

Alguns Métodos Analíticos Físicos

PIXE

EDX

SEM

&

O Modelo Receptor CMB
(Chemical Mass Balance)

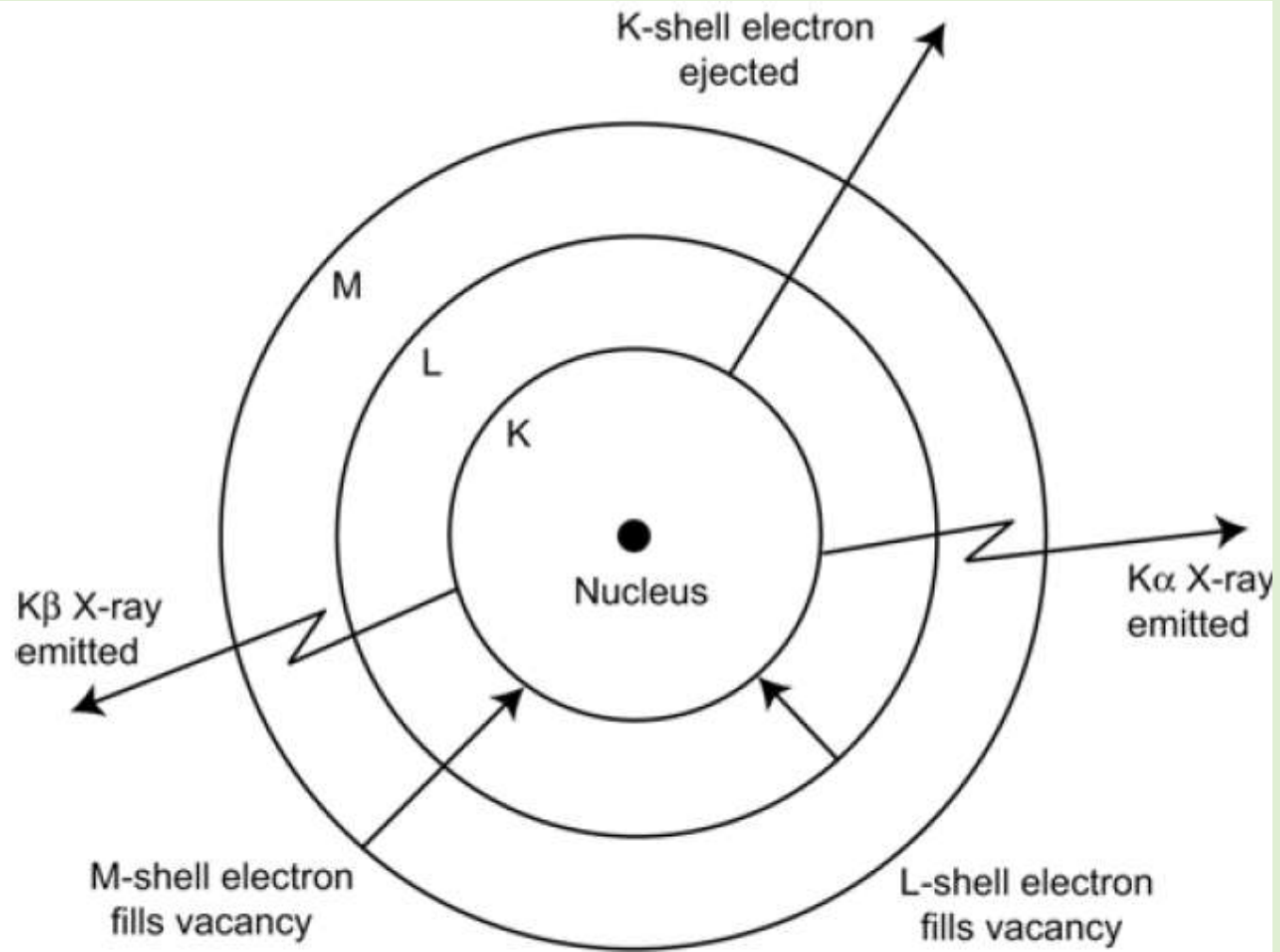
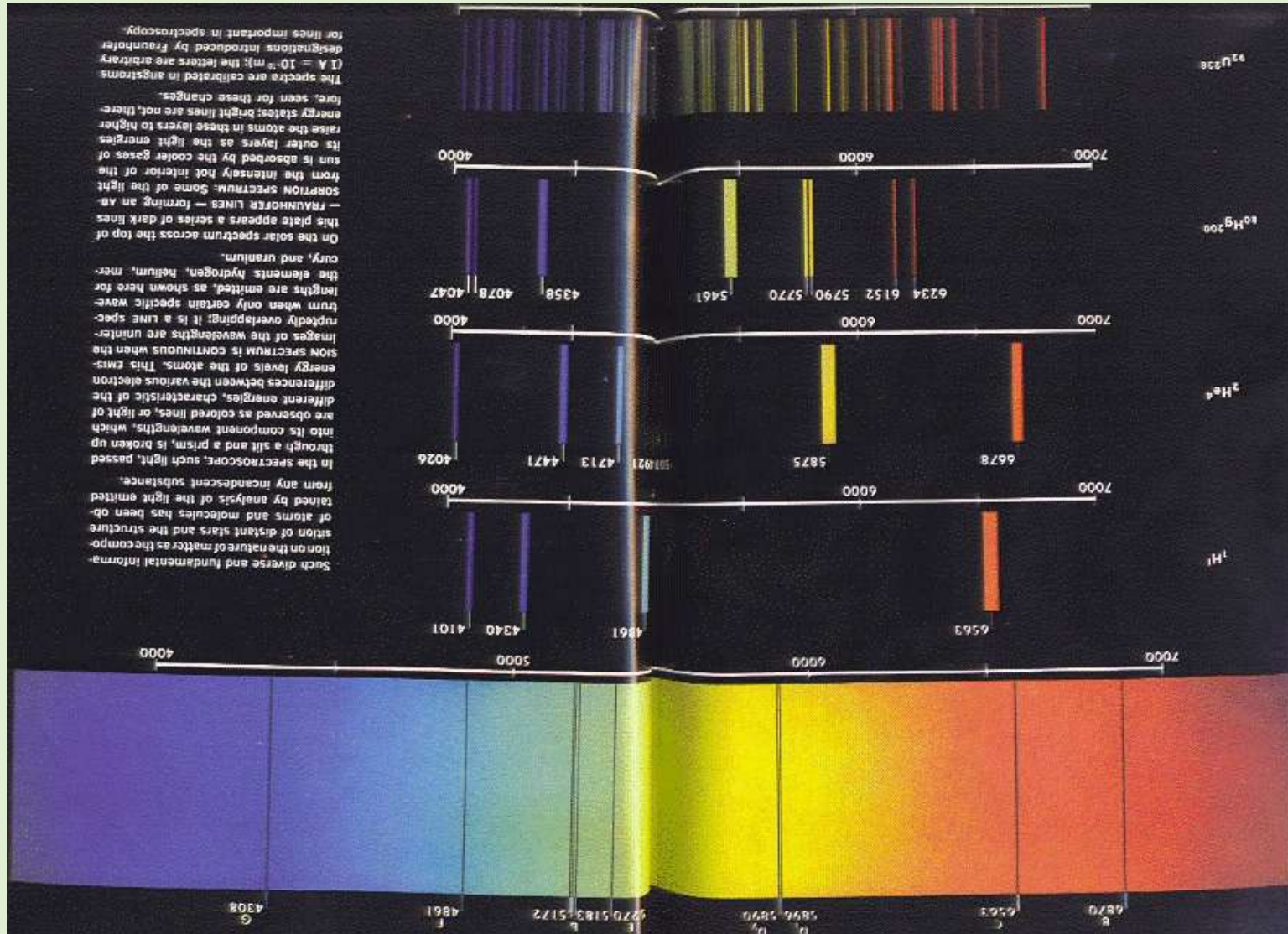


Figure 2.1 X-ray production using Bohr model of the atom.

Espectros de luz



Urânio (U)

