	<u>0,83</u>	0,11	<u>0,44</u>	-0,13	0,91
Cl	0,04	<u>0,70</u>	-0,31	-0,05	0,59
Fe	<u>0,90</u>	0,19	-0,10	-0,09	0,87
K	0,59	<u>0,66</u>	<u>0,35</u>	-0,06	0,91
Na	0,46	-0,12	-0,51	-0,17	0,51
S	0,34	<u>0,69</u>	0,29	-0,16	0,70
Sb	0,00	-0,04	0,01	<u>0,86</u>	0,74
Th	0,04	-0,07	<u>0,87</u>	0,03	0,77
Ti	<u>0,87</u>	0,20	-0,18	-0,02	0,83
V	-0,17	-0,10	0,08	<u>0,80</u>	0,69
Zn	0,07	<u>0,91</u>	0,01	-0,02	0,83

O Fator 1 possui altos pesos para o Fe, Ti e Ca. Esses elementos podem ser associados à re-suspensão de poeira de solo.

O Fator 2 tem altos pesos para o Zn, Cl, S e K. Esses elementos podem ser associados às emissões industriais e automotivas, à queima de biomassa e aos aerossóis secundários formados na atmosfera a partir de gases (SO₂) emitidos em atividades de combustão, em especial, de veículos a diesel e de caldeiras a óleo.

O Fator 3 possui Th como componente principal, o qual está associado a elementos de solo. O Fator 4 possui Sb e V, os quais como já foi mencionado anteriormente, podem ser característicos de emissões veiculares ou de imissões industriais com de queima de óleo combustível industrial.

A utilização da análise das componentes principais permitiu verificar claramente que existem, predominantemente, 4 fontes poluidoras responsáveis pela concentração do MP coletado tanto na estação de Monitoramento da Qualidade do Ar da Praça Rui Barbosa como da Petrovale, sendo elas: 1) as emissões veiculares, 2) a re-suspensão de poeira de solo e asfalto, 3) os aerossóis secundários formados a partir da emissão de SO₂ por processos de combustão e 4) as emissões industriais com queima de

combustíveis fósseis. No caso da estação da Praça Rui Barbosa pode-se mencionar ainda, a queima de biomassa.

7. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

No presente capítulo são apresentadas as principais conclusões extraídas deste trabalho, o qual focou na identificação e quantificação dos elementos presentes no Material Particulado Inalável e a contribuição de fontes com diferentes tipologias da RMBH. Para tanto, foram realizadas quatro campanhas de amostragem duas em Belo Horizonte (Praça Rui Barbosa) e duas em Betim (Petrovale) durante os períodos seco e chuvoso. A contribuição de cada fonte de emissão foi estimada através da Análise dos Componentes Principais (ACP).

Além disso, este capítulo apresenta também algumas sugestões e recomendações para trabalhos futuros e/ou para a implantação de programas de monitoração da qualidade do ar mais eficientes. Todas as observações são baseadas na experiência adquirida ao longo deste trabalho, e de estudos recentes por parte de agências e/ou órgãos de monitoramento da qualidade do ar em todo mundo.

7.1. CONCLUSÕES

Em uma região urbana, de atmosfera complexa, como a Região Metropolitana de Belo Horizonte foi possível através de metodologias analíticas e de amostragem identificar e quantificar os elementos presentes no Material Particulado Inalável. Além disso, através da análise multivariada ACP pode-se identificar as principais fontes de poluente que atuam próximas as regiões de amostragem (fontes locais) e também fontes em escala regional.

A Região Metropolitana de Belo Horizonte possui uma grande variedade de fontes emissoras de poluentes atmosféricos, dentre as principais tipologias industriais estão relacionadas: áreas de siderurgia; metalurgia; produção de autopeças e automóveis; refino e distribuição de petróleo e seus derivados. Além disso, apesar de nos últimos anos a indústria automobilística produzir modelos menos poluentes a frota de veículos vem crescendo substancialmente, e essa vem sendo uma das mais importantes fontes móveis de poluição em centros urbanos.

Com o objetivo de conhecer melhor a contribuição de tais fontes, ou mais especificamente, a composição elementar do material particulado, emitido por fontes presentes nestas tipologias, as partículas inaláveis presentes nos aerossóis atmosféricos foram coletadas por um amostrador Dicotômico que coleta simultaneamente MP_{2,5} e

MP₁₀. As concentrações de massa foram obtidas por meio de análise gravimétrica, a composição elementar por Análise de Ativação Neutrônica e fluorescência de raios X (qualitativamente).

Os resultados para a concentração de massa do Material Particulado inalável nos pontos estudados, demonstram que a qualidade do ar na RMBH está aquém do desejado. Para os primeiros períodos de amostragem o MP₁₀ esteve 24% de todo período (Pç. Rui Barbosa) e 35% do período (Petrovale) acima do índice anual de qualidade do ar, 50 µg·m⁻³ (média aritmética). Além disso, os limites primários para o período de 24h (diários) estabelecidos pelo CETESB (150 µg·m⁻³) foram excedidos por dois dias durante a amostragem na Pç. Rui Barbosa. Para os períodos seguintes (períodos 2), nenhum dos limites foram excedidos nas duas estações de monitoramento.

Os resultados para o MP_{2.5} apresentaram-se ainda mais preocupantes nos primeiros períodos de amostragem. A média anual de 15 µg·m⁻³, foi excedida por 60% e 72% dos períodos na Pç Rui Barbosa e Petrovale, respectivamente. Os limites primários estabelecidos pelo EPA (35 µg·m⁻³) e pela OMS (25 µg·m⁻³) foram ultrapassados por 4 dias, para o EPA e por 10 dias, para a OMS na Pç. Rui Barbosa. Em Betim, na estação Petrovale, tais limites foram excedidos por 5 dias e 15 dias para o EPA e OMS, respectivamente.

A segunda etapa de amostragem nos dois pontos (Período 2) apresentou uma sensível melhora para a Pç. Rui Barbosa e uma significativa melhora para a Petrovale em relação aos primeiros períodos. Em 58% do período a qualidade do ar ficou acima do índice anual e ultrapassou o limite primário da OMS por um dia na Pç. Rui Barbosa. Já na Petrovale os limites anuais foram excedidos durante 6% do período, e os limites primários não foram superados.

A **Tabela 7.1.1** mostra os valores obtidos para as concentrações em massa máximos e mínimos do material particulado inalável (MP₁₀ e MP_{2.5}) nos dois pontos de amostragem e seus respectivos períodos. Pode-se observar que para os períodos 1, estação chuvosa, tanto para a Pç. Rui Barbosa, quanto para a Petrovale os valores de concentração de massa foram mais elevados também em termos de máximos e mínimos do que nos períodos 2, estação seca.

TABELA 7.1.1: Valores obtidos para as concentrações em massa, máximos e mínimos do material particulado inalável.

$\mu\text{g m}^{-3}$	Período	MP_{10}		$MP_{2.5}$	
		Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo
<i>Pç. Rui</i>	1	436,11	9,78	243,94	7,72
<i>Barbosa</i>	2	48,63	8,34	26,25	3,08
<i>Petrovale</i>	1	98,16	5,56	52,98	1,54
	2	34,74	1,39	15,84	0,00

Portanto, é interessante destacar que para os dois períodos de amostragem nas suas respectivas estações, foram observados índices maiores de $MP_{2.5}$ e MP_{10} para a estação chuvosa, tal fato a princípio pode surpreender uma vez que a chuva “lava” a atmosfera, conseqüentemente, diminuí a concentração de poluentes. No entanto, a precipitação não é o único fator meteorológico que influencia na dispersão de poluentes.

Fatores tais como a velocidade dos ventos, temperatura, umidade relativa do ar, estabilidade atmosférica, além da topografia também devem ser considerados. Pode-se ainda citar as transformações químicas e físicas, e o “envelhecimento” a que os poluentes estão submetidos na atmosfera.

Dados meteorológicos foram levantados e analisados neste estudo. Além disso, um reconhecimento de área também foi feito nos dois pontos de amostragem, fornecendo assim uma visão razoável da topografia de tais pontos. Baseados em tais parâmetros, durante a primeira etapa de amostragem na Pç. Rui Barbosa, apesar do maior volume de precipitação pluviométrica em relação à segunda etapa, nesse mesmo ponto, a temperatura média e a topografia da região favoreceram a dispersão de poluentes no segundo período.

Sabe-se que em centros urbanos a “inversão térmica” é freqüente e que as inúmeras construções existentes favorecem tal fenômeno. Os locais estudados no presente trabalho correspondem à uma região de vales, o que contribui para o aumento do tempo de residência dos poluentes. Nesses vales ocorre uma canalização do fluxo de poluentes da região a montante, uma vez que a direção predominante do vento é para oeste.

Para o segundo período registraram-se temperaturas médias mais elevadas que no primeiro, tal fator associado à topografia e à direção preferencial dos ventos levou no

primeiro período ao fenômeno de “inversão térmica” em altitudes menos elevadas que do segundo e, conseqüentemente, a uma menor diluição de poluentes.

Já para o Bairro Petrovale, a velocidade média dos ventos maiores no segundo período associadas à topografia local caracterizada por aclives e declives médios, gerou além da maior diluição por parte das velocidades dos ventos uma maior instabilidade atmosférica (turbulência cinética) e, portanto, tal período apresentou menores concentrações de poluentes.

A análise química dos elementos depositados nos filtros de teflon (MP_{2,5}) e quartzo (MP₁₀) foi realizada por ativação neutrônica instrumental (método k₀-AAN). De uma maneira geral, os elementos químicos presentes na moda grossa foram: Ag, Al, Ca, Cl, Fe, Mn, Na, Zn e em menores proporções As, Au, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, La, Mn, Sb, Sc, U, V e W. Para a moda fina foram: Al, Cl, Fe, Na, Zn e em menor proporção Br, Co, Cr, Mn, Sb, Sc, W e U.

A análise por ativação neutrônica pelo método-k₀, mostrou-se bastante eficiente na análise elementar das amostras. Suas vantagens foram desde a possibilidade de análise multielementar simultânea de elementos compreendidos entre o ¹³Al (alumínio) ao ²³⁸U (urânio); a falta de necessidade de preparação das amostras (p. ex. tratamentos químicos) ; o fato de ser uma técnica não destrutiva; até a simplicidade e facilidade de operação dos programas computacionais que permitiram a possibilidade de analisar um extenso número de amostras. No entanto, do ponto de vista ambiental, elementos importantes como Si, Cd, e Pb, não podem ser determinados.

Portanto, a análise de Fluorescência dos Raios X também foi realizada pelo método de dispersão de energia, ED-XFR, com o objetivo de complementar a AAN. Ao contrário do que era esperado tais análises não puderam ser validadas e os dados referentes a FRX foram utilizados apenas qualitativamente neste trabalho.

Para a análise de FRX puderam ser identificados os elementos Al, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mn, S, Si, Ti e Zn para a Pç. Rui Barbosa e para Petrovale foram identificados Al, Ca, Cl, Fe, S, Si e Ti.

A análise multivariada , utilizando a análise das componentes principais, permitiu verificar claramente, 4 fontes poluidoras predominantes responsáveis pela concentração do MP coletado tanto na estação de Monitoramento da Qualidade do Ar da Praça Rui Barbosa como da Petrovale , sendo elas: 1) as emissões veiculares, 2) a re-suspensão de poeira de solo e asfalto, 3) os aerossóis secundários formados a partir da emissão de SO₂ por processos de combustão e 4) as emissões industriais com queima de

combustíveis fósseis. No caso da estação da Praça Rui Barbosa pode-se mencionar ainda, a queima de biomassa.

Para a Praça Rui Barbosa a moda grossa do material particulado indicou três fontes de poluentes principais que explicam 82% da variabilidade dos dados:

- a. emissões veiculares e industriais onde os elementos predominantes foram V e Mn, explicando 38% das emissões neste ponto de amostragem;
- b. re-suspensão de poeira solo associada e a atividades industriais com queima de combustível fóssil (Na), que explica 35% das emissões;
- c. queima de biomassa apresentada pelo K como componente principal, que explicou 9% das emissões de poluentes.

Já para a moda fina de material particulado as fontes identificadas explicaram 75% da variabilidade dos dados, e foram:

- a. emissão veicular, com os elementos Cu (emissões de motores a diesel) vanádio (V) está associado à queima de óleo combustível e o cromo (Cr) pode estar presente em combustíveis veiculares, que explicaram 24% das emissões para este modelo;
- b. elementos de re-suspensão de poeira de solo/asfalto (Ca, Fe e Zn), que explicam 22% da variabilidade dos dados;
- c. emissões industriais com queima de combustíveis fósseis (As, S e Na) que contribuem com 18% das emissões;
- d. queima de biomassa e de combustíveis fósseis (K e Mn), cerca de 11% das emissões.

Tais resultados, mostraram que a Praça Rui Barbosa, possui como fontes principais de poluentes as emissões veiculares, devido ao elevado e intenso tráfego de veículos, em especial, de veículos à diesel (ônibus), que são os principais “vilões” em se tratando de liberação de MP na atmosfera. Os elementos de re-suspensão de poeira de solo/asfalto estão em segundo lugar, e também emissões industriais como Na que pode estar diretamente ligado a sistemas de aquecimento por caldeiras em hotelaria e panificação, sendo emitido como componente de combustíveis fósseis.

A queima de biomassa aparece em último lugar, no entanto ainda sim representa uma parcela significativa das emissões e pode ser proveniente do uso de fornos pelas panificadoras, pizzarias, churrasarias etc. e de queimadas naturais, lembrando que Belo Horizonte encontra-se ao pé da Serra do Curral.

Para a estação Petrovale a moda grossa do material particulado indicou três fontes de poluentes principais que explicam 76% da da variabilidade dos dados:

- a. re-suspensão de poeira solo associados a elementos como Al Fe, Ti, Th e Ca que explica 49% das emissões;
- b. emissões veiculares e industriais e de queima de biomassa (Zn, Cl, S e K), explicando 15% das emissões neste ponto de amostragem;
- c. por último Sb e V podem ser característicos de emissões veiculares, que explica 11% das emissões de poluentes.

Já para a moda fina de material particulado as fontes identificadas explicaram 77% da variabilidade dos dados, e foram:

- a. emissões industriais e veiculares, elementos de re-suspensão de poeira de solo/asfalto com os elementos Fe, Ca, Zn, S, Cl e Cu, que explicaram 39% das emissões para este modelo
- b. emissões industriais (principalmente, os elementos Mn e Sb) que explicam 22% da variabilidade dos dados;
- c. Emissões industriais com queima de combustíveis fósseis, onde o V aparece como seu componente principal, contribuindo para 8% das emissões;

Nesse caso, a análise multivariada não conseguiu apresentar uma boa distinção entre as emissões veicular e industrial e a re-suspensão de poeira de solo promovida, por exemplo, pela passagem de veículos, já que os dois principais fatores representam aproximadamente 71% da variação dos dados.

Tais resultados evidenciaram para o bairro Petrovale, que as fontes de emissão de poluentes não foram bem separadas. De fato pode ser verificado que tal região possui uma maior variedade de tipologias industriais relacionadas às áreas de siderurgia, metalurgia, produção de autopeças e automóveis, refino e distribuição de petróleo e seus derivados. Além do fluxo de veículos, principalmente caminhões movidos a diesel.

Portanto, os poluentes antes de atingirem o ponto de amostragem já se encontraram bastante “misturados” o que dificulta a separação das contribuições individuais de cada fonte.

No entanto, pode-se verificar que as principais fontes de poluentes evitáveis são as de origem industrial e veiculares, e as quase-inevitáveis as de elementos de solo, sendo que elevados níveis de S provenientes do aerossol secundário e/ou queima de óleo combustível, principalmente diesel e óleo BPF (*Bottom Petrol Fuel*- Fundo de barril de petróleo) provenientes de caldeiras e de veículos; e a presença de elementos como urânio (U), antimônio (Sb), vanádio (V) podem estar associados tanto as emissões veiculares, como ao refino de petróleo e derivados.

Além disso, elementos como Zn, Cu e Fe podem ser associados às indústrias de siderurgia e metalurgia. A presença de tais elementos explica também os pesos do elemento cloro (Cl) no modelo, pois este se associa facilmente a metais.

Os índices de ferro (Fe) encontrados, tanto em Belo Horizonte como em Betim, caracterizam a poluição atmosférica também a níveis regionais, uma vez que a região metropolitana encontra-se localizada no quadrilátero ferrífero onde estão presentes, diversas mineradoras.

Portanto, este estudo por meio da aplicação de técnicas nucleares e da análise estatística pelo Método das Componentes Principais, identificou que existem diversas fontes cujas emissões podem levar a degradação da qualidade do ar da Região Metropolitana de Belo Horizonte. De uma maneira geral, foi observado que os elementos com maiores concentrações são típicos traçadores de re-suspensão de poeira de solo e de emissões veiculares, indicando que o trânsito é um dos fatores que mais interfere na qualidade do ar nas regiões estudadas.

Além disso, pode-se comprovar que a qualidade do ar na região é bastante preocupante, principalmente, em relação ao material particulado respirável (MP_{2.5}) que pode causar sérios danos a saúde da população.

7.2. RECOMENDAÇÕES

No sentido de complementar este estudo, são feitas algumas recomendações: elas se referem à localização das estações de monitoramento, às dificuldades na obtenção de dados e à falta de uma base de dados confiável sobre o comportamento dos poluentes presentes na RMBH.

Portanto, a fim de reduzir os níveis de material particulado inalável principalmente do ponto de vista da saúde pública, muitos desafios devem ser superados. Sugere-se:

- ✓ revisão da resolução CONAMA 03/90 que estabelece os padrões de qualidade do ar no Brasil. Além da necessidade de adoção de novos padrões de qualidade do ar, deve-se introduzir outros padrões de monitoramento como é o caso do $MP_{2,5}$; em acordo com os novos padrões adotados a nível mundial;
- ✓ adoção de um banco de dados contendo limites para elementos traço dos aerossóis atmosféricos em sua moda fina $MP_{2,5}$ e grossa MP_{10} ;
- ✓ realização de estudos de dispersão atmosférica, bem como das transformações Físicas e Químicas que ocorrem na mesma pelos poluentes desde à fonte de emissão até ao receptor. Tais estudos devem ser realizados periodicamente, a fim de manter atualizados dados sobre o comportamento dos poluentes em função das estações climáticas e mudanças meteorológicas;
- ✓ criação e atualização constante e disponibilização dos dados, de inventários mais precisos de fontes de emissão fixas, em especial das de origem industrial e das fontes móveis, em especial das veiculares presentes na RMBH;
- ✓ estabelecer um Programa de Inspeção Veicular Ambiental nos municípios. Especial atenção deve ser dada a medição dos fatores de emissão de MP, principalmente, para veículos a diesel;
- ✓ monitoração periódica e disponibilização de dados de fluxos de veículos nas diversas regiões da RMBH pelos órgãos competentes;
- ✓ estabelecimento de programas de incentivo à redução de poluentes, principalmente para os NO_x e SO_2 que podem sofrer alterações químicas que os transformam em $MP_{2,5}$, altamente prejudiciais à saúde humana, por parte de indústrias, comércio e usuários de veículos automotores;
- ✓ por fim, a necessidade de programas e campanhas educacionais e de conscientização da população, devem ser incluídas em todos os currículos

escolares e nos meios de comunicação incentivando a utilização apropriada dos recursos naturais e bens de consumo:

- incentivar a reciclagem contribuindo-se assim para a diminuição da poluição atmosférica e do aquecimento global;
- evitar a incineração de lixos domésticos, em especial a queima de plásticos que liberam compostos aromáticos altamente tóxicos e carcinogênicos;
- uso consciente de veículos automotores, priorizando o uso de transporte coletivo.

Tais medidas que vão desde recomendações simples à população até estudos avançados de dispersão de poluentes podem alterar significativamente o preocupante cenário atual da poluição atmosférica, podendo reduzir drasticamente o aquecimento global, a destruição da camada de ozônio, a chuva ácida e finalmente os danos à saúde, aos materiais, à fauna e à flora.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, F. Y. **Applied Gamma-Ray Spectrometry**, Oxford: Pergamon Press, 2ª ed, 1970.
- ALMEIDA, I. T. **A Poluição Atmosférica por Material Particulado na Mineração a céu aberto**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) Universidade de São Paulo - Departamento de Engenharia de Minas, São Paulo, 1999.
- AMORIM, W.B. **Monitoramento da Concentração e Caracterização do Material Particulado Suspenso na Atmosfera**. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas – FEQ, 2004. Disponível em < www.unipinhal.edu.br > Acesso em: 27/06/2008.
- ANDRADE, M. F. **Identificação de Fontes da Matéria Particulada do Aerossol Atmosférico de São Paula**. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo- Instituto de Física, 1993 Disponível em < www.teses.usp.br/acervo.php - > Acesso em: 04/01/2009.
- ANDREEV, K. I. Erokhina, V. S. Zvonov, and I. K. Lemberg, *Instr. & Expt. Techn.*, vol. 15, pp. 1358-1359, 1972.
- ANDERS M.W, DEKANT W, editors. **Conjugation-dependent carcinogenicity and toxicity of foreign compounds**. New York: Academic Press, 1994.
- ARBEX, M. A. et al. **Queima de biomassa e suas repercussões sobre a saúde**, *Jornal Brasileiro de Pneumologia*, v. 30, n.2, p.158-175, 2004.
- ASSUNÇÃO, H. F.; SCOPEL, I. **Relações radiométricas em Jataí-GO**. In: II Congresso Brasileiro de Biometeorologia, 1998, Goiânia-GO. II Congresso Brasileiro de Biometeorologia. Goiânia-GO : SBBIOMET, 1998. p. 251-256
- ATSDR's **toxicological Profiles on CD-ROM**. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, US Public Health Service, Publ: Lewis Publishers.
- AYOADE, J. O. **Introdução à climatologia para os trópicos**. 4.ed. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1996. 322p
- BEHAN PO, HANIFFAH BAG. **Chronic fatigue syndrome: a possible delayed hazard of pesticide exposure**. *Clinical Infectious Diseases* 1994; 18(Supp 1): S54.
- AZEVEDO, F. A. e CHASIN, A. A. M. **Metais: Gerenciamento da Toxicidade**, Atheneu, 2003, 554p.
- BATES D. V, SIZTO R. **Relationship between air pollutant levels and hospital admissions in Southern Ontario**. *Can J Public Health*.;74(2):117–122, 1983.
- BÖHM. G. M. **Poluição Atmosférica - Doenças causadas pela poluição atmosférica**. Disponível em: <http://www.saudetotal.com/artigos/meioambiente/poluicao/spdoencas.asp>. 15 de julho de 2007
- BONATES, L.; FERNANDES, L. **Desenvolvimento verde**. *Jornal da Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ. Seção Internacional*, 2005.
- BOTKIN, D. B.; KELLER, E. A. **Environmental science: earth as a living planet**. New York: John Wiley & Sons, 1995.
- BRAGA, A. **Poluição Atmosférica e seus efeitos na Saúde Humana**. 2003. Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo - Faculdade de Medicina, 2003.
- BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G.; BARROS, M. T.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S.; **Introdução à engenharia ambiental**, Prentice Hall: São Paulo, 2002.
- BRANCO, S.; MURGEL, E. **Poluição do Ar**. São Paulo: Ed. Moderna, 1995.
- BREIT, G.; WIGNER, E. **Capture of Slow Neutrons** . *Phys. Rev.* 49, 1936. 519p.

BRUCE, N.; PEREZ PADILLA, R.; ALBALAK, R. **Indoor Air Pollution in Developing Countries: A Major Environmental and Public Health challenge.** Bull. WHO, v. 78, p. 1078-92, 2000.

CANBERRA **A Practical Guide to High Count Rate Germanium Gamma Spectroscopy.** Disponível em <<http://www.canberra.com/pdf/Literature/nan0013.pdf>> Acesso em: 23 out. 2008.

CAPRA, F. **O ponto de mutação. A ciência, a sociedade e a cultura emergente.** São Paulo, Cultrix, 1982.

CAPRA, Fritjof. **The turning Point: Science, Society and the Rising Culture.** Glasgow: Harper Collins: 1987.

CCOYLLO, O.R.S.; ANDRADE, M. F. **The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil.** Environmental Pollution, v. 116, p. 257-263, 2002.

CHERNICK, J. and VERNON, R.; "Some Refinements in the Calculation of Resonance Integrals," *Nucl. Sci. Eng.*, 4, (1958) 649-672. 1958 (1936).

CHOW, J.C.; WATSON, J.G. Receptor Models for air quality management. **Air & Waste Management**, v.10, p.15-23, 2004.

CHUNG, Y.S., KIM, S.H, MOON, J.H.DIM, Y.J, LIM, J.M.LEE,J.H. **Source identification and long-term monitoring of airborne particulate matter (PM_{2,5}/PM₁₀) in a urban region of Korea.** vol. 267 (1),pp 35-48, 2006.

COENEN, S. **Basic Kinetic Measurements at the BR1 Facility** Disponível em <<http://www3.sckcen.be/enen/ENEN%20Laboratory%20Session%203%20BR1.pdf>> Acesso em: 23 out.2008.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Modelo Receptor - Estudo de Caracterização de Aerossóis na Região Metropolitana de São Paulo - Cerqueira César.** São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), 2002.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2007.** São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), 2008. 298p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). FERNANDEZ, RUIZ, A.; MENDONCA, C. X.; FERRO, J. M. T.. **Inventario de fontes nacionais e internacionais de cooperacao para projetos ambientais do estado de São Paulo;** São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), 1998. 50 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de estabelecimento de valores orientados para solos e água subterrâneas do Estado de São Paulo** São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), 2001. 232 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 20/01/2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). **Resolução CONAMA N° 003/90,** Brasília, 1990.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA) Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp> Acesso em: 08/05/2009.

DAHL, R. **Strange-Particle Production in π^+d Interactions from 1.1 to 2.4 GeV / c** Tec.Report.Series, v. 107, p. 167, 1970.

DAMSGAARD, E. et al. **Sources of variability for the Single-Comparator, RISØ,** Reporte M-2141, p. 1-8, 1978.

- DE BRUIN, P. J. M.; KORTHOVEN, M.. **Computer oriented system for nondestructive neutron activation analysis** M., *Anal.Chem.*, v.44/14, p. 2382, 1972.
- DE CORTE, F. **The standardization of standardless NAA**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, v. 248,n.1, p.13-20, 2002.
- DE CORTE, F. **The k_0 - standardisation method; a move to the optimisation of neutron activation analysis**, Ryksuniversiteit Gent, Faculteit Van de Wetenschappen, Bélgica, 1986.
- DE CORTE F., **“The k_0 -Standardization Method”**, Rijksuniversiteit Gent, Instituut voor Nucleaire Wetenschappen, Tesis de PhD_Gent, 1987.
- DE CORTE F. et al., **Reactor neutron activation analysis by a triple comparator method**. J.Radioanal.Chem., 3: 205, 1969.
- DE CORTE, F.; SIMONITS, A. **Vade Mecum for k_0 -users**, Geleen: DSM Research, 3ª ed., 1994.
- DE CORTE, F and SIMONITS, A. **Atomic Data Nuclear Data Tables** **85**, 47 (2003).
- DE WISPELEARE, A. et al. **J. Radioanal.Chem.**, v. 52, p. 295, 1979.
- DWORK J. et al., Knoll Atomic Power Laboratory, *Reporte* 1262, **1955, 6-8**.
- DOCKERY, D.W.; POPE III, C.A. Acute respiratory effects of particulate air pollution. **Annu. Rev. Public. Health**, v. 15, p. 107-32, 1994.
- DSM RESEARCH. **Kayzero/Solcoi**, Disponível em: < <http://www.kayzero.com>. > Acesso em: 23 out. 2008.
- DUTRA, E. G. **Metodologia Teórico-Experimental para Determinação dos Parâmetros Básicos para Elaboração de Inventários de Emissão de Veículos Leves do Ciclo Otto**. 2007. 166 p. Tese (Doutorado em Calor e Fluidos) Universidade Federal de Minas Gerais – Engenharia Mecânica, Belo Horizonte, 2007.
- DWORK, J. et al. **Knoll Atomic Power Laboratory**, Reporte 1262, p. 6-8, 1955.
- EAGLEMAN, J. R. **Air Pollution Meteorology**. Lenexa: Trimedia Publishing Company, 1991. 255 p.
- ELSOM, D., **Smog Alert - Managing Urban Air Quality**. Earthscan Publications Limited, 1996.
- ESPEN, P.; NULLENS, H.; ADAMS, F.A. **A computer analysis of X-ray fluorescence spectra**. Nuclear Instruments and Methods, 1977. v.142, p.243-250.
- FERGUSON, Marilyn. **A conspiração aquariana**. Rio de Janeiro, Record, 1982
- FINN, E. Y.; ALONSO M. **Física, Volumen III**, Madrid: Addison Wesley, 2ª ed., 1995.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). **A Questão Ambiental em Minas Gerais. Belo Horizonte. Fundação João Pinheiro**. 1998. 328p.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM), 2005. **Qualidade do Ar**. Disponível em: <<http://www.feam.br/principal/home.asp>>. Acesso em: 23/07/2009.
- FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). **Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos, Estudos de Dispersão Atmosférica e Projeto de Rede Otimizada para RMBH/2003, 2003**. Disponível em: <<http://www.feam.br/images/stories/arquivos/RTC03002A.pdf>>. Acesso em 22/04/2007.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE (FEAM). **Plano de controle da poluição por veículos em uso em Minas Gerais – PCPV/MG-DUTRA**, E. G., RANNA, D. C. S., FIORAVANTE, E. F., SILVEIRA, I. L. Belo Horizonte: FEAM, 2001. 82 p.

FIRKET, M. **Sur les causes des accidents survenus dans la vallée de la Meuse, lors des brouillards de décembre 1930**. Bull. Acad. Roy. Med. Belg., v.11, p. 683-741, 1931.

GILLI, G.; SCURSATONE, E. and BONO, R. **Geographical Distribution of Benzene in Air in Northwestern Italy and Personal Exposure**. Environmental Health Perspectives. Vol. 104, Supplement 6, pp. 1137-1140, December 1996.

GIRARDI, F. et al. **Anal.Chem.**, v. 37/9, p. 1085, 1965.

GLASCOCK, M. **An Overview of Neutron Activation Analysis**, Disponível em: <http://web.missouri.edu/~glascock/naa_over.htm> Acesso em: 23 out. 2008.

GODSHI, T. **Air quality**. 2 Lewis: Ed. Chelsea, 1991.

GODISH, T. **Air Quality**. New York: Lewis Publishers, 3rd ed., 1997.

GOKHALE, S.; KHARE, M. **A review of deterministic, stochastic and hybrid vehicular exhaust emission models**. International Journal of Transport Management, v. 2(2), p.59–74, 2004.

GOLDSTEIN H. et. al., **“Recommended Definitions for Resonance Integral Cross Sections”**, INDC, Reporte EANDC-12, 1961, 7-15.

HAIR JR., J. F. et al. **Análise Multivariada de Dados**. 5a edição. Porto Alegre: BOOKMAN, 2005. 593p.

HATCH, D; MAIN, E;CASTLE, R.; STOCKS, J.;JAMES, I.. **The influence of endotracheal tube leak on the assessment of respiratory function in ventilated children**. Intensive Care Med. ;27:1788–1797,1994.

HINDS, W. C., **Aerossol Technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles**, Wiley& Sons, New York, 1982. 424 p

HO, K.F.; LEE, S.C.; CHAN, C.K.; Y.U, J. C.; CHOW, J.C.; YAO, X.H. **Characterization of chemical species in PM_{2,5} and PM₁₀ aerosols in Hong Kong**, Atmospheric Environment, v.37, p.31-39, 2003.

HØGDAHL, O. **Radiochemical Methods of Analysis**. Vienna: IAEA, 1965.

HOLDEN, N. IUPAC, **Reporte BNL-NCS-51388**, p. 1-6,1981.

HOPKE, P.K. **Recent Developments in Receptor Modeling**. J. Chemom, v.17, n.5, p.255-265, 2003.

