

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

*PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS EM DETERMINAÇÕES MULTI
ELEMENTARES DE PARTICULADOS DO AEROSOL ATMOSFÉRICO
PARA USO EM MODELO RECEPTOR*

ELIZABETH SONODA KEIKO DANTAS
TESE DE DOUTORADO

ORIENTADOR
Profa. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA

SÃO PAULO
1999

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

***PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS EM DETERMINAÇÕES MULTI
ELEMENTARES DE PARTICULADOS DO AEROSSOL ATMOSFÉRICO
PARA USO EM MODELO RECEPTOR***

ELIZABETH SONODA KEIKO DANTAS
TESE DE DOUTORADO



ORIENTADOR
Profa. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA

SÃO PAULO
1999

“Procedimentos Analíticos em Determinações Multi Elementares de Particulados do Aerossol Atmosférico para uso em Modelo Receptor”.

ELIZABETH SONODA GELINO DANTAS

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovada por:

Elisabeth de Oliveira

Prof. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA
IQ - USP
(Orientadora e Presidente)

Jaim Lichtig

Prof. Dr. JAIM LICHTIG
IQ - USP

Solange Cadore

Prof. Dra. SOLANGE CADORE
IQ - UNICAMP

Pedro Vitoriano de Oliveira

Prof. Dr. PEDRO VITORIANO DE OLIVEIRA
IQ - USP

Ivone Mulako Sato

Prof. Dra. IVONE MULAKO SATO
IPEN - SP

SÃO PAULO
10 DE MAIO DE 1999.

Ao

José Maia

José Guilherme

Larissa

Meus pais (in memoriam)

e irmãos

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira pela orientação, confiança e amizade durante a execução deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa de seu Superintendente, Dr. Cláudio Rodrigues.

À MSc. Vera Lúcia R. Salvador, do IPEN/CNEN-SP, pelas análises por espectrometria de fluorescência de Raios X.

Ao Prof. Dr. Manfredo H. Tabacniks, do Instituto de Física-USP, pelas análises por PIXE.

Ao Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos, do Instituto de Física-USP, pela preparação de padrões por *sputtering*.

Ao Dr. Casimiro S. Munita, do IPEN-CNEN/SP, pelas análises por ativação neutrônica.

À MSc. Ana Maria Pinho Leite Gordon e Tadeu Domingos Lozada do IPEN-CNEN/SP, pela coleta das amostras utilizadas neste trabalho.

Ao Ricardo dos Santos Coelho, Marcos José de L. Lemes e Elias S. da Silveira pela valiosa colaboração na execução das análises.

À Dra. Maria Aparecida F. Pires, Dra. Ivone Mulako Sato, MSc. Elita U.C. Franjdlich e MSc. Marycel E. B. Cotrim pelo incentivo e amizade.

Ao MSc. Hélio Akira Furusawa pelas discussões técnicas e valiosas sugestões.

À FAPESP pelo apoio financeiro aos equipamentos.

A todos os meus colegas, amigos e familiares que direta ou indiretamente muito colaboraram para a realização deste trabalho.

Procedimentos analíticos em determinações multi elementares de particulados do aerossol atmosférico para uso em modelo receptor

Elizabeth Sonoda Keiko Dantas
Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira (orientadora)

Resumo

O monitoramento da poluição ambiental requer técnicas analíticas confiáveis e efetivas para analisar diferentes níveis de concentração de elementos metálicos. Com este objetivo, foi desenvolvido um método analítico para a determinação de metais presentes (Cd, Co e Cr) no particulado atmosférico, coletados em filtros de celulose, com a introdução direta da amostra sólida utilizando a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS). As amostras foram cortadas utilizando um cortador de aço inoxidável com 2 mm de diâmetro e introduzidas no tubo de grafite por meio de pinça de aço inoxidável. Foi investigada a influência do pré - tratamento térmico do tubo com o modificador de matriz Pd/Mg no sinal de absorbância de alguns elementos como Cd, Pb, Sn, Se, Sb, Cr e Co. A calibração foi feita com curva analítica construída com soluções padrão. Concluiu-se que é possível determinar Cd e Co diretamente nas amostras de filtro de celulose com a introdução direta da amostra no forno de grafite. O Cr apresentou interferência, provavelmente do branco, na sua determinação direta por GFAAS.

Uma combinação de métodos analíticos diferentes como ICP-AES (espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio induzido); IC (cromatografia de íons), XRFS (espectrometria de fluorescência de Raios X), INAA (análise por ativação neutrônica instrumental) e PIXE (emissão de Raios X induzidos por partícula) foi utilizada para formar um banco de dados para utilização em modelo receptor e intercomparação dos resultados.

A Análise de Componentes Principais (APC) foi aplicada para identificar as fontes poluidoras. Foram identificadas quatro fontes: o primeiro fator (Cd, Cu, K, Pb, Se, Sn, Sb) está associado às contribuições industriais (incluindo fundições) e incineradores municipais. O segundo fator com altos pesos para Al, Ca, Co, Fe, S, e também para Na^+ , NO_3^- e NH_4^+ pode ser associado à

ressuspensão de partículas do solo e emissão biogênica. O terceiro fator (Cl^- e As) pode estar associado a processos a altas temperaturas (indústria) e o quarto fator (SO_4^{2-}) às emissões de uma fábrica de ácido sulfúrico existente nas imediações ou reações fotoquímicas do S e seus compostos.