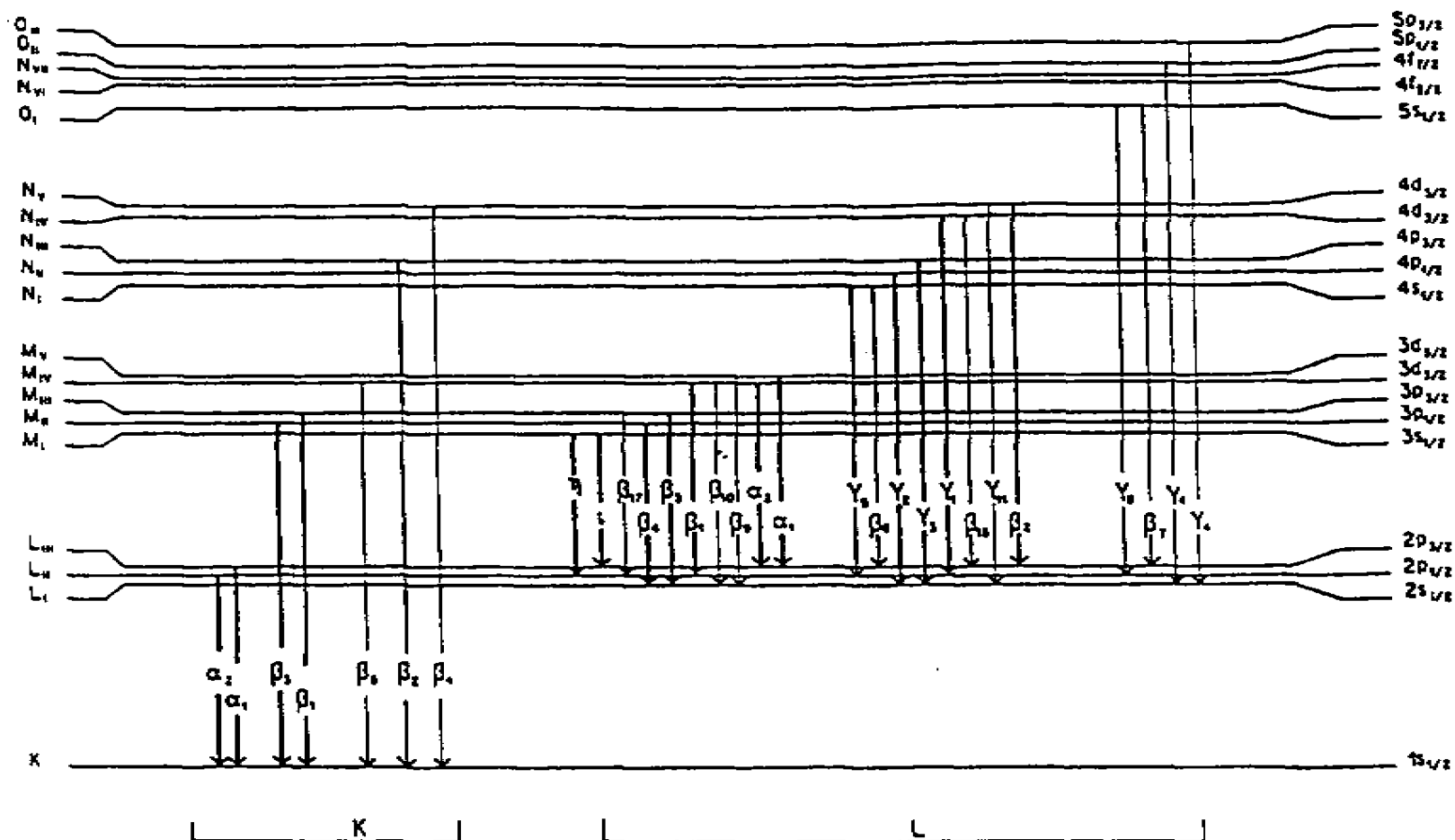
Mercúrio (Hg)

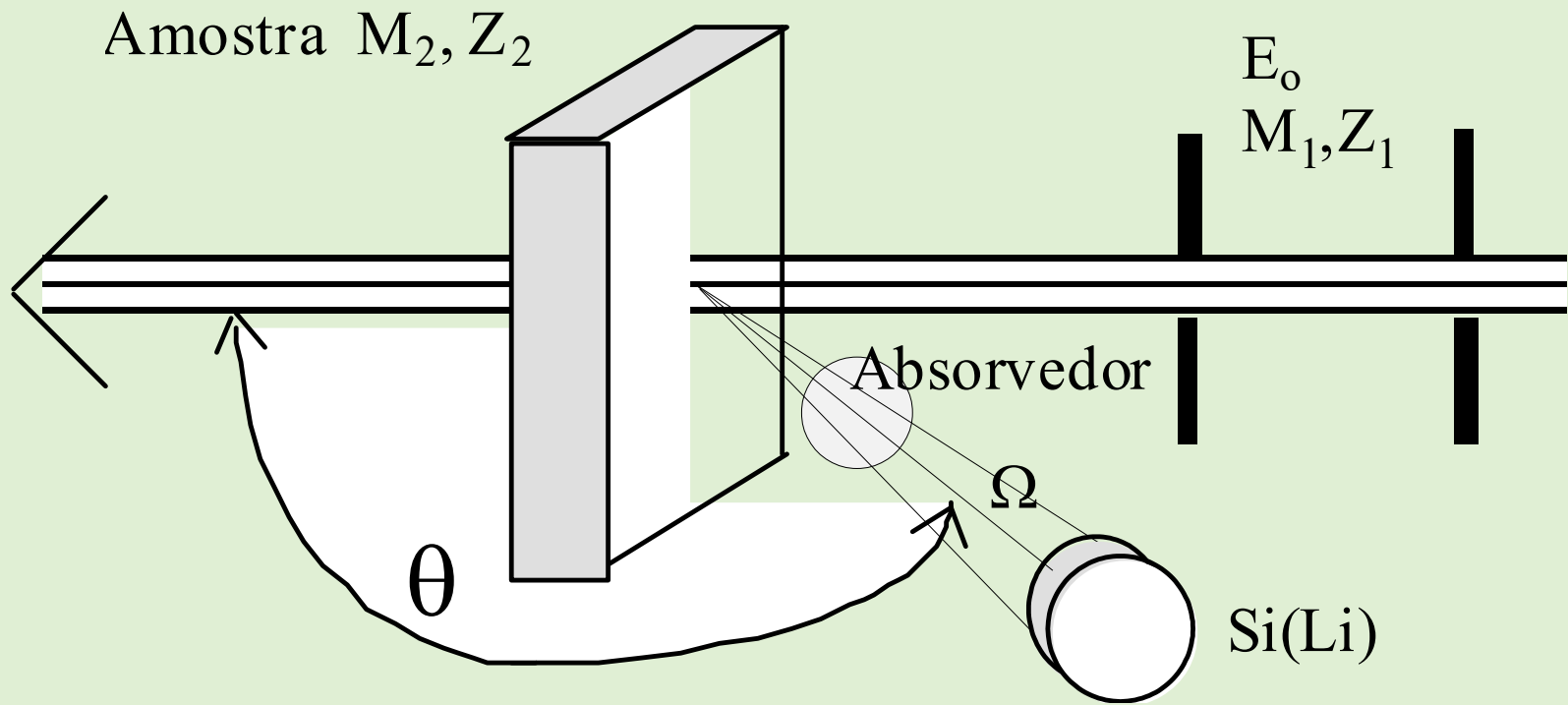
Hélio (He)

Hidrogênio (H)

Sol

Linhas de transição eletrônica com energia de Raios-X





$$N(RX) = R(\text{variável}) \times I \Delta t_{\text{vivo}} \times \left(\frac{M}{A} \right)$$

$R(\text{variável})$: depende da geometria geral, da seção de choque do elemento com a partícula que excita o átomo, da absorção de energia da partícula incidente pela amostra, da absorção do RX gerado pelos elementos que compõem a própria amostra, de filtros que sejam colocados entre o feixe e a amostra ou entre a amostra e o detector, do tipo e eficiência do detector.

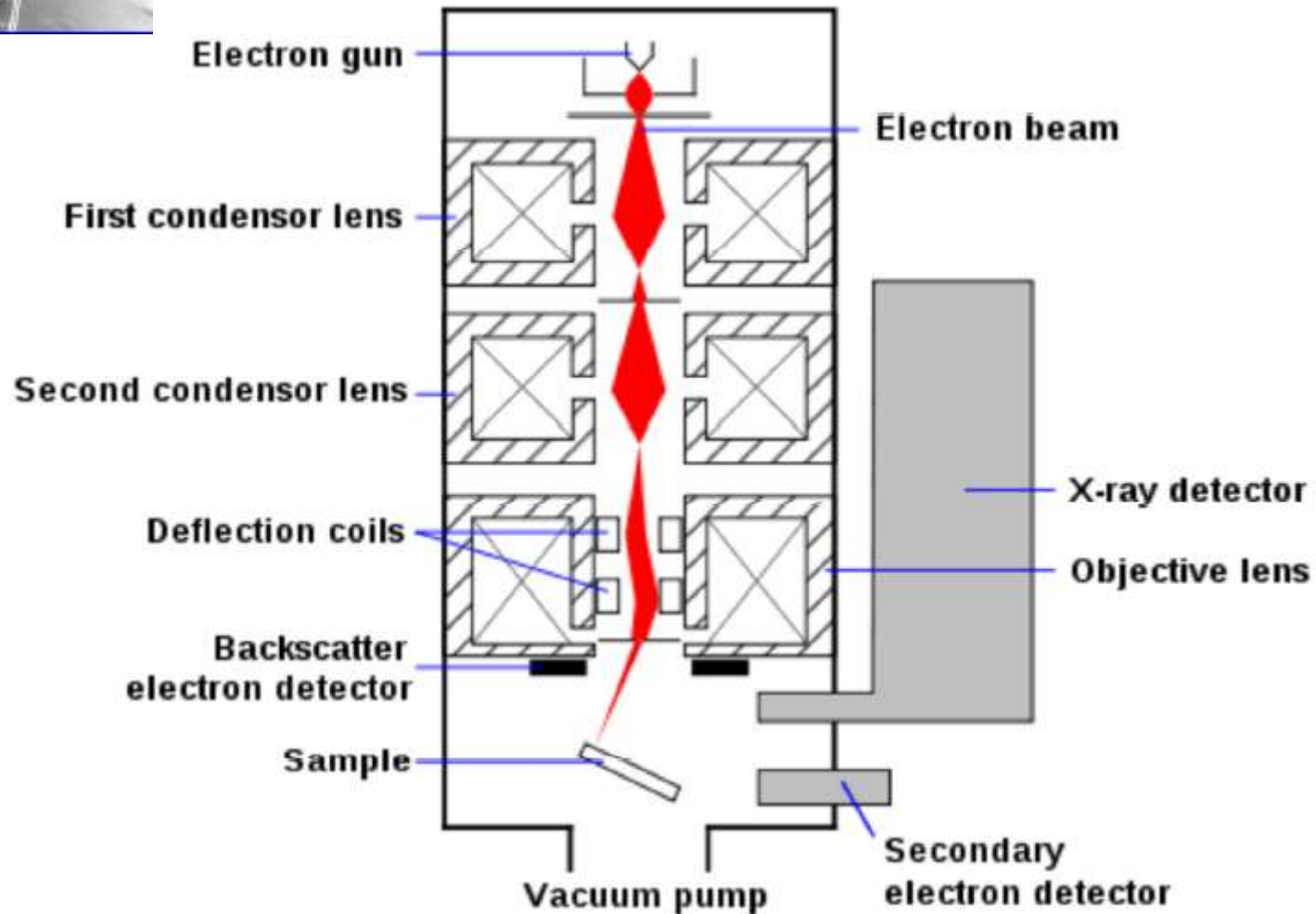
Modos de excitação

- PIXE - Particle Induced X-ray Emission
(em geral Particle=Proton)
- SEM - Scanning Electron Microscope
(elétrons)
- XRF - X-Ray Fluorescence
 - EDX - Energy Dispersive X-Ray spectroscopy
 - WDS - Wavelength Dispersive Spectroscopy