HOPKE, P.K; GLADNEY, E. S.; GORDEN, G.E.; ZOLLER, W. H.; JONES, A. G. **The Use of Multivariate Analysis to Identify Sources of Selected Elements in Boston Urban Aerosol**, Atmospheric Environment, v. 10, p. 1025, 1976.

HYPERLAB-PC 2002. **User’s Manual**. Budapest, Hungary: Institute of Isotopes, V5.0, 2002.

HYPERLABS SOFTWARE **New concepts in gamma spectrometry**. Disponível em: <<http://hlabsoft.com/index.php>> Acesso em: 23 out. 2008.

INTERNATIONAL LABOUR ORGANIZATION (ILO), 1997, **Encyclopedia of occupational health and safety. Metals: chemical properties and toxicity**. 4 ed. v. 3, p. 63-68. Geneve.

INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO INTEGRADO DE MINAS GERAIS (INDI). **Minas em Números, 2008**. Disponível em: <http://www.indi.mg.gov.br/investir/minas%5Fnumeros/minas_em_numeros.pdf> Acesso em: 10/04/2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS - IBAMA, **portaria no 142-n**, de 22 de dezembro de 1994

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

JAENICKE, R.; HOBBS, P. V. **Aerosol-Cloud-Climate Interactions**. U.K: Academic Press Inc., 1993.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied Multivariate Statistical Analysis**. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1999.

JOVANOVIC, S. et al., **J.Radioanal.Nucl.Chem.**, 82: 379, 1984

JOVANOVIC, S. et al., **J.Radioanal.Nucl.Chem.** 92: 399, 1985.

KTH UNIVERSITY **The Bateman equations, 131** Disponível em: <<http://www.neutron.kth.se/courses/transmutation/Bateman/Bateman.html>. > Acesso em: 23out.2008.

KNOLL, G. **Radiation detection and measurement**. New York: John Wiley & Sons, Ed., 1989.

LANDSBERGER, S.; CREATCHMAN, M. **Elemental Analysis of Airborne Particles (Advances in Environmental, Industrial and Process Control Technologies)**. Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1999.

LEITE, R. H. L. **Extração de cromo de efluentes de curtumes utilizando microemulsões**. Outubro de 1995. p.113. Dissertação de mestrado. UFRN/DEQ/PPGEQ, Natal, RN, 1995.

LIFSHIN, E. **X-Ray Characterization of Materials**. New York: Wiley-VCH., 1999.

LIKENS, G. E., WRIGHT, R. F.; GALLOWAY, J. N.; BUTLER, T. J. Acid rain, **Sci. Amer.**, v. 241(4), p. 43-51, 1979.

LIU, K.N. (1980). **An Introduction to atmospheric radiation**. Academic Press, New York, 392p.

LOGAN, J.A. **Nitrogen oxides in the troposphere – global and regional budgets**, J. Geophys. Res. Atm., v. 88, p.785-807, 1983

LOGAN, W.P.D. **Mortality in the London fog incident, 1952**. Lancet, v.1, p. 336-338, 1953.

LOPES, F. **Caracterização química do material particulado suspenso na atmosfera empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF). 2003**. 106 p. Dissertação (Mestrado em Ciências: Área de Concentração Energia Nuclear na Agricultura) Universidade de São Paulo - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, São Paulo, 2003.

MACEDO, M. I. A. **Qualidade do ar e reflexos na saúde**. *Jornal Manuelzão*, Belo Horizonte, 2007. Disponível em: <<http://www.manuelzao.ufmg.br/jornal/jornal20/qualidade.htm>>. Acesso em: 08/04/2009.

MALILAY J. **A review of factors affecting the human health impacts of air pollutants from forest fires**. In: Background papers of Health Guidelines for Vegetation Fire Events; 1998 Oct 6-9; Lima, Peru. Geneva: WHO, 1999.

MCCORMICK, J. **Rumo ao paraíso. A história do movimento ambientalista**. Rio de Janeiro, 1992.

MEDEIROS, A. M. **Bases Metodológicas para a Incorporação da Variável Ambiental no Planejamento da Expansão Termelétrica no Brasil**. 2003. 140p. Tese (Doutorado em Ciências e Planejamento Energético) Universidade Federal do Rio de Janeiro, Engenharia, Rio de Janeiro, 2003.

MENEZES, M. A. B. C.; SABINO, C. V. S.; FRANCO, M. B.; KASTNER, G. F. MONTROYA ROSSI, E. H. **k_0 -Instrumental Neutron Activation establishment at CDTN, Brazil: a successful story**. J. Radioanal. and Nucl. Chem., v. 257, p. 627-632, 2003.

MENEZES, M. A. B. C.; JAC'IMOVIC'B, R. **Optimised k₀-instrumental neutron activation method using the TRIGA MARK I IPR-R1 reactor at CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Brazil.** Nuclear Instruments and Methods in Physics Research - Section A Only vol.564 no.2 **707 – 715p., 2006**

MILLER, W.E.; MILLER, R.M. **Environmental Hazards: Air Pollution: a Reference Handbook.** Califórnia: ABC-Clio, 1989.

MILOSLA, V. R. **Activation Analysis.** Cleveland: Iliffe Books, 1970.

MINGOTI, S.A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: Uma abordagem aplicada.** Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.

MINNIS, P.; HARRISON, E.F.; STOWE, L.L.; GIBSON, G.G.; DENN, F.M; DOELLING, D.R.; SMITH JR, W.L. Radiative climate forcing by Mount Pinatubo eruption, **Science**, v. 259, p.1411-1415, 1993.

MIRANDA, R. M. **Caracterização físico-química e propriedades ópticas do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo.** 2001.Tese (Doutorado) Universidade de São Paulo – IAG, São Paulo, 2001.

MOENS, L.; DE CORTE, F.; SIMONITS A. , DE WISPELAERE ,A. AND HOST, J. **Instantaneous α -determination without Cd-cover in the $1/E^{1+\alpha}$ epithermal neutron spectrum.** J.Radioanal.Chem., v. 52, p. 379, 1979.

MOENS, L., DE DONDER, J., LIN, X.L., DE CORTE, F., DE WISPELAERE, A., SIMONITS, A., HOSTE, J. 1981. **Calculation of the absolute peak efficiency of gamma-ray detectors for different counting geometries,** Nucl. Instrum. & Mthds. 187 451-472p..

MOREIRA, A. **Curso de Poluição Atmosférica na Indústria de Petróleo.** Rio de Janeiro: Universidade Corporativa da Petrobras, 2004.

MOSLEY, S. **The Chimney of the World: A History of Smoke Pollution.** Victorian and Edwardian Manchester, Cambridge: White Horse Press, 2001.

MULLEN, J. B.; WRIGHT, J. L.; WIGGS, B. R.; PARE, P. D.; HOGG, J. C. **Reassessment of inflammation of airways in chronic bronchitis,** Br. Med. J., v. 291, p. 1235-1239, 1985.

MUGHABGHAB, S.F. **Neutron Cross Sections from Neutron Resonance Parameters and Thermal Cross Sections.** Disponível em: <<http://ie.lbl.gov/ngdata/sig.htm>> Acesso em: 23 out. 2008.

NAGENDRA, S. M. S.; KHARE, M. **Line source emission modeling—review,** Atmospheric Environment, v. 36, n°.13, p. 2083–98, 2002a.

NASCIMENTO FILHO, V.F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (ED-XRF) e reflexão total (TXRF).** Piracicaba: CENA/USP, 1999. 31p.

NAVE, C. **Hyperphysics: Radioactivity** Disponível em: < <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/nuclear/radact.html> > Acesso em: 23 out.2008.

NEVES, J.C.L; NASCIMENTO, C.W.A.; FONTES, R.L.F.. **Dessorção, extração e fracionamento de manganês em Latossolos.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, 26:589-597, 2002.

OMETTO, J.C.; **Bioclimatologia Vegetal.** Editora Agronômica Ceres. 1981

OPERATING MANUAL PARTISOL® MODEL 2000-D DICHOTOMOUS AIR SAMPLER. **Thermo Electron Corporation R & P Products.** March, 2006.

ORSINI, C. **Characteristics of Fine and Coarse Particles of Natural and Urban Aerosols of Brazil,** Atmospheric Environmental, v.20 (11), p.2259-2264, 1986.

OSTRO, B. D. **Air pollution and morbidity revisited: A specification test**, Journal of Environmental Economics and Management, v. 14, p. 87-98, 1987.

PIRRÓ, L. F. S.. **Questões urbanísticas e ambientais do ruído**. In: Marcelo de Andrade Roméro, Arlindo Philippi Jr., Gilda Collet Bruna. (Org.). Panorama ambiental da metrópole de São Paulo. São Paulo: Signus, 2004, v. 1, p. 399-413.

POPE, C.A. III; THUN, M.J.; NAMBOODIRI, M.M.; DOCKERY, D.W.; EVANS, J.S.; SPEIZER, F.E.; HEATH, C.W. Jr. **Particulate air pollution as predictor of mortality in a prospective study of US adult**, American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, v. 151, p. 669-674, 1995.

PURI, E. S. S., HANSSON, H. C., EDNER, H.. **Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques**, Atmospheric Environment, Vol. 30, No. 15, 2795-2809p., 1996.

RAVEN, P. H.; BERG, L. R.; JOHNSON, G. B. **Environment**. Forth Worth: Saunders College Publishing, 1995.

RIEDER-SCHARINGER, J.; PEER, R.; RABL, W. et al. **Multiple organ failure following inhalation of butane gas: a case report**. Wien .Klin. Wochenschr., v.112, n.24, p.1049-1052, 2000.

ROSENBERG, J. L. **Química Geral**. São Paulo: Bookman, Ed. 8, 1899.

RYVES, T.B. **A new thermal neutron flux convention**. Metrologia 5 (4), 119–124, 1969.

SALDIVA, P. H. N. et al. **Emissões de Poluentes Atmosféricos por Fontes Móveis e Estimativa dos Efeitos em Saúde em 6 Regiões Metropolitanas Brasileiras**. São Paulo: Laboratório de Poluição Atmosférica Experimental (LAPAE) – Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (FMUSP), 2007. 70p.

SALGADO, P. E. de T. **Informações Gerais e Ecotoxicológicas de Material Particulado**. Salvador: Centro de Recursos Ambientais (CRA) (Cadernos de referência ambiental, 14), 2003.

SCAPIN, M.; SATO, I.M.; SALVADOR, V.L.R.; SCAPIN, V.O. **Validação do método e avaliação da incerteza na determinação de maiores e menores constituintes em solos e sedimentos por WDXRF**. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE- INAC, 2, 2005, Santos: ABEN, 2005.

SHARMA, P.; KHARE, M. **Modelling of vehicular exhausts: a review**. Transportation Research Part D: Transport and Environment, India, v. 6, n°3, p. 179-198, May 2001.

SILVA, M. G. da **Análise da Qualidade do Ar com base no fluxo de Veículos e variáveis climáticas: o caso da cidade de Uberlândia – MG**. 2007. 114p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Uberlândia - Faculdade de Engenharia Civil, Uberlândia, 2007.

SIMONITS, A. ; ÖSTÖR, J.; KÁLVIN, S.; FAZEKAS; B.: **HyperLab: A new concept in gamma-ray spectrum analysis**. J. Radioanal. Nucl. Chem. 257, No. 3, 589-595 IF= 0,502, 2003.

SIMONITS, A. et al., **J.Radioanal.Chem**, v. 60, p. 461, 1980.

SINGH, H. B. Reactive nitrogen in the troposphere, **Environ.Sci.Technol.**, v.21, p.320-326, 1987.

STOUGHTON, R. W.; HALPERIN, J.; LIETZKE, MARJORIE H. *Effective cadmium cutoff energies*. Nuclear Science and Engineering (1959), 6, 441-7 CODEN: NSENAO; ISSN: 0029-563.

SWEET, C. W. AND GATZ, D. F.: **Summary and analysis of available PM2.5 measurements in Illinois**, Atmos. Environ., 32, 1129–1133, 1998.

THOMPSON, A.; DAUGHTON, D.; ROBBINS, R.; GHAFOURI, M.; OEHLERKING, M.; RENNARD, S. **Intraluminal airway inflammation in chronic bronchitis**, Am.Rev. Respir. Dis., v. 140, p. 1527-37, 1989.

US-EPA- UNITED STATES ENVIRONMENTAL *PROTECTION* AGENCY, **Guideline on Speciated Particulate Monitoring, 1998**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/pm25/spec/drispec.pdf>>. Acesso em: 18/02/2009.

US-EPA- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Environmental Investigations Standard Operating Procedures and Quality Assurance Manual, 2001**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/region4/sesd/eisopqam/eisopqam.html>>. Acesso em: 11/05/2009.

US-EPA- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US-EPA). **Air Pollution and Health Risk, 2005** Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/atw/3_90_022.html>. Acesso em 27/04/2009.

US-EPA- ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (US-EPA). **Receptor Models, 2004** Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/atw/3_90_022.html>. Acesso em 27/04/2009.

US-EPA- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Air Pollution and Health Risk, 2007**. Disponível em: <http://www.epa.gov/ttn/atw/3_90_022.html>. Acesso em: 27/04/2009.

US-EPA- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1998. “**Guideline on Speciated Particulate Monitoring**”. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/pm25/spec/drispec.pdf>>. Acesso em: 18/02/2008.

US-EPA- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1983. **Process design manual: Land application of municipal sludge**. EPA 625/1-83-016. Municipal Environ. Res. Lab., Cincinnati, OH. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 05/03/2009.

US-EPA- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2008. **National Ambient Air Quality Standards (NAAQS)**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/air/criteria.html>>. Acesso em: 26/11/2008.

VERMAERCKE, P.; DE WISPELAERE, A.; DE CORTE, F.; BOSSUS, D.; SWAGTEN, J.; **Re-determination and re-evaluation of the f and alpha parameters in channels Y4 and S84 of the BR1 reactor, for use in k0-NAA at DSM Research**.- In: Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 564:2p. 636-640, 2006.

WALLACE, J. M. and HOBBS, P. V. **Atmospheric science: an introduction survey** - 2nd ed. Book. Amsterdam: Elsevier Academic Press, 2006.

WALLACE, L.; PELLIZZARI, E.; HARTWELL, T. D.; PERRITT, R.; ZIEGENFUS, **Environmental exposure to benzene**. R. Arch. Environ. Health, 42, 272, 1987.

WARK, K.; WARNER, C.F.; DAVIS, W.T. **Air pollution its origin and control**. 3.ed. Menlo Park, Califórnia, Addison-Wesley, p. 573, 1998.

WESTCOTT C. **The specification of neutron flux and nuclear cross-sections in reactor calculations**. Nucl.Energy, 2: 59-60, 1955.

WILLEKE K, BARON PA. Aerosol measurement - **Principles, techniques and Applications**. Van Nostrand Reinhold: New York, 1993.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Particulate matter air pollution: how it harms health. Fact sheet EURO/04/05** Berlin, Copenhagen, Rome, 14 de abril, 2005. Disponível em: <<http://www.euro.who.int/document/mediacentre/fs0405e.pdf>>. Acesso em: 23/05/2009.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO), **Vegetation Fires**. Fact sheet V. 78, p. 1078-92, 2000. <<http://www.euro.who.int/document/mediacentre/fs0405e.pdf>>. Acesso em: 23/05/2009.

XILEI LIN, BAUMGIRTNER F. **Decreasing the detection limits to ppq levels for high purity silicon analysis by instrumental neutron activation analysis with kilogram sampling weight.** J Radioanal Nucl. Chem 130:417-423; 1989.

ZHOU, H.; SPERLING, D. **Traffic emission pollution sampling and analysis on urban streets with high rising buildings.** Transportation Research. Part D, Transport and Environment, v. 6, p. 269–81, 2001.

ZWEIFEL P., P.F.; ARBOR A. *Neutron Self - Shielding*.Nucleonics, 18: 174, 1960.

ANEXO A- DADOS DE AMOSTRAGEM

Estação	Período	Data	Amostra	V		Período	Data	Amostra	V		Estação	Período	Data	Amostra	V		Período	Data	Amostra	V		
				PM _{2,5}	PM ₁₀				PM _{2,5}	PM ₁₀					PM _{2,5}	PM ₁₀				PM _{2,5}	PM ₁₀	
Pç. Rui Barbosa	1	15/fev/08	1	21,59	2,41	1	17/mar/08	31	21,59	2,4	Petrovale	1	12/abr/08	43	21,59	2,4	1	14/mai/08	72	21,45	2,39	
	1	16/fev/08	2	21,59	2,41	1	18/mar/08	32	21,59	2,4		1	13/abr/08	44	21,59	2,41	1	15/mai/08	73	21,59	2,4	
	1	17/fev/08	3	21,59	2,41	1	19/mar/08	33	21,59	2,4		1	14/abr/08	45	20,25	2,25	1	16/mai/08	74	21,39	2,38	
	1	18/fev/08	4	21,36	2,38	1	20/mar/08	34	21,59	2,4		1	15/abr/08	46	21,59	2,4	1	17/mai/08	75	21,46	2,39	
	1	19/fev/08	5	21,59	2,41	1	21/mar/08	35	21,59	2,4		1	16/abr/08	47	21,59	2,41	1	18/mai/08	76	21,59	2,4	
	1	20/fev/08	6	21,59	2,41	1	22/mar/08	36	21,59	2,4		1	17/abr/08	48	21,28	2,37	1	19/mai/08	77	21,36	2,38	
	1	21/fev/08	7	21,02	2,36	1	23/mar/08	37	21,59	2,4		1	18/abr/08	49	21,53	2,4	1	20/mai/08	78	21,24	2,37	
	1	22/fev/08	8	21,44	2,39	1	24/mar/08	38	21,59	2,4		1	19/abr/08	50	21,27	2,37	1	21/mai/08	79	21,59	2,41	
	1	23/fev/08	9	21,45	2,39	1	25/mar/08	39	21,46	2,39		1	20/abr/08	51	21,59	2,4	1	22/mai/08	80	21,59	2,4	
	1	24/fev/08	10	21,59	2,41	1	26/mar/08	40	21,59	2,4		1	21/abr/08	52	21,6	2,4	1	23/mai/08	81	21,39	2,38	
	1	25/fev/08	11	21,22	2,37	1	27/mar/08	41	21,59	2,4		1	22/abr/08	53	21,45	2,39	1	24/mai/08	82	21,59	2,4	
	1	26/fev/08	12	21,13	2,36	1	28/mar/08	42	21,6	2,4		1	23/abr/08	54	21,59	2,4	2	12/nov/08	102	21,59	2,41	
	1	27/fev/08	13	21,59	2,41	2	25/set/08	83	21,6	2,41		1	24/abr/08	55	21,36	2,38	2	13/nov/08	103	21,59	2,4	
	1	28/fev/08	14	21,59	2,41	2	26/set/08	84	21,59	2,4		1	25/abr/08	56	21,6	2,4	2	14/nov/08	104	21,59	2,4	
	1	1/mar/08	15	21,59	2,4	2	29/set/08	85	21,59	2,41		1	26/abr/08	57	20,58	2,29	2	17/nov/08	105	21,59	2,41	
	1	2/mar/08	16	21,44	2,39	2	30/set/08	86	21,59	2,41		1	27/abr/08	58	21,46	2,39	2	19/nov/08	106	21,59	2,41	
	1	3/mar/08	17	21,59	2,41	2	1/out/08	87	21,59	2,4		1	28/abr/08	59	21,47	2,39	2	21/nov/08	107	21,6	2,4	
	1	4/mar/08	18	21,59	2,4	2	2/out/08	88	21,59	2,41		1	29/abr/08	60	21,39	2,38	2	24/nov/08	108	21,59	2,41	
	1	5/mar/08	19	21,59	2,4	2	3/out/08	89	21,6	2,41		1	30/abr/08	61	21,59	2,4	2	25/nov/08	109	20,67	2,3	
	1	6/mar/08	20	21,37	2,38	2	6/out/08	90	21,59	2,4		1	2/mai/08	62	21,37	2,38	2	26/nov/08	110	21,59	2,4	
	1	7/mar/08	21	21,59	2,4	2	9/out/08	92	21,59	2,4		1	3/mai/08	63	21,59	2,4	2	27/nov/08	111	21,59	2,4	
	1	8/mar/08	22	21,59	2,4	2	10/out/08	93	21,6	2,4		1	4/mai/08	64	21,6	2,4	2	1/dez/08	113	21,59	2,4	
	1	9/mar/08	23	21,59	2,41	2	13/out/08	94	21,59	2,4		1	6/mai/08	65	21,45	2,39	2	3/dez/08	114	21,59	2,4	
	1	10/mar/08	24	21,59	2,4	2	14/out/08	95	21,59	2,4		1	7/mai/08	66	21,59	2,4	2	4/dez/08	115	21,59	2,4	
	1	11/mar/08	25	21,59	2,41	2	16/out/08	96	21,59	2,4		1	8/mai/08	67	20,7	2,31	2	5/dez/08	116	21,59	2,4	
	1	12/mar/08	26	21,59	2,4	2	17/out/08	97	21,59	2,4		1	9/mai/08	68	21,45	2,39	2	9/dez/08	117	21,59	2,4	
	1	13/mar/08	27	21,59	2,4	2	20/out/08	98	21,59	2,4		1	10/mai/08	69	21,59	2,41	2	10/dez/08	118	21,59	2,4	
	1	15/mar/08	29	21,41	2,38	2	22/out/08	99	21,56	2,4		1	13/mai/08	71	21,59	2,4	2	12/dez/08	119	21,59	2,4	
	1	16/mar/08	30	21,59	2,4	2	23/out/08	100	21,59	2,4												

PM2.5			PM10			PM2.5			PM10			PM2.5			PM10			PM2.5			PM10			
Amostra	AAN	Reator	Amostra	AAN	Reator	Amostra	AAN	Reator	Amostra	AAN	Análises	Amostra	AAN	Reator										
1	J001	CDTN	1	J008	CDTN	31	J064	CDTN	31	J074	CDTN	61	J125	CDTN	61	J134	CDTN	91	J181	CDTN	91	J192	CDTN	
2	J002	CDTN	2	J009	CDTN	32	J065	CDTN	32	J075	CDTN	62	J126	CDTN	62	J135	CDTN	92	J182	CDTN	92	J193	CDTN	
3	J003	CDTN	3	J010	CDTN	33	J066	CDTN	33	J076	CDTN	63	J127	CDTN	63	J136	CDTN	93	J183	CDTN	93	J194	CDTN	
4	J004	CDTN	4	J011	CDTN	34	J067	CDTN	34	J077	CDTN	64	J128	CDTN	64	J137	CDTN	94	J184	CDTN	94	J195	CDTN	
5	J005	CDTN	5	J012	CDTN	35	J068	CDTN	35	J078	CDTN	65	J129	CDTN	65	J138	CDTN	95	J185	CDTN	95	J196	CDTN	
6	J006	CDTN	6	J013	CDTN	36	J069	CDTN	36	J079	CDTN	66	J130	CDTN	66	J139	CDTN	96	J197	CDTN	96	J203	CDTN	
7	J007	CDTN	7	J014	CDTN	37	J070	CDTN	37	J080	CDTN	67	J131	CDTN	67	J140	CDTN	97	J198	CDTN	97	J204	CDTN	
8	J021	SCK	8	J031	SCK	38	J081	CDTN	38	J086	CDTN	68	J141	CDTN	68	J156	CDTN	98	J199	CDTN	98	J205	CDTN	
9	J022	SCK	9	J032	SCK	39	J082	CDTN	39	J087	CDTN	69	J142	CDTN	69	J157	CDTN	99	J200	CDTN	99	J206	CDTN	
10	J023	SCK	10	J033	SCK	40	J083	CDTN	40	J088	CDTN	70	J143	CDTN	70	J158	CDTN	100	J201	CDTN	100	J207	CDTN	
11	J024	SCK	11	J034	SCK	41	J084	CDTN	41	J089	CDTN	71	J144	CDTN	71	J159	CDTN	101	J202	CDTN	101	J208	CDTN	
12	J025	SCK	12	J035	SCK	42	J085	CDTN	42	J090	CDTN	72	J145	CDTN	72	J160	CDTN	102	J209	CDTN	102	J215	CDTN	
13	J026	SCK	13	J036	SCK	43	J091	CDTN	43	J107	CDTN	73	J146	CDTN	73	J161	CDTN	103	J210	CDTN	103	J216	CDTN	
14	J027	SCK	14	J037	SCK	44	J092	CDTN	44	J108	CDTN	74	J147	CDTN	74	J162	CDTN	104	J211	CDTN	104	J217	CDTN	
15	J028	SCK	15	J038	SCK	45	J093	CDTN	45	J109	CDTN	75	J148	CDTN	75	J163	CDTN	105	J212	CDTN	105	J218	CDTN	
16	J029	SCK	16	J039	SCK	46	J094	CDTN	46	J110	CDTN	76	J149	CDTN	76	J164	CDTN	106	J213	CDTN	106	J219	CDTN	
17	J030	SCK	17	J040	SCK	47	J095	CDTN	47	J111	CDTN	77	J150	CDTN	77	J165	CDTN	107	J214	CDTN	107	J220	CDTN	
18	J041	SCK	18	J051	CDTN	48	J096	CDTN	48	J112	CDTN	78	J151	CDTN	78	J166	CDTN	108	J221	CDTN	108	J227	CDTN	
19	J042	SCK	19	J052	CDTN	49	J097	CDTN	49	J113	CDTN	79	J152	CDTN	79	J167	CDTN	109	J222	CDTN	109	J228	CDTN	
20	J043	SCK	20	J053	CDTN	50	J098	CDTN	50	J114	CDTN	80	J153	CDTN	80	J168	CDTN	110	J223	CDTN	110	J229	CDTN	
21	J044	SCK	21	J054	CDTN	51	J099	CDTN	51	J115	CDTN	81	J154	CDTN	81	J169	CDTN	111	J224	CDTN	111	J230	CDTN	
22	J045	SCK	22	J055	CDTN	52	J100	CDTN	52	J116	CDTN	82	J155	CDTN	82	J170	CDTN	112	J225	CDTN	112	J231	CDTN	
23	J046	SCK	23	J056	CDTN	53	J101	CDTN	53	J117	CDTN	83	J171	CDTN	83	J173	CDTN	113	J226	CDTN	113	J232	CDTN	
24	J047	SCK	24	J057	CDTN	54	J102	CDTN	54	J118	CDTN	84	J172	CDTN	84	J174	CDTN	114	J233	CDTN	114	J239	CDTN	
25	J048	SCK	25	J058	CDTN	55	J103	CDTN	55	J119	CDTN	85	J175	CDTN	85	J186	CDTN	115	J234	CDTN	115	J240	CDTN	
26	J049	SCK	26	J059	CDTN	56	J104	CDTN	56	J120	CDTN	86	J176	CDTN	86	J187	CDTN	116	J235	CDTN	116	J241	CDTN	
27	J050	SCK	27	J060	CDTN	57	J105	CDTN	57	J121	CDTN	87	J177	CDTN	87	J188	CDTN	117	J236	CDTN	117	J242	CDTN	
28	J061	CDTN	28	J071	CDTN	58	J106	CDTN	58	J122	CDTN	88	J178	CDTN	88	J189	CDTN	118	J237	CDTN	118	J243	CDTN	
29	J062	CDTN	29	J072	CDTN	59	J123	CDTN	59	J132	CDTN	89	J179	CDTN	89	J190	CDTN	119	J238	CDTN	119	J244	CDTN	
30	J063	CDTN	30	J073	CDTN	60	J124	CDTN	60	J133	CDTN	90	J180	CDTN	90	J191	CDTN							

ANEXO B- RESULTADOS k0-AAN

Material de Referência

Referência _(1648A) / mg.kg ⁻¹	Ag	Al	As	Au	Ba	Br	Ca	Cd	Ce	Cl	Co	Cr
R1 (pó)	6,78E+00	4,21E+04	1,16E+02	5,38E-02	5,75E+02	4,78E+02	5,22E+04	6,08E+01	4,84E+01	5,51E+03	1,71E+01	3,97E+02
R2 (pó + Teflon)	6,79E+00	4,21E+04	1,15E+02	5,38E-02	5,76E+02	4,76E+02	5,23E+04	6,08E+01	4,84E+01	5,51E+03	1,73E+01	3,97E+02
R3 (pó +Quartzo)	6,77E+00	4,22E+04	1,15E+02	5,37E-02	5,75E+02	4,79E+02	5,24E+04	6,08E+01	4,84E+01	5,51E+03	1,69E+01	3,97E+02
Média Incerteza	2,75E-01	1,69E+03	4,12E+00	3,21E-03	3,35E+01	1,67E+01	3,61E+03	5,29E+00	2,03E+00	2,05E+02	7,15E-01	1,47E+01
Média LD	1,00E-03	4,00E-04	3,00E-03	1,50E-02	1,50E-01	2,00E-03	1,50E-03	1,50E-02	2,00E-03	3,00E-01	1,00E-04	4,00E-03
Referência _(1648A) / mg.kg ⁻¹	Cs	Dy	Eu	Fe	Ga	Hf	I	K	La	Mg	Mn	Mo
R1 (pó)	3,20E+00	3,23E+00	1,94E+00	3,87E+04	1,72E+01	4,18E+00	2,09E+01	1,01E+04	3,36E+01	1,10E+04	8,52E+02	1,32E+01
R2 (pó + Teflon)	3,19E+00	3,23E+00	1,94E+00	3,87E+04	1,72E+01	4,18E+00	2,09E+01	1,01E+04	3,34E+01	1,09E+04	8,51E+02	1,32E+01
R3 (pó +Quartzo)	3,20E+00	3,23E+00	1,94E+00	3,87E+04	1,73E+01	4,18E+00	2,09E+01	1,00E+04	3,37E+01	1,12E+04	8,52E+02	1,32E+01
Média Incerteza	1,17E-01	2,13E-01	2,85E-01	1,37E+03	1,56E+00	1,51E-01	1,75E+00	6,18E+02	1,19E+00	7,12E+02	3,02E+01	1,18E+00
Média LD	2,00E-04	3,00E-03	3,00E-04	1,50E-01	9,00E-03	3,00E-04	2,00E-02	7,00E-01	3,00E-04	6,00E-01	3,00E-03	7,00E-03
Referência _(1648A) / mg.kg ⁻¹	Na	Nd	Rb	Sb	Sc	Se	Sm	Sr	Ta	Tb	Th	Ti
R1 (pó)	4,29E+03	2,36E+01	4,67E+01	4,17E+01	6,60E+00	2,64E+01	3,07E+00	2,25E+02	7,13E+00	4,96E-01	6,82E+00	4,29E+03
R2 (pó + Teflon)	4,30E+03	2,36E+01	4,67E+01	4,14E+01	6,54E+00	2,64E+01	3,07E+00	2,25E+02	7,12E+00	4,97E-01	6,82E+00	4,29E+03
R3 (pó +Quartzo)	4,28E+03	2,36E+01	4,67E+01	4,19E+01	6,58E+00	2,64E+01	3,07E+00	2,25E+02	7,12E+00	4,97E-01	6,82E+00	4,29E+03
Média Incerteza	1,51E+02	1,51E+00	2,78E+00	1,48E+00	2,42E-01	9,38E-01	1,18E-01	2,68E+01	2,52E-01	2,04E-02	2,45E-01	2,85E+02
Média LD	1,00E-02	1,50E-02	1,50E-02	3,00E-04	7,00E-03	1,50E-03	6,00E-02	1,50E-01	6,00E-02	8,00E-02	3,00E-04	3,00E-04
Referência _(1648A) / mg.kg ⁻¹	U	V	W	Yb	Zn	Zr						
R1 (pó)	4,58E+00	1,67E+02	4,65E+00	1,45E+00	4,61E+03	2,23E+02						
R2 (pó + Teflon)	4,58E+00	1,67E+02	4,65E+00	1,43E+00	4,63E+03	2,22E+02						
R3 (pó +Quartzo)	4,58E+00	1,67E+02	4,65E+00	1,46E+00	4,59E+03	2,24E+02						
Média Incerteza	1,79E-01	7,21E+00	4,35E-01	1,34E-01	1,62E+02	1,85E+01						
Média LD	5,00E-04	3,00E-02	4,00E-03	6,00E-04	4,00E-03	1,50E-01						