Analytical procedures on multi-elemental determinations of atmospheric aerosol particulates for receptor model use

Elizabeth Sonoda Keiko Dantas
Prof. Dr. Elisabeth de Oliveira (adviser)

Summary

Environmental monitoring requires reliable and effective analytical techniques for different concentration ranges. With this aim, an analytical method was developed for direct analysis of atmospheric particulate solid samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) to determine metallic elements (Cd, Co and Cr). The filters were subsampled using clean stainless steel punch (2 mm diameter) and this disc was inserted directly into the graphite tube using a stainless steel tweezer.

It was also investigated the influence of the thermal pretreatment of Pd/Mg modifier in the absorbance signal of some elements such as Cd, Pb, As, Se, Sb, Cr and Co. A combination of different analytical methods like ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry); IC (Ion Chromatography), XRFS (X Ray Fluorescence Spectrometry), INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis) and PIXE (Particle Induced X Ray Emission) were used to find the requirements for receptor model analysis and intercomparison of the results.

Principal Component Analysis (PCA) was applied to identify the particles sources. Four sources were identified: the first factor (Cd, Cu, K, Pb, Se, Sn, Sb) is associated to industrial emission and garbage burning. The second factor with high values to Al, Ca, Co, Fe, S, and also to Na^+ , NO_3^- e NH_4^+ can be associated with resuspended soil dust and biogenic emission. The third factor (Cl^- and As) is associated to high temperature process and the fourth factor (SO_4^{2-}) to sulphuric acid emission from a factory near the sampling point or to photochemical reactions of S and their compounds.

Índice

Capítulo 1	Apresentação	01
	1.1 Objetivos	03
	1.1.1 Objetivo Geral	03
	1.1.2 Objetivos Específicos	03
Capítulo 2	O Aerossol Atmosférico	04
	2.1. Aerossol Atmosférico de São Paulo	07
	2.2. Modelos Receptores	08
	2.2.1. Análise de Componentes Principais (ACP) Aplicada a Aerossóis Atmosféricos	09
	2.2.2. Análise por agrupamento – <i>Cluster Analysis</i>	11
	2.2.3. Estimativa dos valores faltantes	11
Capítulo 3	Espectrometria de Absorção Atômica	13
	3.1. Revisão Bibliográfica	21
	3.2. Técnicas analíticas	24
	3.2.1. ICP-AES	25
	3.2.2. IC	26
	3.2.3. PIXE	28
	3.2.4. XRFS	29
	3.2.5. INAA	30
Capítulo 4	Procedimento Experimental	32
	4.1. Coleta de Amostras	32
	4.2 Análise	32
	4.3. Reagentes	33
	4.4. Digestão ácida dos filtros e medidas por ICP-AES e GFAAS	33
	4.5. Introdução de amostras sólidas e medidas por GFAAS	40
	4.6. Procedimento para determinação de ânions e cátions por cromatografia de íons	40
	4.7. Medidas por Fluorescência de Raios X	41
	4.8. Medidas por Pixe	41
	4.9. Medidas por Análise por Ativação Neutrônica	42

4.10. Cálculo da concentração em ng/m ³	43
Capítulo 5 Resultados e Discussão	44
5.1. Amostras solubilizadas	44
5.1.1. Resultados obtidos por ICP-AES	44
5.1.2. Resultados obtidos por absorção atômica – forno de grafite	45
5.2. Resultados obtidos por cromatografia de íons	51
5.3. Amostras sólidas	52
5.4. Técnicas analíticas aplicadas à análise da composição dos aerossóis	59
Capítulo 6. Conclusões	65
Capítulo 7. Trabalhos Futuros	68
Referências Bibliográficas	69
Apêndice – Tabelas com resultados obtidos por diversas técnicas analíticas na determinação de Cd, Co, Cr, Pb, Sb, Se e Sn em aerossóis atmosféricos	77

Índice de Figuras

Figura 2.1. Descrição esquemática de superfície de um aerossol atmosférico, mecanismos de geração e remoção	05
Figura 3.1. Tubo de grafite com plataforma de L'Vov integrada	17
Figura 3.2. Relação entre o feixe de radiação, o aquecimento do forno e o campo magnético	17
Figura 3.3. Sistema óptico do espectrômetro de absorção atômica multielementar simultâneo	20
Figura 3.4. Esquema da tocha	25
Figura 3.5. Esquema do cromatógrafo de íons	27
Figura 3.6. Arranjo experimental básico para uma análise pelo método PIXE	29
Figura 4.1. Amostrador de aerossol atmosférico MELIN GERIN	35
Figura 4.2. Vista geral do estacionamento do Departamento de Produção de Radioisótopos com o amostrador	36
Figura 5.1. Curvas analíticas do Cd, com e sem estabilização do modificador de matriz e sem modificador	46
Figura 5.2. Curvas analíticas do Pb, com e sem estabilização do modificador de matriz e sem modificador	47
Figura 5.3. Curvas analíticas do Sn, com e sem estabilização do modificador de matriz	47
Figura 5.4. Curvas analíticas do Sb, com e sem estabilização do modificador de matriz	48
Figura 5.5. Curvas analíticas do Se, com e sem estabilização do modificador de matriz e sem modificador	48
Figura 5.6. Curvas analíticas do Co, com e sem estabilização do modificador de matriz e sem modificador	54
Figura 5.7. Curvas analíticas do Cr, com e sem estabilização do modificador de matriz e sem modificador	54
Figura 5.8. Resultados obtidos para Co por GFAAS, AAN, FRX e PIXE ..	56
Figura 5.9. Resultados obtidos para Cr por GFAAS, AAN e FRX	57
Figura 5.10. Resultados obtidos para Cd por GFAAS e ICP-AES	58