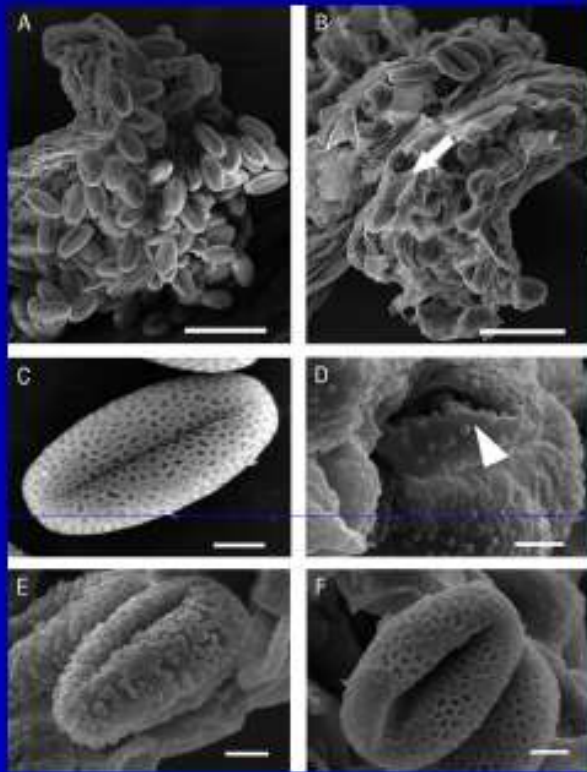
Microscópio Eletrônico de Varredura (SEM)

Produz imagem e análises do material, como por exemplo a análise de Raios-X característicos dos elementos químicos presentes na amostra.

↑
Image de
um ácaro,
gerada
por SEM



POLLEN AND AEROSOLIZATION OF ALLERGENS

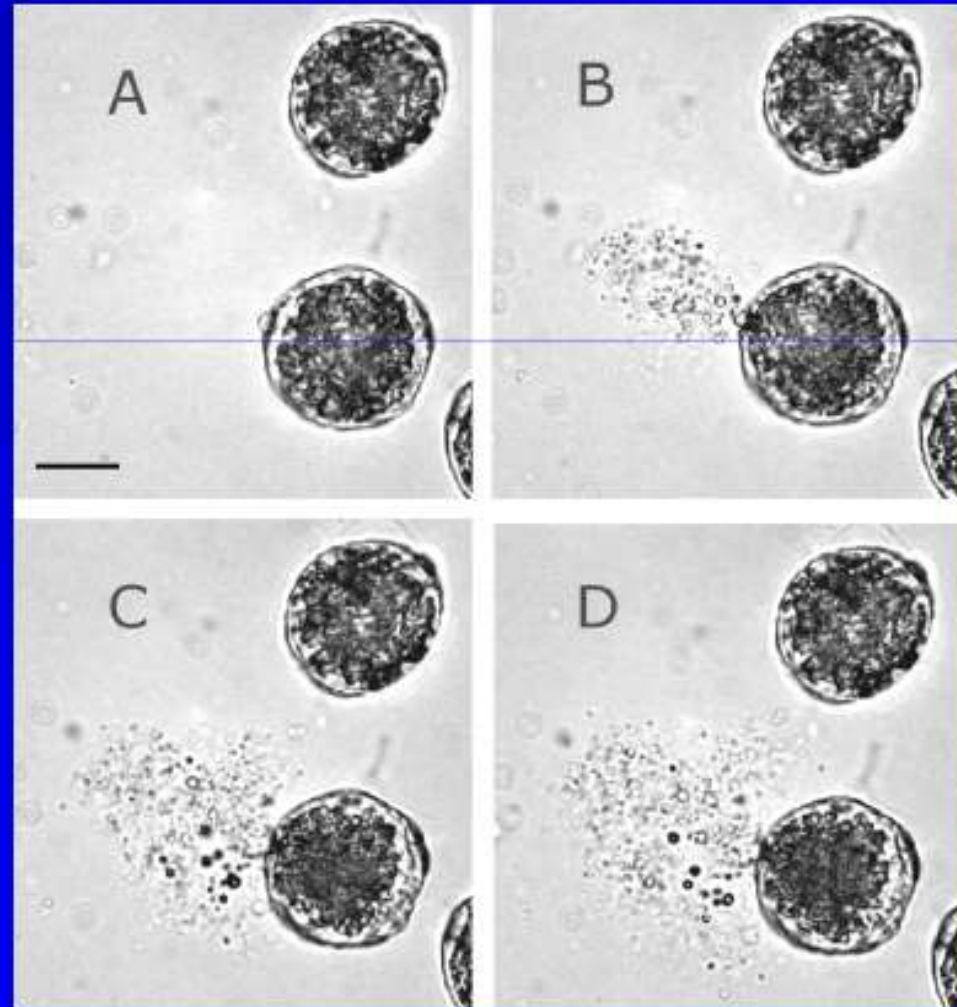


Guan et al. (2008) *Plant Physiology* 147: 852-863

- The germinal pore of the pollen grain may rupture under osmotic pressure and release its contents
- Rupture may also occur after growth of a short pollen tube

Chinese elm pollen rupture in water
(documented by Rick Flagan's group at Caltech)

Miguel et al. (2006) *Aerosol Sci. Technol.* 40: 690-696



Detectores de RX

- Difração em Cristais + contador de R-X
- Proporcional à energia - **SiLi**, GeLi, HpGe



Figure 3.1 Energy-dispersive spectrometer

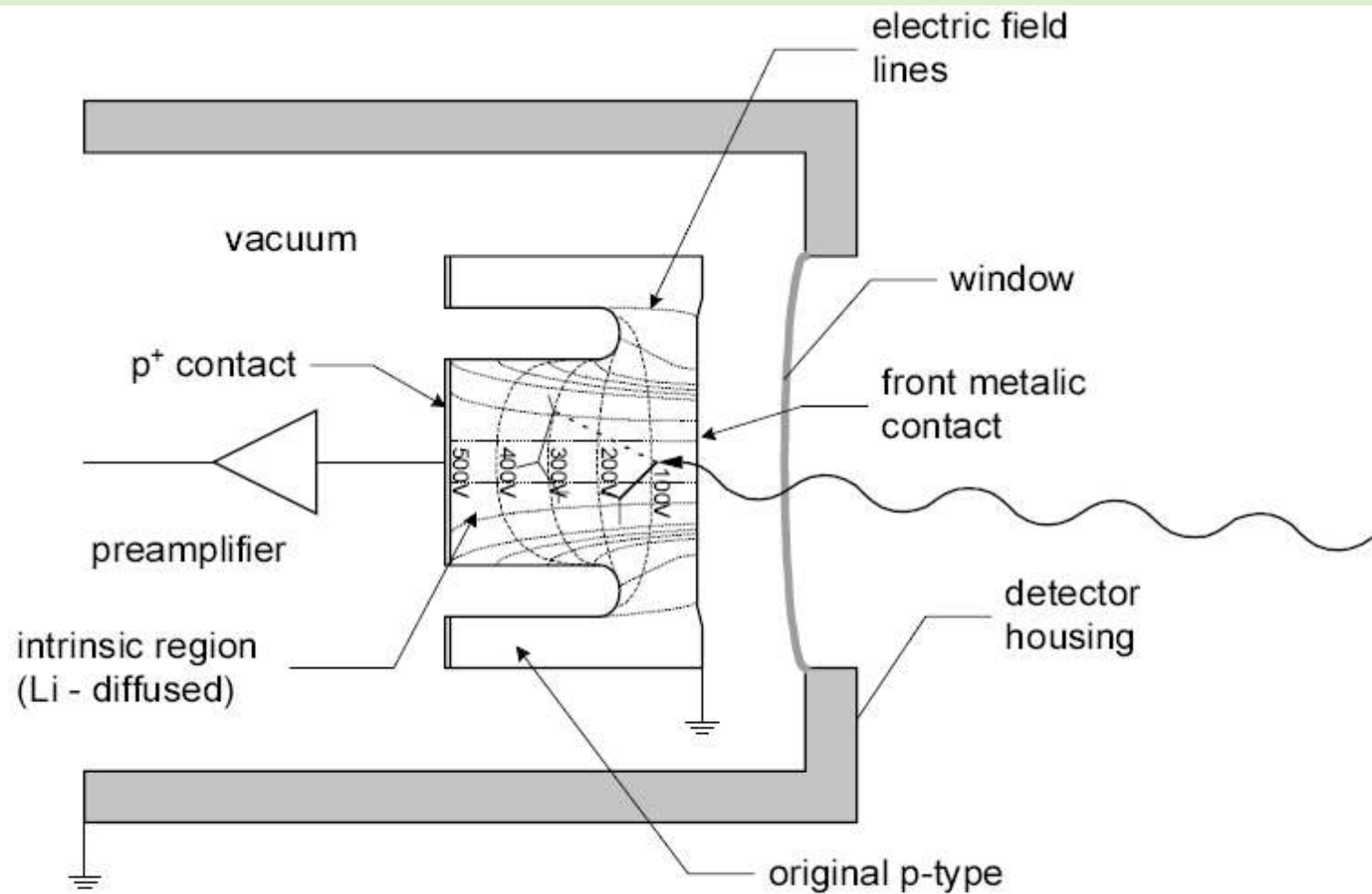


FIG. 14. Schematic presentation of the cross section of the typical Si(Li) detector configuration.