Amostras PM_{2.5}

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ag	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Al	2,79E+02	2,66E+01	2,22E+01	2,22E+01	<LD	<LD	3,97E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
As	<LD	8,10E-04	7,92E-04	5,09E-04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,24E-03						
Au	<LD	2,26E-04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,10E-04	<LD						
Ba	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Br	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Ca	<LD	3,24E-01	<LD	<LD	<LD	3,61E-01	3,33E-01	4,57E-01	4,91E-01	5,19E-01								
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Ce	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Cl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Co	1,07E-01	1,17E-01	1,71E-01	2,43E-01	1,14E-01	1,26E-01	1,12E-01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Cs	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Dy	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Eu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Fe	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Ga	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Hf	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Hg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
I	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
K	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
La	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD									
Mg	9,43E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD								
Mn	6,05E-01	<LD	<LD	<LD	1,93E-01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,20E+00
Mo	1,56E+00	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD								
Na	6,22E+02	1,01E+01	1,01E+01	1,06E+01	<LD	1,08E+01	9,11E+00	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Nd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Rb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sb	7,43E-02	<LD	2,94E-02	1,19E-01	3,76E-02	<LD	<LD	5,60E-03	2,13E-03	<LD	1,39E-03	1,57E-02	2,34E-03	1,03E-03	<LD	<LD	1,42E-03	6,63E-03
Sc	9,52E-03	<LD	<LD	8,94E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,92E-04	<LD	<LD
Se	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sm	9,06E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ta	<LD	<LD	<LD	9,36E-02	<LD	<LD	<LD	2,43E-04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Tb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Th	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ti	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,78E-01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,02E-01	<LD	<LD	<LD	<LD
U	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
V	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,38E-03	1,22E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,77E-03
W	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Yb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Zn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,55E-01
Zr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Ag	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Al	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,30E+01	1,49E+02	5,05E+01	2,82E+01	3,68E+01	3,63E+01	4,96E+01	6,59E+01	2,79E+01
As	1,01E-03	7,70E-04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6,21E-04	<LD									
Au	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,12E-03	<LD	3,06E-04	<LD	1,79E-04	<LD	5,50E-04	<LD
Ba	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Br	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,11E-02	<LD	<LD	2,88E-02	2,72E-02	2,24E-02	2,53E-02	2,96E-02	2,53E-02
Ca	3,80E-01	<LD	4,35E-01	3,24E-01	<LD	<LD	3,98E-01	4,54E-01	3,24E-01	<LD								
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ce	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,02E+01	5,24E+01	<LD						
Co	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,27E-02	5,93E-02	3,85E-02	4,23E-02	5,37E-02	5,35E-02	4,35E-02	4,93E-02	5,10E-02
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cs	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dy	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Eu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fe	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,04E+01	<LD						
Ga	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hf	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
I	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
K	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
La	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mn	4,87E-01	<LD	<LD	<LD	1,07E-01	<LD	<LD	<LD	<LD	1,46E-01	5,02E+00	4,02E+00	2,64E-01	2,00E-01	<LD	3,15E+00	2,05E+00	2,22E+00
Mo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Na	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,30E+00	8,48E+00	9,41E+00	1,16E+01	1,25E+01	1,41E+01	1,10E+01	1,05E+01	9,68E+00
Nd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Amostra/ mg.m ⁻³	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Rb	<LD																	
Sb	1,92E-03	3,59E-03	2,83E-03	3,57E-03	<LD	<LD	4,14E-03	8,20E-03	2,67E-03	4,12E-02	1,29E-01	9,02E-03	<LD	1,27E-02	1,14E-02	9,54E-03	2,11E-02	3,31E-02
Sc	2,52E-04	<LD																
Se	<LD																	
Sm	<LD																	
Sr	<LD																	
Ta	<LD																	
Tb	<LD																	
Th	<LD																	
Ti	<LD	1,03E-01	<LD	1,11E-01	<LD	1,02E-01	<LD											
U	<LD																	
V	<LD	<LD	<LD	<LD	1,30E-03	<LD	<LD	1,84E-03	<LD									
W	<LD																	
Yb	<LD																	
Zn	<LD	9,05E-01	1,01E+00	4,75E-01	5,85E-01	6,16E-01	7,28E-01	6,49E-01	9,49E-01									
Zr	<LD																	
Amostra/ µg.m ⁻³	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Ag	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,84E+01	2,99E+01	3,14E+01	3,75E+01	4,62E+01	<LD	4,02E+01	3,76E+01	4,06E+01	<LD	<LD	<LD	<LD
Al	<LD	2,20E+01	4,13E+01	2,56E+01	2,32E+01	<LD	3,03E+01	4,55E+01										
As	<LD	4,10E-03	<LD															
Au	<LD	2,22E-04	<LD	2,62E-03	<LD													
Ba	<LD																	
Br	<LD	4,29E-02	<LD	<LD	3,07E-02	<LD												
Ca	<LD																	
Cd	<LD																	
Ce	<LD	1,56E+01	<LD	<LD	<LD	<LD												
Cl	<LD																	

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Co	<LD	4,92E-02	4,65E-02	4,45E-02	4,26E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,16E-02	3,29E-02	3,46E-02
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cs	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dy	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Eu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fe	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	7,22E+00	6,09E+00
Ga	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hf	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
I	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
K	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
La	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mn	<LD	3,70E-01	<LD	1,90E-01	3,49E-01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,36E-01
Mo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	8,16E+00	9,93E+00	<LD	1,09E+01	1,05E+01	1,24E+01	<LD	9,70E+00	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Na	<LD	8,97E+00	1,01E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,45E+01	1,01E+01
Nd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Rb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sb	<LD	5,71E-02	4,87E-02	<LD	1,90E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,13E-02	2,26E-02	1,63E-02
Sc	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,36E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	8,06E-04
Se	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ta	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Tb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Th	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ti	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
U	<LD																		
V	<LD																		
W	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6,37E-01	1,75E+00	1,51E+00	9,24E-01	1,18E+00	1,30E+00	4,15E+00	1,15E+00	6,07E-01	5,53E-01	<LD	<LD	<LD	
Yb	<LD																		
Zn	<LD	6,02E-01	4,81E-01	4,65E-01	5,38E-01	<LD	6,43E-01	2,15E+00	1,77E+00										
Zr	<LD																		
Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	
Ag	<LD																		
Al	5,03E+01	3,31E+01	6,45E+01	2,89E+01	4,54E+01	4,26E+01	4,67E+01	3,00E+01	4,30E+01	5,02E+01	5,33E+01	4,75E+01	4,11E+01	2,01E+01	5,41E+01	5,43E+01	5,58E+01	4,40E+01	
As	<LD																		
Au	<LD	3,56E-04	<LD																
Ba	<LD																		
Br	1,19E-01	9,53E-02	6,22E-02	6,71E-02	1,46E-01	7,64E-02	4,23E-02	3,90E-02	4,37E-02	4,33E-02	1,75E-01	7,75E-02	1,06E-01	4,57E-02	<LD	5,56E-02	6,30E-02	1,32E-01	
Ca	<LD																		
Cd	<LD																		
Ce	<LD																		
Cl	<LD	<LD	<LD	<LD	1,63E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,76E+01	1,75E+01	<LD	5,02E+01	1,85E+01	<LD	2,96E+01	
Co	3,27E-02	4,23E-02	4,19E-02	4,18E-02	<LD	<LD	<LD	6,63E-03	<LD	1,37E-02	<LD	1,25E-02							
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,06E+00	1,30E+00	1,23E+00	1,69E+00	1,46E+00	1,72E+00	1,87E+00	2,62E+00	<LD	1,39E+00	1,71E+00	1,87E+00	<LD	
Cs	<LD																		
Dy	<LD																		
Eu	<LD																		
Fe	6,74E+00	6,41E+00	<LD	<LD	9,44E+00	1,16E+01	6,03E+00	<LD	<LD	5,84E+00	8,03E+00	<LD	1,30E+01						
Ga	<LD																		
Hf	<LD																		
Hg	<LD																		
I	<LD																		

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
K	<LD																	
La	<LD	2,09E-02	3,36E-02	1,72E-02	2,40E-02	1,07E-02	<LD	1,84E-02	<LD	1,91E-02	<LD	2,64E-02	2,59E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	4,95E-02
Mg	<LD																	
Mn	<LD	<LD	<LD	2,64E-01	4,19E-01	4,20E-01	2,32E-01	<LD	<LD	5,31E-01	2,90E-01	4,14E-01	5,94E-01	1,58E-01	2,69E-01	<LD	2,80E-01	4,81E-01
Mo	<LD																	
Na	8,34E+00	<LD	1,50E+01	<LD	1,79E+01	1,49E+01	<LD	1,59E+01	1,11E+01	1,93E+01	1,03E+01	1,23E+01	3,77E+01	9,07E+00	1,35E+01	1,19E+01	1,14E+01	2,70E+01
Nd	<LD																	
Rb	<LD																	
Sb	8,53E-02	7,05E-02	3,08E-02	2,58E-02	7,76E-02	5,45E-02	1,19E-02	3,02E-02	1,47E-02	3,96E-02	8,66E-02	<LD						
Sc	<LD	1,43E-03	<LD	<LD	1,30E-03	1,50E-03	<LD	8,75E-04	<LD	1,12E-03	1,35E-03	<LD						
Se	<LD																	
Sm	<LD																	
Sr	<LD																	
Ta	<LD																	
Tb	<LD																	
Th	<LD																	
Ti	<LD																	
U	<LD																	
V	<LD																	
W	<LD																	
Yb	<LD																	
Zn	7,89E-01	1,78E+00	7,07E-01	1,53E+00	1,96E+00	2,60E+00	7,46E-01	1,25E+00	7,87E-01	2,26E+00	8,72E-01	<LD						
Zr	<LD																	

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	86	87	88	89	90
Ag	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Al	3,78E+01	3,14E+01	3,77E+01	4,36E+01	<LD	<LD	4,45E+01	4,09E+01	6,73E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
As	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Au	1,30E-03	<LD	5,72E-04	<LD	2,47E-04	<LD	<LD	2,90E-04	4,41E-04	<LD	4,15E-04						
Ba	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Br	1,27E-01	1,09E-01	9,02E-02	6,99E-02	8,39E-02	8,31E-02	6,75E-02	9,45E-02	1,82E-01	1,19E-01	7,67E-02	<LD	5,29E-02	5,47E-02	7,72E-02	1,62E-01	9,75E-02
Ca	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Ce	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Cl	2,13E+01	3,26E+01	1,53E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	1,51E+01	1,82E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Co	<LD	<LD	<LD	1,54E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD						
Cr	1,89E+00	2,27E+00	2,22E+00	2,61E+00	1,99E+00	2,66E+00	1,88E+00	2,64E+00	2,33E+00	2,25E+00	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cs	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Dy	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Eu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Fe	1,19E+01	1,14E+01	<LD	<LD	1,37E+01	<LD	1,06E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ga	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Hf	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Hg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
I	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
K	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
La	2,10E-02	2,59E-02	<LD	2,41E-02	2,14E-02	3,24E-02	5,21E-02	2,42E-02	3,07E-02	4,19E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Mn	5,32E-01	4,31E-01	<LD	3,16E-01	<LD	<LD	3,90E-01	5,19E-01	6,01E-01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Mo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Na	1,34E+01	2,00E+01	1,37E+01	1,40E+01	1,37E+01	<LD	2,16E+01	1,55E+01	1,19E+01	1,73E+01	1,35E+01	<LD	<LD	<LD	1,17E+01	1,26E+01	1,44E+01
Nd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	86	87	88	89	90
Rb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sb	2,32E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,78E-03	2,64E-03	<LD	2,66E-03	1,14E-02	2,00E-02	1,81E-02	1,44E-01	1,55E-02	7,18E-02	5,51E-03
Sc	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,23E-04	<LD	7,85E-04	8,35E-04	9,63E-04	<LD	1,01E-03
Se	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ta	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Tb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Th	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ti	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
U	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,62E-02	1,38E-02	1,38E-02	1,38E-02	<LD	<LD	<LD
V	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
W	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Yb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Zn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,35E-01	5,29E-01	5,29E-01	6,14E-01	7,16E-01	5,23E-01	5,13E-01
Zr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	104	105	106	107	108
Ag	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Al	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,16E+01	2,13E+01	2,95E+01	<LD	2,18E+01	3,19E+01	2,85E+01	<LD	<LD
As	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Au	<LD	4,60E-04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,27E-04
Ba	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Br	5,05E-02	4,79E-02	<LD	<LD	<LD	7,50E-02	5,82E-02	<LD	6,19E-02	5,50E-02	6,24E-02	5,45E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	2,07E-02
Ca	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ce	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,37E+01	1,44E+01	1,56E+01	<LD	<LD

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	104	105	106	107	108	
Co	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,14E-02	<LD	<LD	<LD	<LD							
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
Cs	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
Dy	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
Eu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
Fe	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
Ga	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
Hf	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
Hg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
I	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
K	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
La	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,55E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
Mg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
Mn	<LD	<LD	2,51E-01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,11E-01	<LD	<LD							
Mo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
Na	1,21E+01	<LD	1,95E+01	<LD	<LD	1,59E+01	<LD	<LD	<LD	1,15E+01	1,25E+01	1,13E+01	<LD	1,54E+01	1,53E+01	1,39E+01	3,12E+01	
Nd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
Rb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD							
Sb	7,91E-03	5,42E-03	5,19E-02	3,87E-02	2,67E-02	8,64E-03	7,61E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,28E-02
Sc	1,63E-03	1,65E-03	<LD	<LD	1,22E-03	1,29E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Se	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD						
Sm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD						
Sr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD						
Ta	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD						
Tb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD						
Th	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD						
Ti	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD						

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	104	105	106	107	108	
U	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD												
V	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD												
W	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD												
Yb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD												
Zn	3,38E-01	3,43E-01	4,50E-01	4,53E-01	4,91E-01	4,59E-01	4,82E-01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,40E-01
Zr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD												
Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	LD _{Médio}						
Ag	<LD	1,39E-02																
Al	2,33E+01	<LD	<LD	4,82E+01	7,14E+01	2,92E+01	3,19E+01	2,04E+01	1,69E+01	2,74E+01	2,93E+01	7,30E-02						
As	<LD	1,85E-04																
Au	2,63E-04	2,57E-04	5,34E-04	3,49E-04	<LD	<LD	5,02E-04	<LD	<LD	<LD	<LD	1,06E-04						
Ba	<LD	1,21E+00																
Br	<LD	3,77E-02	<LD	<LD	3,55E-02	5,04E-02	5,05E-02	<LD	4,65E-02	4,68E-02	<LD	1,93E-02						
Ca	<LD	2,00E-01																
Cd	<LD	4,66E+01																
Ce	<LD	3,44E-02																
Cl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,42E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,25E-01						
Co	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	7,06E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,59E-04						
Cr	<LD	5,81E-03																
Cs	<LD	1,07E-03																
Dy	<LD	5,78E-03																
Eu	<LD	3,99E-04																
Fe	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,96E+00	<LD	5,76E+00	<LD	<LD	2,00E+00						
Ga	<LD	1,86E-02																
Hf	<LD	5,90E-03																
Hg	<LD	5,62E-03																
I	<LD	2,96E-02																

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	LD _{Médio}
K	<LD	1,04E+00										
La	<LD	<LD	1,46E-02	<LD	2,79E-02	<LD	<LD	1,43E-02	<LD	1,18E-02	<LD	1,05E-02
Mg	<LD	3,03E+00										
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	2,12E-01	<LD	2,09E-01	<LD	<LD	<LD	3,14E-01	1,02E-01
Mo	<LD	1,57E-01										
Na	3,73E+01	1,44E+01	3,39E+01	1,04E+01	3,12E+01	1,43E+01	<LD	3,57E+01	<LD	3,85E+01	1,25E+01	8,72E-03
Nd	<LD	3,16E-01										
Rb	<LD	7,47E+00										
Sb	7,52E-03	8,26E-03	1,36E-02	2,69E-02	2,53E-02	2,69E-02	1,64E-02	1,16E-02	1,34E-02	1,79E-02	7,39E-03	1,02E-03
Sc	8,91E-04	9,13E-04	<LD	9,38E-04	<LD	<LD	1,04E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	1,20E-04
Se	<LD	2,47E-02										
Sm	<LD	1,96E-03										
Sr	<LD	6,49E+01										
Ta	<LD	2,12E-04										
Tb	<LD	2,33E-04										
Th	<LD	1,15E-01										
Ti	<LD	1,01E-01										
U	<LD	9,76E-03										
V	<LD	1,13E-03										
W	<LD	4,61E-02										
Yb	<LD	4,79E-03										
Zn	4,27E-01	4,27E-01	6,24E-01	4,52E-01	1,78E+00	7,00E-01	4,68E-01	4,79E-01	5,37E-01	<LD	6,62E-01	1,46E-01
Zr	<LD	7,29E-01										

Amostras PM₁₀

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Ag	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Al	<LD	2,66E+01	3,58E+01	2,22E+01	<LD	4,90E+01	3,97E+01	<LD										
As	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	8,10E-04	7,92E-04	5,09E-04	<LD	1,24E-03						
Au	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,26E-04	<LD	1,10E-04	<LD	2,07E-05						
Ba	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Br	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2,59E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	2,82E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	5,67E-03
Ca	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,24E-01	<LD	<LD	<LD	3,61E-01	3,33E-01	4,57E-01	4,91E-01	5,19E-01
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ce	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cl	<LD	1,72E+01	<LD	8,17E-01	1,01E+00	<LD	<LD	<LD	<LD									
Co	<LD	1,92E-01	2,42E-01	3,22E-01	1,70E-01	2,14E-01	1,98E-01	1,01E-01	7,34E-04	<LD	6,95E-04	5,89E-04	4,41E-04	<LD	3,34E-04	4,00E-04	<LD	<LD
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,94E-05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,89E-03	<LD	<LD	<LD
Cs	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,99E-04	<LD	<LD
Dy	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Eu	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fe	<LD	<LD	<LD	<LD	3,51E+01	3,85E+01	<LD	3,54E-01	2,08E+00	5,93E-01	9,88E-01	9,76E-01	6,06E-01	1,53E+00	8,81E-01	1,03E+00	1,10E+00	6,03E-01
Ga	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hf	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,70E-03	<LD								
I	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
K	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,59E-02	<LD	<LD	<LD	1,11E-01	1,07E-01	1,11E-01	<LD	1,30E-01	7,38E-01
La	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	7,27E-04	8,63E-04	<LD	1,23E-03							
Mg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,47E+03	<LD										
Mn	<LD	<LD	<LD	<LD	1,93E-01	<LD	<LD	8,31E-02	4,89E-02	5,20E-02	3,39E-02	3,40E-02	2,76E-02	7,71E-02	2,08E-02	1,90E-02	2,35E-02	1,23E+00
Mo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Na	<LD	1,01E+01	1,01E+01	1,06E+01	4,83E+01	4,53E+01	6,19E+01	5,57E+01	<LD									

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Nd	<LD																	
Rb	<LD																	
Sb	<LD	<LD	9,80E-02	1,62E-01	8,78E-02	5,86E-02	6,33E-02	5,53E-02	3,91E-03	2,75E-03	2,49E-03	1,68E-02	3,56E-03	2,25E-03	1,79E-03	2,70E-03	1,42E-03	6,63E-03
Sc	<LD	<LD	<LD	8,94E-03	<LD	<LD	<LD	2,29E-05	9,20E-05	<LD	5,58E-05	3,49E-05	<LD	9,03E-05	5,48E-05	1,92E-04	4,33E-05	5,21E-05
Se	<LD																	
Sm	<LD																	
Sr	<LD																	
Ta	<LD	<LD	<LD	9,36E-02	<LD	<LD	<LD	2,43E-04	<LD									
Tb	<LD																	
Th	<LD																	
Ti	<LD	1,78E-01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,02E-01	<LD	9,33E-02	<LD	<LD						
U	<LD																	
V	<LD	1,38E-03	1,22E-03	<LD	2,55E-03	<LD	4,07E-03	<LD	<LD	2,24E-03	<LD	3,43E-03						
W	<LD																	
Yb	<LD																	
Zn	<LD	4,21E-02	5,15E-02	4,36E-02	4,16E-02	5,01E-02	1,74E-02	3,55E-02	3,47E-02	3,99E-02	5,17E-02	1,55E-01						
Zr	<LD																	
Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Ag	<LD																	
Al	<LD	1,06E+02	9,87E+01	5,63E+01	9,34E+01	5,03E+01	7,22E+01	4,04E+01	1,94E+01	1,69E+02	3,22E+02	9,61E+01	8,55E+01	9,03E+01	1,02E+02	1,08E+02	1,43E+02	1,86E+02
As	1,01E-03	7,70E-04	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6,21E-04	<LD									
Au	1,36E-03	<LD	3,57E-05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,92E-04	1,01E-03	1,12E-03	<LD	3,06E-04	5,64E-04	1,79E-04	<LD	5,50E-04	<LD
Ba	<LD	1,30E+00	1,36E+00	<LD	<LD	<LD												
Br	1,99E-03	1,92E-03	<LD	1,39E-03	<LD	<LD	<LD	7,77E-03	1,62E-03	4,11E-02	<LD	<LD	2,88E-02	2,72E-02	2,24E-02	2,53E-02	2,96E-02	2,53E-02
Ca	3,80E-01	<LD	4,35E-01	3,24E-01	<LD	<LD	3,98E-01	4,54E-01	3,24E-01	<LD								
Cd	<LD																	
Ce	7,69E-02	7,37E-02	<LD	<LD	1,72E-01	<LD	4,65E-02	<LD	4,86E-02	5,15E-02	<LD							

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Cl	1,54E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	1,80E+01	<LD	<LD	<LD	1,02E+01	7,41E+01	<LD	<LD	2,56E+01	<LD	1,90E+01	2,22E+01	2,95E+01
Co	4,30E-02	5,14E-02	5,33E-02	3,83E-02	4,33E-02	3,59E-02	8,32E-03	5,35E-02	4,18E-02	7,76E-02	1,05E-01	8,10E-02	8,69E-02	5,84E-02	9,87E-02	8,13E-02	9,78E-02	9,73E-02
Cr	1,87E-01	1,83E-01	<LD	<LD	1,25E-01	<LD	<LD	<LD	1,27E-01	<LD	2,69E-01	<LD						
Cs	5,82E-03	<LD	5,44E-03	<LD	4,99E-03	<LD	5,15E-03	6,02E-03	5,53E-03	<LD	<LD	5,81E-03	<LD	0,00E+00	<LD	<LD	<LD	<LD
Dy	<LD																	
Eu	<LD																	
Fe	4,51E+01	3,81E+01	1,93E+01	1,32E+01	1,50E+01	1,45E+01	1,62E+01	1,71E+01	2,24E+01	2,52E+01	2,81E+01	1,13E+01	1,37E+01	2,28E+01	1,62E+01	1,04E+01	1,48E+01	<LD
Ga	<LD																	
Hf	<LD																	
Hg	<LD	8,52E-04	<LD															
I	<LD																	
K	3,89E-01	1,22E-01	1,02E-01	<LD														
La	4,08E-02	3,69E-02	3,16E-02	2,70E-02	9,55E-02	2,78E-02	1,93E-02	2,52E-02	3,16E-02	3,09E-02	<LD	1,93E-02	2,32E-02	2,43E-02	2,51E-02	<LD	<LD	2,43E-02
Mg	<LD	8,02E+01	<LD															
Mn	4,46E+00	2,32E+00	5,30E-01	4,21E-01	1,07E-01	5,68E-01	6,52E-01	2,78E-01	6,96E-03	5,27E-01	5,02E+00	4,21E+00	7,92E-01	2,00E-01	3,40E-01	3,15E+00	2,80E+00	2,92E+00
Mo	<LD	1,27E+00	6,67E-01	<LD														
Na	5,53E+01	6,97E+01	2,97E+01	2,71E+01	5,86E+01	8,29E+01	5,01E+01	9,03E+01	8,40E+01	9,70E+01	3,22E+02	9,18E+01	7,61E+01	8,84E+01	8,69E+01	6,11E+01	5,75E+01	9,68E+00
Nd	<LD																	
Rb	<LD																	
Sb	9,17E-02	7,30E-02	6,37E-02	5,96E-02	5,81E-02	5,29E-02	5,42E-02	7,53E-02	7,94E-02	1,23E-01	1,84E-01	6,61E-02	5,29E-02	6,38E-02	6,12E-02	6,03E-02	7,02E-02	8,02E-02
Sc	2,52E-04	<LD	<LD	2,83E-05	<LD	<LD	<LD	3,56E-05	1,67E-05	<LD								
Se	<LD																	
Sm	<LD																	
Sr	<LD																	
Ta	<LD																	
Tb	<LD	2,70E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	2,85E-03	<LD	2,55E-03	<LD								
Th	<LD																	

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Ti	<LD	1,03E-01	<LD	1,11E-01	<LD	1,02E-01	<LD	<LD	9,26E-02	<LD								
U	2,24E-02	2,24E-02	2,07E-02	2,13E-02	2,06E-02	2,04E-02	1,70E-02	2,42E-02	2,21E-02	2,42E-02	2,57E-02	2,20E-02	2,08E-02	2,08E-02	1,99E-02	2,19E-02	2,44E-02	<LD
V	<LD	<LD	<LD	<LD	1,30E-03	<LD	<LD	1,84E-03	<LD									
W	<LD																	
Yb	<LD																	
Zn	9,29E-01	8,04E-01	1,38E-02	2,01E-02	1,71E-02	1,98E-02	1,60E-02	9,49E-02	6,46E-01	5,93E-01	1,40E+00	1,01E+00	4,75E-01	5,85E-01	6,16E-01	7,28E-01	6,49E-01	9,49E-01
Zr	<LD																	
Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Ag	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,84E+01	2,99E+01	3,14E+01	3,75E+01	4,62E+01	<LD	4,02E+01	3,76E+01	4,06E+01	<LD	<LD	<LD	<LD
Al	6,22E+01	1,15E+02	7,93E+01	7,41E+01	1,25E+02	1,64E+01	6,10E+01	<LD	7,13E+01	3,56E+01	<LD	8,19E+01	5,38E+01	3,54E+01	1,36E+02	6,61E+01	1,61E+02	1,22E+02
As	<LD	4,10E-03	<LD															
Au	<LD	2,22E-04	6,46E-04	2,62E-03	<LD	8,27E-03	<LD											
Ba	1,69E+00	1,85E+00	<LD	<LD	<LD	<LD	9,35E-02	4,85E-02	6,24E-02	3,11E-02	5,03E-02	<LD						
Br	<LD	4,29E-02	<LD	<LD	3,07E-02	<LD												
Ca	<LD																	
Cd	<LD																	
Ce	4,73E-02	5,28E-02	<LD	<LD	5,17E-02	5,38E-02	7,59E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,56E+01	<LD	7,26E-02	<LD	5,50E-02
Cl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,61E-02	5,71E-02	4,77E-02	1,79E+01	2,09E+01	2,29E+01	2,20E+01	2,31E+01	1,85E+01	4,75E-02	1,71E+01	1,97E+01	1,80E+01
Co	4,92E-02	9,09E-02	9,19E-02	7,98E-02	8,52E-02	4,46E-02	4,35E-02	4,75E-02	4,32E-02	5,30E-02	4,80E-02	4,56E-02	5,57E-02	4,70E-02	4,21E-02	8,82E-02	7,44E-02	7,51E-02
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	9,82E-02	<LD	1,10E-01	1,02E-01	1,37E-01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,14E-01	1,05E-01	<LD
Cs	<LD	<LD	6,15E-03	5,45E-03	<LD	<LD	<LD	6,03E-03	<LD	5,00E-03	<LD	<LD	7,10E-03	<LD	<LD	5,20E-03	5,29E-03	4,88E-03
Dy	<LD																	
Eu	<LD																	
Fe	1,62E+01	1,21E+01	2,02E+01	1,36E+01	1,40E+01	1,66E+01	2,71E+01	2,54E+01	2,03E+01	2,68E+01	2,21E+01	2,95E+01	2,13E+01	2,98E+01	2,50E+01	1,47E+01	3,19E+01	4,38E+01
Ga	<LD																	
Hf	<LD																	
Hg	<LD																	

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
I	<LD																	
K	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,38E-02	2,29E-02	<LD									
La	2,57E-02	3,06E-02	<LD	<LD	<LD	2,32E-02	2,64E-02	3,83E-02	4,58E-02	2,54E-02	2,57E-02	3,31E-02	4,56E-02	3,52E-02	2,61E-02	3,08E-02	3,84E-02	3,44E-02
Mg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,08E+00	3,31E-01	3,98E-01	<LD	2,63E-01	<LD	2,75E-01	<LD	2,00E-01	<LD	1,20E+02	<LD	<LD
Mn	5,56E-01	3,70E-01	3,47E-01	1,90E-01	3,49E-01	<LD	7,24E-01	3,63E-01	4,81E-01	6,77E-01	<LD	8,41E-01	5,70E-01	<LD	5,12E-01	2,10E-01	3,81E-01	6,74E-01
Mo	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	8,16E+00	9,93E+00	<LD	1,09E+01	1,05E+01	1,24E+01	<LD	9,70E+00	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Na	7,13E+01	8,97E+00	6,05E+01	6,55E+01	1,11E+02	8,57E+01	7,40E+01	1,72E+02	<LD	9,85E+01	6,89E+01	5,62E+01	6,24E+01	<LD	9,65E+01	9,92E+01	1,28E+02	9,95E+01
Nd	<LD																	
Rb	<LD																	
Sb	4,81E-02	1,06E-01	1,07E-01	4,82E-02	7,43E-02	5,64E-02	6,85E-02	4,89E-02	4,51E-02	5,25E-02	4,51E-02	4,95E-02	5,13E-02	4,71E-02	5,32E-02	8,63E-02	6,97E-02	6,36E-02
Sc	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,36E-03	<LD	8,06E-04									
Se	<LD																	
Sm	<LD	<LD	<LD	<LD	8,48E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	7,01E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sr	<LD																	
Ta	<LD																	
Tb	3,01E-03	<LD	3,41E-03	<LD	3,44E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	3,50E-03	<LD							
Th	1,28E-02	<LD	6,56E-03	<LD														
Ti	<LD	9,61E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
U	1,97E-02	1,70E-02	2,16E-02	2,53E-02	2,25E-02	2,09E-02	2,21E-02	2,01E-02	1,70E-02	2,60E-02	2,44E-02	<LD	2,19E-02	1,93E-02	<LD	2,21E-02	<LD	2,13E-02
V	<LD																	
W	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6,37E-01	1,75E+00	1,51E+00	9,24E-01	1,18E+00	1,30E+00	4,15E+00	1,15E+00	6,07E-01	5,53E-01	<LD	<LD	<LD
Yb	<LD																	
Zn	<LD	6,02E-01	4,81E-01	4,65E-01	7,82E-01	<LD	<LD	6,88E-01	4,64E-01	<LD	<LD	<LD	1,08E+00	<LD	<LD	6,43E-01	3,12E+00	2,56E+00
Zr	<LD																	