Figura 5.11. Dendograma resultante da análise por agrupamento em <i>clusters</i> dos resultados obtidos para o Cd analisado por GFASS direto, GFAAS solução e ICP-AES	59
Figura 5.12. Dendrograma resultante da análise por agrupamento em <i>clusters</i> (Método de Ward) das variáveis analisadas no aerosol atmosférico	64

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Emissão ou produção na atmosfera de partículas menores que 20 μm	06
Tabela 3.1. Instrumentos de absorção atômica multi elementares disponíveis no mercado	18
Tabela 4.1. Datas de coleta e volumes de ar amostrados	34
Tabela 4.2. Condições de operação do ICP-AES	37
Tabela 4.3. Elementos determinados por ICP-AES	37
Tabela 4.4. Condições operacionais do SIMAA 6000	38
Tabela 4.5. Programa de temperatura do pré tratamento térmico do modificador de matriz	39
Tabela 4.6. Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação simultânea de Cd/Pb; Sb/Se/Sn e Cr/Co	39
Tabela 5.1. Resultados obtidos por ICP-AES considerados na análise de componentes principais ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)	45
Tabela 5.2. Resultados obtidos por GFAAS nas amostras solubilizadas com os respectivos RSD (n=3) em (g/m^3).....	50
Tabela 5.3. Massas características (m_0) obtidas pelas curvas analíticas e fornecidas pelo fabricante em pg	51
Tabela 5.4. Resultados obtidos por cromatografia de íons para a fração solúvel dos ânions e cátions presentes no aerossol atmosférico (ng/m^3)	52
Tabela 5.5. Massas características (m_0) obtidas pelas curvas analíticas e fornecidas pelo fabricante em pg	53
Tabela 5.6. Resultados obtidos por GFAAS nas amostras sólidas com os respectivos RSD (n=3) em (ng/m^3)	55
Tabela 5.7. Base de dados utilizada para a aplicação da ACP. Concentração em $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$	62
Tabela 5.8. Resultados da ACP aplicada ao aerossol atmosférico: autovalores obtidos para cada componente, porcentagem da variabilidade explicada por cada componente e variabilidade total acumulada	63

Tabela 5.9. Resultado da ACP com a retenção de quatro componentes
após rotação VARIMAX

Capítulo 1

APRESENTAÇÃO

A poluição atmosférica é um problema de âmbito mundial cuja importância cresce dia a dia principalmente em áreas urbanas como São Paulo, devido aos crescentes efeitos dos poluentes na saúde humana. Muitos casos de doenças respiratórias como bronquite crônica, enfisema e câncer nos pulmões são atribuídos à poluição ambiental. Apesar do fato de que a maior parte dos particulados no ar serem originados de fontes naturais como poeira, particulados marinhos, queima da biomassa e vulcanismo, a parte predominante de elementos traços metálicos no ar, provém de fontes antropogênicas (Ludke et al., 1994).

Cientistas do mundo inteiro se esforçam no sentido de desenvolver novos métodos de amostragem e de análise para identificação e determinação dos metais presentes no aerossol atmosférico. Em consequência, esses avanços estimulam os estudos dos efeitos biológicos da poluição atmosférica devido aos compostos metálicos e, o uso da composição do aerossol como indicador das fontes poluidoras.

A quantificação das contribuições das emissões pode ser realizada a partir de modelos de dispersão, quando são conhecidas todas as fontes presentes na região e suas emissões típicas. Mas, em geral, isso não é possível porque as emissões podem variar com o tempo de uma forma não conhecida, *a priori*, e os processos industriais não são completamente descritos para todas as fontes. Sabendo-se que os elementos medidos nos receptores carregam informações de suas fontes, parte-se para um procedimento que torna o conhecimento preciso das assinaturas das fontes dispensável. Esse procedimento baseado em estatística multivariada recebe o nome de modelo receptor.

Os modelos receptores têm sido largamente utilizados para identificar fontes naturais e antropogênicas de particulado atmosférico e gases em escalas local,

regional e global. Foi estabelecido que vários tipos de emissões atmosféricas são características de fontes poluidoras e que poluentes atmosféricos podem ser identificados medindo-se elementos químicos apropriados coletados em locais selecionados. As concentrações de gases poluentes, elementos da fase vapor, elementos e compostos do particulado atmosférico, tamanho e morfologia das partículas podem fornecer informações para identificar fontes poluidoras. Entretanto, dentre todos, um dos fatores mais utilizados para essa finalidade é a composição elementar dos particulados atmosféricos. Com um conhecimento detalhado da composição padrão, podemos atribuir contribuições de diferentes tipos de fontes como solo, *spray* marinho, corrosão de rochas, emissões de veículos automotores e da queima de carvão, óleo, etc (Wang et al., 1995).

Até meados de 1970, a única técnica analítica disponível para a análise rotineira de material particulado era a espectrometria de absorção atômica. A partir da década de 70, com o desenvolvimento tecnológico, novas técnicas analíticas foram incorporadas à análise de metais em aerossóis atmosféricos entre elas a espectrometria de fluorescência de raios X (XRFS), a análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), a espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-AES), a emissão de raios X induzidos por partícula (PIXE) e a espectrometria de massa com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-MS).

A absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), a qual teve seus primeiros equipamentos comercializados na década de 70 tem sido utilizada para análise de material particulado do aerossol atmosférico (Pachuta et al., 1980; Chakrabarti et al., 1987; Zhongwen et al., 1990; Low et al., 1990; Fernández et al., 1991; Milacic et al., 1994; Lee et al., 1996; Chakrabarti et al. 1996).

1.1. Objetivos

1.1.1. *Objetivo Geral*

Comparar diferentes métodos de análise elementar de amostras de material particulado do aerossol atmosférico: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, espectrometria de emissão com fonte de plasma de argônio induzido, espectrometria de fluorescência de raios X, emissão de raios X induzidos por partícula, análise por ativação neutrônica instrumental para utilização em modelos receptores.

1.1.2. *Objetivos Específicos*

Verificar a viabilidade, precisão e exatidão da determinação de metais em material particulado, coletado em filtro de papel, utilizando a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e introdução direta da amostra no forno.

Identificação de fontes poluidoras que atingem o IPEN/CNEN-SP, utilizando técnicas estatísticas como a análise de componentes principais (ACP) e análise por *clusters*.

O AEROSSOL ATMOSFÉRICO

O aerossol é uma suspensão de partículas líquidas ou sólidas muito finas, num meio gasoso. A atmosfera está repleta de partículas sólidas ou líquidas e, portanto constitui um sistema aerossol, que denominamos aerossol atmosférico (Andrade, 1993).

O aerossol pode ser de origem primária, isto é, ele já é diretamente emitido por uma fonte na forma de partículas sólidas ou líquidas, ou pode ser de origem secundária, isto é, a sua formação se dá a partir de transformações físico-químicas, destacadamente da conversão gás-partícula. A origem do aerossol está associada com o fato das fontes serem naturais ou antropogênicas. Os processos naturais de geração de aerossol estão associados com a ação do vento no solo, gerando poeira e, no mar, resultando no *spray* marinho e ainda a emissão por vegetação, por vulcões e queimadas de florestas. Esses processos mecânicos em geral originam aerossol primário. Os processos industriais e de queima, em geral levam a emissões de gases que na atmosfera se convertem em particulado, sendo portanto esse particulado de origem secundária (Andrade, 1993).

Whitby (Whitby, 1978) classificou a fração do aerossol atmosférico com diâmetro aerodinâmico entre 0,1 e 1,0 μm como partículas finas. As partículas menores que 0,1 μm , denominadas partículas de nucleação, coagulam rapidamente com relação ao tempo de residência na atmosfera formando partículas menos finas. As chamadas partículas grossas são aquelas maiores que 2,0 μm . A Figura 2.1, que tem sido apresentada em várias publicações, ilustra de forma clara os processos de origem e transformação do aerossol na atmosfera.