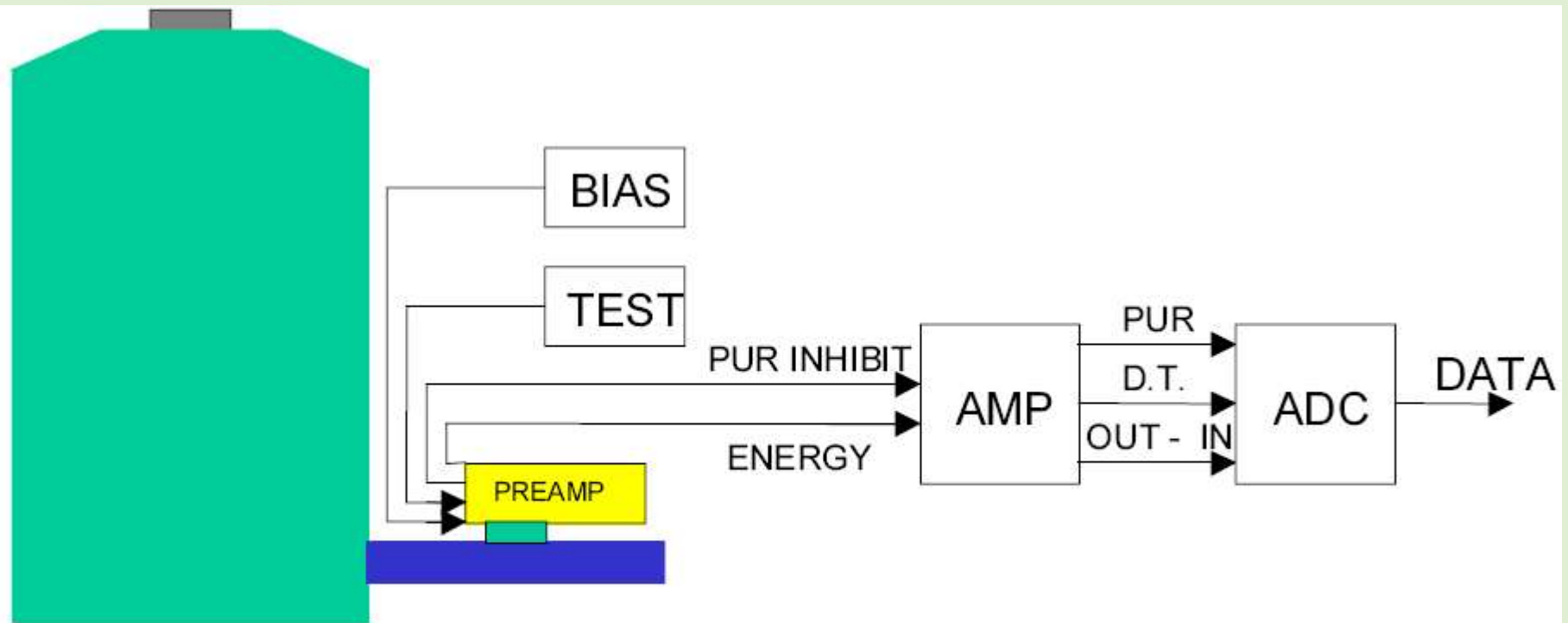
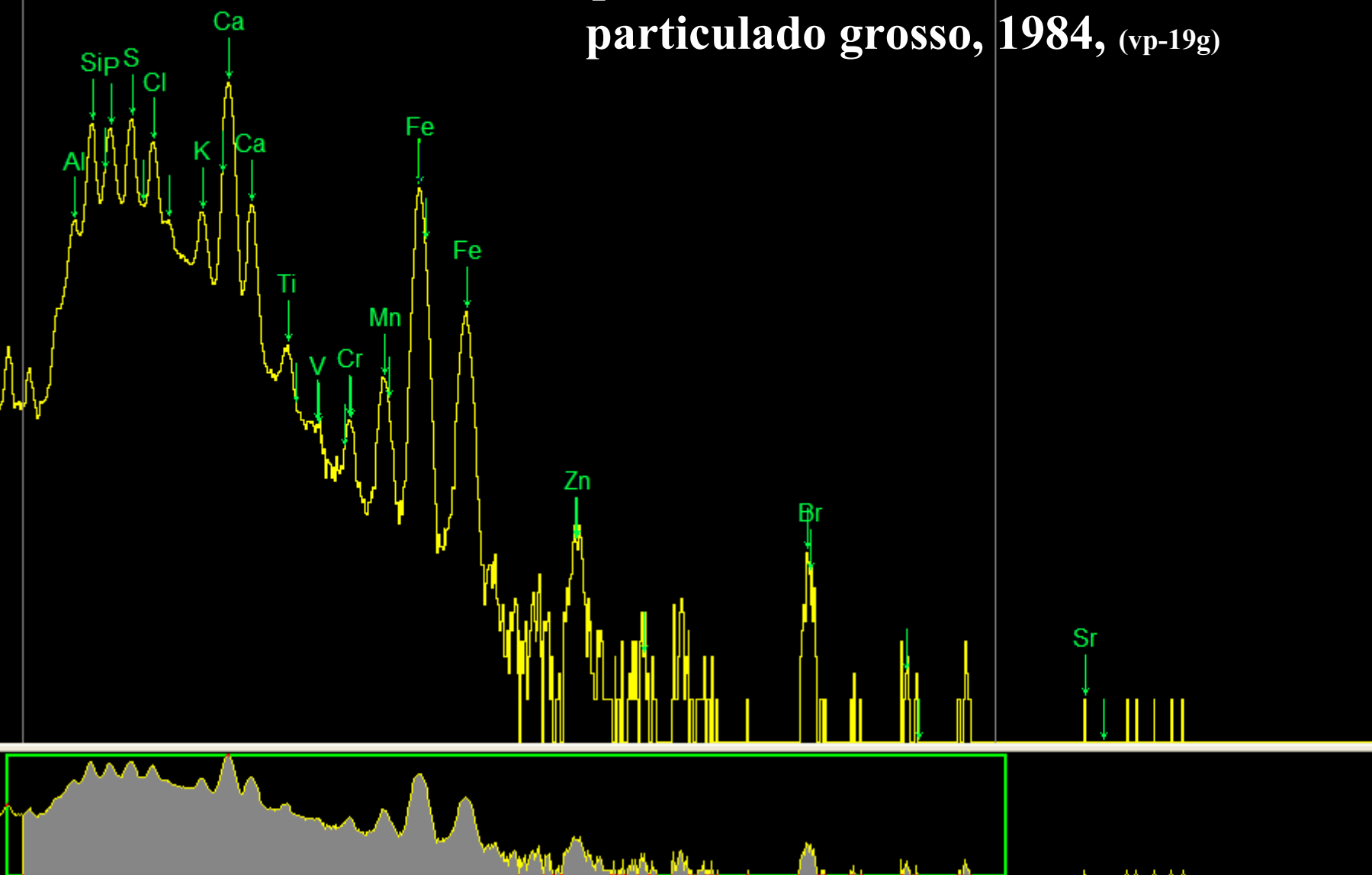


FIG. 16. Schematic presentation of the pulse processing.