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Ag	<LD																	
Al	1,69E+02	1,93E+02	1,39E+02	7,01E+04	4,31E+04	9,63E+01	1,17E+02	3,97E+01	1,06E+02	1,06E+02	1,49E+02	1,73E+02	1,93E+02	1,30E+02	5,41E+01	4,88E+01	5,04E+01	3,84E+01
As	<LD																	
Au	<LD	3,56E-04	<LD															
Ba	<LD	1,53E+00	1,95E+00															
Br	1,19E-01	9,53E-02	6,22E-02	6,71E-02	1,46E-01	7,64E-02	4,23E-02	3,90E-02	4,37E-02	4,33E-02	1,75E-01	7,75E-02	1,06E-01	4,57E-02	0,00E+00	5,56E-02	5,74E-02	1,26E-01
Ca	<LD	2,23E+02	2,57E+02	<LD														
Cd	<LD																	
Ce	<LD	6,19E-02	8,41E-02	5,68E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6,61E-02	6,40E-02	8,31E-02	7,94E-02	<LD	1,01E-01	5,89E-02	6,97E-02
Cl	1,68E+01	1,90E+01	1,92E+01	1,84E+04	1,30E+04	1,88E+01	1,72E+01	1,62E+01	1,86E+01	2,17E+01	1,98E+01	3,74E+01	3,59E+01	2,15E+01	6,53E+03	2,95E+01	<LD	4,77E+01
Co	7,15E-02	8,95E-02	7,50E-02	3,07E+01	4,11E+01	<LD	<LD	2,45E-02	1,86E-02	2,09E-02	1,33E-02	1,55E-02	2,23E-02	1,65E-02	2,32E+01	2,44E-02	9,96E-03	2,40E-02
Cr	<LD	9,60E-02	1,04E-01	0,00E+00	8,04E-01	2,86E+00	3,04E+00	2,91E+00	3,35E+00	3,22E+00	3,25E+00	3,88E+00	4,59E+00	2,75E+00	1,12E+03	1,69E+00	1,82E+00	8,21E-01
Cs	6,94E-03	7,00E-03	5,92E-03	4,92E+00	6,75E+00	<LD	6,15E-03											
Dy	<LD																	
Eu	<LD																	
Fe	3,16E+01	3,76E+01	3,98E+01	2,52E+04	2,42E+04	5,38E+01	4,73E+01	3,71E+01	2,55E+01	2,62E+01	2,86E+01	4,93E+01	6,09E+01	5,67E+01	3,29E+04	3,54E+01	4,35E+01	5,26E+01
Ga	<LD																	
Hf	<LD																	
Hg	<LD																	
I	<LD																	
K	<LD																	
La	4,60E-02	5,01E-02	9,35E-02	4,36E+01	4,21E+01	6,54E-02	4,59E-02	1,84E-02	<LD	1,91E-02	4,70E-02	2,64E-02	8,05E-02	5,10E-02	<LD	4,00E-02	2,92E-02	4,95E-02
Mg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,35E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	5,38E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,07E+01
Mn	2,87E-01	4,53E-01	5,38E-01	3,79E+02	3,50E+02	8,93E-01	9,18E-01	6,71E-01	3,55E-01	8,35E-01	5,68E-01	9,14E-01	1,31E+00	7,75E-01	2,69E-01	6,67E-01	2,80E-01	1,09E+00
Mo	<LD																	
Na	1,20E+02	1,17E+02	1,29E+02	1,02E+05	6,62E+04	6,73E+01	1,25E+02	9,42E+01	9,54E+01	8,50E+01	1,02E+02	6,58E+01	8,61E+01	7,19E+01	7,53E+04	7,72E+01	6,12E+01	2,58E+01
Nd	<LD																	

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72
Rb	<LD																	
Sb	1,28E-01	1,17E-01	7,29E-02	4,36E+01	4,23E+01	1,06E-01	6,69E-02	7,87E-02	6,52E-02	8,59E-02	1,37E-01	5,04E-02	0,00E+00	5,82E-02	<LD	5,25E-02	5,08E-02	6,72E-02
Sc	<LD	1,43E-03	<LD	<LD	1,30E-03	1,50E-03	<LD	8,75E-04	<LD	1,12E-03	1,35E-03	<LD						
Se	<LD																	
Sm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6,51E-03	<LD											
Sr	<LD																	
Ta	<LD																	
Tb	<LD																	
Th	<LD	6,32E-03	8,90E-03	8,54E-03	<LD	<LD	6,06E-03	5,94E-03										
Ti	<LD																	
U	2,38E-02	1,96E-02	2,13E-02	2,80E+01	<LD	2,29E-02	2,31E-02	1,83E-02	2,44E-02	<LD	<LD	2,68E-02	2,29E-02	<LD	<LD	3,60E-02	3,36E-02	1,92E-02
V	<LD																	
W	<LD																	
Yb	<LD																	
Zn	1,51E+00	2,20E+00	1,51E+00	1,10E+03	7,84E+02	3,47E+00	1,55E+00	1,25E+00	7,87E-01	2,26E+00	1,50E+00	<LD	5,47E-01	2,72E+00	8,13E+02	<LD	5,68E-01	<LD
Zr	<LD																	
Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
Ag	<LD																	
Al	3,34E+01	2,76E+01	3,46E+01	3,98E+01	1,76E+03	<LD	4,45E+01	3,65E+01	6,32E+01	<LD								
As	<LD																	
Au	2,98E-03	<LD	<LD	1,32E-03	<LD	6,74E-04	<LD	<LD	1,70E-03	<LD	2,47E-04	1,16E-03	<LD	<LD	2,90E-04	4,12E-04	2,01E-03	2,17E-03
Ba	2,31E+00	2,33E+00	2,35E+00	<LD	1,81E-02	0,00E+00	2,60E+00	2,25E+00	2,56E+00	2,62E+00	<LD	<LD	<LD	1,88E+00	<LD	<LD	<LD	<LD
Br	1,14E-01	9,62E-02	7,93E-02	6,09E-02	7,69E-02	1,28E-01	5,92E-02	8,77E-02	1,72E-01	1,52E-01	6,48E-02	<LD	6,03E-02	4,69E-02	4,94E-02	7,18E-02	1,54E-01	1,41E-01
Ca	2,32E+02	<LD	<LD	<LD	2,24E-02	<LD												
Cd	<LD																	
Ce	7,78E-02	9,08E-02	8,08E-02	<LD	1,70E-02	9,01E-02	1,63E-01	1,03E-01	8,90E-02	9,31E-02	6,85E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	6,35E-02
Cl	1,83E+01	3,05E+01	1,21E+01	<LD	<LD	1,32E+01	<LD	2,95E+01	1,67E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,23E+01	1,31E+01	<LD

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
Co	1,18E-02	9,58E-03	1,09E-02	2,58E-02	3,60E-02	1,12E-02	1,31E-02	1,24E-02	7,68E-03	1,07E-02	5,91E-03	7,44E-03	9,14E-03	4,72E-03	5,34E-03	8,52E-03	8,43E-03	7,35E-03
Cr	1,95E+00	2,21E+00	2,10E+00	2,39E+00	1,89E+00	2,61E+00	2,18E+00	2,60E+00	2,23E+00	2,20E+00	<LD	1,08E-01	<LD	<LD	9,67E-02	<LD	1,56E-01	1,26E-01
Cs	6,51E-03	6,19E-03	5,85E-03	6,90E-03	1,94E-02	6,48E-03	<LD	7,66E-03	<LD									
Dy	<LD																	
Eu	<LD																	
Fe	6,35E+01	7,07E+01	6,63E+01	3,11E+01	1,39E+01	7,42E+01	7,62E+01	6,44E+01	5,88E+01	5,45E+01	4,47E+01	2,12E+01	1,74E+01	1,76E+01	2,45E+01	<LD	2,86E+01	2,68E+01
Ga	<LD																	
Hf	<LD	2,57E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD										
Hg	<LD	<LD	<LD	<LD	2,38E-02	<LD												
I	<LD																	
K	<LD																	
La	7,30E-02	7,51E-02	4,44E-02	5,09E-02	2,66E-01	8,10E-02	1,07E-01	9,52E-02	8,65E-02	1,02E-01	5,78E-02	2,77E-02	2,64E-02	2,12E-02	2,69E-02	2,97E-02	2,57E-02	2,66E-02
Mg	5,06E+01	<LD	5,36E+01	<LD														
Mn	4,84E-01	3,78E-01	<LD	6,27E-01	<LD	<LD	3,90E-01	4,80E-01	5,49E-01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	7,73E-01	<LD	<LD
Mo	<LD																	
Na	1,07E+01	1,86E+01	1,17E+01	1,26E+01	6,58E+01	5,18E+01	6,19E+01	8,88E+01	1,03E+01	1,61E+01	1,18E+01	6,23E+01	<LD	<LD	<LD	5,13E+01	1,14E+01	1,31E+01
Nd	<LD																	
Rb	<LD																	
Sb	3,86E-02	4,62E-02	3,53E-02	3,88E-02	<LD	4,09E-02	3,64E-02	3,89E-02	3,58E-02	8,46E-02	5,47E-02	5,59E-02	6,79E-02	4,97E-02	1,86E-01	6,99E-02	1,20E-01	4,81E-02
Sc	<LD	<LD	<LD	<LD	2,11E-01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,23E-04	<LD	<LD	7,85E-04	7,56E-04	8,80E-04	<LD	1,01E-03
Se	<LD																	
Sm	<LD	<LD	<LD	9,06E-03	3,61E-01	<LD												
Sr	<LD																	
Ta	<LD																	
Tb	<LD	3,16E-03																
Th	8,82E-03	9,65E-03	8,46E-03	<LD	<LD	1,92E-02	1,28E-02	1,55E-02	<LD	9,89E-03	6,76E-03	<LD						
Ti	<LD																	

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
U	3,70E-02	3,87E-02	3,47E-02	3,08E-02	1,87E-01	3,89E-02	3,75E-02	3,88E-02	3,90E-02	3,59E-02	5,37E-02	4,93E-02	4,57E-02	3,50E-02	3,65E-02	2,58E-02	2,35E-02	2,35E-02
V	<LD																	
W	<LD																	
Yb	<LD																	
Zn	1,83E+00	2,65E+00	2,07E+00	2,41E+00	1,48E-01	2,04E+00	2,14E+00	1,70E+00	2,11E+00	3,92E+00	3,95E+00	1,45E+00	1,43E+00	1,28E+00	1,34E+00	1,77E+00	1,61E+00	1,57E+00
Zr	<LD																	
Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108
Ag	<LD																	
Al	<LD	2,16E+01	6,21E+01	7,57E+01	<LD	1,10E+03	2,18E+01	3,19E+01	4,75E+01	1,66E+01	2,75E+01							
As	<LD																	
Au	<LD	4,60E-04	3,97E-04	<LD														
Ba	<LD	2,84E+00	2,85E+00	<LD														
Br	4,07E-02	4,29E-02	<LD	<LD	<LD	7,50E-02	5,82E-02	<LD	6,19E-02	5,50E-02	6,24E-02	5,45E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ca	<LD	1,98E+02	<LD															
Cd	<LD																	
Ce	<LD	5,33E-02	5,35E-02	<LD	6,00E-02	<LD												
Cl	1,43E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	1,57E+01	1,41E+01	1,64E+01	1,46E+01	1,65E+01	1,93E+01	1,95E+01	2,16E+01	3,10E+01	3,28E+01	4,09E+01	<LD	<LD
Co	6,06E-03	6,96E-03	7,06E-03	6,27E-03	6,27E-03	<LD	1,52E-02	<LD	1,32E-02	1,03E-02	1,35E-02	1,25E-02	1,83E-02	2,84E-02	1,32E-02	<LD	<LD	5,07E-03
Cr	<LD	1,50E-01	<LD	<LD	<LD	<LD												
Cs	<LD	<LD	<LD	<LD	6,50E-03	<LD												
Dy	<LD																	
Eu	<LD																	
Fe	2,29E+01	1,78E+01	1,78E+01	2,34E+01	1,98E+01	<LD	3,45E+01	1,59E+01	1,27E+01	2,12E+01	1,90E+01	2,57E+01	2,00E+01	1,37E+01	<LD	1,37E+01	1,35E+01	1,39E+01
Ga	<LD																	
Hf	<LD																	
Hg	<LD																	
I	<LD																	

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108
K	<LD																	
La	2,72E-02	2,04E-02	2,23E-02	2,30E-02	<LD	2,49E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,55E-02	9,31E-02	4,56E-02	<LD	<LD	<LD	2,34E-02
Mg	<LD	7,85E+01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD											
Mn	<LD	<LD	3,40E-01	<LD	<LD	<LD	5,80E-01	2,92E-01	2,51E-01	3,04E-01	2,19E-01	3,41E-01	<LD	<LD	<LD	3,11E-01	3,90E-01	<LD
Mo	<LD	1,29E+00																
Na	1,06E+01	<LD	1,95E+01	<LD	<LD	1,59E+01	4,07E+01	4,36E+01	4,17E+01	4,14E+01	5,44E+01	4,81E+01	<LD	0,00E+00	4,66E+01	5,35E+01	4,95E+01	2,98E+01
Nd	<LD																	
Rb	<LD																	
Sb	4,11E-02	4,03E-02	8,70E-02	7,39E-02	6,37E-02	4,49E-02	4,04E-02	<LD	3,06E-02	4,42E-02	3,35E-02	4,22E-02	3,63E-02	2,81E-02	2,68E-02	2,70E-02	2,38E-02	4,35E-02
Sc	1,53E-03	1,49E-03	<LD	<LD	1,22E-03	1,17E-03	<LD											
Se	<LD																	
Sm	<LD																	
Sr	<LD																	
Ta	<LD																	
Tb	<LD	<LD	<LD	<LD	2,85E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	4,40E-03	<LD	2,66E-03						
Th	<LD																	
Ti	<LD																	
U	2,12E-02	2,44E-02	2,78E-02	2,42E-02	<LD	2,51E-02	2,36E-02	2,32E-02	2,02E-02	<LD	<LD	2,29E-02	2,18E-02	2,18E-02	<LD	1,97E-02	1,87E-02	2,27E-02
V	<LD																	
W	<LD																	
Yb	<LD																	
Zn	1,13E+00	1,30E+00	1,42E+00	1,22E+00	1,32E+00	4,10E-01	1,21E+00	1,18E+00	8,21E-01	9,64E-01	9,66E-01	1,12E+00	1,75E+00	1,39E+00	1,41E+00	9,33E-01	9,37E-01	1,15E+00
Zr	<LD																	

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	LD _{Médio}
Ag	<LD	1,39E-02										
Al	1,48E+02	<LD	1,36E+01	5,93E+01	9,14E+01	2,78E+02	9,15E+01	9,73E+01	7,29E+01	9,88E+01	7,09E+01	7,30E-02
As	<LD	<LD	2,91E-01	<LD	6,67E-02	1,85E-04						
Au	2,41E-04	7,17E-04	5,08E-04	2,96E-04	<LD	<LD	5,02E-04	<LD	<LD	<LD	1,24E-04	1,06E-04
Ba	2,12E+00	<LD	1,76E+00	1,21E+00								
Br	<LD	3,77E-02	<LD	<LD	3,55E-02	4,69E-02	4,54E-02	<LD	4,65E-02	4,22E-02	2,04E-02	1,93E-02
Ca	<LD	2,45E+02	2,00E-01									
Cd	<LD	4,66E+01										
Ce	5,16E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	5,91E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	5,70E-02	3,44E-02
Cl	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,42E+01	<LD	1,94E+01	<LD	<LD	<LD	4,25E-01
Co	4,62E-03	<LD	<LD	<LD	6,62E-03	8,50E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	9,59E-04
Cr	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,39E-01	<LD	<LD	<LD	2,48E-01	<LD	5,81E-03
Cs	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,20E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,07E-03
Dy	<LD	5,78E-03										
Eu	<LD	3,99E-04										
Fe	1,51E+01	1,51E+01	<LD	1,66E+01	1,30E+01	2,33E+01	2,18E+01	2,65E+01	2,24E+01	2,61E+01	1,73E+01	2,00E+00
Ga	<LD	1,86E-02										
Hf	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,16E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	5,90E-03
Hg	<LD	5,62E-03										
I	<LD	2,96E-02										
K	<LD	1,04E+00										
La	1,84E-02	2,31E-02	4,59E-02	2,43E-02	4,86E-02	4,93E-02	2,25E-02	3,83E-02	2,42E-02	4,40E-02	2,63E-02	1,05E-02
Mg	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,16E+02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,03E+00
Mn	<LD	<LD	3,07E-01	<LD	2,12E-01	<LD	2,09E-01	3,27E-01	<LD	<LD	3,14E-01	1,02E-01
Mo	<LD	1,48E-01	<LD	<LD	1,57E-01							
Na	9,49E+01	6,98E+01	9,85E+01	6,94E+01	9,48E+01	4,65E+01	8,79E+01	1,09E+02	<LD	3,85E+01	8,61E+00	8,72E-03
Nd	<LD	3,16E-01										

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	LD _{Médio}
Rb	<LD	7,47E+00										
Sb	3,58E-02	3,71E-02	7,09E-02	5,51E-02	5,24E-02	5,64E-02	4,62E-02	3,92E-02	4,17E-02	4,76E-02	3,17E-02	1,02E-03
Sc	8,91E-04	8,24E-04	<LD	9,38E-04	<LD	4,03E-03	1,04E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	1,20E-04
Se	<LD	2,47E-02										
Sm	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	8,44E-03	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,96E-03
Sr	<LD	6,49E+01										
Ta	<LD	2,12E-04										
Tb	2,95E-03	<LD	2,33E-04									
Th	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,66E-02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,15E-01
Ti	<LD	1,01E-01										
U	2,32E-02	4,73E-02	2,44E-02	2,42E-02	2,37E-02	2,20E-02	2,56E-02	2,53E-02	<LD	2,44E-02	1,89E-02	9,76E-03
V	<LD	1,13E-03										
W	<LD	4,61E-02										
Yb	<LD	4,79E-03										
Zn	1,22E+00	1,26E+00	5,82E-01	1,45E+00	2,68E+00	2,57E+00	1,37E+00	1,75E+00	1,39E+00	<LD	6,62E-01	1,46E-01
Zr	<LD	7,29E-01										

ANEXO C- RESULTADOS ED-XRF

Amostras $PM_{2.5}$

Amostra /mg.m ⁻³	Al	Ar	Ca	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sc	Si	Ti	V	Zn
1	2,25E-01	0,00E+00	1,62E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,68E-01	2,82E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,47E+00	< LD	9,89E-01	< LD	< LD	< LD
2	< LD	0,00E+00	6,23E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	3,00E-01	1,91E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,16E+00	< LD	5,06E-01	< LD	< LD	< LD
3	< LD	0,00E+00	1,22E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	6,59E-01	2,28E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,02E+00	< LD	3,41E-01	< LD	< LD	7,02E-02
4	< LD	0,00E+00	2,18E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	8,78E-01	2,62E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,00E-01	< LD	2,37E-01	2,52E-02	< LD	5,19E-02
5	< LD	0,00E+00	2,20E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	7,86E-01	2,68E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	8,11E-01	< LD	4,78E-01	2,77E-02	< LD	7,81E-02
7	2,53E-01	0,00E+00	4,50E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	8,36E-01	6,13E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	7,75E-01	< LD	4,66E-01	< LD	< LD	2,29E-01
8	< LD	0,00E+00	2,65E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	8,76E-01	5,84E-01	2,66E-01	< LD	< LD	< LD	1,44E+00	< LD	2,30E-01	< LD	< LD	8,16E-02
9	< LD	0,00E+00	1,64E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	4,78E-01	2,14E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,32E+00	< LD	1,39E-01	< LD	< LD	4,73E-02
10	< LD	0,00E+00	2,35E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,41E-01	1,78E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,04E+00	< LD	1,40E-01	< LD	< LD	< LD
11	< LD	0,00E+00	9,76E-02	< LD	< LD	< LD	3,67E-02	3,43E-01	1,05E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,19E+00	< LD	0,00E+00	< LD	< LD	3,79E-02
13	< LD	0,00E+00	1,10E-01	2,99E-01	< LD	< LD	5,74E-02	3,52E-01	2,10E-01	7,53E-02	< LD	< LD	< LD	9,70E-01	< LD	1,21E-01	< LD	< LD	< LD
14	< LD	0,00E+00	1,10E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,97E-01	2,27E-01	1,56E-01	< LD	< LD	< LD	8,46E-01	< LD	1,89E-01	< LD	< LD	< LD
15	< LD	0,00E+00	2,28E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	4,63E-01	4,43E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	4,99E-01	< LD	1,19E+00	2,97E-02	< LD	< LD
16	< LD	0,00E+00	1,99E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,14E-01	1,81E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	9,98E-01	< LD	7,44E-01	< LD	< LD	< LD
17	< LD	0,00E+00	3,49E-01	< LD	< LD	< LD	4,17E-02	8,42E-01	3,90E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,09E+00	< LD	1,22E+00	2,51E-02	< LD	5,44E-02
19	3,79E-01	0,00E+00	4,95E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,27E+00	1,18E+00	1,49E+00	< LD	< LD	< LD	3,00E+00	< LD	5,51E-01	3,60E-02	< LD	3,19E-01
20	< LD	0,00E+00	1,93E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,09E-01	3,34E-01	1,83E-01	< LD	< LD	< LD	3,08E+00	< LD	2,54E-01	< LD	< LD	7,15E-02
21	< LD	0,00E+00	9,91E-02	< LD	< LD	< LD	4,55E-02	3,52E-01	1,81E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	9,80E-01	< LD	2,56E-01	< LD	< LD	< LD
22	< LD	0,00E+00	1,14E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	4,31E-01	3,28E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,57E+00	< LD	6,95E-01	< LD	< LD	< LD
23	< LD	0,00E+00	1,15E-01	< LD	< LD	< LD	5,07E-02	5,75E-01	5,32E-01	4,30E-01	< LD	< LD	< LD	1,77E+00	< LD	4,04E-01	< LD	< LD	7,88E-02
25	< LD	0,00E+00	1,95E-01	< LD	< LD	< LD	5,98E-02	5,51E-01	1,68E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	8,63E-01	< LD	1,96E-01	< LD	< LD	4,38E-02
26	2,20E-01	0,00E+00	5,55E-01	< LD	< LD	< LD	5,41E-02	9,81E-01	3,21E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,23E+00	< LD	6,16E-01	< LD	< LD	2,96E-01
27	< LD	0,00E+00	3,63E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,11E+00	3,13E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	8,06E-01	< LD	3,82E-01	< LD	< LD	1,47E-01
29	< LD	0,00E+00	1,62E-01	< LD	< LD	< LD	1,56E-01	3,42E-01	3,72E-01	4,17E-01	< LD	< LD	< LD	7,23E-01	< LD	3,22E-01	< LD	< LD	7,46E-02
31	< LD	0,00E+00	6,48E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	5,19E-01	1,36E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,35E+00	< LD	2,73E-01	< LD	< LD	3,64E-02

Amostra /mg.m ⁻³	Al	Ar	Ca	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sc	Si	Ti	V	Zn
32	< LD	0,00E+00	7,57E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	4,61E-01	1,23E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,40E+00	< LD	1,08E-01	< LD	< LD	3,39E-02
33	< LD	0,00E+00	3,46E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	2,46E-01	7,45E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	1,23E+00	< LD	1,33E-01	< LD	< LD	< LD
34	< LD	0,00E+00	1,00E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	3,68E-01	5,87E-01	4,67E-01	< LD	< LD	< LD	1,14E+00	< LD	5,28E-01	< LD	< LD	6,83E-02
35	< LD	0,00E+00	1,01E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,76E-01	3,60E-01	3,62E-01	< LD	< LD	< LD	5,79E-01	< LD	1,94E-01	< LD	< LD	4,21E-02
36	< LD	0,00E+00	9,13E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	3,85E-01	1,69E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,23E+00	< LD	3,33E-01	< LD	< LD	0,00E+00
38	< LD	0,00E+00	2,07E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,28E-01	2,88E-01	8,83E-02	< LD	< LD	< LD	1,13E+00	< LD	2,10E-01	< LD	< LD	4,62E-02
39	< LD	0,00E+00	9,18E-02	< LD	< LD	< LD	4,10E-02	2,68E-01	1,47E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	8,38E-01	< LD	9,92E-02	< LD	< LD	4,65E-02
40	< LD	0,00E+00	7,10E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	3,37E-01	2,06E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,62E+00	< LD	3,03E-01	< LD	< LD	< LD
41	< LD	0,00E+00	1,95E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,06E-01	2,20E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,08E+00	< LD	1,73E-01	< LD	< LD	5,93E-02
43	1,93E-01	0,00E+00	3,71E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,01E+00	1,03E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,70E+00	< LD	5,21E-01	< LD	< LD	2,83E-01
44	< LD	0,00E+00	2,63E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,06E+00	5,99E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,56E+00	< LD	3,26E-01	< LD	< LD	1,99E-01
45	1,95E-01	0,00E+00	2,78E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	7,33E-01	4,88E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	9,36E-01	< LD	1,37E+00	< LD	< LD	1,13E-01
46	< LD	0,00E+00	1,41E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	4,24E-01	2,52E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,25E+00	< LD	5,81E-01	< LD	< LD	1,33E-01
47	1,99E-01	0,00E+00	2,11E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	8,64E-01	4,52E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,04E+00	< LD	2,45E-01	< LD	< LD	1,07E-01
49	3,89E-01	0,00E+00	3,42E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	9,26E-01	4,62E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,29E+00	< LD	6,67E-01	3,12E-02	< LD	6,09E-02
50	< LD	0,00E+00	1,82E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,84E-01	4,38E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,35E+00	< LD	2,30E-01	< LD	< LD	5,19E-02
51	< LD	0,00E+00	7,24E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	6,78E-01	2,79E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,74E+00	< LD	5,29E-01	< LD	< LD	0,00E+00
52	2,51E-01	0,00E+00	2,79E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	8,32E-01	5,89E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,97E+00	< LD	3,41E-01	3,45E-02	< LD	8,39E-02
53	4,72E-01	0,00E+00	3,35E-01	7,17E-01	< LD	< LD	< LD	1,29E+00	8,74E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,02E+00	< LD	7,84E-01	5,41E-02	< LD	4,08E-01
55	4,85E-01	0,00E+00	4,49E-01	9,05E-02	< LD	< LD	< LD	1,50E+00	1,05E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	1,55E+00	< LD	6,20E-01	3,06E-02	< LD	1,12E-01
56	4,63E-01	0,00E+00	5,61E-01	1,11E-01	< LD	< LD	4,39E-02	1,55E+00	1,17E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,35E+00	< LD	8,31E-01	4,05E-02	< LD	3,87E-01
57	4,07E-01	0,00E+00	5,34E-01	7,92E-02	< LD	< LD	< LD	8,88E-01	1,13E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,27E+00	< LD	4,77E-01	2,65E-02	< LD	1,06E-01
58	2,78E-01	0,00E+00	3,44E-01	< LD	< LD	< LD	3,82E-02	1,37E+00	9,46E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,38E+00	< LD	5,69E-01	0,00E+00	< LD	3,82E-01
59	6,85E-01	0,00E+00	5,05E-01	1,02E-01	< LD	< LD	< LD	1,75E+00	1,38E+00	1,27E-01	< LD	< LD	< LD	2,19E+00	< LD	1,22E+00	5,25E-02	< LD	2,30E-01
61	3,42E-01	0,00E+00	1,97E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	8,39E-01	4,28E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	7,38E-01	< LD	6,44E-01	< LD	< LD	8,97E-02
62	3,10E-01	0,00E+00	2,09E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,24E-01	6,44E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,52E+00	< LD	4,06E-01	< LD	< LD	1,24E-01

Amostra /mg.m ⁻³	Al	Ar	Ca	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sc	Si	Ti	V	Zn
63	2,71E-01	0,00E+00	1,93E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	4,90E-01	5,99E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	9,85E-01	< LD	7,35E-01	2,97E-02	< LD	0,00E+00
64	3,77E-01	0,00E+00	1,89E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	9,58E-01	7,77E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,09E+00	< LD	1,13E+00	< LD	< LD	2,92E-01
65	9,04E-01	0,00E+00	3,41E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,60E+00	1,61E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	1,07E+00	< LD	9,17E-01	4,76E-02	< LD	1,08E-01
67	8,15E-01	0,00E+00	4,36E-01	1,21E-01	< LD	< LD	4,26E-02	1,56E+00	1,39E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,46E+00	< LD	1,36E+00	5,96E-02	< LD	3,58E-01
68	1,23E+00	0,00E+00	6,83E-01	5,09E-01	< LD	< LD	< LD	2,04E+00	2,35E+00	8,68E-02	< LD	< LD	< LD	3,58E+00	< LD	1,80E+00	4,77E-02	< LD	1,15E+00
69	1,78E-01	0,00E+00	2,71E-01	< LD	< LD	< LD	5,41E-02	8,90E-01	9,31E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	3,89E+00	< LD	4,58E-01	2,88E-02	< LD	8,38E-02
70	4,18E-01	0,00E+00	2,16E-01	4,80E-02	< LD	< LD	< LD	6,75E-01	7,67E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,70E+00	< LD	5,38E-01	< LD	< LD	4,28E-01
71	4,74E-01	0,00E+00	2,58E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	8,16E-01	9,62E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,84E+00	< LD	6,24E-01	2,89E-02	< LD	5,71E-02
73	1,15E+00	0,00E+00	6,95E-01	2,24E-01	< LD	< LD	< LD	1,54E+00	2,82E+00	9,36E-02	< LD	< LD	< LD	3,97E+00	< LD	1,42E+00	4,03E-02	< LD	3,69E-01
74	1,11E+00	0,00E+00	6,41E-01	2,76E+00	< LD	< LD	< LD	1,76E+00	1,80E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	4,45E+00	< LD	1,51E+00	6,63E-02	< LD	5,72E-01
75	3,44E-01	0,00E+00	2,02E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	9,11E-01	1,94E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	3,95E+00	< LD	1,34E+00	< LD	< LD	8,30E-02
76	2,25E-01	0,00E+00	2,39E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	9,45E-01	1,18E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	5,71E+00	< LD	1,12E+00	2,39E-02	< LD	2,18E-01
77	1,14E+00	0,00E+00	6,49E-01	4,24E-01	< LD	< LD	4,51E-02	2,56E+00	2,21E+00	1,15E-01	< LD	< LD	< LD	3,93E+00	< LD	1,63E+00	4,42E-02	< LD	1,23E+00
79	1,37E+00	0,00E+00	5,91E-01	5,46E-02	< LD	< LD	< LD	1,55E+00	1,40E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	4,36E+00	< LD	1,94E+00	6,77E-02	< LD	3,52E-01
80	7,83E-01	0,00E+00	4,17E-01	1,09E-01	< LD	< LD	< LD	1,57E+00	1,74E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	5,15E+00	< LD	1,36E+00	5,76E-02	< LD	5,70E-01
81	1,31E+00	0,00E+00	7,10E-01	5,57E-01	< LD	< LD	< LD	1,86E+00	3,10E+00	1,37E-01	< LD	< LD	< LD	5,34E+00	< LD	2,19E+00	2,74E-02	< LD	1,30E+00
82	1,12E+00	0,00E+00	6,03E-01	9,19E-01	< LD	< LD	3,70E-02	2,23E+00	3,33E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	5,36E+00	< LD	1,56E+00	2,44E-02	< LD	1,55E+00
83	< LD	0,00E+00	1,35E-01	< LD	< LD	< LD	4,27E-02	3,66E-01	7,47E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,50E+00	< LD	1,16E+00	< LD	< LD	< LD
84	< LD	0,00E+00	2,03E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,64E-01	4,54E-01	1,06E-01	< LD	< LD	< LD	9,31E-01	< LD	2,23E-01	< LD	< LD	< LD
85	1,90E-01	0,00E+00	2,77E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	8,11E-01	1,18E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,31E+00	< LD	9,41E-01	< LD	< LD	3,83E-02
87	< LD	0,00E+00	1,06E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	3,19E-01	4,54E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,11E+00	< LD	7,74E-01	< LD	< LD	3,25E-02
88	< LD	0,00E+00	1,88E-01	< LD	< LD	< LD	5,31E-02	8,13E-01	1,28E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,05E+00	< LD	5,00E-01	< LD	< LD	1,05E-01
89	< LD	0,00E+00	1,79E-01	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	4,97E-01	1,76E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	3,11E+00	< LD	1,03E+00	< LD	< LD	5,42E-02
90	< LD	0,00E+00	1,51E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	4,35E-01	1,48E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	4,21E+00	< LD	6,02E-01	< LD	< LD	< LD
91	9,88E-02	0,00E+00	9,82E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	1,87E-01	3,98E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,83E+00	< LD	0,00E+00	< LD	< LD	< LD
93	< LD	0,00E+00	8,02E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	2,66E-01	3,44E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,32E+00	< LD	9,61E-01	< LD	< LD	< LD
94	< LD	0,00E+00	8,76E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	1,93E-01	4,30E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	7,21E-01	< LD	6,84E-01	< LD	< LD	< LD