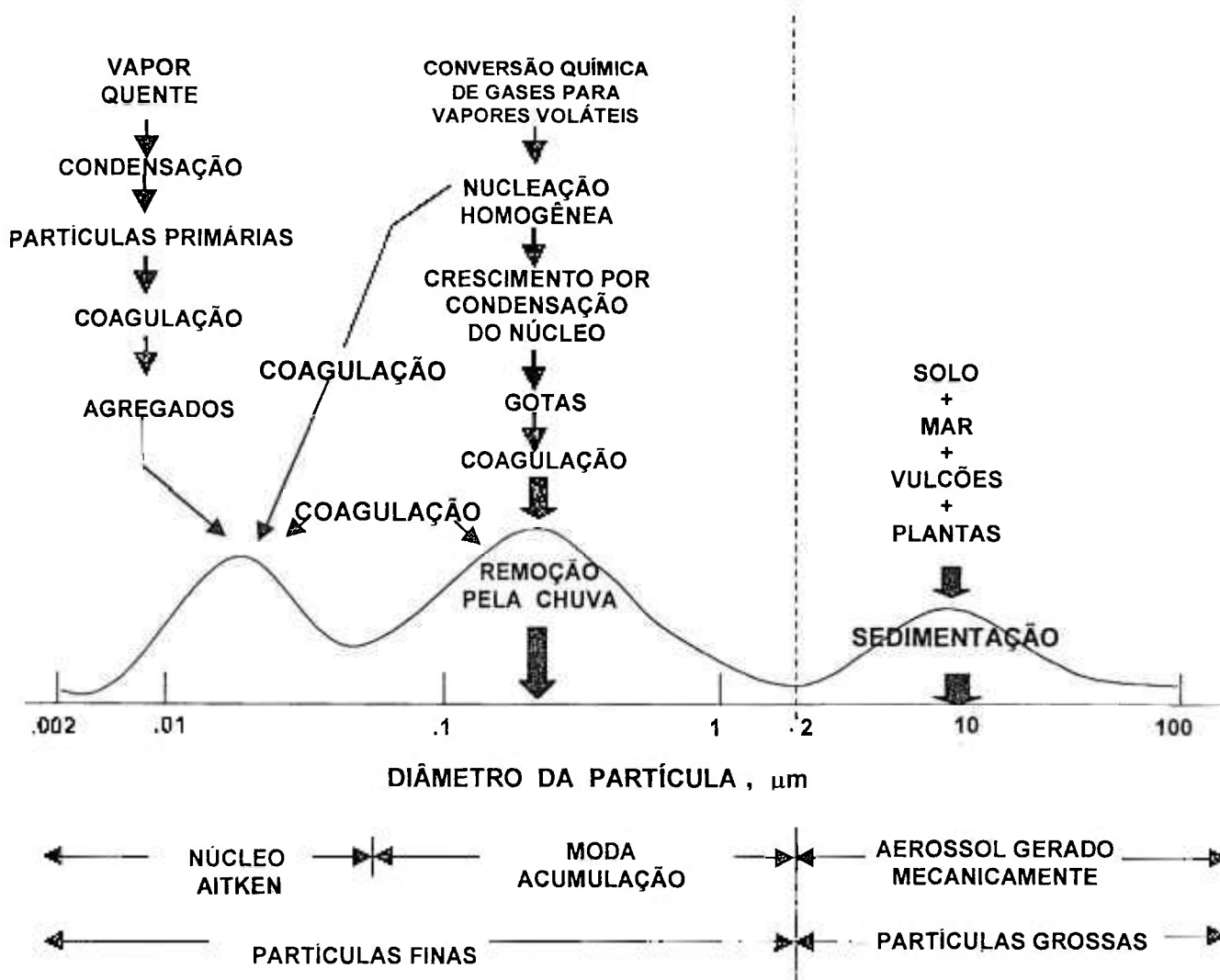


Figura 2.1. Descrição esquemática de superfície de um aerossol atmosférico, mecanismos de geração e remoção. (Extraído de Andrade, 1986).

A maior parte da massa de particulado na atmosfera, tanto natural quanto antropogênica é formada através de reações gasosas. Na Tabela 2.1 vemos que as emissões naturais eram maiores que as antropogênicas, até a época da publicação da tabela (1984). No presente, as emissões antropogênicas têm aumentado, como no caso do sulfato, em que 2/3 do suprimento de gases sulfurosos principalmente na forma de SO_2 são devidos às atividades humanas (Charlson e Wigley, 1994).

As fontes antropogênicas contribuem com 7 a 43% das emissões de particulado globais. Enquanto as fontes naturais estão distribuídas por todo o globo, as antropogênicas, que são em menor número, estão concentradas em

uma pequena porção, as regiões urbano-industrializadas. Nessas áreas a contribuição humana geralmente excede a natural. Particulados menores que 2 μm geralmente são geradas por fontes antropogênicas, enquanto que as maiores que 2 μm provêm da ação do vento no solo e ressuspensão de poeira do solo (Hlavay et al., 1996).

Os elementos traços constituem uma pequena fração (de 10 a 15%) das partículas do ar e são os que caracterizam as fontes emissoras dos aerossóis, por exemplo, Si, Al e Fe são elementos típicos da composição do solo (Hidy, 1984).

Tabela 2.1 - Emissão ou produção na atmosfera de partículas menores que 20 μm .
(Hidy, 1984)

Partículas Naturais	Emissão (Tg*/ano)
Solo e rocha	100 - 500
Queimadas e resíduos de queima de lixo	3 - 150
Sal marinho	300
Resíduos vulcânicos	25 - 150
Conversão gás-partícula	
Sulfatos de gases naturais de enxofre	130 - 200
Sais de amônio	80 - 270
Nitratos, NO_x	60 - 430
Hidrocarbonetos de emissão pelas plantas	75 - 200
Subtotal	773 - 2200
Partículas antropogênicas	Emissão (Tg/ano)
Partículas por emissões diretas	10 - 90
Conversão gás-partícula	
Sulfato	130 - 200
Nitratos NO_x	30 - 35
Hidrocarbonetos	15 - 90
Subtotal	185 - 415
TOTAL	958 - 2615
Extraterreste	0.5 - 50
* T _g = teragrama (10^{12} g)	

2.1. Aerossol Atmosférico de São Paulo

Trabalhos importantes sobre o aerossol da região metropolitana de São Paulo foram realizados por diversos pesquisadores. Bouéres e Orsini (1981), mediram a distribuição de partículas para aproximadamente 15 elementos na atmosfera urbana de São Paulo, utilizando um amostrador por impactação em cascata com Mylar recoberto com parafina, como coletor, e posterior análise por PIXE. Foram determinados Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br e Pb, distribuídos em fração fina e grossa que foram classificados em três grupos: a) elementos de ressuspensão do solo (fração grossa): Ti, Si e Ca; b) elementos antropogênicos (fração fina): Zn, Br e Pb e c) elementos mistos: S, K, V, Cr, Mn, Ni, Cu e Fe.

Orsini et al. (1984a) descrevem o sistema PIXE do Instituto de Física da Universidade São Paulo, que é utilizado como método analítico de referência em um programa nacional de qualidade do ar desenvolvido pelo GEPA (Grupo de Estudo de Poluição do Ar), no qual seriam coletadas amostras em 8 locais pelo Brasil, sendo que 7 apresentam problemas críticos de poluição e um possui atmosfera natural. As coletas estavam se iniciando neste período.

Em 1984 Orsini et al. (1984b) descrevem, esquematicamente a linha de pesquisa utilizada nas investigações realizadas sobre o aerossol atmosférico de São Paulo com coleta de material por meio de impactadores em cascata e parte analítica por meio da técnica PIXE. A análise dos resultados obtidos revela que não ocorreram alterações estruturais no sistema de fontes poluidoras da região no período considerado (1976-1981), embora tenha havido um decréscimo visível da participação dos elementos traços antropogênicos no aerossol estudado.

Em 1986 Orsini et al. (1986) descrevem resultados obtidos no programa de qualidade do ar do Brasil desenvolvido pelo GEPA, com amostras coletadas entre 1982 e 1985 em 6 localidades no Brasil, sendo uma delas uma floresta natural (Juréia) e 5, cidades industriais (Vitória, Salvador, Porto Alegre, São Paulo e Belo Horizonte). Neste trabalho conseguiram caracterizar sem possibilidade de equívoco, ressuspensão do solo e aerossol marinho, ambos

fontes maiores de aerossol que emitem partículas grossas. Concluíram também, que a ressuspensão do solo é uma fonte significativa de partículas finas.