→ MULTICANAL/Espectro



Espectro Pixe obtido em Cubatão - particulado grosso, 1984, (vp-19g)

Time Info
Measure T

0-0-0

0:0:0

Real Time

0

LiveTime

600

Dead Time

100.0 %

Calibration

ZERO (eV)

-205.68

GAIN (eV)

19.680

Fit Info

ROI # 1

49-75

Chi²

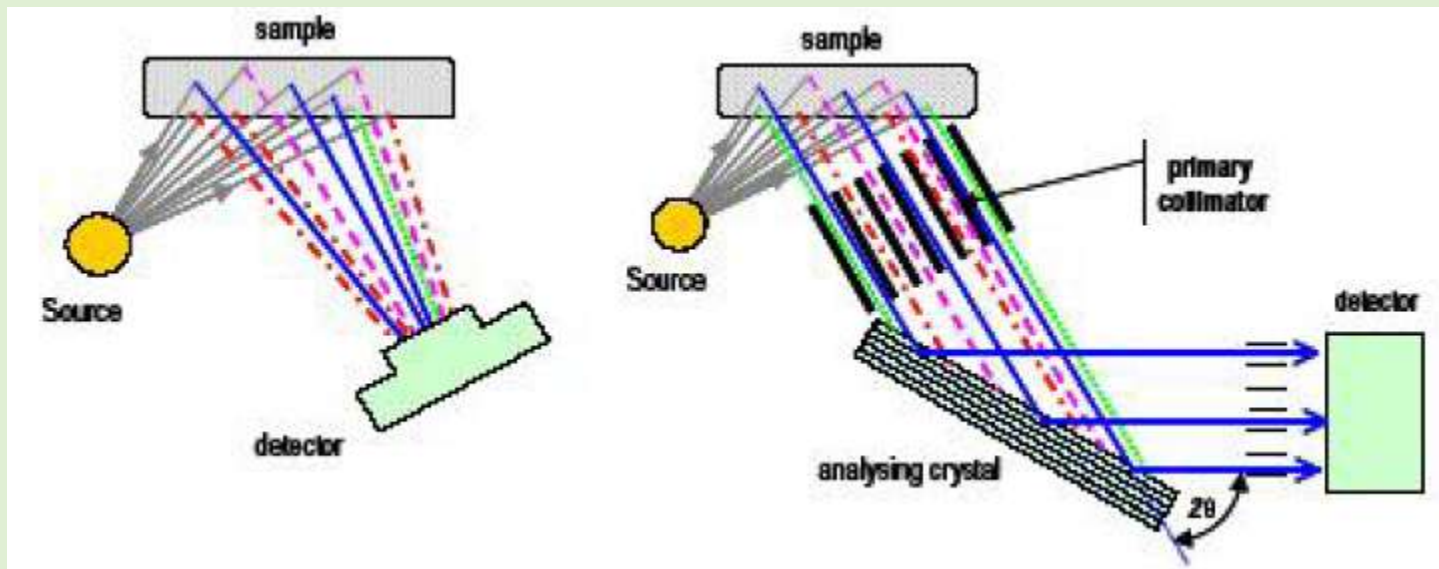
ROI # 2

Chi²

ROI # 3

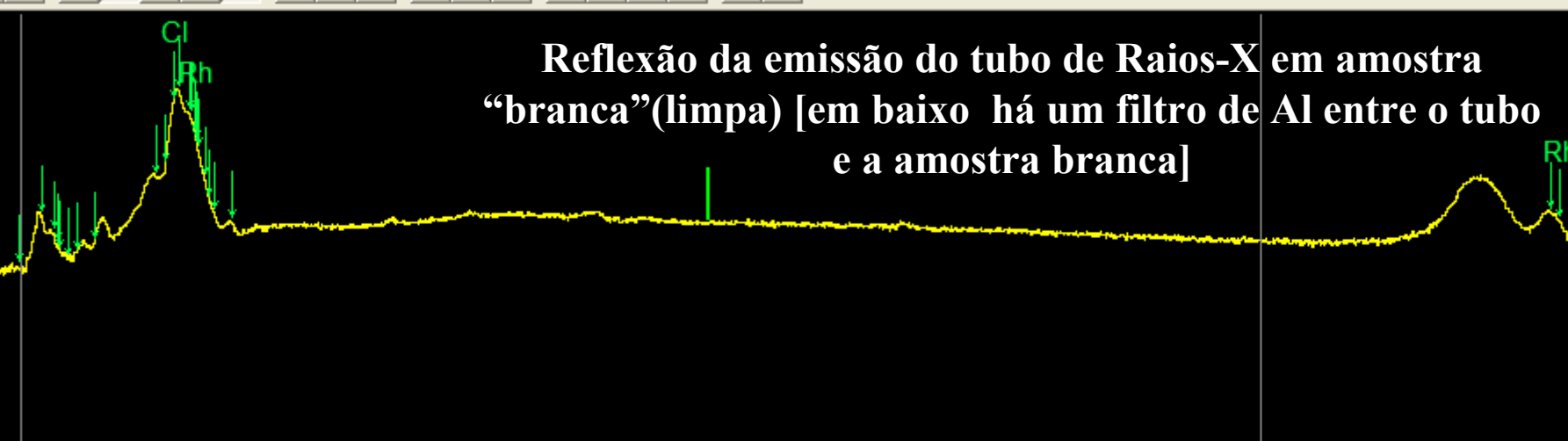
Chi²

Fluorescência de Raios-X



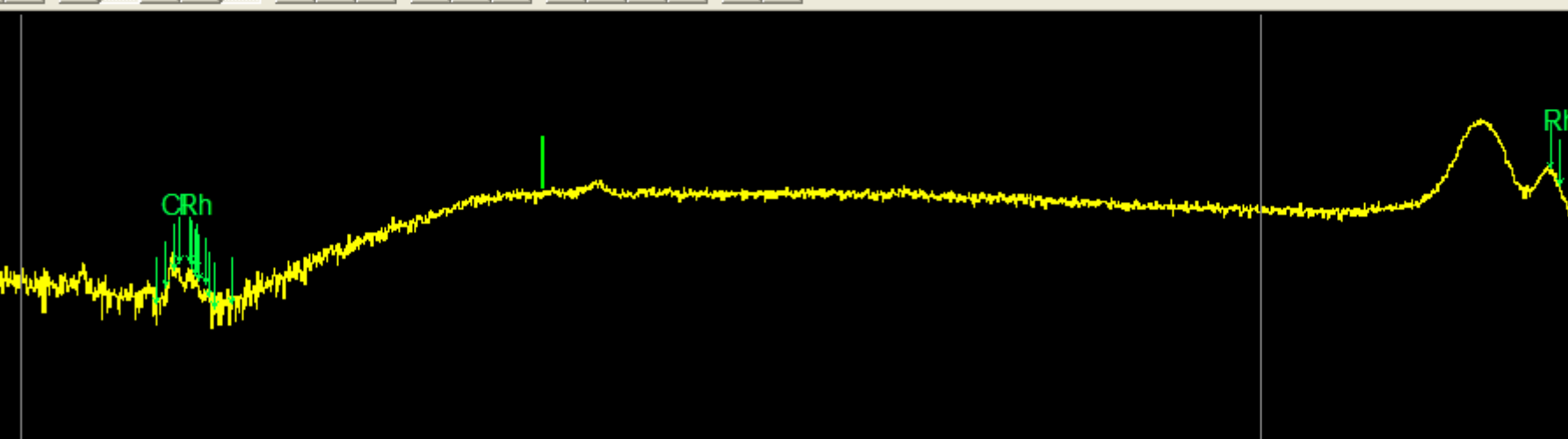


branco_bg420070209192136



nel 951 Energy 9.40 keV Counts 972 Model ID: CUB_GBB

bco8g20070311222300



nel 742 Energy 7.31 keV Counts 322 Model ID: CUB_GBB

Time Info

Measure T

0:0:0

0:0:0

Real Time

0

LiveTime

0

Dead Time

100.0 %

Calibration

ZERO (eV)

-121.90

GAIN (eV)