Amostra /mg.m ⁻³	Al	Ar	Ca	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sc	Si	Ti	V	Zn
95	< LD	0,00E+00	1,37E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	4,53E-01	7,80E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,66E+00	< LD	5,75E-01	< LD	< LD	3,18E-02
96	< LD	0,00E+00	1,44E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,51E-01	1,03E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,34E+00	< LD	6,10E-01	2,44E-02	< LD	3,11E-02
97	< LD	0,00E+00	1,48E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	3,53E-01	7,42E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,58E+00	< LD	7,69E-01	< LD	< LD	< LD
99	< LD	0,00E+00	1,39E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	4,24E-01	6,84E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,20E+00	< LD	5,06E-01	< LD	< LD	< LD
100	< LD	0,00E+00	1,00E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	3,25E-01	7,84E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,96E+00	< LD	7,72E-01	< LD	< LD	< LD
101	2,04E-01	0,00E+00	1,88E-01	< LD	< LD	< LD	4,93E-02	5,78E-01	1,05E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	1,43E+00	< LD	6,81E-01	< LD	< LD	6,91E-02
103	< LD	0,00E+00	2,25E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	6,04E-01	4,81E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	3,66E+00	< LD	5,74E-01	< LD	< LD	2,79E-01
104	< LD	0,00E+00	1,06E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	3,04E-01	3,46E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,07E+00	< LD	3,14E-01	< LD	< LD	2,41E-01
105	< LD	0,00E+00	8,32E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	3,21E-01	2,55E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,49E+00	< LD	4,22E-01	< LD	< LD	6,36E-02
106	1,88E-01	0,00E+00	1,62E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,84E-01	4,69E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,47E+00	< LD	2,68E-01	< LD	< LD	4,27E-02
107	1,51E-01	0,00E+00	9,15E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	2,41E-01	2,01E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	8,75E-01	< LD	8,93E-02	< LD	< LD	3,88E-02
108	< LD	0,00E+00	7,57E-02	< LD	< LD	< LD	3,99E-02	3,34E-01	1,97E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	4,19E-01	< LD	1,06E-01	< LD	< LD	< LD
109	< LD	0,00E+00	6,89E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	1,53E-01	2,16E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	9,24E-01	< LD	0,00E+00	< LD	< LD	< LD
110	2,25E-01	0,00E+00	1,44E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,93E-01	3,51E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,25E+00	< LD	3,97E-01	< LD	< LD	< LD
111	< LD	0,00E+00	1,61E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	3,58E-01	3,73E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,66E+00	< LD	2,14E-01	< LD	< LD	4,41E-02
112	< LD	0,00E+00	9,87E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	1,59E-01	2,26E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,03E+00	< LD	1,40E-01	< LD	< LD	< LD
113	2,51E-01	0,00E+00	2,54E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,22E-01	6,21E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,69E+00	< LD	7,28E-01	2,94E-02	< LD	2,18E-01
114	1,78E-01	0,00E+00	1,92E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,84E-01	1,34E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	1,13E+00	< LD	3,91E-01	< LD	< LD	< LD
115	2,57E-01	0,00E+00	1,84E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,18E-01	9,24E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,01E+00	< LD	4,56E-01	< LD	< LD	3,04E-02
117	< LD	0,00E+00	1,41E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	9,41E-01	5,37E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,79E+00	< LD	6,67E-01	< LD	< LD	8,71E-02
118	< LD	0,00E+00	1,95E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,04E-01	7,15E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,35E+00	< LD	7,88E-01	< LD	< LD	7,48E-02
119	< LD	0,00E+00	1,13E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,20E-01	3,81E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,48E+00	< LD	6,65E-01	< LD	< LD	7,57E-02

Amostras PM₁₀

Amostra / $\mu\text{g.m}^{-3}$	Al	Ar	Ca	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sc	Si	Ti	V	Zn
1	9,72E-01	0,00E+00	1,97E+00	2,09E-01	< LD	< LD	2,64E-01	5,44E+00	3,80E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	1,13E-01	< LD	1,06E-01
2	7,97E-01	0,00E+00	1,59E+00	1,16E+00	< LD	< LD	< LD	2,59E+00	3,14E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	7,05E-02	< LD	< LD
3	1,15E+00	0,00E+00	2,72E+00	2,15E-01	< LD	< LD	< LD	5,67E+00	4,80E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	1,20E-01	< LD	< LD
4	< LD	0,00E+00	5,19E+00	< LD	< LD	< LD	4,42E-02	4,52E+00	4,23E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	6,58E-01	< LD	0,00E+00	1,56E-01	< LD	< LD
5	< LD	0,00E+00	4,26E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	4,40E+00	4,23E-01	7,66E-02	< LD	< LD	< LD	9,83E-01	< LD	0,00E+00	1,88E-01	< LD	< LD
7	1,73E+00	0,00E+00	7,07E+00	1,26E-01	< LD	< LD	< LD	5,14E+00	7,30E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,22E+00	< LD	0,00E+00	1,50E-01	< LD	2,68E-01
8	2,23E+00	0,00E+00	2,15E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	5,95E+00	2,36E-01	3,38E-01	< LD	< LD	< LD	1,49E+00	< LD	0,00E+00	1,86E-01	< LD	< LD
9	< LD	0,00E+00	2,27E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,00E+00	3,32E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	4,15E-02	< LD	< LD
10	< LD	0,00E+00	2,58E+00	< LD	< LD	< LD	4,27E-02	3,34E+00	3,01E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,19E+00	< LD	0,00E+00	8,32E-02	< LD	< LD
11	< LD	0,00E+00	4,47E+00	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	2,74E+00	2,10E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,30E+00	< LD	0,00E+00	1,33E-01	< LD	< LD
13	2,28E+00	0,00E+00	2,26E+00	2,47E+00	< LD	< LD	0,00E+00	3,51E+00	4,80E-01	1,93E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	4,08E-02	< LD	< LD
14	9,11E-01	0,00E+00	1,84E+00	1,41E-01	< LD	< LD	< LD	2,21E+00	3,57E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	7,75E-02	< LD	< LD
15	< LD	0,00E+00	2,83E+00	< LD	< LD	< LD	5,47E-02	2,68E+00	2,29E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	6,81E-01	< LD	0,00E+00	8,46E-02	< LD	< LD
16	< LD	0,00E+00	4,09E+00	< LD	< LD	< LD	4,27E-02	3,49E+00	3,43E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,22E+00	< LD	0,00E+00	7,41E-02	< LD	< LD
17	< LD	0,00E+00	6,48E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	5,00E+00	5,81E-01	1,12E-01	< LD	< LD	< LD	1,29E+00	< LD	0,00E+00	2,02E-01	< LD	< LD
19	1,30E+00	0,00E+00	3,37E+00	< LD	< LD	< LD	3,37E-02	6,38E+00	4,30E-01	1,69E+00	< LD	< LD	< LD	3,01E+00	< LD	0,00E+00	2,86E-01	< LD	3,38E-01
20	7,37E-01	0,00E+00	2,65E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	3,10E+00	3,64E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	3,01E+00	< LD	0,00E+00	7,88E-02	< LD	< LD
21	1,06E+00	0,00E+00	1,76E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,20E+00	3,61E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	5,32E-02	< LD	< LD
22	< LD	0,00E+00	1,78E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,43E+00	1,80E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,64E+00	< LD	0,00E+00	1,41E-01	< LD	< LD
23	< LD	0,00E+00	1,75E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,74E+00	1,39E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,79E+00	< LD	0,00E+00	7,46E-02	< LD	< LD
25	< LD	0,00E+00	3,00E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,76E+00	2,83E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,07E+00	< LD	0,00E+00	1,10E-01	< LD	< LD
26	< LD	0,00E+00	4,67E+00	< LD	< LD	< LD	1,05E-01	4,22E+00	2,61E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,39E+00	< LD	0,00E+00	1,70E-01	< LD	3,30E-01
27	< LD	0,00E+00	5,19E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	5,04E+00	2,60E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	9,22E-01	< LD	0,00E+00	2,04E-01	< LD	< LD
29	< LD	0,00E+00	1,63E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	1,52E+00	2,03E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	4,91E-02	< LD	< LD
31	< LD	0,00E+00	1,51E+00	3,35E-01	< LD	< LD	< LD	3,83E+00	1,36E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	4,36E-02	< LD	< LD

Amostra / $\mu\text{g.m}^{-3}$	Al	Ar	Ca	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sc	Si	Ti	v	Zn
32	< LD	0,00E+00	1,53E+00	2,18E-01	< LD	< LD	< LD	2,51E+00	2,10E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	6,60E-02	< LD	< LD
33	< LD	0,00E+00	1,33E+00	2,97E-01	< LD	< LD	< LD	1,89E+00	2,00E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	< LD	< LD	< LD
34	6,46E-01	0,00E+00	1,23E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,66E+00	1,30E-01	5,58E-01	< LD	< LD	< LD	1,20E+00	< LD	0,00E+00	6,87E-02	< LD	< LD
35	6,46E-01	0,00E+00	1,60E+00	1,20E-01	< LD	< LD	< LD	2,43E+00	1,87E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	1,06E-01	< LD	< LD
36	< LD	0,00E+00	1,96E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,14E+00	1,98E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	8,23E-02	< LD	< LD
38	1,44E+00	0,00E+00	4,20E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	3,48E+00	3,23E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,34E+00	< LD	0,00E+00	8,17E-02	< LD	< LD
39	< LD	0,00E+00	2,06E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,14E+00	2,20E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	5,60E-02	< LD	< LD
40	< LD	0,00E+00	1,74E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,16E+00	2,91E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	4,08E-02	< LD	< LD
41	< LD	0,00E+00	3,68E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,97E+00	3,09E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	9,66E-02	< LD	< LD
43	2,46E+00	0,00E+00	4,39E+00	8,85E-02	< LD	< LD	< LD	5,53E+00	5,28E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,73E+00	< LD	0,00E+00	2,78E-01	< LD	< LD
44	< LD	0,00E+00	3,71E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	4,37E+00	3,36E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,45E+00	< LD	0,00E+00	1,49E-01	< LD	< LD
45	1,78E+00	0,00E+00	3,42E+00	1,36E-01	< LD	< LD	< LD	5,23E+00	5,72E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	1,20E-01	< LD	< LD
46	< LD	0,00E+00	2,11E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	3,77E+00	1,85E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,35E+00	< LD	0,00E+00	1,85E-01	< LD	< LD
47	1,95E+00	0,00E+00	3,44E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	5,80E+00	3,62E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,12E+00	< LD	0,00E+00	2,02E-01	< LD	< LD
49	2,29E+00	0,00E+00	4,58E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	5,62E+00	6,16E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,36E+00	< LD	0,00E+00	1,79E-01	< LD	< LD
50	1,62E+00	0,00E+00	2,22E+00	1,14E-01	< LD	< LD	< LD	4,18E+00	2,20E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	2,01E-01	< LD	< LD
51	1,76E+00	0,00E+00	1,63E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,83E+00	1,79E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	8,50E-02	< LD	< LD
52	1,82E+00	0,00E+00	3,54E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	5,13E+00	4,85E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,02E+00	< LD	0,00E+00	1,61E-01	< LD	< LD
53	4,70E+00	0,00E+00	4,22E+00	9,54E-01	< LD	< LD	< LD	8,74E+00	9,28E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,10E+00	< LD	0,00E+00	2,56E-01	< LD	4,26E-01
55	3,91E+00	0,00E+00	5,45E+00	2,43E-01	< LD	< LD	< LD	7,77E+00	5,58E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,67E+00	< LD	0,00E+00	3,82E-01	< LD	0,00E+00
56	4,11E+00	0,00E+00	6,68E+00	4,06E-01	< LD	< LD	< LD	9,56E+00	7,07E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,29E+00	< LD	0,00E+00	4,49E-01	< LD	4,50E-01
57	5,13E+00	0,00E+00	6,43E+00	3,26E-01	< LD	< LD	< LD	6,87E+00	8,80E-01	1,31E-01	< LD	< LD	< LD	2,30E+00	< LD	0,00E+00	2,47E-01	< LD	1,43E-01
58	3,65E+00	0,00E+00	4,60E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	6,35E+00	7,39E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,50E+00	< LD	0,00E+00	2,03E-01	< LD	4,23E-01
59	5,26E+00	0,00E+00	6,42E+00	3,73E-01	< LD	< LD	< LD	1,06E+01	1,23E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,20E+00	< LD	0,00E+00	3,98E-01	< LD	2,88E-01
61	2,43E+00	0,00E+00	2,59E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	7,18E+00	4,64E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	1,40E-01	< LD	< LD
62	1,67E+00	0,00E+00	3,25E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	5,22E+00	4,99E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,59E+00	< LD	0,00E+00	1,62E-01	< LD	< LD

Amostra / $\mu\text{g.m}^{-3}$	Al	Ar	Ca	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sc	Si	Ti	v	Zn
63	3,08E+00	0,00E+00	2,93E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	3,95E+00	6,57E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,08E+00	< LD	0,00E+00	2,20E-01	< LD	< LD
64	3,39E+00	0,00E+00	3,32E+00	< LD	< LD	< LD	5,97E-02	5,54E+00	6,85E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,11E+00	< LD	0,00E+00	1,61E-01	< LD	4,35E-01
65	6,09E+00	0,00E+00	4,85E+00	1,13E-01	< LD	< LD	< LD	1,02E+01	1,15E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	3,62E-01	< LD	< LD
67	6,94E+00	0,00E+00	5,24E+00	4,31E-01	< LD	< LD	< LD	1,16E+01	1,09E+00	1,33E-01	< LD	< LD	< LD	2,45E+00	< LD	0,00E+00	3,95E-01	< LD	< LD
68	6,86E+00	0,00E+00	7,29E+00	7,94E-01	< LD	< LD	< LD	1,26E+01	1,35E+00	2,14E-01	< LD	< LD	< LD	3,55E+00	< LD	0,00E+00	3,76E-01	< LD	1,54E+00
69	3,65E+00	0,00E+00	3,54E+00	1,60E-01	< LD	< LD	< LD	7,59E+00	7,39E-01	1,05E-01	< LD	< LD	< LD	3,89E+00	< LD	0,00E+00	2,52E-01	< LD	< LD
70	3,72E+00	0,00E+00	3,25E+00	2,02E-01	< LD	< LD	< LD	8,61E+00	7,53E-01	1,09E-01	< LD	< LD	< LD	1,75E+00	< LD	0,00E+00	1,88E-01	< LD	< LD
71	5,40E+00	0,00E+00	4,37E+00	2,63E-01	< LD	< LD	< LD	8,58E+00	8,24E-01	1,33E-01	< LD	< LD	< LD	1,95E+00	< LD	0,00E+00	2,80E-01	< LD	< LD
73	9,67E+00	0,00E+00	8,77E+00	5,47E-01	< LD	< LD	< LD	1,26E+01	1,67E+00	2,00E-01	< LD	< LD	< LD	4,22E+00	< LD	0,00E+00	4,62E-01	< LD	5,56E-01
74	8,33E+00	0,00E+00	6,71E+00	2,94E+00	< LD	< LD	< LD	1,47E+01	1,14E+00	1,57E-01	< LD	< LD	< LD	4,51E+00	< LD	0,00E+00	4,66E-01	< LD	8,02E-01
75	2,17E+00	0,00E+00	2,71E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	6,58E+00	5,62E-01	0,00E+00	< LD	< LD	< LD	3,87E+00	< LD	0,00E+00	2,19E-01	< LD	0,00E+00
76	3,97E+00	0,00E+00	3,39E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	5,90E+00	7,65E-01	0,00E+00	< LD	< LD	< LD	5,69E+00	< LD	0,00E+00	2,56E-01	< LD	2,78E-01
77	9,09E+00	0,00E+00	7,19E+00	5,51E-01	< LD	< LD	< LD	1,60E+01	1,38E+00	2,47E-01	< LD	< LD	< LD	4,30E+00	< LD	0,00E+00	4,85E-01	< LD	1,35E+00
79	1,38E+01	0,00E+00	7,59E+00	2,44E-01	< LD	< LD	< LD	1,24E+01	1,76E+00	1,61E-01	< LD	< LD	< LD	4,65E+00	< LD	0,00E+00	6,50E-01	< LD	4,94E-01
80	7,66E+00	0,00E+00	4,69E+00	2,56E-01	< LD	< LD	< LD	1,31E+01	1,00E+00	1,48E-01	< LD	< LD	< LD	5,25E+00	< LD	0,00E+00	4,22E-01	< LD	7,43E-01
81	8,33E+00	0,00E+00	7,57E+00	8,45E-01	< LD	< LD	< LD	1,28E+01	1,64E+00	2,46E-01	< LD	< LD	< LD	5,42E+00	< LD	0,00E+00	4,68E-01	< LD	1,82E+00
82	8,08E+00	0,00E+00	5,35E+00	1,18E+00	< LD	< LD	< LD	1,13E+01	1,20E+00	1,17E-01	< LD	< LD	< LD	5,51E+00	< LD	0,00E+00	3,47E-01	< LD	1,95E+00
83	1,47E+00	0,00E+00	2,60E+00	2,71E-01	< LD	< LD	< LD	3,62E+00	4,56E-01	7,51E-02	< LD	< LD	< LD	2,66E+00	< LD	0,00E+00	1,33E-01	< LD	< LD
84	< LD	0,00E+00	4,07E+00	< LD	< LD	< LD	4,92E-02	2,60E+00	3,35E-01	1,81E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	7,96E-02	< LD	< LD
85	< LD	0,00E+00	1,84E+00	8,78E-02	< LD	< LD	< LD	3,37E+00	2,46E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,25E+00	< LD	0,00E+00	1,66E-01	< LD	< LD
87	< LD	0,00E+00	4,16E+00	< LD	< LD	< LD	5,57E-02	5,19E+00	2,87E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,34E+00	< LD	0,00E+00	3,60E-01	< LD	1,46E-01
88	7,29E-01	0,00E+00	3,28E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	4,85E+00	4,07E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,09E+00	< LD	0,00E+00	1,33E-01	< LD	1,96E-01
89	1,25E+00	0,00E+00	3,30E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	4,56E+00	6,54E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	3,11E+00	< LD	0,00E+00	1,37E-01	< LD	1,07E-01
90	1,77E+00	0,00E+00	1,85E+00	1,56E-01	< LD	< LD	< LD	3,26E+00	2,68E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	4,15E+00	< LD	0,00E+00	1,89E-01	< LD	< LD
91	1,21E+00	0,00E+00	2,06E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,66E+00	2,18E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,86E+00	< LD	0,00E+00	1,12E-01	< LD	< LD
93	< LD	0,00E+00	1,44E+00	1,21E-01	< LD	< LD	< LD	3,66E+00	1,96E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	< LD	0,00E+00	2,24E-01	< LD	< LD
94	< LD	0,00E+00	1,42E+00	4,28E-01	< LD	< LD	< LD	2,88E+00	1,36E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	7,93E-01	< LD	0,00E+00	1,74E-01	< LD	< LD

Amostra / $\mu\text{g.m}^{-3}$	Al	Ar	Ca	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P	Pb	S	Sc	Si	Ti	V	Zn
95	2,12E+00	0,00E+00	2,47E+00	2,77E-01	< LD	< LD	< LD	5,22E+00	5,11E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,82E+00	< LD	0,00E+00	1,74E-01	< LD	8,15E-02
96	1,93E+00	0,00E+00	2,16E+00	< LD	< LD	< LD	3,59E-02	7,04E+00	3,13E-01	8,57E-02	< LD	< LD	< LD	2,27E+00	< LD	0,00E+00	3,13E-01	< LD	6,27E-02
97	7,35E-01	0,00E+00	2,31E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	4,13E+00	2,63E-01	9,11E-02	< LD	< LD	< LD	2,58E+00	< LD	0,00E+00	1,12E-01	< LD	5,37E-02
99	2,05E+00	0,00E+00	1,78E+00	2,31E-01	< LD	< LD	< LD	3,01E+00	2,47E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,20E+00	< LD	0,00E+00	1,52E-01	< LD	3,29E-02
100	1,42E+00	0,00E+00	2,79E+00	1,33E-01	< LD	< LD	< LD	4,09E+00	4,21E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,76E+00	< LD	0,00E+00	1,44E-01	< LD	4,23E-02
101	< LD	0,00E+00	2,70E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,38E+00	1,52E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,54E+00	< LD	0,00E+00	1,59E-01	< LD	1,56E-01
103	< LD	0,00E+00	2,67E+00	9,06E-02	< LD	< LD	< LD	3,36E+00	2,50E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	3,49E+00	< LD	0,00E+00	1,95E-01	< LD	< LD
104	< LD	0,00E+00	9,77E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,12E+00	1,35E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	7,23E-02	< LD	2,57E-01
105	1,49E+00	0,00E+00	1,21E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	1,96E+00	2,12E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,41E+00	< LD	0,00E+00	9,01E-02	< LD	1,07E-01
106	< LD	0,00E+00	2,27E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,67E+00	2,06E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,39E+00	< LD	0,00E+00	1,25E-01	< LD	< LD
107	1,13E+00	0,00E+00	1,45E+00	1,28E-01	< LD	< LD	< LD	2,11E+00	2,36E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	1,08E-01	< LD	7,34E-02
108	< LD	0,00E+00	1,32E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,73E+00	1,77E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	5,30E-01	< LD	0,00E+00	1,06E-01	< LD	< LD
109	< LD	0,00E+00	1,40E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,40E+00	2,77E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	7,72E-02	< LD	< LD
110	9,55E-01	0,00E+00	3,40E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	3,61E+00	4,42E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,43E+00	< LD	0,00E+00	1,18E-01	< LD	< LD
111	1,28E+00	0,00E+00	2,91E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,97E+00	3,58E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,78E+00	< LD	0,00E+00	1,28E-01	< LD	1,04E-01
112	< LD	0,00E+00	1,86E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	1,85E+00	8,60E-02	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	1,35E-01	< LD	7,98E-02
113	2,30E+00	0,00E+00	3,90E+00	9,33E-02	< LD	< LD	< LD	4,38E+00	3,51E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,82E+00	< LD	0,00E+00	2,43E-01	< LD	3,12E-01
114	2,41E+00	0,00E+00	2,78E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	2,88E+00	6,75E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	1,14E-01	< LD	6,10E-02
115	2,65E+00	0,00E+00	2,72E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	4,46E+00	4,85E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,18E+00	< LD	0,00E+00	1,82E-01	< LD	< LD
117	9,02E-01	0,00E+00	2,42E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	5,07E+00	3,34E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0,00E+00	1,10E-01	< LD	1,36E-01
118	1,78E+00	0,00E+00	2,43E+00	< LD	< LD	< LD	< LD	3,49E+00	4,01E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	2,29E+00	< LD	0,00E+00	2,67E-01	< LD	1,28E-01
119	< LD	0,00E+00	1,43E+00	1,11E-01	< LD	< LD	< LD	2,14E+00	3,48E-01	< LD	< LD	< LD	< LD	1,62E+00	< LD	0,00E+00	1,67E-01	< LD	1,14E-01

Material de Referência

Referência _(1648A) / mg.kg ⁻¹	Al	Ca	Cl	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Ni	P
R1 (pó + Teflon)	6,87E+03	4,41E+04	2,46E+03	<LD	<LD	7,47E+02	2,25E+04	7,18E+03	<LD	<LD	1,04E+04
R2 (pó +Quartzo)	5,54E+03	3,85E+04	2,03E+03	<LD	3,66E+03	7,80E+03	5,57E+05	6,43E+03	1,15E+04	7,37E+02	1,02E+05
Média LD	9,60E+03	5,31E+02	1,91E+03		2,37E+03	8,12E+02	1,32E+03	6,84E+02	1,75E+03	9,00E+02	3,70E+03
Referência _(1648A) / mg.kg ⁻¹	Pb	S	Sc	Si	Ti	V	Zn				
R1 (pó + Teflon)	2,07E+04	5,09E+04	<LD	3,28E+04	2,74E+03	<LD	3,75E+03				
R2 (pó +Quartzo)	2,03E+05	3,28E+04	<LD	0,00E+00	2,83E+03	<LD	7,21E+04				
Média LD	2,37E+03	3,00E+03		4,45E+03	6,25E+02		7,71E+02				

Material de Referência x Material certificado (1648A-NIST): Tabela com valores certificados pelo NIST com IC de 95%

1648A*				
Elemento/mg.kg-1	Valor Experimental	Valor Certificado		
Al	1,24%	3,43%	±	0,13%
Ca	8,24%	5,84%	±	0,19%
Cl	4493	4543	±	47
Cr	3659	402	±	13
Cu	8551	610	±	70
Fe	57,8%	3,92%	±	0,21%
K	1,361%	1,056%	±	0,049%
Mn	11469	790	±	44
Ni	737	81,1	±	6,8
Pb	11,203%	0,66%	±	0,03%
S	8,36%	5,51%	±	0,36%
Si	13,1%	12,80%	±	0,40%
Ti	5565	4021	±	86
Zn	75874	4800	±	270

ANEXO D- DADOS UTILIZADOS PARA ANÁLISE DOS COMPONENTES PRINCIPAIS

Dados PM_{2,5}

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	As	Br	Sb	Cu	Zn
1	6,22E+02	2,79E+02	9,92E-01	1,47E+00		9,52E-03	1,63E-01		6,05E-01		1,07E-01	5,69E-01					
2	1,01E+01	2,66E+01	5,07E-01	1,16E+00			6,24E-02				1,17E-01	3,01E-01					
3	1,01E+01	2,22E+01	3,42E-01	1,03E+00			1,23E-01				1,71E-01	6,61E-01					7,04E-02
4	1,06E+01	2,22E+01	2,38E-01	5,01E-01		8,94E-03	2,19E-01				2,43E-01	8,81E-01					5,21E-02
5			4,79E-01	8,13E-01			2,21E-01		1,93E-01		1,14E-01	7,89E-01					7,83E-02
6	1,08E+01										1,26E-01						
7	8,87E+00	3,87E+01	4,67E-01	7,77E-01			4,51E-01				1,09E-01	8,39E-01					2,29E-01
8			2,31E-01	1,44E+00			2,66E-01	1,78E-01	1,38E-03		8,31E-02	8,79E-01	8,10E-04	2,59E-03	5,60E-03		8,18E-02
9			1,39E-01	1,32E+00		5,59E-02	1,64E-01		1,22E-03	4,94E-05	9,32E-03	4,80E-01	7,92E-04		2,13E-03		4,75E-02
10			1,41E-01	1,04E+00			2,35E-01				4,11E-02	5,43E-01	5,09E-04		1,00E-03		
11				1,19E+00			9,79E-02		8,45E-04		1,34E-02	3,44E-01			1,39E-03	3,68E-02	3,80E-02
12											8,64E-03				1,57E-02		
13			1,22E-01	9,73E-01	3,00E-01	1,11E-01	1,10E-01				1,61E-02	3,53E-01		2,82E-03	2,34E-03	5,76E-02	
14			1,89E-01	8,48E-01		1,07E-01	1,10E-01	1,02E-01			4,92E-02	2,98E-01			1,03E-03		
15			1,20E+00	5,00E-01		1,11E-01	2,28E-01			5,89E-03	6,30E-03	4,65E-01			7,10E-04		
16			7,47E-01	1,00E+00			2,00E-01	9,33E-02			3,63E-03	5,15E-01			9,41E-04		
17			1,22E+00	1,10E+00		1,30E-01	3,50E-01				7,86E-03	8,44E-01			1,42E-03	4,19E-02	5,45E-02
18						7,38E-01			1,77E-03		1,20E+00		1,24E-03	5,67E-03	6,63E-03		
19			5,53E-01	3,01E+00		3,89E-01	4,96E-01				4,87E-01	1,28E+00	1,01E-03	1,99E-03	1,92E-03		3,20E-01
20			2,55E-01	3,09E+00		1,22E-01	1,94E-01	1,03E-01			5,86E-02	5,11E-01	7,70E-04	1,92E-03	3,59E-03		7,17E-02
21			2,57E-01	9,83E-01		1,02E-01	9,94E-02				3,43E-02	3,53E-01			2,83E-03	4,57E-02	
22			6,97E-01	2,57E+00			1,15E-01	1,11E-01			2,12E-02	4,32E-01		1,39E-03	3,57E-03		
23			4,05E-01	1,78E+00			1,16E-01		1,30E-03		1,07E-01	5,77E-01			6,65E-04	5,08E-02	7,91E-02
24								1,02E-01			8,82E-02				6,27E-04		
25			1,97E-01	8,66E-01			1,96E-01				1,63E-02	5,52E-01			4,14E-03	5,99E-02	4,39E-02
26			6,18E-01	1,23E+00			5,56E-01		1,84E-03		1,27E-02	9,84E-01	6,21E-04	7,77E-03	8,20E-03	5,42E-02	2,97E-01
27			3,83E-01	8,08E-01			3,64E-01	9,26E-02			6,96E-03	1,12E+00		1,62E-03	2,67E-03		1,47E-01
28	9,30E+00	2,30E+01							1,46E-01		3,27E-02		4,11E-02				
29	8,48E+00	1,49E+02	3,23E-01	7,25E-01			1,63E-01		5,02E+00	1,04E+01	5,93E-02	3,43E-01				1,56E-01	7,49E-02

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	As	Br	Sb	Cu	Zn
31	1,16E+01	2,82E+01	2,73E-01	1,35E+00			6,50E-02		2,64E-01		4,23E-02	5,20E-01	2,88E-02				3,65E-02
32	1,25E+01	3,68E+01	1,08E-01	1,41E+00			7,59E-02		2,00E-01		5,37E-02	4,62E-01	2,72E-02				3,40E-02
33	1,41E+01	3,63E+01	1,34E-01	1,23E+00			3,47E-02				5,35E-02	2,46E-01	2,24E-02				
34	1,10E+01	4,96E+01	5,30E-01	1,14E+00			1,00E-01		3,15E+00		4,35E-02	3,69E-01	2,53E-02				6,85E-02
35	1,05E+01	6,59E+01	1,94E-01	5,80E-01			1,01E-01		2,05E+00		4,93E-02	2,77E-01	2,96E-02				4,22E-02
36	9,68E+00	2,79E+01	3,34E-01	1,23E+00			9,16E-02		2,22E+00		5,10E-02	3,87E-01	2,53E-02				
37																	
38	8,97E+00	2,20E+01	2,11E-01	1,13E+00			2,08E-01		3,70E-01		4,92E-02	5,30E-01	4,29E-02				4,63E-02
39	1,01E+01	4,13E+01	9,95E-02	8,41E-01			9,21E-02				4,65E-02	2,69E-01				4,12E-02	4,66E-02
40		2,56E+01	3,04E-01	1,62E+00			7,12E-02		1,90E-01		4,45E-02	3,38E-01					
41		2,32E+01	1,73E-01	1,09E+00			1,96E-01		3,49E-01		4,26E-02	5,07E-01	3,07E-02				5,95E-02
42	8,16E+00	3,84E+01	5,22E-01	2,70E+00			3,72E-01		1,08E+00		4,61E-02						
43	9,93E+00	2,99E+01							3,31E-01		5,71E-02	1,01E+00	9,35E-02				2,83E-01
44		3,14E+01	3,27E-01	2,57E+00		1,08E-03	2,64E-01		3,98E-01	7,92E+00	4,77E-02	1,06E+00	4,85E-02				2,00E-01
45	1,09E+01	3,75E+01	1,38E+00	9,39E-01			2,78E-01				4,42E-02	7,35E-01	6,24E-02				1,13E-01
46	1,05E+01	4,62E+01	5,83E-01	1,26E+00			1,41E-01		2,63E-01		6,49E-02	4,25E-01	3,11E-02				1,33E-01
47	1,24E+01		2,46E-01	1,05E+00			2,12E-01			1,03E+01	7,22E-02	8,67E-01	5,03E-02				1,07E-01
48		4,02E+01							2,75E-01	9,06E+00	1,07E-01						
49	9,70E+00	3,76E+01	6,69E-01	2,30E+00		1,25E-03	3,43E-01			8,68E+00	1,32E-01	9,28E-01					6,11E-02
50		4,06E+01	2,30E-01	1,35E+00			1,82E-01		2,00E-01		3,94E-02	5,85E-01					5,20E-02
51			5,30E-01	1,74E+00			7,26E-02				4,75E-02	6,80E-01					
52			3,42E-01	1,98E+00			2,80E-01				5,16E-02	8,34E-01					8,41E-02
53	1,45E+01	3,03E+01	7,86E-01	1,02E+00	7,19E-01		3,36E-01			7,22E+00	3,29E-02	1,29E+00					4,10E-01
54	1,01E+01	4,55E+01							2,36E-01	6,09E+00	3,46E-02						
55	8,34E+00	5,03E+01	6,22E-01	1,55E+00	9,08E-02		4,50E-01			6,74E+00	3,27E-02	1,50E+00	1,19E-01				1,12E-01
56		3,31E+01	8,34E-01	2,36E+00	1,11E-01	1,43E-03	5,62E-01			6,41E+00	4,23E-02	1,55E+00	9,53E-02			4,40E-02	3,88E-01
57	1,50E+01	6,45E+01	4,78E-01	2,28E+00	7,94E-02		5,35E-01				4,19E-02	8,91E-01	6,22E-02				1,07E-01
58		2,89E+01	5,71E-01	2,39E+00			3,45E-01		2,64E-01		4,18E-02	1,37E+00	6,71E-02			3,84E-02	3,83E-01
59	1,79E+01	4,54E+01	1,23E+00	2,19E+00	1,02E-01	1,30E-03	5,07E-01	8,04E-01	4,19E-01	9,44E+00		1,75E+00	1,46E-01				2,30E-01