Grosjean et al. (1990) mediram carbonilas em 3 áreas urbanas brasileiras: São Paulo, Rio de Janeiro e Salvador. Encontraram que a carbonila mais abundante é o acetaldeído (35 ppb) seguido de formaldeído (34 ppb) e acetona (20 ppb) e que a causa mais provável dos altos níveis de acetaldeído é a utilização em larga escala de etanol como combustível de veículos.

Andrade et al. (1993) coletaram amostras no *campus* da Universidade de São Paulo nos anos de 1986 e 1989. O experimento realizado em 1986 teve como local de amostragem o Instituto de Física, enquanto que o experimento de 1989 foi realizado no Instituto de Química como parte do SPACEX (São Paulo Atmosphere Characterization Experiment). As amostras de Matéria Particulada Fina (MPF) e Matéria Particulada Grossa (MPG) foram submetidas à análise por PIXE. O modelo receptor utilizado foi a Análise de Componentes Principais (ACP) que identificou 5 perfis de fontes (5 componentes principais) para a MPF e quatro para a MPG. Para a MPF, entretanto, somente 3 fontes poluidoras puderam ser claramente identificadas: poeira do solo (ressuspensão), processos industriais e queima de óleo combustível (caldeiras). Para a MPG foram identificadas quatro fontes: poeira do solo, processos industriais, queima de óleo combustível e emissões de *spray* marinho.

Paiva et al. (1993) também estudaram o aerossol atmosférico de São Paulo. As amostras foram coletadas na periferia de São Paulo e analisadas por XRFS e INAA. As maiores fontes de aerossol encontradas foram de origem marinha, ressuspensão do solo, combustão de óleo combustível, rochas fosfáticas, resíduos de incineração e resíduos de processos a altas temperaturas.

2.2. Modelos Receptores

Um dos problemas centrais na pesquisa do material particulado em suspensão na atmosfera é a determinação da origem dos aerossóis. Friedlander (1977)

constatou que a determinação da concentração elementar e o uso de modelos matemáticos são ferramentas fundamentais na determinação quantitativa da origem de fontes emissoras de aerossóis.

Os primeiros modelos matemáticos desenvolvidos para o estudo de alocação de fontes foram os chamados modelos de dispersão que, partindo do conhecimento das emissões das fontes, calculavam o impacto sobre o receptor. É necessário conhecer-se, detalhadamente, as características de cada fonte além de dados meteorológicos do local.

Em virtude das limitações associadas aos modelos de dispersão como por exemplo, conhecer as assinaturas das fontes emissoras, isto é, de onde vem o elemento medido, vem sendo dada grande ênfase a modelos que, partindo das concentrações medidas no receptor, cheguem às fontes (Andrade, 1986).

Dentre os modelos receptores temos: o Modelo de Balanço de Massa (MBM), que parte das concentrações num receptor e assinaturas de fontes, estimando o impacto de cada fonte no receptor; a Análise de Componentes Principais (ACP), que agrupa os elementos em fatores, de tal forma que a maior parte da variação dos dados seja explicada e os fatores que possam ser associados às fontes; a Análise de Componentes Principais Absolutos (ACPA), que a partir da análise de componentes principais (ACP) consegue estimar quantitativamente a contribuição de cada fonte no receptor e as assinaturas dessas fontes; e a Análise por Agrupamento em *Clusters* (Andrade, 1986).

2.2.1. Análise de Componentes Principais (ACP) Aplicada a Aerossóis Atmosféricos

A ACP foi primeiramente aplicada ao estudo de aerossóis por grupos das Universidades de Illinois e da Califórnia. A partir de então, a ACP tem sido empregada de forma sistemática no estudo da composição de aerossóis oriundos de áreas urbanas e remotas (Gerab, 1996).

A ACP tem como vantagem o fato de dispensar o conhecimento prévio da composição elementar das fontes e do número de fontes de aerossol. A variabilidade temporal da contribuição dessas fontes nas concentrações

elementares medidas, atua na ACP como elemento de separação das fontes, identificadas por intermédio dos autovetores mais significativos da matriz de covariância (Gerab, 1996).

A ACP substitui um conjunto de variáveis interrelacionadas por um número menor de variáveis independentes. No nosso estudo as variáveis são os elementos traços constituintes da matéria particulada.

A ACP baseia-se na seguinte equação:

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^p A_{ik} \cdot F_{kj}$$

onde C é a matriz (m x n) dos dados originais. No presente caso, a matriz C representa a matriz das concentrações para "m" variáveis (elementos traços) quantificados em "n" amostras analisadas.

F é a matriz (p x m) que representa as componentes principais.

A é a matriz (m x p) das novas variáveis, representando a associação de cada variável com as componentes selecionadas.

Os índices i, j, p e k representam:

i (i = 1,, m), associado às variáveis medidas

j (j = 1,, n), associado às amostras

p é o número total de novas variáveis independentes

k (k = 1,, p) é o índice associado às componentes principais.

Para eliminar o problema das diferentes concentrações de cada variável, as concentrações elementares são normalizadas para média zero e variância um. Esse procedimento torna comparáveis os valores absolutos de concentrações das variáveis, que podem diferir por ordens de grandeza (Gerab, 1996).