10.015

Fit Info

ROI # 1

80-165

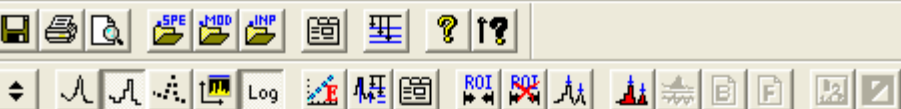
Chi^2

ROI # 2

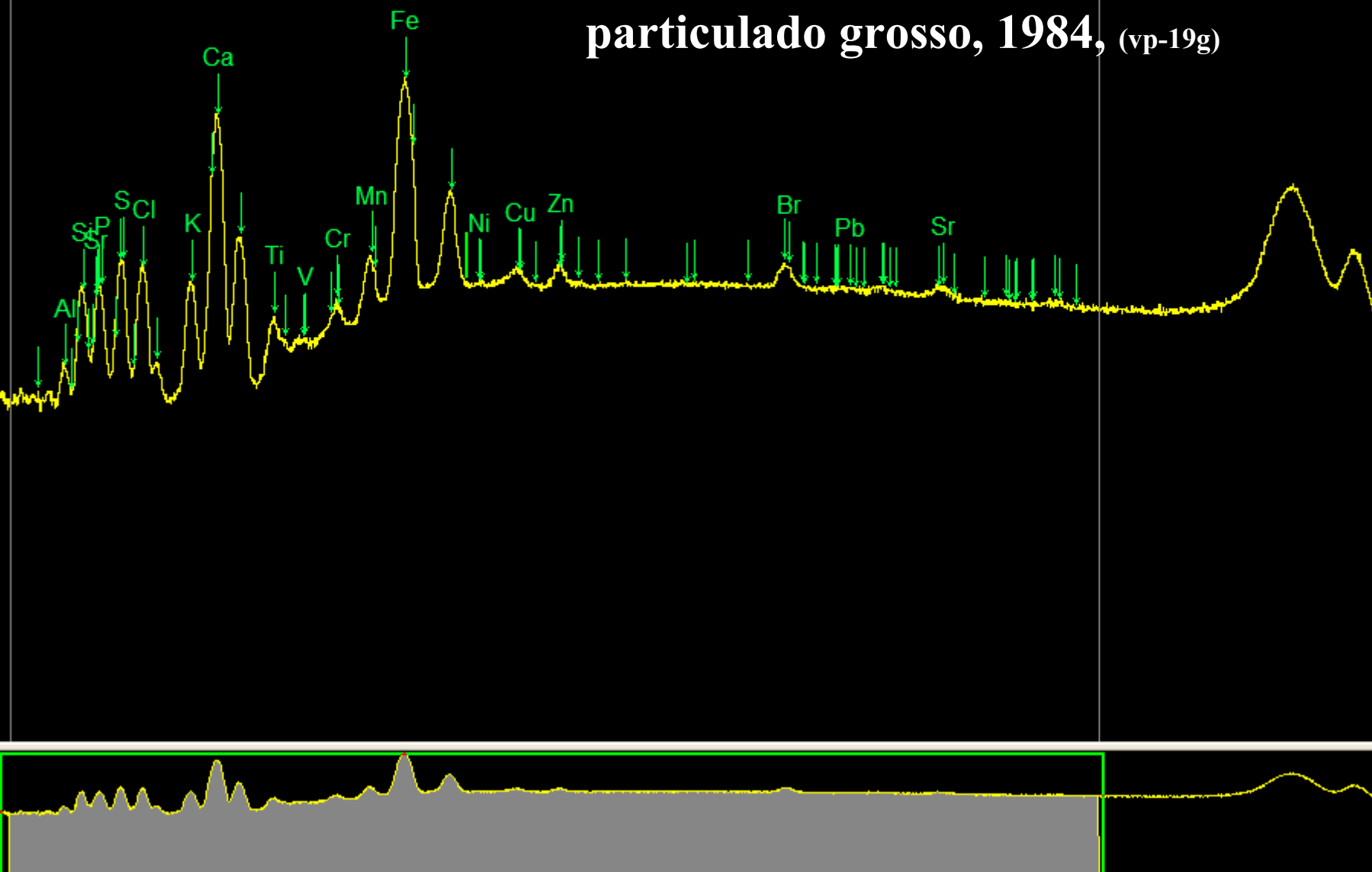
Chi^2

ROI # 3

Chi^2



Espectro XRF obtido em Cubatão - particulado grosso, 1984, (vp-19g)



Time Info
Measure T
0:0-0
0:0:0
Real Time
0
LiveTime
0
Dead Time
100.0 %

Calibration
ZERO (eV)
-121.90
GAIN (eV)
10.015

Fit Info
ROI # 1
80-165
Chi²
ROI # 2
Chi²
ROI # 3
Chi²

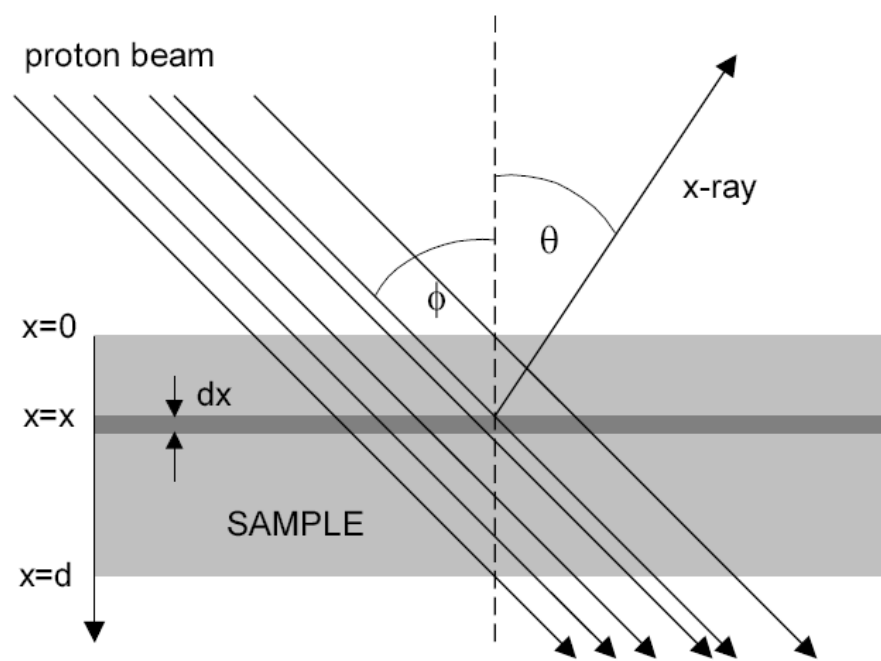


FIG. 2. Schematic presentation of the PIXE experiment for sample with finite thickness d .

$$N(RX) = R(\text{variável}) \times I \Delta t_{\text{vivo}} \times \left(\frac{M}{A} \right)$$

$R(\text{variável})$: depende da geometria geral, da seção de choque do elemento com a partícula que excita o átomo, **da absorção de energia da partícula incidente pela amostra, da absorção do RX gerado pelos elementos que compõem a própria amostra**, de filtros que sejam colocados entre o feixe e a amostra ou entre a amostra e o detector, do tipo e eficiência do detector.



Cubatão-2010/ Vale do Moji



Série Histórica de Concentração de MP10 em Cubatão Vila Paris Média Anual

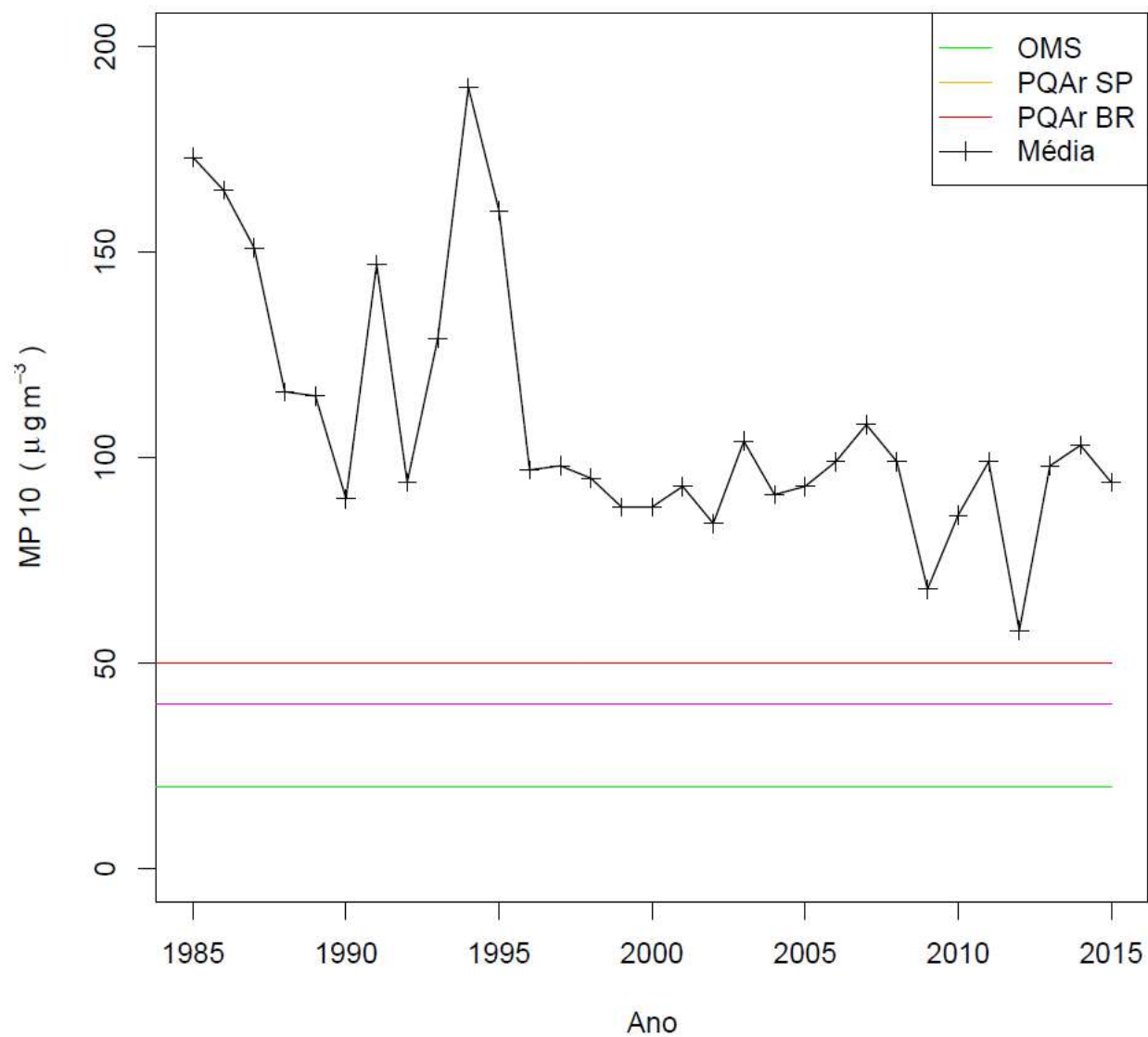
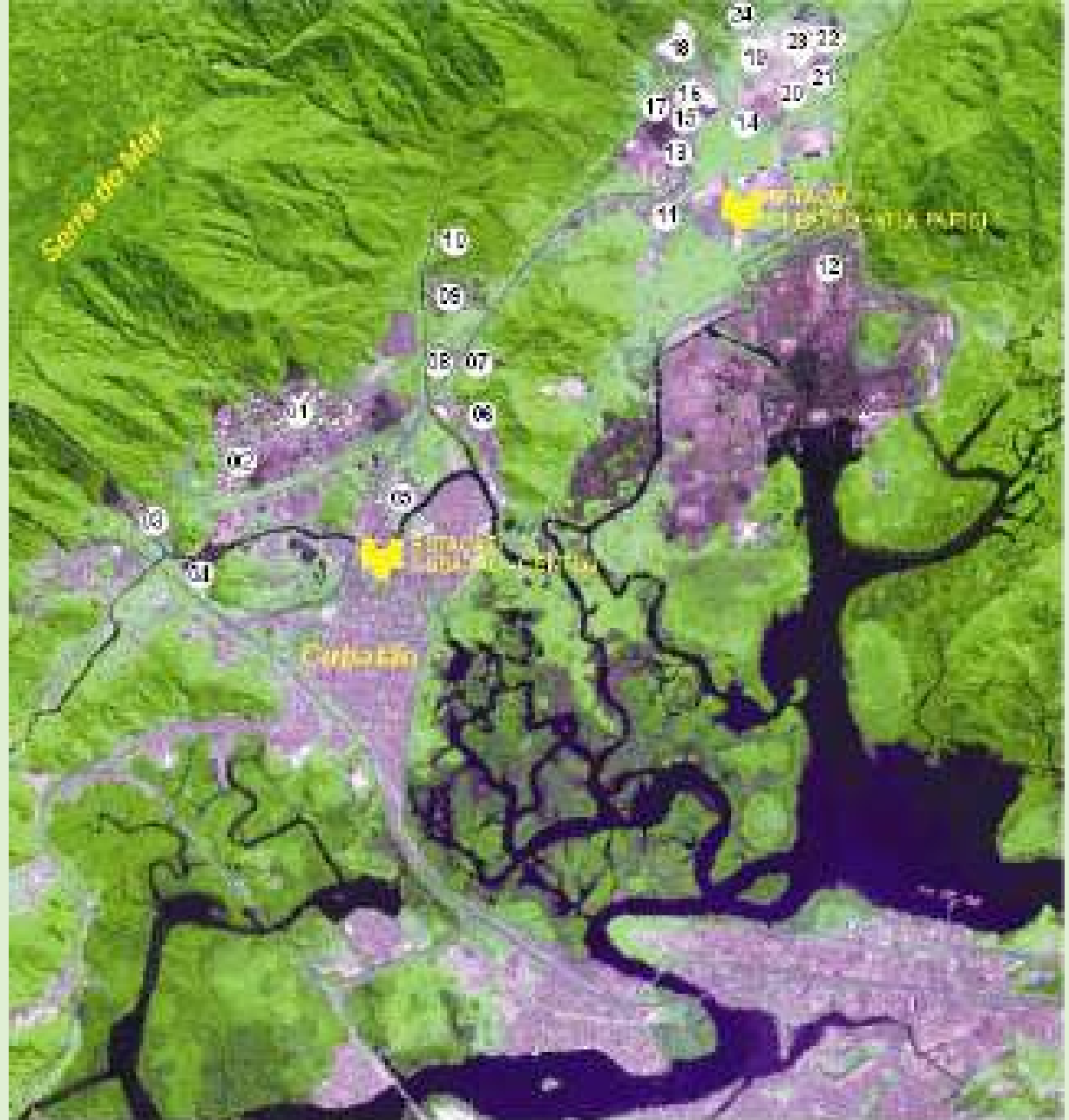