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	As	Br	Sb	Cu	Zn
60	1,49E+01	4,26E+01				1,50E-03		1,06E+00	4,20E-01	1,16E+01			7,64E-02				
61		4,67E+01	6,46E-01	7,41E-01			1,97E-01	1,30E+00	2,32E-01	6,03E+00		8,42E-01	4,23E-02				8,99E-02
62	1,59E+01	3,00E+01	4,07E-01	1,52E+00		8,75E-04	2,09E-01	1,23E+00			6,63E-03	5,26E-01	3,90E-02				1,25E-01
63	1,11E+01	4,30E+01	7,37E-01	9,88E-01			1,94E-01	1,69E+00				4,91E-01	4,37E-02				
64	1,93E+01	5,02E+01	1,13E+00	2,10E+00		1,12E-03	1,90E-01	1,46E+00	5,31E-01	5,84E+00		9,61E-01	4,33E-02				2,93E-01
65	1,03E+01	5,33E+01	9,20E-01	1,07E+00		1,35E-03	3,42E-01	1,72E+00	2,90E-01	8,03E+00		1,61E+00	1,75E-01				1,09E-01
66	1,23E+01	4,75E+01								1,87E+00	4,14E-01			7,75E-02	4,74E-02		
67	3,77E+01	4,11E+01	1,87E+00	3,72E+00	5,29E-01		7,10E-01			2,62E+00	5,94E-01	2,12E+00		1,06E-01	5,88E-02		1,19E+00
68	9,07E+00	2,01E+01	1,32E+00	2,38E+00	1,17E-01		4,22E-01	7,16E-01	1,58E-01			1,51E+00	4,57E-02			4,12E-02	3,46E-01
69	1,35E+01	5,41E+01	4,60E-01	3,90E+00			2,71E-01			1,39E+00	2,69E-01	8,92E-01			2,01E-02	5,42E-02	8,41E-02
70	1,19E+01	5,43E+01	5,40E-01	1,70E+00	4,81E-02		2,17E-01			1,71E+00		6,77E-01		5,56E-02	1,42E-02		4,29E-01
71	1,14E+01	5,58E+01	6,25E-01	1,85E+00			2,59E-01			1,87E+00	2,80E-01	8,18E-01		6,30E-02	4,52E-02		5,73E-02
72	2,70E+01	4,40E+01							7,37E-02	8,70E-01	4,81E-01			1,32E-01	2,76E-02		
73	1,34E+01	3,78E+01	1,43E+00	3,99E+00	2,24E-01		6,97E-01			1,89E+00	5,32E-01	1,54E+00		1,27E-01	4,81E-02		3,70E-01
74	2,00E+01	3,14E+01	1,51E+00	4,47E+00	2,76E+00		6,43E-01			2,27E+00	4,31E-01	1,76E+00		1,09E-01	5,26E-02		5,74E-01
75	1,37E+01	3,77E+01	1,34E+00	3,96E+00			2,03E-01			2,22E+00		9,13E-01		9,02E-02	9,51E-02		8,32E-02
76	1,40E+01	4,36E+01	1,12E+00	5,73E+00			2,40E-01			2,61E+00	3,16E-01	9,48E-01		6,99E-02	1,81E-02		2,19E-01
77	1,37E+01		1,64E+00	3,94E+00	4,26E-01		6,51E-01			1,99E+00		2,57E+00		8,39E-02	8,86E-02	4,52E-02	1,23E+00
78										2,66E+00				8,31E-02	2,95E-02		
79	2,16E+01	4,45E+01	1,95E+00	4,37E+00	5,48E-02		5,92E-01			1,88E+00	3,90E-01	1,55E+00		6,75E-02	4,12E-02		3,53E-01
80	1,55E+01	4,09E+01	1,36E+00	5,16E+00	1,09E-01		4,18E-01			2,64E+00	5,19E-01	1,57E+00		9,45E-02	5,62E-02		5,72E-01
81	1,19E+01	6,73E+01	2,20E+00	5,36E+00	5,59E-01		7,12E-01			2,33E+00	6,01E-01	1,86E+00		1,82E-01	3,62E-01		1,31E+00
82	1,73E+01		1,56E+00	5,37E+00	9,22E-01		6,05E-01			2,25E+00		2,24E+00		1,19E-01	9,86E-02	3,71E-02	1,55E+00
83	1,35E+01		1,16E+00	2,51E+00		9,23E-04	1,35E-01					3,67E-01	7,67E-02			4,28E-02	
84			2,24E-01	9,33E-01			2,04E-01					2,64E-01					
85			9,43E-01	2,32E+00			2,78E-01					8,14E-01	6,03E-02				3,84E-02
86						7,85E-04							5,29E-02				
87			7,76E-01	2,11E+00		8,35E-04	1,06E-01					3,20E-01	5,47E-02				3,26E-02
88	1,17E+01		5,02E-01	2,05E+00		9,63E-04	1,89E-01					8,15E-01	7,72E-02			5,33E-02	1,05E-01
89	1,26E+01		1,03E+00	3,12E+00			1,79E-01					4,98E-01	1,62E-01				5,44E-02

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	Na	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	As	Br	Sb	Cu	Zn
90	1,44E+01		6,04E-01	4,23E+00		1,01E-03	1,52E-01					4,36E-01	9,75E-02				
91	1,21E+01			1,83E+00		1,63E-03	9,85E-02					1,88E-01	5,05E-02				
92						1,65E-03							4,79E-02				
93	1,95E+01		9,64E-01	1,33E+00			8,04E-02					2,67E-01					
94			6,86E-01	7,23E-01			8,79E-02					1,94E-01					
95			5,77E-01	1,67E+00		1,22E-03	1,37E-01					4,54E-01					3,19E-02
96	1,59E+01		6,11E-01	2,35E+00		1,29E-03	1,44E-01					5,53E-01	7,50E-02				3,12E-02
97			7,72E-01	2,59E+00			1,49E-01					3,54E-01	5,82E-02				
98															1,28E-02		
99		2,16E+01	5,08E-01	2,21E+00			1,39E-01			2,51E-01		4,25E-01		6,19E-02	1,88E-02		
100	1,15E+01	2,13E+01	7,74E-01	1,97E+00			1,01E-01					3,26E-01		5,50E-02			
101	1,25E+01	2,95E+01	6,83E-01	1,44E+00			1,88E-01					5,80E-01		6,24E-02	2,87E-02	4,95E-02	6,93E-02
102							2,25E-01										
103												6,06E-01					2,80E-01
104							1,06E-01					3,04E-01					2,42E-01
105							8,34E-02					3,22E-01					6,38E-02
106							1,63E-01					2,85E-01					4,28E-02
107							9,18E-02					2,41E-01					3,89E-02
108	3,12E+01						7,59E-02					3,35E-01	2,07E-02				
109	3,73E+01	2,33E+01				8,91E-04	6,91E-02					1,53E-01					
110	1,44E+01					9,13E-04	1,44E-01					2,94E-01	3,77E-02				
111	3,39E+01						1,62E-01					3,59E-01					4,42E-02
112	1,04E+01	4,82E+01				9,38E-04	9,90E-02					1,60E-01					
113	3,12E+01	7,14E+01					2,55E-01		2,12E-01			5,24E-01	3,55E-02				2,18E-01
114	1,43E+01	2,92E+01	1,42E+01				1,92E-01				7,06E-02	2,85E-01	5,04E-02				
115		3,19E+01				1,04E-03	1,84E-01		2,09E-01	4,96E+00		5,19E-01	5,05E-02				3,05E-02
116	3,57E+01	2,04E+01					1,42E-01										
117		1,69E+01					1,95E-01			5,76E+00		9,44E-01	4,65E-02				8,74E-02
118	3,85E+01	2,74E+01					1,14E-01					5,06E-01	4,68E-02				7,51E-02
119	1,25E+01	2,93E+01							3,14E-01			5,22E-01					7,59E-02

Dados PM₁₀

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	Na	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Zn	Sb	Th	U
1					6,35E-01	1,97E+00			1,82E-01	5,46E+00				
2		4,02E+01			4,87E-01	1,59E+00			1,88E-01	2,60E+00				
3					6,89E-01	2,74E+00			2,50E-01	5,69E+00				
4	5,89E+01		6,59E-01		6,59E-01	5,20E+00	1,56E-01		2,99E-01	4,53E+00				
5			9,86E-01		6,66E-01	4,27E+00	1,89E-01		2,02E-01	4,42E+00				
6	6,35E+01								2,12E-01					
7	6,46E+01		1,22E+00		1,28E+00	7,08E+00			2,10E-01	5,16E+00	2,69E-01			
8			1,60E+00		9,73E-01	3,54E+00			1,23E-01	5,97E+00		7,39E-03		
9					5,26E-01	2,27E+00			2,02E-02	2,01E+00		3,87E-03		
10			1,20E+00		4,64E-01	2,59E+00			6,16E-02	3,35E+00		2,10E-03		
11			1,31E+00		3,05E-01	4,48E+00			3,88E-02	2,74E+00		2,45E-03		
12									2,01E-02			1,70E-02		
13				2,48E+00	6,71E-01	2,27E+00			4,41E-02	3,52E+00		3,56E-03		
14					5,64E-01	1,85E+00			6,37E-02	2,22E+00		2,11E-03		
15			6,83E-01		6,31E-01	2,84E+00	8,48E-02		2,17E-02	2,69E+00		2,47E-03		
16			1,23E+00		5,07E-01	4,10E+00			1,93E-02	3,50E+00				
17			1,29E+00		9,34E-01	6,50E+00	2,03E-01		3,41E-02	5,02E+00				
18								4,09E+00	1,13E+00					
19			3,03E+00		1,50E+00	3,38E+00	2,87E-01		4,89E-01	6,39E+00	3,39E-01			
20			3,02E+00		6,67E-01	2,66E+00			1,06E-01	3,11E+00				
21					5,26E-01	1,76E+00			6,92E-02	2,21E+00				
22			2,64E+00		4,76E-01	1,79E+00			6,24E-02	2,43E+00				
23			1,80E+00		6,20E-01	1,75E+00		4,92E-01	1,32E-01	2,75E+00				
24									8,77E-02					
25			1,07E+00		4,36E-01	3,01E+00			6,82E-02	2,77E+00				
26			1,39E+00		5,52E-01	4,69E+00			5,32E-02	4,23E+00	3,31E-01			
27			1,03E+00		6,04E-01	5,78E+00			5,11E-02	5,05E+00				
28	3,23E+02	3,10E+02			5,40E-01	1,64E+00			1,03E-01	1,52E+00			2,57E-02	
29	9,11E+01	1,06E+02						4,31E+00	8,27E-02				2,18E-02	

Amostra/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	Na	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Zn	Sb	Th	U
30	7,59E+01	8,77E+01			2,59E-01	1,52E+00		1,17E+00	8,65E-02	3,84E+00			2,08E-02	
31	8,83E+01	8,95E+01			3,21E-01	1,53E+00			5,73E-02	2,51E+00			2,08E-02	
32	8,67E+01	1,03E+02			2,68E-01	1,33E+00			9,87E-02	1,89E+00			1,99E-02	
33	6,15E+01	1,07E+02	1,21E+00		6,60E-01	1,23E+00			8,23E-02	2,67E+00			2,19E-02	
34	5,76E+01	1,41E+02			5,12E-01	1,61E+00		2,91E+00	9,72E-02	2,44E+00			2,44E-02	
35		1,90E+02			3,51E-01	1,97E+00		2,90E+00	9,71E-02	2,15E+00				
36	7,23E+01	6,50E+01						7,78E-01	5,43E-02				1,97E-02	
37		1,13E+02	1,34E+00		5,84E-01	4,21E+00			8,59E-02	3,49E+00			1,70E-02	
38	6,06E+01	7,76E+01			3,53E-01	2,07E+00			9,25E-02	2,15E+00			2,17E-02	
39		7,54E+01			4,78E-01	1,75E+00			7,98E-02	2,16E+00			2,52E-02	
40		1,25E+02			5,08E-01	3,69E+00			8,54E-02	2,98E+00			2,25E-02	
41	9,30E+01	5,33E+01	2,43E+00		9,27E-01	3,35E-01			9,03E-02				2,09E-02	
42	8,30E+01	8,79E+01	3,05E-01		5,30E-01	4,06E+00	2,79E-01	1,02E+00	9,48E-02	5,55E+00			2,21E-02	
43			2,46E+00	8,88E-02	8,77E-01	3,72E+00		4,61E-01	2,55E+01	4,39E+00				2,01E-02
44		1,09E+02			1,01E+00	3,43E+00			2,15E+01	5,25E+00				1,80E-02
45	1,02E+02	7,55E+01	1,35E+00		4,13E-01	2,11E+00			2,54E+01	3,78E+00				2,45E-02
46	8,00E+01		1,13E+00		7,70E-01	3,45E+00			2,22E+01	5,82E+00				2,44E-02
47		1,19E+02							2,99E+01					
48	7,05E+01	8,72E+01	2,37E+00		1,03E+00	4,59E+00	1,79E-01		2,12E+01	5,64E+00				2,17E-02
49		7,23E+01			6,16E-01	2,23E+00			3,02E+01	4,19E+00				1,95E-02
50					4,31E-01	1,63E+00			2,47E+01	2,84E+00				
51			2,02E+00		1,02E+00	3,55E+00	1,61E-01		1,47E+01	5,15E+00				2,21E-02
52	1,28E+02	1,59E+02	1,10E+00		1,72E+00	4,23E+00	2,57E-01		2,49E+01	8,76E+00			6,60E-03	
53	9,94E+01	1,20E+02		9,57E-01					3,82E+01		4,28E-01			2,12E-02
54	1,22E+02	1,70E+02	1,68E+00		1,51E+00	5,47E+00	3,83E-01		2,58E+01	7,79E+00				2,40E-02
55		1,93E+02	2,30E+00	2,44E-01	1,76E+00	6,70E+00	4,50E-01		3,16E+01	9,59E+00				1,94E-02
56	1,32E+02	1,39E+02	2,30E+00	4,08E-01	1,90E+00	6,45E+00	2,48E-01		4,23E+01	6,89E+00	4,51E-01			2,22E-02
57		9,35E+01	2,51E+00	3,27E-01	1,59E+00	4,61E+00			2,43E+01	6,37E+00	1,44E-01			2,70E-02
58	8,23E+01	8,38E+01	2,20E+00		2,48E+00	6,44E+00	3,99E-01			1,07E+01	4,24E-01			
59	6,78E+01	9,68E+01		3,74E-01				3,78E-01			2,89E-01			2,30E-02

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	Na	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Zn	Sb	Th	U
60		1,16E+02			8,51E-01	2,60E+00		2,09E-01		7,20E+00				2,29E-02
61	9,33E+01	4,14E+01	1,59E+00		1,08E+00	3,26E+00			7,06E-01	5,24E+00				1,85E-02
62	9,51E+01	1,04E+02	1,08E+00		1,20E+00	2,94E+00	2,20E-01			3,96E+00				2,42E-02
63	8,42E+01	1,05E+02	2,12E+00		1,39E+00	3,33E+00		4,78E-01		5,55E+00				
64	1,04E+02	1,49E+02			2,61E+00	4,87E+00	3,63E-01	2,61E-01		1,02E+01	4,36E-01			
65	6,53E+01	1,73E+02							8,99E-01			4,27E-02	6,28E-03	2,67E-02
66	8,53E+01	1,99E+02			1,14E+00	6,83E+00	3,40E-01		1,32E+00	1,31E+01		5,27E-02	9,24E-03	2,38E-02
67	7,27E+01	1,29E+02	3,73E+00	2,92E-01	3,37E+00	5,38E+00	3,76E-01	1,43E-01		1,12E+01	1,60E+00		8,27E-03	
68	8,70E+01		2,38E+00	8,31E-01	2,00E+00	3,71E+00	2,82E-01		3,30E+01	7,61E+00				
69	7,73E+01		3,96E+00		1,61E+00	3,32E+00				8,63E+00				3,60E-02
70	6,13E+01		1,81E+00		1,50E+00	4,34E+00			4,38E+01	8,61E+00			6,06E-03	3,36E-02
71			1,85E+00		9,65E-01	2,59E-01	2,89E-02	2,04E-01	4,03E+01				5,97E-03	1,93E-02
72			2,46E-01		1,39E+00	8,10E+00	4,23E-01		5,31E+01	1,26E+01			8,77E-03	3,68E-02
73			4,04E+00	3,24E-01	3,79E+00	6,78E+00	4,41E-01		6,14E+01	1,47E+01	5,57E-01		9,74E-03	3,90E-02
74			4,39E+00	4,07E-01	2,18E+00	3,16E+00				6,60E+00	8,05E-01		8,44E-03	3,46E-02
75			3,94E+00		2,59E+00	3,36E+00			3,12E+01	5,92E+00				3,07E-02
76	6,63E+01		6,09E+00		2,34E+00	6,80E+00	4,65E-01			1,60E+01	2,79E-01			1,89E-01
77			3,94E+00		2,22E+00	6,51E-01	4,43E-02				1,36E+00		1,19E-02	3,91E-02
78	5,92E+01		2,93E-01	4,26E-01	1,63E+00	7,04E+00	5,85E-01		6,50E+01	1,24E+01			1,26E-02	3,69E-02
79	8,94E+01		4,47E+00	1,90E-01	2,23E+00	4,88E+00	4,33E-01		6,59E+01	1,31E+01	4,96E-01		1,55E-02	3,88E-02
80			5,24E+00	2,02E-01	3,08E+00	7,29E+00	4,99E-01		5,99E+01	1,28E+01	7,45E-01			3,93E-02
81			5,52E+00	3,97E-01	3,98E+00	5,47E+00	3,52E-01			1,13E+01	1,82E+00		9,81E-03	3,56E-02
82			5,53E+00	8,23E-01	3,72E+00	3,08E+00				3,63E+00	1,96E+00		6,76E-03	3,75E-02
83					1,04E+00	4,01E+00				2,61E+00				3,72E-02
84			8,70E-01		5,83E-01	1,77E+00				3,38E+00				3,34E-02
85			2,32E+00		1,18E+00	2,78E-01								2,25E-02
86			2,28E-01		2,42E-01	4,06E+00				5,21E+00				2,40E-02
87	5,01E+01		2,16E+00		7,36E-01	3,20E+00				4,87E+00	1,46E-01			2,72E-02
88			2,05E+00		1,76E+00	3,32E+00				4,57E+00	1,96E-01			2,35E-02
89			3,05E+00		1,88E+00	1,88E+00				3,27E+00	1,08E-01		2,35E-02	

Amostra/ $\mu\text{g.m}^{-3}$	Na	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Zn	Sb	Th	U
90			4,25E+00		1,66E+00	2,11E+00				2,67E+00			2,12E-02	
91			1,83E+00		3,99E-01	9,85E-02							2,44E-02	
92					1,62E-01	1,36E+00				3,67E+00			2,77E-02	
93			1,40E+00		4,38E-01	1,42E+00				2,89E+00			2,42E-02	
94			8,84E-01		8,65E-01	2,43E+00				5,23E+00				
95			1,60E+00		9,93E-01	2,16E+00				7,06E+00	8,18E-02		2,51E-02	
96			2,34E+00		1,22E+00	2,32E+00				4,14E+00	6,29E-02			2,36E-02
97			2,59E+00		7,44E-01	1,49E-01						1,15E-02		2,32E-02
98					1,79E-01	1,64E+00				3,02E+00		1,69E-02		2,02E-02
99	4,02E+01	6,21E+01			1,03E+00	2,83E+00				4,10E+00				
100	5,43E+01	7,48E+01	2,07E+00		8,33E-01	2,62E+00				2,39E+00		2,58E-02		
101											1,57E-01			
102			1,07E+00		1,01E+00	1,66E-01								
103			3,87E+00		7,33E-01	2,70E+00				3,37E+00				
104					1,01E-01	8,73E-01				1,12E+00	2,58E-01			
105			9,91E-01		5,34E-01	1,24E+00				1,97E+00	1,07E-01			
106			2,42E+00		4,15E-01	2,20E+00				2,67E+00				
107					6,86E-01	1,53E+00		1,39E+01		2,12E+00	7,36E-02	5,34E-03	2,27E-02	
108			9,88E-01		3,60E-01	1,34E+00		1,57E+01		2,73E+00			2,41E-02	
109					4,52E-01	1,41E+00				2,40E+00			4,54E-02	
110			8,07E-01		1,83E-01	5,52E-02				3,62E+00			2,44E-02	
111			1,37E+00		6,74E-01	2,90E+00				2,98E+00	1,04E-01		2,42E-02	
112					4,37E-01	1,93E+00				1,86E+00			2,37E-02	
113	1,25E+02		1,16E+00		5,17E-01	3,76E+00				4,39E+00	3,13E-01		2,20E-02	
114					1,16E+00	2,85E+00		1,71E+01		2,89E+00			2,56E-02	
115		4,57E+01	1,30E+00		1,74E+00	2,73E+00				4,47E+00			2,53E-02	
116			1,74E+00		8,72E-01	1,70E-01		1,68E+01						
117					8,02E-01	2,42E+00				5,09E+00	1,37E-01		2,44E-02	
118			2,38E+00		1,08E+00	2,45E+00				3,50E+00	1,28E-01		1,89E-02	
119			4,37E+00		3,87E+00	1,35E+01				2,14E+00	1,14E-01		1,79E-01	

ANEXO E- CERTIFICADO DA AMOSTRA DE REFERÊNCIA 1468A-NIST



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material[®] 1648a

Urban Particulate Matter

Standard Reference Material (SRM) 1648a is an atmospheric particulate matter collected in an urban area and is intended primarily for use as a control material and in the evaluation of methods used in the inorganic analysis of atmospheric particulate matter and materials with similar matrix. All constituents for which certified, reference, and information values are provided in SRM 1648a were naturally present in the material before processing. While not represented to be typical of the area where it was collected nor of contemporary composition of an urban aerosol, its use should typify the analytical problems of atmospheric particulate samples obtained from industrialized urban areas. SRM 1648a is the same particulate material that has been issued previously in 1978 as SRM 1648; the material has been re-blended, bottled, and reanalyzed to provide updated certified values, reference values, and information data based on a more typically used milligram size sample. A unit of SRM 1648a consists of one bottle containing 2 g of atmospheric particulate matter.

Certified Values: Certified values, expressed as mass fractions, for the content of 24 elements are provided in Table 1. The certified values are based on the agreement of results from two or more chemically independent analytical techniques obtained at NIST and collaborating expert laboratories [1]. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy in that all known or suspected sources of bias have been investigated or accounted for by NIST.

Reference Values: Reference values, expressed as mass fractions, are provided for the content of eight additional elements in Table 2. Reference values are non-certified values that are the best estimate of the true value. However, the values do not meet the NIST criteria for certification and are provided with associated uncertainties that may reflect only measurement precision, may not include all sources of uncertainty, or may reflect a lack of sufficient statistical agreement among multiple analytical methods [1].

Information Values: Information values, expressed as mass fractions, are provided in Table 3 for the content of six elements. An information value is considered to be a value that will be of interest and use to the SRM user, but for which insufficient information is available to assess adequately the uncertainty associated with the value, or a value derived from a limited number of analyses [1].

Expiration of Certification: The certification of SRM 1648a is valid, within the measurement uncertainties specified, until **01 October 2027**, provided the SRM is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate (see "Notice and Warnings to Users"). The certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet) will facilitate notification.

The coordination of the investigations and technical measurements leading to the certification of this material was under the leadership of R. Zeisler of the NIST Analytical Chemistry Division.

Consultation on the statistical design of the experimental work and evaluation of the data were provided by S.D. Leigh of the NIST Statistical Engineering Division.

Stephen A. Wise, Chief
Analytical Chemistry Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 08 April 2008

Robert L. Watters, Jr., Chief
Measurement Services Division

SRM 1648a

Page 1 of 8

Support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the NIST Measurement Services Division.

NOTICE AND WARNING TO USERS

Storage: SRM 1648a must be stored in its original bottle at temperatures less than 30 °C, away from sources of intense radiation, including ultraviolet lamps or sunlight.

Handling: This material may contain constituents of unknown toxicity and is readily aerosolized. The particle size of a significant portion of the material is in the range of inhalable airborne particulate matter. Therefore, caution and care should be exercised during its handling and use.

Instructions for Use: Prior to removal of sub-samples for analysis, the contents of the bottle should be mixed. The mass fractions of constituents in SRM 1648a are reported on a dry-mass basis. The SRM, as received, contains approximately 2.3 % moisture. The aerosol sample should be dried to a constant mass before weighing for analysis or a separate sub-sample of the SRM should be removed from the bottle at the time of analysis and dried to determine the mass fractions on a dry-mass basis. If the constituents of interest are volatile, then the moisture must be determined with a separate sub-sample. The drying procedures described below are recommended. Equivalent procedures may be used, but the temperature of 30 °C should not be exceeded.

PREPARATION AND ANALYSIS¹

Sample Collection and Preparation: The SRM was prepared from urban particulate matter collected in the St. Louis, MO area in a baghouse specially designed for this purpose. The material was collected over a period in excess of 12 months during 1976 and 1977; therefore, it is a time-integrated sample from that period. The material was removed from the filter bags, combined in a single lot, screened through a fine mesh sieve to remove extraneous materials, and thoroughly blended in a v-blender. The lot was divided; one portion was used for SRM 1648, and an 8 kg portion of the material was set aside for a later renewal. This portion was blended again and bottled as SRM 1648a.

Particle Size Distribution: The particle size distribution of the SRM 1648a units was obtained using a commercial laser diffraction instrument manufactured by Malvern Instruments (Worcestershire, UK). The particulate matter was measured in aqueous suspension. The suspensions were prepared by a 10-minute sonication in distilled water (20 mL with approximately 0.02 mg of particulate matter with a drop of 0.1 % solution of Triton added). These suspensions were gradually introduced into the water-filled, small sample measurement cell until a 6.5 % obscuration of the laser beam was achieved. Each suspension was measured three times for 30 s with a 10 s pause between the passes. A refractive index of 1.52 and absorption index of 0.1 were selected for the measurements. Results were calculated using the General Purpose Model provided by Malvern. The results are shown in Figure 1 depicting a typical distribution for total suspended air particulate matter.

Conversion to Dry-Mass Basis: The results for the constituents in SRM 1648a are reported on a dry-mass basis; however, the material "as received" contains residual moisture. Drying in a desiccator over fresh $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ for 48 h is recommended. Alternately, drying in a desiccator over CaSO_4 (Dryrite) for 7 days results in similar moisture loss. Heat above 30 °C should not be used.

Homogeneity Assessment: The homogeneity of SRM 1648a was assessed by analyzing samples of approximately 1 mg from bottles selected by stratified random sampling. Duplicate portions of twelve bottles and duplicate portions from six randomly selected locations in one bottle were analyzed by instrumental neutron activation analysis (INAA). The results were supplemented by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF) analyzing samples from twelve bottles in duplicate and by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (SS-GFAAS) analyzing twelve test portions from one bottle. Kurfürst homogeneity factors derived from these analytical data confirmed that a smaller than 1 % relative heterogeneity component of the uncertainty in the results is encountered for most elements by selecting sample sizes of 5 mg or larger.

¹ Certain commercial equipment, instruments, or materials are identified in this certificate to adequately specify the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the National Institute of Standards and Technology, nor does it imply that the materials or equipment identified are necessarily the best available for the purpose.

Analytical Approach: In the investigations at NIST, INAA and neutron capture prompt gamma activation analysis (PGAA) were used to directly determine mass fraction values in SRM 1648a and in the previously issued SRM 1648. WDXRF determined highly precise specific count rates for selected elements in both materials. Additional measurements with photon activation analysis (PAA), proton-induced X-ray emission spectrometry (PIXE), SS-GFAAS and WDXRF were provided by collaborating laboratories. All assays were designed to establish comparability of values between the conventionally certified in SRM 1648, representing the parent material, and the SRM 1648a measured at small sample sizes. These measurements confirmed that the composition of the material had not changed in storage and that the measured values in SRM 1648 can be utilized for confirmation of the value assignment of SRM 1648a.

Certified Values and Uncertainties: For each element, there is a NIST result with an uncertainty that is complete in coverage of recognized sources of uncertainties, complemented by results from collaborating laboratories with similarly complete uncertainties, and usually several results without complete uncertainties. The uncertainties of the latter results were augmented on the basis of the differences among the results obtained by different methods [2]. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty, with coverage factor 2 (approximately 95 % confidence). The reporting follows ISO's "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements" and the NIST guidelines [3].

Table 1. Certified Values for the Content of Selected Elements

Element	Mass Fraction (in mg/kg, unless noted as %)		Element	Mass Fraction (in mg/kg, unless noted as %)	
Al ^(A,B)	3.43 %	± 0.13 %	Mg ^(A,B)	0.813 %	± 0.012 %
As ^(A,c,d,e)	115.5	± 3.9	Mn ^(A,B,d)	790	± 44
Br ^(A,B,d)	502	± 10	Na ^(A,B)	4240	± 60
Ca ^(A,B,d,e)	5.84 %	± 0.19 %	Ni ^(B,c,d,e)	81.1	± 6.8
Cd ^(c,F)	73.7	± 2.3	Pb ^(B,c,d,e)	0.655 %	± 0.033 %
Ce ^(A,e)	54.6	± 2.2	Rb ^(A,e)	51.0	± 1.5
Cl ^(A,B)	4543	± 47	S ^(B,F)	5.51 %	± 0.36 %
Co ^(A,e)	17.93	± 0.68	Sb ^(A,e)	45.4	± 1.4
Cr ^(A,B)	402	± 13	Sr ^(B,d)	215	± 17
Cu ^(A,c,d)	610	± 70	Ti ^(A,B,d,e,F)	4021	± 86
Fe ^(A,B,d,F)	3.92 %	± 0.21 %	V ^(A,d)	127	± 11
K ^(A,B,d,F)	1.056 %	± 0.049 %	Zn ^(A,B,c,d,e)	4800	± 270

NOTE: Analytical techniques used for certified values (Capital letters indicate that method was used by NIST)

^(A) Instrumental neutron activation analysis (INAA)

^(B) Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF)

^(c) Solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (SS-GFAAS)

^(d) Proton induced X-ray emission analysis (PIXE)

^(e) Photon activation analysis (PAA)

^(F) Prompt gamma activation analysis (PGAA)

Reference Values and Uncertainties: Reference values are based on NIST results from one method for each reported element. The results are validated by the values previously reported for SRM 1648 [4] since INAA and XRF procedures established equivalence of SRM 1648a with SRM 1648 based on previously certified values in the latter. The uncertainties of the NIST results were augmented [2] on the basis of the previously reported differences among the results obtained by different methods in SRM 1648 [4]. These results do not fulfill the criteria for certification since a full estimate of method bias for the determinations in SRM 1648a is not available. The reporting follows the ISO's "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements" and the NIST guidelines [3].