A solução exata é encontrada quando o número de componentes principais obtidas é igual ao número de variáveis iniciais. Nessa solução exata são

explicados 100% da variabilidade original dos dados. Como as variáveis são intercorrelacionadas, é possível truncar o modelo em "p" componentes principais, com " $p < m$ ", explicando uma fração significativa da variabilidade dos dados (Gerab, 1996).

2.2.2 Análise por agrupamento - Cluster Analysis

A análise de *clusters* agrupa um conjunto de n amostras, cada uma com m variáveis de acordo com as suas similaridades, utilizando conceitos geométricos. Neste tipo de análise as amostras são agrupadas considerando as suas distâncias, quando estas são colocadas em um espaço m dimensional, onde cada eixo está associado a uma variável. Amostras próximas entre si correspondem a amostras similares em sua composição. Na análise de *cluster* a base de dados, tal como na ACP, é previamente normalizada para média zero e variância um, para evitar efeitos de métrica (Gerab, 1996).

Muitas vezes utiliza-se uma representação gráfica dos resultados para visualizar os agrupamentos. Essa representação é chamada de dendrograma. No dendrograma o eixo vertical indica as variáveis ou os casos agrupados, enquanto que o eixo horizontal apresenta as respectivas distâncias entre as variáveis ou as amostras. A análise de *clusters* é intrinsecamente qualitativa; sendo assim, as distâncias apresentadas no dendrograma estão em uma escala relativa (Gerab, 1996).

2.2.3 Estimativa dos valores faltantes

Para aplicar a análise de fatores principais em uma base de dados faz-se necessário proceder a uma cuidadosa avaliação da qualidade desta base de dados como um todo. Como o objetivo da ACP é reduzir a dimensão do espaço das variáveis, cada fator separado representa um comportamento coletivo, devendo estar associado a algum fenômeno que lhe deu origem.

Uma questão a ser considerada é a existência de valores faltantes (VF) na base de dados. Esses VF são inerentes ao processo de medida, sendo gerados por valores de concentrações inferiores ao limite de detecção do sistema analítico utilizado. É possível estimar um valor faltante que não interfira

significativamente na análise de fatores. O método usado neste trabalho está descrito a seguir, podendo ser aplicado para variáveis com até 25% de valores faltantes (Gerab, 1996).

Para exemplificar o procedimento seguido na estimativa dos VF, suponha uma base de dados constituída por 100 amostras e por variáveis intituladas de A até Z. Suponha que as variáveis A, B, C e D sejam as únicas cujos valores medidos ficaram acima do limite de detecção para todas as 100 amostras, enquanto que a variável hipotética E não teve seu valor medido para 2 amostras, a variável F para 4, a variável G para 6 e, assim sucessivamente. Como a ACP exige uma base completa, sem valores faltantes, somente as quatro primeiras variáveis poderiam participar da análise. Isto praticamente inviabilizaria a ACP, visto que das 26 variáveis medidas somente serão utilizadas 4. Para completar os valores faltantes da base, inicialmente procede-se uma ACP considerando-se somente as variáveis completas, retendo-se os componentes principais. A seguir, calcula-se a regressão linear múltipla entre componentes principais e a variável com o menor número de valores faltantes (variável hipotética E), estimando-se, então, os dois valores faltantes a partir dessa regressão. Introduzem-se os valores estimados na base de dados e repete-se a regressão com os componentes retidos, fazendo-se uma nova estimativa dos valores faltantes. Repete-se o processo até que se obtenha a convergência entre duas estimativas consecutivas. Isto garante que a avaliação dos valores faltantes não alterará a relação entre a variável e os componentes principais. Com os novos componentes principais repete-se o procedimento para a próxima variável com valores faltantes (variável F) e assim sucessivamente (Gerab, 1996)

Para a aplicação do método acima, é imprescindível que a variável que esteja sendo avaliada tenha uma forte correlação com o conjunto de componentes principais utilizado na regressão. Caso contrário, teremos variáveis completamente independentes, impossibilitando a avaliação de uma em relação às outras (Gerab, 1996). O procedimento de estimativa dos VF, é usualmente chamado de processo de validação dos dados. As variáveis com mais de 25% de valores faltantes não foram incluídas na análise de fatores principais feitas neste trabalho.

Capítulo 3

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Alan Walsh descobriu que o fenômeno responsável pelas linhas de Fraunhofer poderia ser utilizado para a determinação de baixas concentrações de elementos metálicos. O método desenvolvido por Alan Walsh (1955) baseia-se na absorção de energia radiante por átomos neutros, não excitados, no estado gasoso. Esta quantidade de radiação absorvida pode estar relacionada à quantidade de átomos presentes no atomizador, desconsiderando radiações de fundo: absorção molecular e espalhamento da radiação e, através do uso de fontes de radiação específica e seleção do comprimento de onda adequado, é possível determinar um elemento na presença de outros. Os átomos, necessários para a quantificação em absorção atômica, são produzidos através do fornecimento de energia térmica suficiente para dissociar os compostos químicos em átomos livres. Essa energia térmica pode ser fornecida ou através de uma chama (espectrometria de absorção atômica com chama), ou de forno de grafite aquecido eletricamente (espectrometria de absorção atômica com forno de grafite).