Imagem do Pólo Industrial de Cubatão, SP

Os números anotados representam grandes indústrias instaladas na Região.

O número 1, por exemplo é a refinaria da Petrobrás e o número 12 é a Cosipa.



Século XVII: Transbordo de mercadorias para a metrópole e Curtumes.

1918/1926: Companhia Santista de Papel e The São Paulo Tramway, Light and Power Co. Ltda (PS.: as descargas médias de água desde a bacia do Rio Tietê, através da Usina Henry Borden já constituíram 60% da contribuição total de água doce da Baixada Santista).

1949/1955: Refinaria Presidente Bernardes (Base do Complexo Petroquímico)

1956/1957/1958/1959: Alba, Cia. Brasileira de Estireno, Union Carbide e Copebrás

1962: Cosipa, Cimento Sta Rita (usando escória da Cosipa)

1964: Carbocloro (desvinculada do complexo petroquímico)

1970: Ultrafertil

Siderurgia: unidades de sinterização, aciaria, alto-forno, fundição laminação, coqueria e fontes estacionárias de queima de combustíveis.

Poluentes: material particulado, SO_2 , NO_x , CO , CH_n .

Fertilizantes: unidades de ácido sulfúrico; ácido sulfúrico; granulação de fertilizantes; superfosfato; diamônio fosfato; enxofre; amônia; ácido nítrico; nitrato de amônia; fosfato de amônio; sulfato de amônio; transporte, manuseio e moagem de rocha fosfática; fontes estacionárias de queima de combustíveis.

Poluentes: material particulado, SO_x , NO_x , CO , CH_n , NH_3 e Fluoretos.

Minerais não Metálicos: ligados à produção de cimento, gesso, concreto e usam fontes estacionárias de queima de combustíveis.

Poluentes: material Particulado e SO_2 .

Refinaria de Petróleo: Poluentes: material particulado, SO_2 , H_2S , NO_x , CH_n .

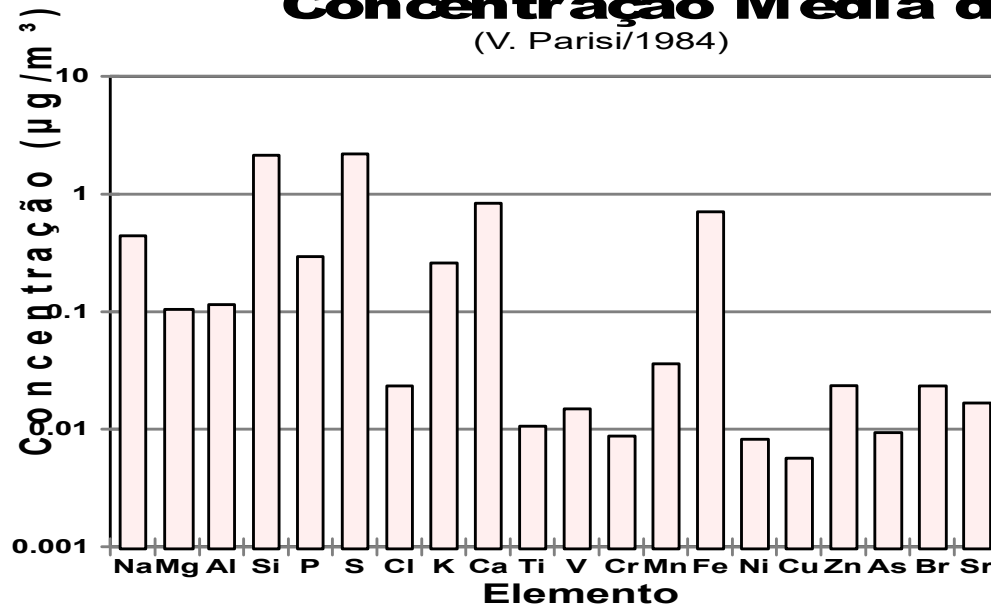
Química e Petroquímica: unidades de formol, resinas poliéster, hexamina, cloro, soda, ácido clorídico, cloreto de alumínio, estireno, tolueno, cloreto de etila, cloreto de amônia, ácido benzóico, benzoato de sódio, calcinação de coque de petróleo, percloroetileno, tetracloreto de carbono, moagem de manganês, defensivos agrícolas, poletileno, tripolifosfato de sódio, negro de fumo e fontes estacionárias de queima de combustível.

Poluentes: material particulado, SO_2 , CO , H_2S , CH_n e outros gases.

Ressuspensão de Particulado: há uma grande manipulação e movimentação de materiais na forma de pó (enxofre, rocha fosfática) e uma série de ruas não pavimentadas ou com grande cobertura de poeira, o que gera “poeiras fugitivas”.

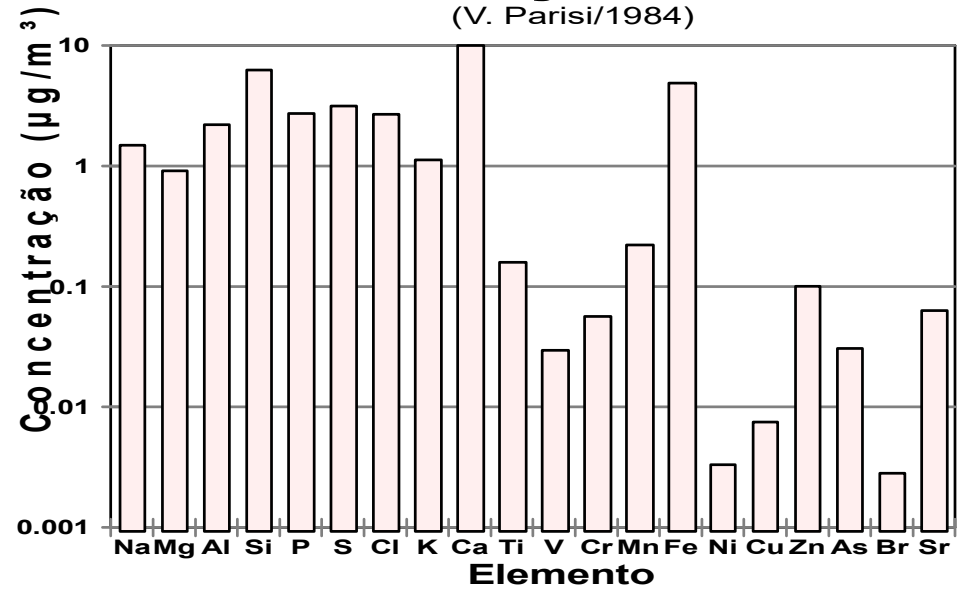
Concentração Média de I

(V. Parisi/1984)