Table 2. Reference Values for the Content of Selected Elements

Element	Mass Fraction (in mg/kg, unless noted as %)			Element	Mass Fraction (in mg/kg, unless noted as %)		
Ag ^(A)	6.0	±	0.3	Se ^(A)	28.4	±	1.1
B ^(F)	161	±	9	Si ^(B)	12.8 %	±	0.4 %
Cs ^(A)	3.4	±	0.2	Sm ^(A)	4.3	±	0.3
La ^(A)	39	±	3	W ^(A)	4.6	±	0.3

NOTE: Analytical techniques used for reference values (Capital letters indicate that method was used by NIST)

^(A) Instrumental neutron activation analysis (INAA)

^(B) Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF)

^(F) Prompt gamma activation analysis (PGAA)

Information Values: Information values that may be of interest and use to the SRM user are given in Table 3. Information values are based on results that did not allow complete assessment of all sources of uncertainty, hence, only estimated means without uncertainties are given.

Table 3. Information Values for the Content of Selected Elements

Element	Mass Fraction (in mg/kg, unless noted as %)		Element	Mass Fraction (in mg/kg, unless noted as %)	
C _{total} ^(g,F)	12.7 %		Hf ^(A)	5.2	
C _{org} ^(g)	2.3 %		Sc ^(A)	6 to 120	
C _{element} ^(g)	10.5 %		Th ^(A)	7 to 107	

NOTE: Analytical techniques used for information values (Capital letters indicate that method was used by NIST)

^(A) Instrumental neutron activation analysis (INAA)

^(F) Prompt gamma activation analysis (PGAA)

^(g) Thermal-optical OCEC method

NOTE: These element values deviate from values in the previous SRM 1648. Sc and Th were found to be inhomogeneous at the 5 mg sample size.

Users may wish to refer to the compilation of literature data for the original SRM 1648 for further information on elements that may occur in the material and are not reported in this certificate [4].

SUPPLEMENTAL INFORMATION

Particle Size

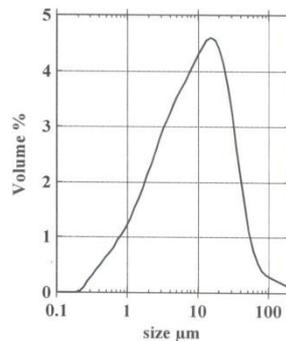


Figure 1. Particle size distributions in SRM 1648a determined in aqueous suspension via laser light scattering instrumentation (Malvern Mastersizer 2000). Calculated 10, 50, and 90 percentile particle sizes (percent volume of particles smaller than the value) for SRM 1648a are: $d_{0.1} = 1.35 \mu\text{m}$, $d_{0.5} = 5.85 \mu\text{m}$, and $d_{0.9} = 30.1 \mu\text{m}$. Uncertainties in these values are estimated at $\pm 10\%$ relative (2s).

Homogeneity Assessment

Three methods were used to investigate the homogeneity of SRM 1648a for the suggested sample size of several milligrams: small-sample INAA, SS-GFAAS, and WDXRF. Results for each of the certified elements are shown in Table 4. All results are given as the relative standard deviations. The contribution from heterogeneity u_{HET} is derived from the measured total standard deviation u_{exp} and its analytical contribution u_{AN} according to

$$u_{\text{exp}}^2 = u_{\text{HET}}^2 + u_{\text{AN}}^2 \quad (1)$$

Based on the models linking sample mass (w) to the homogeneity of particulate materials [5], Kurfürst, Grobecker, and Stoepler have proposed an elemental homogeneity factor H_e that gives the relative standard deviation in percent for the element of interest if 1 mg samples were repeatedly analyzed and no analytical uncertainty were to influence the result (equation 2) [6].

$$H_e = u_{\text{HET}} \sqrt{w} \quad (2)$$

INAA Determinations: INAA has been shown to be applicable for the determination of heterogeneity in small samples because the small samples, which essentially form point sources, provide for great improvements in the assays [7]. In the case of this INAA procedure, the analytical variance is in many instances dominated by the uncertainty from counting statistics listed as “instrument uncertainty” in Table 4. Thirty-six test portions of SRM 1648a were analyzed and the heterogeneity components were calculated by subtracting the analytical uncertainties from the observed experimental uncertainty.

WDXRF Determinations: WDXRF has been used routinely for homogeneity determinations because of the excellent instrument stability. Since the X-ray intensities are attenuated in the sample, the highest contribution comes from the surface sample layers. The analyzed sample mass varies for each element and was calculated from a sample thickness that contributes to 90 % of the X-ray yield. To obtain sample mass, the calculated thickness was multiplied with the sample area exposed to the excitation beam and multiplied with the sample density. The counting statistics are listed under “instrument uncertainty” in Table 4.

SS-GFAAS Determinations: Solid sampling procedures were used in conjunction with GFAAS by directly weighing 20 μg test portions into the graphite furnace. The instrument uncertainty was determined as repeatability of the determination of 20 μg single element solution standards. Twelve measurements were done for each test.

Table 4. Homogeneity test results obtained for certified elements in SRM 1648a

Element	Method	Mass (mg)	Observed uncertainty	Instrument uncertainty	Other uncertainties (estimate)	Uncertainty due to heterogeneity	Kurfirst homogeneity factor
Al	INAA	1.15	1.1	0.24	0.5	0.91	0.98
	WDXRF	0.13	1.4	0.21	0.2	1.37	0.49
As	INAA	1.15	2.6	0.62	1.5	2.07	2.22
	SS-GFAAS	0.036	11.2	2.70	0.7	10.85	2.06
Br	INAA	1.15	1.2	0.63	0.7	0.68	0.73
Ca	INAA	1.15	1.7	1.32	0.5	1.02	1.09
	WDXRF	1.5	1.4	0.15	0.2	1.38	1.69
Cd	SS-GFAAS	0.037	11.9	2.04	0.7	11.70	2.25
Ce	INAA	1.15	3.1	1.23	1.2	2.58	2.77
Cl	INAA	1.15	1.4	1.17	0.5	0.48	0.52
	WDXRF	0.59	1.3	0.36	0.2	1.23	0.95
Co	INAA	1.15	2.5	0.91	1.2	2.00	2.14
Cr	INAA	1.15	6.4	0.51	1.2	6.27	6.72
Cu	INAA	1.15	9.6	8.34	0.5	4.73	5.07
	SS-GFAAS	0.02	19.9	2.55	0.7	19.72	2.79
Fe	INAA	1.15	2.0	0.41	1.2	1.55	1.66
	WDXRF	17	1.3	0.09	0.2	1.28	5.28
K	INAA	1.15	1.9	1.17	0.5	1.42	1.53
	WDXRF	1.1	1.5	0.32	0.2	1.45	1.52
Mg	INAA	1.15	4.2	3.92	0.7	1.38	1.48
	WDXRF	0.22	1.4	0.42	0.2	1.32	0.62
Mn	INAA	1.15	3.1	0.46	0.5	3.02	3.24
	WDXRF	7.1	2.0	0.28	0.2	1.97	5.25
Na	INAA	1.15	1.6	0.53	0.5	1.41	1.52
	WDXRF	0.13	1.4	0.99	0.2	0.97	0.35
Ni	SS-GFAAS	0.022	14.0	3.98	0.7	13.40	1.99
Pb	SS-GFAAS	0.026	11.4	3.90	0.7	10.69	1.72
Rb	INAA	1.15	10.2	9.13	1.2	4.39	4.70
S	WDXRF	0.59	1.5	0.13	0.2	1.48	1.14
Sb	INAA	1.15	2.8	0.60	1.2	2.46	2.64
Sr	WDXRF	36	1.7	0.25	0.2	1.67	10.02
Ti	INAA	1.15	5.9	4.00	0.7	4.24	4.55
	WDXRF	2.6	1.8	0.40	0.2	1.74	2.81
V	INAA	1.15	1.1	0.51	0.5	0.80	0.85
Zn	INAA	1.15	1.9	0.25	1.2	1.45	1.56
	SS-GFAAS	0.028	14.6	2.38	0.7	14.39	2.41

The results are to some degree dependent on the method used, but in general, follow the predictions of the sampling models. Best estimates for heterogeneity may be obtained by analyses at the desired sample size (e.g., 1 mg) with a method that has smaller than 1 % uncertainties. Nevertheless, WDXRF and particularly GFAAS results, from much smaller sample sizes, fall into the same range as the INAA results obtained with 1.15 mg samples. The results reveal that most of the certified elements may exhibit 1 % or less relative uncertainty due to heterogeneity when the recommended sample size of 5 mg is used. A small group of metals, Co, Cr, Fe, Mn, and Ti seem to be affected by about 2 %, and Sr by nearly 5 %. However, these uncertainties are included in the expanded uncertainties of the certified values. The values in Table 4 nevertheless can give some guidance to analysts using significantly smaller sample sizes.

REFERENCES

- [1] May, W.E.; Gills, T.E.; Parris, R.; Beck, II, C.M.; Fassett, J.D.; Gettings, R.J.; Greenberg, R.R.; Guenther, F.R.; Kramer, G.; MacDonald, B.S.; Wise, S.A.; *Definitions of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements*; NIST Special Publication 260-136 (1999); available at <http://ts.nist.gov/MeasurementServices/ReferenceMaterials/PUBLICATIONS.cfm>.
- [2] Levenson, M.S.; Banks, D.L.; Eberhardt, K.R.; Gill, L.M.; Guthrie, W.F.; Liu, H.K.; Vangel, M.G.; Yen, J.H.; Zhang N.F.; *An approach to combining results from multiple methods motivated by the ISO GUM*; J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol., Vol. 105, pp. 571–579. (2000).
- [3] ISO; *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*; ISBN 92-67-10188-9, 1st ed.; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland (1993); see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297; U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1994); available at <http://physics.nist.gov/Pubs/>.
- [4] Roelandts, I.; Gladney, E.S.; *Consensus values for NIST biological and environmental Standard Reference Materials*; Fresenius J. Anal. Chem., Vol. 360, pp. 327–338 (1998).
- [5] Ingamells, C.O.; Switzer, P.; *A Proposed Sampling Constant for Use in Geochemical Analysis*; Talanta, Vol. 20, pp. 547–568, (1973).
- [6] Kurfirst, U.; Pauwels, J.; Grobecker, K.-H.; Stoeppler, M.; Muntau, H.; *Micro-heterogeneity of trace elements in reference materials - determination and statistical evaluation*; Fresenius J. Anal. Chem., Vol. 345, pp. 112–120 (1993).
- [7] Zeisler, R.; *Investigations by INAA for the Development of Natural Matrix Standard Reference Materials (SRMs) Suitable for Small Sample Analysis*; J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 245, No. 1, pp. 81–85 (2000).

Users of this SRM should ensure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: telephone (301) 975-6776; fax (301) 926-4751; e-mail srminfo@nist.gov; or via the Internet at <http://www.nist.gov/srm>.

APPENDIX

Analysts

Analytical Chemistry Division, National Institute of Standards and Technology

E. A. Mackey
A. F. Marlow
J. R. Sieber
R. O. Spatz
R. Zeisler

Cooperating laboratories and analysts

Desert Research Institute, Reno, NV, USA: S.D. Kohl
Federal Institute for Materials' Research and Testing (BAM), Germany: M. Hedrich; C. Segebade
National Institute of Nuclear Research (ININ) and National University of Mexico, Mexico:
M. Navarrete; G. Zarazúa; P. Avila; T. Martinez; C. Solís
Sunset Laboratory Inc., Tigard, OR, USA: R. Cary
University of Sao Paulo, Brazil: C.S. Nomura; P.V. Oliveira

ANEXO F- CERTIFICADO DE ANÁLISE DAS AMOSTRAS SCK, Mol.



Laboratory NAA
Boeretang 200 B-2400 Mol
tel. +32 14 332721 fax. +32 14 321056
kONAA@sckcen.be

ISO/IEC 17005:2005 Accredited Laboratory
Authorised Laboratory by FAVV
Validated supplier of IRMM
Member of k_0 International Scientific Committee



SCK-CEN

Studiecentrum voor Kernenergie

Stichting van Openbaar Nut

www.sckcen.be

Analysis Report

Labo NAA
Vermaercke, Peter
Mol

Final

Analysis Method : k_0 - Neutron Activation Analysis

Report Number : **02-030**
Report Date : **2008-11-05**

Customer Order Reference:
Customer Order Date : **2008-10-29**
Number of Samples :
Order Info :

1	Sample description:	Our reference:	45
		Customer reference:	PM10_J031
		Description:	
		Reception Date:	2008-10-29
		Analysis Date From:	2008-10-29
		To:	2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 19000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.17		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 5.4		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.13		mg/kg
Si (Silicon)	< 130000		mg/kg
S (Sulfur)	< 19		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 1.3		mg/kg
K (Potassium)	< 5.0		mg/kg
Ca (Calcium)	< 8.0		mg/kg
Sc (Scandium)	0.00112	0.00029	mg/kg
Ti (Titanium)	< 2.2		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.0053		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.074		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.043		mg/kg
Fe (Iron)	21.9	2.2	mg/kg
Co (Cobalt)	0.0087	0.0029	mg/kg
Ni (Nickel)	< 190		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.29		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.12		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.24		mg/kg
Ge (Germanium)	< 11		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.10		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.038		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.15		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.40		mg/kg
Sr (Strontium)	< 2.2		mg/kg
Y (Yttrium)	< 210		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.7		mg/kg
Nb (Niobium)	< 12		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 2.3		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 1 of 60)

Ru (Ruthenium)	< 0.029		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.53		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.021		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 4.1		mg/kg
In (Indium)	< 0.0021		mg/kg
Sn (Tin)	< 1.6		mg/kg
Sb (Antimony)	0.028	0.008	mg/kg
Te (Tellurium)	< 1.4		mg/kg
I (Iodine)	< 0.056		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0039		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.5		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.034		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.043		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 1.6		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.41		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.020		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00075		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.074		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0024		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.014		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.22		mg/kg
Er (Erbium)	< 1.4		mg/kg
Tm (Thulium)	< 0.0071		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0078		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.15		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0050		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0026		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.15		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.023		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.023		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.047		mg/kg
Pt (Platinum)	< 4.0		mg/kg
Au (Gold)	< 0.0047		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.017		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0063		mg/kg
U (Uranium)	< 0.015		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 2 of 60)

2

Sample description:	Our reference:	46	
	Customer reference:	PM10_J032	
	Description:		
	Reception Date:	2008-10-29	
	Analysis Date From:	2008-10-29	To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 21000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.037		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 5.8		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.14		mg/kg
Si (Silicon)	< 110		mg/kg
S (Sulfur)	< 370		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 1.2		mg/kg
K (Potassium)	< 2.2		mg/kg
Ca (Calcium)	< 9		mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00016		mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.0		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.0060		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.057		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.034		mg/kg
Fe (Iron)	7.4	1.8	mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0055		mg/kg
Ni (Nickel)	< 170		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.08		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.11		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.12		mg/kg
Ge (Germanium)	< 12		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.048		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.037		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.11		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.40		mg/kg
Sr (Strontium)	< 2.2		mg/kg
Y (Yttrium)	< 230		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 530		mg/kg
Nb (Niobium)	< 13		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.63		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.029		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.57		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.021		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 1300		mg/kg
In (Indium)	< 0.0024		mg/kg
Sn (Tin)	< 1.6		mg/kg
Sb (Antimony)	0.023	0.007	mg/kg
Te (Tellurium)	< 1.5		mg/kg
I (Iodine)	< 0.064		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0040		mg/kg
Ba (Barium)	< 2.4		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.021		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.017		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.8		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.28		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.0026		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00075		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.073		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0023		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.010		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.023		mg/kg
Er (Erbium)	< 1.1		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 3 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0068		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.010		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.12		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0049		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0026		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.060		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.019		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.023		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.016		mg/kg
Pt (Platinum)	< 1.2		mg/kg
Au (Gold)	< 0.0018		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.009		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0016		mg/kg
U (Uranium)	< 0.010		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 4 of 60)

3

Sample description:	Our reference:	47
	Customer reference:	PM10_J033
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 2100		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.17		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 5.3		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.11		mg/kg
Si (Silicon)	< 140000		mg/kg
S (Sulfur)	< 18		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.42		mg/kg
K (Potassium)	< 12		mg/kg
Ca (Calcium)	< 9		mg/kg
Sc (Scandium)	0.00067	0.00028	mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.5		mg/kg
V (Vanadium)	0.019	0.007	mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.024		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.036		mg/kg
Fe (Iron)	11.9	1.9	mg/kg
Co (Cobalt)	0.0083	0.0023	mg/kg
Ni (Nickel)	< 140		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.43		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.11		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.25		mg/kg
Ge (Germanium)	< 7.2		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.10		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.026		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.15		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.40		mg/kg
Sr (Strontium)	< 2.1		mg/kg
Y (Yttrium)	< 220		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.6		mg/kg
Nb (Niobium)	< 12		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.9		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.028		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.52		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.020		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 4.2		mg/kg
In (Indium)	< 0.0023		mg/kg
Sn (Tin)	< 1.6		mg/kg
Sb (Antimony)	0.014	0.007	mg/kg
Te (Tellurium)	< 1.5		mg/kg
I (Iodine)	< 0.060		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0038		mg/kg
Ba (Barium)	< 2.5		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.062		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.011		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 1.6		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.44		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.020		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00071		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.070		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0022		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0072		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.22		mg/kg
Er (Erbium)	< 1.5		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 5 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0066		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.010		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.17		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0049		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0015		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.15		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.069		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.023		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.049		mg/kg
Pt (Platinum)	< 3.8		mg/kg
Au (Gold)	< 0.0046		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.016		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0028		mg/kg
U (Uranium)	< 0.015		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 6 of 60)

4

Sample description:	Our reference:	48
	Customer reference:	PM10_J034
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 2300		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.12		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 5.8		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.13		mg/kg
Si (Silicon)	< 130000		mg/kg
S (Sulfur)	< 390		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 1.2		mg/kg
K (Potassium)	< 9		mg/kg
Ca (Calcium)	< 9		mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00017		mg/kg
Ti (Titanium)	< 2.3		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.0058		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.09		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.037		mg/kg
Fe (Iron)	11.5	2.1	mg/kg
Co (Cobalt)	0.0070	0.0023	mg/kg
Ni (Nickel)	< 200		mg/kg
Cu (Copper)	24.6	1.2	mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.11		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.21		mg/kg
Ge (Germanium)	< 7.5		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.09		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.039		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.15		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.54		mg/kg
Sr (Strontium)	< 2.4		mg/kg
Y (Yttrium)	< 240		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.6		mg/kg
Nb (Niobium)	< 13		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 2.7		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.034		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.56		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.021		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 3.0		mg/kg
In (Indium)	< 0.0025		mg/kg
Sn (Tin)	< 1.8		mg/kg
Sb (Antimony)	0.014	0.007	mg/kg
Te (Tellurium)	< 2.9		mg/kg
I (Iodine)	< 0.066		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0025		mg/kg
Ba (Barium)	< 2.6		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.057		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.043		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 1.4		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.72		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.009		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00075		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.074		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0025		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.011		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.051		mg/kg
Er (Erbium)	< 1.6		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 7 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0072		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.010		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.13		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0057		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0028		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.12		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.043		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.032		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.033		mg/kg
Pt (Platinum)	< 2.6		mg/kg
Au (Gold)	< 0.0034		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.019		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0044		mg/kg
U (Uranium)	< 0.010		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 8 of 60)

5

Sample description:	Our reference:	49	
	Customer reference:	PM10_J035	
	Description:		
	Reception Date:	2008-10-29	
	Analysis Date From:	2008-10-29	To : 2008-10-29
Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 11000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.062		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 5.2		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.13		mg/kg
Si (Silicon)	< 130000		mg/kg
S (Sulfur)	< 19		mg/kg
Cl (Chlorine)	9	5	mg/kg
K (Potassium)	< 6.7		mg/kg
Ca (Calcium)	< 9		mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00012		mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.7		mg/kg
V (Vanadium)	0.045	0.008	mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.061		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.033		mg/kg
Fe (Iron)	7.1	1.4	mg/kg
Co (Cobalt)	0.0052	0.0018	mg/kg
Ni (Nickel)	< 190		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.17		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.09		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.15		mg/kg
Ge (Germanium)	< 10		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.036		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.026		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.069		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.39		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.7		mg/kg
Y (Yttrium)	< 200		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 0.9		mg/kg
Nb (Niobium)	< 12		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.51		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.023		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.51		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.015		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.8		mg/kg
In (Indium)	< 0.0021		mg/kg
Sn (Tin)	< 1.6		mg/kg
Sb (Antimony)	0.033	0.006	mg/kg
Te (Tellurium)	< 2.2		mg/kg
I (Iodine)	< 0.054		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0033		mg/kg
Ba (Barium)	< 7.9		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.013		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.035		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.74		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.55		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.0020		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00046		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.051		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0017		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.014		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.016		mg/kg
Er (Erbium)	< 1.4		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 9 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0047		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0080		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.15		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0060		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0019		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.046		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.013		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.024		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.015		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.56		mg/kg
Au (Gold)	< 0.0009		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.013		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0027		mg/kg
U (Uranium)	< 0.014		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 10 of 60)

6

Sample description:	Our reference:	50	
	Customer reference:	PM10_J036	
	Description:		
	Reception Date:	2008-10-29	
	Analysis Date From:	2008-10-29	To : 2008-10-29
Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 6500		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.22		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 6.0		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.14		mg/kg
S (Sulfur)	< 400		mg/kg
Cl (Chlorine)	12	5	mg/kg
K (Potassium)	< 16		mg/kg
Ca (Calcium)	< 9		mg/kg
Sc (Scandium)	0.00108	0.00023	mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.7		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.013		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.040		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.038		mg/kg
Fe (Iron)	13.7	1.4	mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0010		mg/kg
Ni (Nickel)	< 200		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.59		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.08		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.40		mg/kg
Ge (Germanium)	< 10		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.17		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.016		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.16		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.25		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.1		mg/kg
Y (Yttrium)	< 240		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 0.73		mg/kg
Nb (Niobium)	< 13		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 2.6		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.015		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.57		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.009		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 5.8		mg/kg
In (Indium)	< 0.0025		mg/kg
Sn (Tin)	< 1.3		mg/kg
Sb (Antimony)	0.017	0.007	mg/kg
Te (Tellurium)	< 1.4		mg/kg
I (Iodine)	< 0.067		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0018		mg/kg
Ba (Barium)	< 2.6		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.11		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.0014		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 2.7		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.39		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.017		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00030		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.036		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.00023		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.011		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.10		mg/kg
Er (Erbium)	< 1.6		mg/kg
Tm (Thulium)	< 0.0035		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 11 of 60)

Yb (Ytterbium)	< 0.0048		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.13		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0022		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0008		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.22		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.08		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.016		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.065		mg/kg
Pt (Platinum)	< 4.8		mg/kg
Au (Gold)	< 0.0066		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.008		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0036		mg/kg
U (Uranium)	< 0.010		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 12 of 60)

7

Sample description:	Our reference:	51	
	Customer reference:	PM10_J037	
	Description:		
	Reception Date:	2008-10-29	
	Analysis Date From:	2008-10-29	To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 4500		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.077		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 5.2		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.12		mg/kg
Si (Silicon)	< 130000		mg/kg
S (Sulfur)	< 18		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 1.3		mg/kg
K (Potassium)	< 9		mg/kg
Ca (Calcium)	< 7.8		mg/kg
Sc (Scandium)	0.00066	0.00018	mg/kg
Ti (Titanium)	< 2.1		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.017		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.020		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.035		mg/kg
Fe (Iron)	8.6	1.1	mg/kg
Co (Cobalt)	0.0040	0.0015	mg/kg
Ni (Nickel)	< 200		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.21		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.060		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.19		mg/kg
Ge (Germanium)	< 8		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.042		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.022		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.08		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.28		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.3		mg/kg
Y (Yttrium)	< 210		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 0.75		mg/kg
Nb (Niobium)	< 11		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.60		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.019		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.51		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.010		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.9		mg/kg
In (Indium)	< 0.0022		mg/kg
Sn (Tin)	< 1.5		mg/kg
Sb (Antimony)	0.014	0.005	mg/kg
Te (Tellurium)	< 1.9		mg/kg
I (Iodine)	< 0.056		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0011		mg/kg
Ba (Barium)	< 2.4		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.025		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.022		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.9		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 1.0		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.0023		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00045		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.048		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0013		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.013		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.020		mg/kg
Er (Erbium)	< 1.4		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 13 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0049		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0059		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.16		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0029		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0017		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.057		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.016		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.026		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.019		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.65		mg/kg
Au (Gold)	< 0.0010		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.0056		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.00024		mg/kg
U (Uranium)	< 0.017		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 14 of 60)

8

Sample description:	Our reference:	52	
	Customer reference:	PM10_J038	
	Description:		
	Reception Date:	2008-10-29	
	Analysis Date From:	2008-10-29	To : 2008-10-29
Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 34000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.12		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 5.9		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.15		mg/kg
Si (Silicon)	< 66000		mg/kg
S (Sulfur)	< 370		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 1.3		mg/kg
K (Potassium)	< 8		mg/kg
Ca (Calcium)	< 10		mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00019		mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.3		mg/kg
V (Vanadium)	0.026	0.007	mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.0058		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.034		mg/kg
Fe (Iron)	8.7	2.1	mg/kg
Co (Cobalt)	0.0048	0.0024	mg/kg
Ni (Nickel)	< 180		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.33		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.11		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.22		mg/kg
Ge (Germanium)	< 14		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.09		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.041		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.15		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.62		mg/kg
Sr (Strontium)	< 2.5		mg/kg
Y (Yttrium)	< 220		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.6		mg/kg
Nb (Niobium)	< 13		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 2.4		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.035		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.58		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.021		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 3.1		mg/kg
In (Indium)	< 0.0024		mg/kg
Sn (Tin)	< 1.7		mg/kg
Sb (Antimony)	0.022	0.008	mg/kg
Te (Tellurium)	< 3.9		mg/kg
I (Iodine)	< 0.064		mg/kg
Cs (Caesium)	0.0060	0.0028	mg/kg
Ba (Barium)	< 2.4		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.057		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.056		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 1.5		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.9		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.009		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00033		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.079		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0026		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.011		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.053		mg/kg
Er (Erbium)	< 1.5		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 15 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0072		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.013		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.12		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.009		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0028		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.13		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.046		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.040		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.036		mg/kg
Pt (Platinum)	< 2.6		mg/kg
Au (Gold)	< 0.0035		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.020		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0072		mg/kg
U (Uranium)	< 0.010		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 16 of 60)

9

Sample description:	Our reference:	53
	Customer reference:	PM10_J039
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 280000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.16		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 5.3		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.16		mg/kg
Si (Silicon)	< 110000		mg/kg
S (Sulfur)	< 21		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 1.3		mg/kg
K (Potassium)	< 13		mg/kg
Ca (Calcium)	< 9		mg/kg
Sc (Scandium)	0.00074	0.00025	mg/kg
Ti (Titanium)	< 2.1		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.009		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.072		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.034		mg/kg
Fe (Iron)	13.5	2.0	mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0016		mg/kg
Ni (Nickel)	< 170		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.41		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.11		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.23		mg/kg
Ge (Germanium)	< 20		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.09		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.027		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.13		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.43		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.8		mg/kg
Y (Yttrium)	< 190		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.2		mg/kg
Nb (Niobium)	< 12		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 2.0		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.026		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.54		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.016		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 3.7		mg/kg
In (Indium)	< 0.0019		mg/kg
Sn (Tin)	< 1.5		mg/kg
Sb (Antimony)	< 0.0060		mg/kg
Te (Tellurium)	< 2.7		mg/kg
I (Iodine)	< 0.050		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0032		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.8		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.055		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.037		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 1.5		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.66		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.018		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00048		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.056		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0018		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.012		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.20		mg/kg
Er (Erbium)	< 1.3		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 17 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0054		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.009		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.14		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0040		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0018		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.13		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.018		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.027		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.045		mg/kg
Pt (Platinum)	< 3.5		mg/kg
Au (Gold)	< 0.0041		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.014		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0062		mg/kg
U (Uranium)	< 0.015		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 18 of 60)

10

Sample description:	Our reference:	54	
	Customer reference:	PM10_J040	
	Description:		
	Reception Date:	2008-10-29	
	Analysis Date From:	2008-10-29	To : 2008-10-29
Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 310000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.76		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 5.9		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.17		mg/kg
Si (Silicon)	< 100000		mg/kg
S (Sulfur)	< 460		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 1.2		mg/kg
K (Potassium)	< 110		mg/kg
Ca (Calcium)	< 11		mg/kg
Sc (Scandium)	< 9		mg/kg
Ti (Titanium)	< 2.3		mg/kg
V (Vanadium)	0.019	0.008	mg/kg
Cr (Chromium)	< 580		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.037		mg/kg
Fe (Iron)	< 80000		mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.061		mg/kg
Ni (Nickel)	< 170		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.9		mg/kg
Zn (Zinc)	< 90		mg/kg
Ga (Gallium)	< 1.0		mg/kg
Ge (Germanium)	< 21		mg/kg
As (Arsenic)	< 1.1		mg/kg
Se (Selenium)	< 73		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.15		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 6.2		mg/kg
Sr (Strontium)	< 4.2		mg/kg
Y (Yttrium)	< 210		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 340		mg/kg
Nb (Niobium)	< 13		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 2.2		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 12		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.59		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.42		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 110		mg/kg
In (Indium)	< 0.0023		mg/kg
Sn (Tin)	< 1.7		mg/kg
Sb (Antimony)	< 1.8		mg/kg
Te (Tellurium)	< 1700		mg/kg
I (Iodine)	< 0.063		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.50		mg/kg
Ba (Barium)	< 2.3		mg/kg
La (Lanthanum)	< 2.2		mg/kg
Ce (Cerium)	< 110		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 22		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 3.9		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.17		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.011		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.37		mg/kg
Tb (Terbium)	< 27		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.011		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.58		mg/kg
Er (Erbium)	< 1.4		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 19 of 60)

Tm (Thulium)	< 90		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 3.2		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.12		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 4.1		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 24		mg/kg
W (Tungsten)	< 1.4		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.28		mg/kg
Os (Osmium)	< 78		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.28		mg/kg
Pt (Platinum)	< 240		mg/kg
Au (Gold)	< 0.09		mg/kg
Hg (Mercury)	< 74		mg/kg
Th (Thorium)	< 36		mg/kg
U (Uranium)	< 0.010		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 20 of 60)

11

Sample description:	Our reference:	55
	Customer reference:	PM2.5_J021
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 1500		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.0036		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 3.0		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.065		mg/kg
Si (Silicon)	< 67000		mg/kg
S (Sulfur)	< 18		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.55		mg/kg
K (Potassium)	< 0.48		mg/kg
Ca (Calcium)	< 0.35		mg/kg
Sc (Scandium)	0.00025	0.00005	mg/kg
Ti (Titanium)	1.8	0.5	mg/kg
V (Vanadium)	0.014	0.004	mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.024		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.046		mg/kg
Fe (Iron)	3.8	0.9	mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0012		mg/kg
Ni (Nickel)	< 100		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.0071		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.070		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.008		mg/kg
Ge (Germanium)	< 2.3		mg/kg
As (Arsenic)	0.0087	0.0023	mg/kg
Se (Selenium)	< 0.019		mg/kg
Br (Bromine)	0.028	0.006	mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.18		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.3		mg/kg
Y (Yttrium)	< 63		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.0		mg/kg
Nb (Niobium)	< 5.4		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.16		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.014		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.041		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.012		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.22		mg/kg
In (Indium)	< 0.0010		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.79		mg/kg
Sb (Antimony)	0.060	0.004	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.46		mg/kg
I (Iodine)	< 0.026		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0024		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.2		mg/kg
La (Lanthanum)	0.0078	0.0021	mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.020		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.076		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.16		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00043		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00009		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.042		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0012		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0062		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0020		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.023		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 21 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0050		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0043		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.023		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0022		mg/kg
Ta (Tantalum)	0.0026	0.0007	mg/kg
W (Tungsten)	< 0.0067		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0012		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.009		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0014		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.15		mg/kg
Au (Gold)	0.00242	0.00018	mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.009		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0031		mg/kg
U (Uranium)	< 0.008		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 22 of 60)