Concentrações Médias de C

(V. Parisi/1984)



Assinaturas extraídas por ACPA

Particulado Inalável (%)

Considerando apenas elementos químicos

Elem.	Fertiliz. R.Fosfá.	Solo	COSIPA Aciaria	Brisa Marinha	COSIPA Sinter.
AL	0,541	1,941	3,139	2,701	0,633
AS	0,000	0,004	0,163	0,016	0,009
CA	11,754	5,705	17,549	3,061	2,372
CL	0,000	0,461	1,024	18,032	0,755
CR	0,068	0,014	0,098	0,119	0,000
CU	0,001	0,004	0,008	0,000	0,121
FE	1,681	1,187	15,277	7,860	6,040
K	0,754	0,887	0,000	0,740	1,788
MG	0,144	0,551	1,670	1,712	0,000
MN	0,051	0,110	0,745	0,552	0,141
NA	0,000	0,000	1,171	9,901	0,009
P	6,710	0,854	0,000	0,000	3,237
S	3,757	2,292	1,430	0,000	6,903
SI	6,573	5,913	5,909	0,000	6,531
SR	0,197	0,006	0,000	0,000	0,052
TI	0,222	0,120	0,153	0,000	0,095
V	0,037	0,020	0,041	0,000	0,024
ZN	0,062	0,013	0,194	0,162	1,430

Resultados da NEA para Cubatão/84

Estimativa da contribuição das fontes (TSP)

Média para 7 amostragens diurnas

R²= χ²=0,99 Df,= (CETESB, 1985)

Massa Explicada(%) = 71,3

Conc.(µg/m³) = 321,31 ±

Fonte	Estim. (µg/m³)	std.Err	Tstat	Est.(%)
VPDST1	94,82	26,35		29,5
VPDST2	7,92	7,92		2,5
PROCK1	17,10	11,70		5,3
GYPSM3	14,15	7,38		4,4
LIMEK	33,5	10,51		10,4
BOILER	1,32	0,38		0,4
GRANU	0,54	0,54		0,2
PRILL	1,11	1,11		0,3
AMSULF	2,94	2,02		0,9
DAP	18,16	12,26		5,7
CTRANS	1,92	1,38		0,6
SODIUM	3,97	3,97		1,2
BOF	25,59	5,36		8,0
BLACK	0,85	0,85		0,3
MARINE	3,06	0,68		1,0
SORGNC	2,04	2,04		0,6
GALVAN	0,05	0,03		0,0
UNEXPL	92,27	21,91		28,7
Soma	321,31			100,0

Estimativa da contribuição das fontes

Média das amostragens diurnas (VP-Dia) PM15

R²=0,97χ²=1,32 Df=14

Massa Explicada(%) = 88,8

Conc.(µg/m³)=167,7±6,4

Fonte	Estim. (µg/m³)	std.Err	Tstat	Est.(%)
1-BRMAR	15.5	2.3	6.9	9.3
2-FERTIL	5.5	3.2	1.7	3.3
3-Aciaria	19.4	3.4	5.6	11.5
5-Solo	108.6	12.0	9.0	64.7

Resultados da NEA para Cubatão/84

Estimativa da contribuição das fontes (TSP)

Média para 11 amostragens noturnas

R²= $\chi^2=1,8$ Df,= (CETESB, 1985)

Massa Explicada(%) = 68,5

Conc.(µg/m³) = 466,79 ±

Fonte	Estim. (µg/m³)	std.Err	Tstat	Est.(%)
VPDST1	25,49	7,97		5,5
HWDUST	8,96	4,82		1,9
TRVDST	1,76	1,76		0,4
PROCK1	91,51	24,96		19,6
GYPST1	4,46	4,46		1,0
GYPST2	16,23	6,10		3,5
GYPST3	2,56	2,56		0,5
SNTORE	16,42	6,24		3,5
LIMEK	8,90	6,14		1,9
SINTER	0,27	0,27		0,1
BOILER	2,41	0,61		0,5
GRANU	15,19	8,22		3,3
GRANU	1,29	1,29		0,3
SUPER	23,85	12,54		5,1
SUPER	22,88	8,35		4,9
PRILL	6,60	3,03		1,4
AMSULF	10,32	4,04		2,2
DAP	8,54	8,54		1,8
CTRANS	0,28	0,20		0,1
SODIUM	0,28	0,28		0,1
COKDST	2,29	2,29		0,5
BLKDST	4,38	2,34		0,9
CEMENT	17,54	12,29		3,8
BOF	11,67	4,34		2,5
MARINE	4,65	1,36		1,0
SORGNC	4,46	2,42		1,0
GALVAN	0,46	0,10		0,1
NPK	6,27	2,34		1,3
UNEXPL	146,89	33,65		31,5
Soma	466,81			100,0

Estimativa da contribuição das fontes

Média das amostragens noturnas (VP-Noite) **PM15**

R²=0,97 $\chi^2=1,82$ Df=13

Massa Explicada(%) = 90,6

Conc.(µg/m³)=191,9±8,6

Fonte	Estim. (µg/m³)	std.Err	Tstat	Est.(%)
1-BRMAR	13.2	1.9	6.8	6.9
2-FERTIL	72.6	8.1	9.0	37.8
3-Aciaria	9.5	2.9	3.3	5.0
4-Sinter	9.8	2.1	4.6	5.1
5-Solo	68.8	11.9	5.8	35.9

Estimativa da contribuição das fontes

Média das amostragens diurnas (VP-Dia) PM15

$R^2=0,97$ $\chi^2=1,32$ Df=14

Massa Explicada(%) = 88,8

Conc.($\mu\text{g}/\text{m}^3$)=167,7 $\pm$ 6,4

Fonte	Estim. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	std.Err	Tstat	Est.(%)
1-BRMAR	15.5	2.3	6.9	9.3
2-FERTIL	5.5	3.2	1.7	3.3
3-Aciaria	19.4	3.4	5.6	11.5
5-Solo	108.6	12.0	9.0	64.7

Avaliação de Episódios durante o dia (concentração > 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Amostra	Data	H.início	T.amostr. (h)	Conc. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1-BRMAR (%)	2-FERTIL (%)	3-Aciaria (%)	4-Sinter (%)	5-Solo (%)	Unex (%)
VP-52	30-Oct	10	9	355	7.7	0	0	0.1	51.8	40.4
VP-04	04-Oct	10	9	332	2.0	0	17.1	0	69.4	11.5
VP-50	29-Oct	10	9	313	9.8	0	3.1	0	70.6	16.6
VP-06	05-Oct	11	8	286	0.8	0	17.8	0	71.2	10.2
VP-14	09-Oct	10	9	269	2.2	49.9	9.2	0.5	29.6	8.7
VP-71	09-Nov	9	7	256	7.0	0	12.2	2.3	76.7	1.7
VP-02	03-Oct	10	9	244	3.5	0	12.2	1.2	76.2	6.9
Média				294	4.7	7.1	10.2	0.6	63.6	13.7
STDmd				16	1.3	7.1	2.5	0.3	6.5	4.8
STDdv				41	3.4	18.9	6.7	0.9	17.2	12.6
N				7	7	7	7	7	7	7

Estimativa da contribuição das fontes

Média das amostragens noturnas (VP-Noite) **PM15**

$R^2=0,97$ $\chi^2=1,82$ Df=13

Massa Explicada(%) = 90,6

Conc.($\mu\text{g}/\text{m}^3$)=191,9 $\pm$ 8,6

Fonte	Estim. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	std.Err	Tstat	Est.(%)
1-BRMAR	13.2	1.9	6.8	6.9
2-FERTIL	72.6	8.1	9.0	37.8
3-Aciaria	9.5	2.9	3.3	5.0
4-Sinter	9.8	2.1	4.6	5.1
5-Solo	68.8	11.9	5.8	35.9

Avaliação de Episódios durante a noite (concentração > 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Amostra	Data	H.início	T.amostr. (h)	Conc. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1-BRMAR (%)	2-FERTIL (%)	3-Aciaria (%)	4-Sinter (%)	5-Solo (%)	Unex (%)
VP-51	29-Oct	19	14	557	2.1	15.0	0	4.2	66.4	12.3
VP-03	03-Oct	20	14	500	0	47.7	9.9	0	24.9	17.5
VP-01	02-Oct	19	16	490	0	74.7	8.5	0	0	16.8
VP-70	08-Nov	15	18	419	2.4	38.4	3.8	2.1	43.2	10.1
VP-49	26-Oct	19	15	377	3.5	67.4	3.7	0	12.0	13.3
VP-15	09-Oct	21	13	363	1.4	27.3	2.0	5.3	17.0	47.0
VP-23	13-Oct	19	15	318	1.9	72.4	6.3	1.1	7.7	10.6
Média				432	1.6	49.0	4.9	1.8	24.5	18.2
STDmd				33	0.5	8.9	1.3	0.8	8.7	4.9
STDdv				86	1.3	23.4	3.5	2.2	23.1	13.0
N				7	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0



Caminhão molha as pistas próximo às indústrias para reduzir a ressuspensão do material particulado