12

Sample description:	Our reference:	56	
	Customer reference:	PM2.5_J022	
	Description:		
	Reception Date:	2008-10-29	
	Analysis Date From:	2008-10-29	To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 25000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.0048		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 3.0		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.079		mg/kg
Si (Silicon)	< 55000		mg/kg
S (Sulfur)	< 170		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.53		mg/kg
K (Potassium)	< 0.27		mg/kg
Ca (Calcium)	< 3.1		mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00022		mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.1		mg/kg
V (Vanadium)	0.012	0.004	mg/kg
Cr (Chromium)	0.052	0.025	mg/kg
Mn (Manganese)	0.095	0.008	mg/kg
Fe (Iron)	3.0	1.5	mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0020		mg/kg
Ni (Nickel)	< 90		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.009		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.063		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.009		mg/kg
Ge (Germanium)	< 3.2		mg/kg
As (Arsenic)	0.0085	0.0031	mg/kg
Se (Selenium)	< 0.026		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.016		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.21		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.6		mg/kg
Y (Yttrium)	< 90		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.1		mg/kg
Nb (Niobium)	< 6.0		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.25		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.020		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.066		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.013		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.29		mg/kg
In (Indium)	< 0.0011		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.79		mg/kg
Sb (Antimony)	0.0228	0.0025	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.62		mg/kg
I (Iodine)	< 0.029		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0026		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.1		mg/kg
La (Lanthanum)	0.0093	0.0022	mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.031		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.09		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.45		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00072		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00013		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.10		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0016		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0051		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0031		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.032		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 23 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.014		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0059		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.038		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0031		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0022		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.0077		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0018		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.016		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0018		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.23		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00035		mg/kg
Hg (Mercury)	0.018	0.006	mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0041		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0052		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 24 of 60)

13

Sample description:	Our reference:	57	
	Customer reference:	PM2.5_J023	
	Description:		
	Reception Date:	2008-10-29	
	Analysis Date From:	2008-10-29	To : 2008-10-29
Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 1100		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.0039		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 2.9		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.060		mg/kg
Si (Silicon)	< 64000		mg/kg
S (Sulfur)	< 18		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.55		mg/kg
K (Potassium)	< 0.54		mg/kg
Ca (Calcium)	3.3	1.8	mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00030		mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.0		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.009		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.034		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.029		mg/kg
Fe (Iron)	< 3.0		mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0016		mg/kg
Ni (Nickel)	< 100		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.0077		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.078		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.009		mg/kg
Ge (Germanium)	< 2.6		mg/kg
As (Arsenic)	0.0055	0.0025	mg/kg
Se (Selenium)	< 0.017		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.014		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.28		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.9		mg/kg
Y (Yttrium)	< 90		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.6		mg/kg
Nb (Niobium)	< 5.3		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.16		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.024		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.046		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.019		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 470		mg/kg
In (Indium)	< 0.0010		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.74		mg/kg
Sb (Antimony)	0.0108	0.0032	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.73		mg/kg
I (Iodine)	< 0.017		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0035		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.2		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.0061		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.034		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.08		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.26		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00047		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00070		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.067		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0021		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0054		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0021		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.027		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 25 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0061		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0048		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.032		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0041		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0023		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.0076		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0013		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.016		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0015		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.16		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00010		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.015		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0051		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0077		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 26 of 60)

14

Sample description:	Our reference:	58	
	Customer reference:	PM2.5_J024	
	Description:		
	Reception Date:	2008-10-29	
	Analysis Date From:	2008-10-29	To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 1300		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.0052		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 3.1		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.068		mg/kg
Si (Silicon)	< 69000		mg/kg
S (Sulfur)	< 140		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.58		mg/kg
K (Potassium)	< 0.35		mg/kg
Ca (Calcium)	< 3.4		mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00014		mg/kg
Ti (Titanium)	< 0.77		mg/kg
V (Vanadium)	0.009	0.004	mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.025		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.010		mg/kg
Fe (Iron)	< 1.7		mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.00068		mg/kg
Ni (Nickel)	< 100		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.010		mg/kg
Zn (Zinc)	0.08	0.05	mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.010		mg/kg
Ge (Germanium)	< 3.6		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.0018		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.021		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.017		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.16		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.3		mg/kg
Y (Yttrium)	< 110		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 0.8		mg/kg
Nb (Niobium)	< 6.0		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.26		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.016		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.071		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.010		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.30		mg/kg
In (Indium)	< 0.0012		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.8		mg/kg
Sb (Antimony)	0.015	0.004	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.55		mg/kg
I (Iodine)	< 0.033		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0020		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.2		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.0062		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.025		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.09		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.38		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00074		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00015		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.075		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0012		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0054		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0032		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.037		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 27 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.010		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0032		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.049		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0025		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0016		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.008		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0019		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.013		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0019		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.24		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00036		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.009		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0032		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0028		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 28 of 60)

15

Sample description:	Our reference:	59
	Customer reference:	PM2.5_J025
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 1300		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.0075		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 2.7		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.061		mg/kg
Si (Silicon)	< 65000		mg/kg
S (Sulfur)	< 18		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.55		mg/kg
K (Potassium)	< 1.1		mg/kg
Ca (Calcium)	< 0.35		mg/kg
Sc (Scandium)	0.00037	0.00010	mg/kg
Ti (Titanium)	< 0.9		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.0060		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.031		mg/kg
Mn (Manganese)	0.087	0.008	mg/kg
Fe (Iron)	< 1.6		mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0021		mg/kg
Ni (Nickel)	< 100		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.018		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.055		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.017		mg/kg
Ge (Germanium)	< 3.6		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.0062		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.016		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.016		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.17		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.1		mg/kg
Y (Yttrium)	< 90		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 0.9		mg/kg
Nb (Niobium)	< 5.2		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.13		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.013		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.09		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.010		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.21		mg/kg
In (Indium)	< 0.0010		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.71		mg/kg
Sb (Antimony)	< 0.009		mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.46		mg/kg
I (Iodine)	< 0.024		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0020		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.1		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.0023		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.010		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.12		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.16		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00044		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00031		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.038		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0011		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0058		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0025		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.12		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 29 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0033		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0039		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.073		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0021		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0008		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.009		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0020		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.009		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0022		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.14		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00025		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.0044		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0028		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0078		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 30 of 60)

16

Sample description:	Our reference:	60
	Customer reference:	PM2.5_J026
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 4700		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.010		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 3.2		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.077		mg/kg
Si (Silicon)	< 63000		mg/kg
S (Sulfur)	< 190		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.59		mg/kg
K (Potassium)	1.2	0.6	mg/kg
Ca (Calcium)	< 3.7		mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00025		mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.0		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.009		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.049		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.012		mg/kg
Fe (Iron)	< 2.8		mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0036		mg/kg
Ni (Nickel)	< 100		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.023		mg/kg
Zn (Zinc)	< 430		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.020		mg/kg
Ge (Germanium)	< 5.5		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.008		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.028		mg/kg
Br (Bromine)	0.030	0.007	mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.26		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.6		mg/kg
Y (Yttrium)	< 110		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.3		mg/kg
Nb (Niobium)	< 6.2		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.21		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.020		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.15		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.016		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.28		mg/kg
In (Indium)	< 0.0011		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.9		mg/kg
Sb (Antimony)	0.0253	0.0025	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.70		mg/kg
I (Iodine)	< 0.032		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0029		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.2		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.0064		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.029		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.13		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.23		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00073		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00056		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.055		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0016		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0058		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0040		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.17		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of k = 2, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 31 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0048		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0065		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.063		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.021		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0019		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.011		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0031		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.014		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0029		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.21		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00032		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.012		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0041		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0031		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 32 of 60)

17

Sample description:	Our reference:	61	
	Customer reference:	PM2.5_J027	
	Description:		
	Reception Date:	2008-10-29	
	Analysis Date From:	2008-10-29	To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 1000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.0046		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 2.9		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.060		mg/kg
Si (Silicon)	< 68000		mg/kg
S (Sulfur)	< 18		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.56		mg/kg
K (Potassium)	1.15	0.31	mg/kg
Ca (Calcium)	3.7	1.9	mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00012		mg/kg
Ti (Titanium)	1.0	0.5	mg/kg
V (Vanadium)	< 0.009		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.023		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.028		mg/kg
Fe (Iron)	4.1	0.9	mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0008		mg/kg
Ni (Nickel)	< 100		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.009		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.043		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.011		mg/kg
Ge (Germanium)	< 3.1		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.0059		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.013		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.017		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.14		mg/kg
Sr (Strontium)	< 0.8		mg/kg
Y (Yttrium)	< 110		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 0.70		mg/kg
Nb (Niobium)	< 5.4		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.17		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.010		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.053		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.009		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 460		mg/kg
In (Indium)	< 0.0010		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.77		mg/kg
Sb (Antimony)	0.0111	0.0015	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.40		mg/kg
I (Iodine)	< 0.025		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0017		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.1		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.0065		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.014		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.09		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.14		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00049		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00012		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.030		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0008		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0057		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0023		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.034		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 33 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0028		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0032		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.050		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0014		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0009		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.008		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0014		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.0075		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0017		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.17		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00031		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.0064		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0022		mg/kg
U (Uranium)	< 0.008		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 34 of 60)

18

Sample description:	Our reference:	62
	Customer reference:	PM2.5_J028
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 3400		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.0059		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 3.0		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.072		mg/kg
Si (Silicon)	< 60000		mg/kg
S (Sulfur)	< 150		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.55		mg/kg
K (Potassium)	1.20	0.34	mg/kg
Ca (Calcium)	3.5	1.9	mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00017		mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.1		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.0068		mg/kg
Cr (Chromium)	0.064	0.018	mg/kg
Mn (Manganese)	0.065	0.007	mg/kg
Fe (Iron)	2.2	0.9	mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0012		mg/kg
Ni (Nickel)	< 90		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.011		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.049		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.011		mg/kg
Ge (Germanium)	< 1.6		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.0072		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.020		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.019		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.16		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.1		mg/kg
Y (Yttrium)	< 110		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 0.78		mg/kg
Nb (Niobium)	< 5.9		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.26		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.014		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.08		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.010		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.31		mg/kg
In (Indium)	< 0.0011		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.8		mg/kg
Sb (Antimony)	0.0077	0.0038	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.51		mg/kg
I (Iodine)	< 0.031		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0019		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.2		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.0065		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.024		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.10		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.39		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00078		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00018		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.068		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0011		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0058		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0035		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.046		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 35 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.009		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0043		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.062		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0021		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0014		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.009		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0021		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.013		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0021		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.25		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00037		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.008		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0028		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0032		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 36 of 60)

19

Sample description:	Our reference:	63
	Customer reference:	PM2.5_J029
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 8000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.0069		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 2.6		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.066		mg/kg
Si (Silicon)	< 60000		mg/kg
S (Sulfur)	< 19		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.51		mg/kg
K (Potassium)	< 0.9		mg/kg
Ca (Calcium)	4.6	2.0	mg/kg
Sc (Scandium)	0.00206	0.00018	mg/kg
Ti (Titanium)	1.0	0.5	mg/kg
V (Vanadium)	< 0.0073		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.045		mg/kg
Mn (Manganese)	0.037	0.008	mg/kg
Fe (Iron)	3.5	1.0	mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0016		mg/kg
Ni (Nickel)	< 90		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.016		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.057		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.016		mg/kg
Ge (Germanium)	< 5.0		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.0052		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.024		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.014		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.24		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.5		mg/kg
Y (Yttrium)	< 90		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.1		mg/kg
Nb (Niobium)	< 5.0		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.12		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.019		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.08		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.014		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.18		mg/kg
In (Indium)	< 0.0009		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.70		mg/kg
Sb (Antimony)	0.0101	0.0018	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.65		mg/kg
I (Iodine)	< 0.024		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0026		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.0		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.0052		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.026		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.10		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.14		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00039		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00045		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.048		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0015		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0060		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0022		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.12		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 37 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0042		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0060		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.067		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0032		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0017		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.009		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0019		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.013		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0020		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.12		mg/kg
Au (Gold)	0.00118	0.00013	mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.010		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0038		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0069		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 38 of 60)

20

Sample description:	Our reference:	64
	Customer reference:	PM2.5_J030
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 7600		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.009		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 3.1		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.077		mg/kg
Si (Silicon)	< 59000		mg/kg
S (Sulfur)	< 170		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.58		mg/kg
K (Potassium)	1.4	0.6	mg/kg
Ca (Calcium)	5.0	2.3	mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00032		mg/kg
Ti (Titanium)	< 0.9		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.009		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.066		mg/kg
Mn (Manganese)	0.081	0.008	mg/kg
Fe (Iron)	< 1.8		mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0022		mg/kg
Ni (Nickel)	< 90		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.020		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.079		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.017		mg/kg
Ge (Germanium)	< 5.7		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.0070		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.034		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.017		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.35		mg/kg
Sr (Strontium)	< 2.1		mg/kg
Y (Yttrium)	< 110		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.5		mg/kg
Nb (Niobium)	< 6.0		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.19		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.026		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.13		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.019		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.23		mg/kg
In (Indium)	< 0.0012		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.8		mg/kg
Sb (Antimony)	0.0153	0.0023	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.8		mg/kg
I (Iodine)	< 0.031		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0037		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.2		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.0057		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.038		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.12		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.35		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00062		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00064		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.067		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0021		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0055		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0034		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.16		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 39 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0060	mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.009	mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.059	mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0046	mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0023	mg/kg
W (Tungsten)	< 0.009	mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0028	mg/kg
Os (Osmium)	< 0.020	mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0025	mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.18	mg/kg
Au (Gold)	< 0.00028	mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.015	mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0056	mg/kg
U (Uranium)	< 0.0032	mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 40 of 60)

21

Sample description:	Our reference:	65
	Customer reference:	PM2.5_J041
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 790		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.0060		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 4.7		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.09		mg/kg
Si (Silicon)	< 80000		mg/kg
S (Sulfur)	< 18		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.73		mg/kg
K (Potassium)	8.0	0.7	mg/kg
Ca (Calcium)	5.3	2.5	mg/kg
Sc (Scandium)	0.00056	0.00020	mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.9		mg/kg
V (Vanadium)	0.018	0.005	mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.10		mg/kg
Mn (Manganese)	12.3	0.6	mg/kg
Fe (Iron)	6.5	2.4	mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0023		mg/kg
Ni (Nickel)	< 130		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.015		mg/kg
Zn (Zinc)	1.68	0.13	mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.014		mg/kg
Ge (Germanium)	< 5.1		mg/kg
As (Arsenic)	0.0133	0.0024	mg/kg
Se (Selenium)	< 0.039		mg/kg
Br (Bromine)	0.061	0.005	mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.62		mg/kg
Sr (Strontium)	< 2.5		mg/kg
Y (Yttrium)	< 200		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.6		mg/kg
Nb (Niobium)	< 7.2		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.09		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.036		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.074		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.021		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.14		mg/kg
In (Indium)	< 0.0015		mg/kg
Sn (Tin)	< 1.5		mg/kg
Sb (Antimony)	0.072	0.005	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.49		mg/kg
I (Iodine)	< 0.055		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0028		mg/kg
Ba (Barium)	< 2.2		mg/kg
La (Lanthanum)	0.0133	0.0016	mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.053		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.09		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.30		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00031		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00069		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.075		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0026		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.010		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0019		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.11		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 41 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0069		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.009		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.14		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0060		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0018		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.0064		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0016		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.039		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0017		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.09		mg/kg
Au (Gold)	0.00022	0.00008	mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.019		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.008		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0055		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 42 of 60)

22

Sample description:	Our reference:	66
	Customer reference:	PM2.5_J042
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 580		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.011		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 3.9		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.078		mg/kg
Si (Silicon)	< 73000		mg/kg
S (Sulfur)	< 170		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.58		mg/kg
K (Potassium)	4.2	0.8	mg/kg
Ca (Calcium)	3.9	2.1	mg/kg
Sc (Scandium)	0.00272	0.00029	mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.6		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.010		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.056		mg/kg
Mn (Manganese)	4.99	0.24	mg/kg
Fe (Iron)	< 3.2		mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0022		mg/kg
Ni (Nickel)	< 120		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.025		mg/kg
Zn (Zinc)	1.08	0.11	mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.021		mg/kg
Ge (Germanium)	< 4.1		mg/kg
As (Arsenic)	0.011	0.004	mg/kg
Se (Selenium)	< 0.037		mg/kg
Br (Bromine)	0.021	0.007	mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.62		mg/kg
Sr (Strontium)	< 2.4		mg/kg
Y (Yttrium)	< 170		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.5		mg/kg
Nb (Niobium)	< 6.9		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.19		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.035		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.16		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.020		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.24		mg/kg
In (Indium)	< 0.0014		mg/kg
Sn (Tin)	< 1.2		mg/kg
Sb (Antimony)	0.021	0.008	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.80		mg/kg
I (Iodine)	< 0.049		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.00079		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.8		mg/kg
La (Lanthanum)	0.0073	0.0022	mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.053		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.14		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.59		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00064		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00064		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.071		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0024		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0067		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0037		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.24		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 43 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0066		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.012		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.09		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0059		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0026		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.010		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0033		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.040		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0029		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.18		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00028		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.019		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.008		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0069		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 44 of 60)

23

Sample description:	Our reference:	67
	Customer reference:	PM2.5_J043
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 3900		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.008		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 2.8		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.068		mg/kg
Si (Silicon)	< 61000		mg/kg
S (Sulfur)	< 19		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.52		mg/kg
K (Potassium)	1.3	0.6	mg/kg
Ca (Calcium)	< 0.36		mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00037		mg/kg
Ti (Titanium)	1.0	0.5	mg/kg
V (Vanadium)	< 0.008		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.10		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.032		mg/kg
Fe (Iron)	< 4.8		mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0022		mg/kg
Ni (Nickel)	< 90		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.020		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.09		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.019		mg/kg
Ge (Germanium)	< 4.5		mg/kg
As (Arsenic)	0.0082	0.0030	mg/kg
Se (Selenium)	< 0.038		mg/kg
Br (Bromine)	0.020	0.006	mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.34		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.8		mg/kg
Y (Yttrium)	< 100		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.5		mg/kg
Nb (Niobium)	< 5.0		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.12		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.035		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.10		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.020		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.18		mg/kg
In (Indium)	< 0.0010		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.69		mg/kg
Sb (Antimony)	0.038	0.005	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.61		mg/kg
I (Iodine)	< 0.026		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0037		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.1		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.0044		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.054		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.12		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.38		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00040		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00069		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.073		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0025		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0060		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0024		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.17		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 45 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0067		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.010		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.068		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0059		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0027		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.0066		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0021		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.042		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0022		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.12		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00022		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.020		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.009		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0071		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 46 of 60)

24

Sample description:	Our reference:	68
	Customer reference:	PM2.5_J044
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 4500		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.010		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 3.0		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.076		mg/kg
Si (Silicon)	< 57000		mg/kg
S (Sulfur)	< 210		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.59		mg/kg
K (Potassium)	1.1	0.7	mg/kg
Ca (Calcium)	4.4	2.1	mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00023		mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.0		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.009		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.065		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.020		mg/kg
Fe (Iron)	< 1.5		mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0011		mg/kg
Ni (Nickel)	< 90		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.024		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.052		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.020		mg/kg
Ge (Germanium)	< 5.1		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.0072		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.024		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.016		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.44		mg/kg
Sr (Strontium)	< 0.40		mg/kg
Y (Yttrium)	< 110		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 0.9		mg/kg
Nb (Niobium)	< 6.0		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.17		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.023		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.15		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.012		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.22		mg/kg
In (Indium)	< 0.0011		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.8		mg/kg
Sb (Antimony)	0.0305	0.0027	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.72		mg/kg
I (Iodine)	< 0.031		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0023		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.2		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.0022		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.035		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.12		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.53		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00058		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00043		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.044		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0015		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0054		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0034		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.24		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 47 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0043		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0060		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.058		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0038		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0016		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.009		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0030		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.029		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0027		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.16		mg/kg
Au (Gold)	0.00039	0.00013	mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.012		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0056		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0037		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 48 of 60)

25

Sample description:	Our reference:	69
	Customer reference:	PM2.5_J045
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 1700		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.011		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 2.9		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.064		mg/kg
Si (Silicon)	< 65000		mg/kg
S (Sulfur)	< 18		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.55		mg/kg
K (Potassium)	< 1.8		mg/kg
Ca (Calcium)	3.3	1.9	mg/kg
Sc (Scandium)	0.00031	0.00009	mg/kg
Ti (Titanium)	1.1	0.5	mg/kg
V (Vanadium)	< 0.0061		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.08		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.014		mg/kg
Fe (Iron)	< 2.2		mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0028		mg/kg
Ni (Nickel)	< 110		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.032		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.063		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.027		mg/kg
Ge (Germanium)	< 3.8		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.0045		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.022		mg/kg
Br (Bromine)	0.015	0.005	mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.54		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.6		mg/kg
Y (Yttrium)	< 100		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 0.52		mg/kg
Nb (Niobium)	< 5.4		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.079		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.023		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.16		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.013		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.12		mg/kg
In (Indium)	< 0.0010		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.74		mg/kg
Sb (Antimony)	0.0386	0.0026	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.34		mg/kg
I (Iodine)	< 0.027		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0024		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.1		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.0040		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.037		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.13		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.21		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00019		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00037		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.044		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0018		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0059		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0022		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.61		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of k = 2, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 49 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0047		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0070		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.073		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0034		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0014		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.009		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0018		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.023		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0014		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.077		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00014		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.014		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0070		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0048		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 50 of 60)

26

Sample description:	Our reference:	70
	Customer reference:	PM2.5_J046
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 2000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.016		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 3.2		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.072		mg/kg
Si (Silicon)	< 66000		mg/kg
S (Sulfur)	< 170		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.61		mg/kg
K (Potassium)	< 1.8		mg/kg
Ca (Calcium)	< 3.4		mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00030		mg/kg
Ti (Titanium)	< 0.8		mg/kg
V (Vanadium)	0.013	0.004	mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.09		mg/kg
Mn (Manganese)	1.10	0.06	mg/kg
Fe (Iron)	< 4.5		mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0019		mg/kg
Ni (Nickel)	< 100		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.043		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.064		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.032		mg/kg
Ge (Germanium)	< 4.6		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.0040		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.030		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.016		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.73		mg/kg
Sr (Strontium)	< 2.1		mg/kg
Y (Yttrium)	< 120		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 1.1		mg/kg
Nb (Niobium)	< 6.2		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.14		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.033		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.27		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.014		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.19		mg/kg
In (Indium)	< 0.0013		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.9		mg/kg
Sb (Antimony)	0.0072	0.0020	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.54		mg/kg
I (Iodine)	< 0.036		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0016		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.4		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.0035		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.063		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.16		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.40		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00054		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00067		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.10		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0018		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0062		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0039		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.80		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of k = 2, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 51 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.015		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0074		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.066		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0049		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0031		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.011		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0032		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.042		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0035		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.13		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00022		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.016		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0077		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0025		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 52 of 60)

27

Sample description:	Our reference:	71
	Customer reference:	PM2.5_J047
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 10000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.013		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 2.6		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.070		mg/kg
Si (Silicon)	< 48000		mg/kg
S (Sulfur)	< 17		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.41		mg/kg
K (Potassium)	< 2.4		mg/kg
Ca (Calcium)	< 0.32		mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00041		mg/kg
Ti (Titanium)	1.1	0.5	mg/kg
V (Vanadium)	< 0.009		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.12		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.046		mg/kg
Fe (Iron)	< 5.8		mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0049		mg/kg
Ni (Nickel)	< 77		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.035		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.09		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.030		mg/kg
Ge (Germanium)	< 5.8		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.0053		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.040		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.014		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.9		mg/kg
Sr (Strontium)	< 0.72		mg/kg
Y (Yttrium)	< 80		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 0.37		mg/kg
Nb (Niobium)	< 4.8		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.09		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.041		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.17		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.021		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.15		mg/kg
In (Indium)	< 0.0009		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.66		mg/kg
Sb (Antimony)	0.0068	0.0019	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.43		mg/kg
I (Iodine)	< 0.024		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0011		mg/kg
Ba (Barium)	< 0.9		mg/kg
La (Lanthanum)	0.0055	0.0025	mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.065		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.15		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.26		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00035		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00034		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.073		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0015		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0051		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0026		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.54		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of k = 2, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 53 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0073		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.009		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.058		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.035		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0028		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.010		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0021		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.033		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0028		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.09		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00018		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.022		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.010		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0058		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 54 of 60)

28

Sample description:	Our reference:	72
	Customer reference:	PM2.5_J048
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 280000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.017		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 2.8		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.10		mg/kg
Si (Silicon)	< 44000		mg/kg
S (Sulfur)	< 170		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.55		mg/kg
K (Potassium)	< 2.6		mg/kg
Ca (Calcium)	4.1	2.0	mg/kg
Sc (Scandium)	< 0.00013		mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.1		mg/kg
V (Vanadium)	< 0.0054		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.033		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.011		mg/kg
Fe (Iron)	2.8	0.8	mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.00078		mg/kg
Ni (Nickel)	< 66		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.046		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.040		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.033		mg/kg
Ge (Germanium)	< 13		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.0063		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.013		mg/kg
Br (Bromine)	< 0.015		mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.26		mg/kg
Sr (Strontium)	< 0.9		mg/kg
Y (Yttrium)	< 90		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 0.58		mg/kg
Nb (Niobium)	< 6.0		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.14		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.014		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.28		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.0077		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.20		mg/kg
In (Indium)	< 0.0009		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.73		mg/kg
Sb (Antimony)	0.045	0.006	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.54		mg/kg
I (Iodine)	< 0.026		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0014		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.0		mg/kg
La (Lanthanum)	< 0.0039		mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.020		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.17		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.40		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00055		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00023		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.027		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0009		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0043		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0039		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.57		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 55 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0026		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0044		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.046		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0020		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0009		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.011		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0032		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.017		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0036		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.13		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00021		mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.0075		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0034		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0040		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 56 of 60)

29

Sample description:	Our reference:	73
	Customer reference:	PM2.5_J049
	Description:	
	Reception Date:	2008-10-29
	Analysis Date From:	2008-10-29
		To : 2008-10-29

Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 75000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.0078		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 2.9		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.09		mg/kg
Si (Silicon)	< 50000		mg/kg
S (Sulfur)	< 190		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.56		mg/kg
K (Potassium)	< 0.69		mg/kg
Ca (Calcium)	4.6	2.2	mg/kg
Sc (Scandium)	0.00038	0.00009	mg/kg
Ti (Titanium)	< 1.1		mg/kg
V (Vanadium)	0.019	0.005	mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.044		mg/kg
Mn (Manganese)	< 0.010		mg/kg
Fe (Iron)	2.2	1.1	mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.00076		mg/kg
Ni (Nickel)	< 76		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.019		mg/kg
Zn (Zinc)	1.02	0.07	mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.018		mg/kg
Ge (Germanium)	< 7.1		mg/kg
As (Arsenic)	0.0067	0.0028	mg/kg
Se (Selenium)	< 0.013		mg/kg
Br (Bromine)	0.084	0.007	mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.35		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.2		mg/kg
Y (Yttrium)	< 100		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 0.58		mg/kg
Nb (Niobium)	< 5.8		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.11		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.015		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.10		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.0079		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.17		mg/kg
In (Indium)	< 0.0010		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.8		mg/kg
Sb (Antimony)	0.089	0.005	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.56		mg/kg
I (Iodine)	< 0.027		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0015		mg/kg
Ba (Barium)	< 1.1		mg/kg
La (Lanthanum)	0.0104	0.0018	mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.023		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.11		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.33		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00036		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00022		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.027		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0010		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0047		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0022		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.17		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of k = 2, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 57 of 60)

Tm (Thulium)	< 0.0028		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0051		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.051		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0023		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0009		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.0031		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0020		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.023		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0021		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.11		mg/kg
Au (Gold)	< 0.00020		mg/kg
Hg (Mercury)	0.009	0.004	mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0042		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0047		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 58 of 60)

30

Sample description:	Our reference:	74	
	Customer reference:	PM2.5_J050	
	Description:		
	Reception Date:	2008-10-29	
	Analysis Date From:	2008-10-29	To : 2008-10-29
Element	Concentration	Uncertainty	Units
F (Fluorine)	< 110000		mg/kg
Na (Sodium)	< 0.013		mg/kg
Mg (Magnesium)	< 2.4		mg/kg
Al (Aluminium)	< 0.074		mg/kg
Si (Silicon)	< 47000		mg/kg
S (Sulfur)	< 20		mg/kg
Cl (Chlorine)	< 0.47		mg/kg
K (Potassium)	< 2.3		mg/kg
Ca (Calcium)	3.3	1.7	mg/kg
Sc (Scandium)	0.00018	0.00008	mg/kg
Ti (Titanium)	1.0	0.5	mg/kg
V (Vanadium)	< 0.0059		mg/kg
Cr (Chromium)	< 0.059		mg/kg
Mn (Manganese)	0.071	0.007	mg/kg
Fe (Iron)	3.8	0.9	mg/kg
Co (Cobalt)	< 0.0011		mg/kg
Ni (Nickel)	< 73		mg/kg
Cu (Copper)	< 0.036		mg/kg
Zn (Zinc)	< 0.054		mg/kg
Ga (Gallium)	< 0.030		mg/kg
Ge (Germanium)	< 9		mg/kg
As (Arsenic)	< 0.0058		mg/kg
Se (Selenium)	< 0.018		mg/kg
Br (Bromine)	0.018	0.006	mg/kg
Rb (Rubidium)	< 0.37		mg/kg
Sr (Strontium)	< 1.2		mg/kg
Y (Yttrium)	< 74		mg/kg
Zr (Zirconium)	< 0.62		mg/kg
Nb (Niobium)	< 4.9		mg/kg
Mo (Molybdenum)	< 0.09		mg/kg
Ru (Ruthenium)	< 0.020		mg/kg
Pd (Palladium)	< 0.18		mg/kg
Ag (Silver)	< 0.008		mg/kg
Cd (Cadmium)	< 0.14		mg/kg
In (Indium)	< 0.00074		mg/kg
Sn (Tin)	< 0.62		mg/kg
Sb (Antimony)	0.0289	0.0021	mg/kg
Te (Tellurium)	< 0.40		mg/kg
I (Iodine)	< 0.019		mg/kg
Cs (Caesium)	< 0.0016		mg/kg
Ba (Barium)	< 0.8		mg/kg
La (Lanthanum)	0.0056	0.0018	mg/kg
Ce (Cerium)	< 0.035		mg/kg
Pr (Praseodymium)	< 0.15		mg/kg
Nd (Neodymium)	< 0.25		mg/kg
Sm (Samarium)	< 0.00034		mg/kg
Eu (Europium)	< 0.00037		mg/kg
Gd (Gadolinium)	< 0.061		mg/kg
Tb (Terbium)	< 0.0012		mg/kg
Dy (Dysprosium)	< 0.0049		mg/kg
Ho (Holmium)	< 0.0025		mg/kg
Er (Erbium)	< 0.50		mg/kg

This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 59 of 6

Tm (Thulium)	< 0.009		mg/kg
Yb (Ytterbium)	< 0.0065		mg/kg
Lu (Lutetium)	< 0.055		mg/kg
Hf (Hafnium)	< 0.0029		mg/kg
Ta (Tantalum)	< 0.0014		mg/kg
W (Tungsten)	< 0.010		mg/kg
Re (Rhenium)	< 0.0021		mg/kg
Os (Osmium)	< 0.023		mg/kg
Ir (Iridium)	< 0.0028		mg/kg
Pt (Platinum)	< 0.09		mg/kg
Au (Gold)	0.00021	0.00009	mg/kg
Hg (Mercury)	< 0.010		mg/kg
Th (Thorium)	< 0.0050		mg/kg
U (Uranium)	< 0.0057		mg/kg

Analysed by:
Liesel Sneyers



Approved by:
Peter Vermaercke, Lab Head



This report shall not be reproduced except in full, without written approval of the laboratory. The results in this report relate only to the items tested. Unless otherwise specified samples will be destroyed three months after reporting. All reported uncertainties refer to the expanded uncertainty, based upon a standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k = 2$, providing a level of confidence level of approximately 95%.

Report: 02-030 (Page 60 of 60)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)