Nos sistemas que utilizam forno de grafite, a amostra é inserida e depositada em um tubo de grafite. São utilizados volumes de 10 a 50 μL , que são submetidos a um programa de temperatura composto basicamente de 4 etapas: secagem, pirólise, atomização e limpeza. Na etapa da secagem, a amostra é submetida a uma temperatura de 100 a 120 $^{\circ}\text{C}$, durante cerca de 40 segundos, com uma vazão de gás (argônio) de aproximadamente 300 mL/min para eliminar o solvente vaporizado. O objetivo da etapa seguinte, pirólise, é volatilizar e eliminar ao máximo os componentes orgânicos e inorgânicos da amostra deixando o analito numa matriz menos complexa. Nesta etapa, a temperatura é mantida a mais alta possível para que a maior quantidade de componentes da matriz seja volatilizada, sem que ocorra perda do analito. Esta temperatura depende do analito e da matriz. A vazão do gás também é mantida

nesta etapa para a remoção dos vapores formados. Na terceira etapa, a da atomização, os átomos do analito são formados pelo fornecimento de energia térmica e a medição da absorção atômica é realizada. O sinal obtido na técnica de forno de grafite é transiente, isto é, aumenta à medida que os átomos são formados, refletindo a população de átomos presente no tubo de grafite. Este sinal continua crescente até que a taxa de formação dos átomos se torne menor do que a taxa de sua saída para fora do tubo. O perfil ou tempo de aparecimento do sinal é dependente da volatilidade do analito e do desenho do forno e, é geralmente realizada em cerca de 5 segundos. Na etapa da atomização, a velocidade de aquecimento deve ser a mais alta possível e o fluxo de gás interrompido. Após a atomização, o forno de grafite é aquecido a temperaturas superiores àquelas usadas na atomização para eliminar qualquer resíduo que porventura possa ter ali permanecido. O fluxo de gás é, portanto, restabelecido nesta etapa (Ozaki, 1996).

Modificadores químicos: a modificação química é freqüentemente necessária em espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para remover interferência de matriz. Se determinado elemento está presente em mais de uma espécie, podem ocorrer picos múltiplos porque cada espécie tem uma razão de atomização única. Sais de cloreto são relativamente voláteis. Os nitratos e sulfatos são mais estáveis termicamente, por isso são volatilizados a temperaturas mais elevadas. O uso de modificador químico que converte o analito em uma espécie comum pode eliminar esse tipo de problema de picos múltiplos.

O modificador químico pode também estabilizar o analito de maneira a permitir uma temperatura de pirólise maior ou tornar a matriz mais volátil para uma pirólise mais efetiva.

A modificação efetiva do analito ou da matriz reduz grandemente o número de interferências espectrais devido à absorção da fonte de radiação por elementos com linhas atômicas concomitantes e espalhamento da radiação por partículas não volatilizadas da matriz.

O modificador para ser aceito como tal deve, porém, preencher certos requisitos (Schlemmer, 1986):

1. O analito deve ser estabilizado de maneira a alcançar a maior temperatura de pirólise possível, para permitir a volatilização da maior parte dos contaminantes.
2. O modificador deve ser aplicável ao maior número de elementos possíveis.
3. O modificador deve estar disponível em alta pureza e não conter o analito em concentrações mensuráveis.
4. O modificador não deve reduzir acentuadamente o tempo de uso do tubo de grafite.
5. O modificador não deve produzir radiação de fundo excessiva no comprimento de onda do analito.

O modificador químico mais utilizado é solução de nitrato de paládio ou nitrato de paládio com nitrato de magnésio. Outros modificadores recomendados são fosfatos de amônio ou ácido fosfórico para Ag, Cd, Pb e Sn pois permitem o uso de temperaturas de pirólise altas, pela redução da volatilidade do analito que forma compostos mais estáveis termicamente com o modificador; níquel, recomendado para As, Au, Bi, Sb, Se e Te; nitrato de amônio que forma espécies mais voláteis com os constituintes da matriz, particularmente os haletos, ajudando assim a eliminar os interferentes durante a pirólise (Schlemmer, 1986).

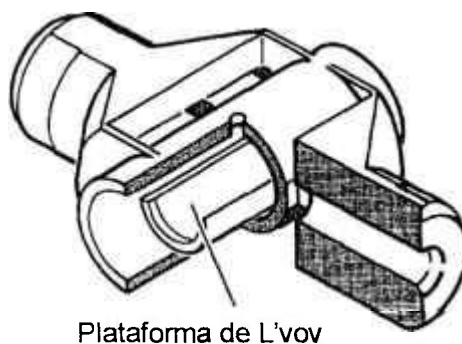
O potencial dos atomizadores eletrotérmicos foi demonstrado inicialmente por L'vov (1961), quando este em 1959 propôs o uso de um forno aquecido eletricamente no lugar da chama para a atomização das amostras. Embora a publicação mostrasse claramente a alta sensibilidade do método, o projeto era complexo e a maioria dos pesquisadores estava muito ocupada na exploração das possibilidades da absorção atômica com chama para dar a devida atenção ao trabalho de L'vov. Posteriormente, Woodriff e Ramelow (1968) descreveram outro tipo de forno porém, o forno era muito complexo e grande. Em 1968, Massman (Massman, 1968) introduziu um modelo muito mais simples de forno.

O modelo de Massman era similar aos de L'vov e Woodriff quanto à sensibilidade analítica alcançada, mas ele diferia no fato de ser aquecido ciclicamente ao invés de ter uma temperatura alta constante. O aquecimento cíclico da temperatura simplificou o modelo, reduzindo o consumo de energia. West e Williams (1969) publicaram um trabalho onde apresentam um filamento de carbono como atomizador tanto para absorção como para fluorescência atômica.

Atualmente, são utilizados fornos do tipo de Massman, também conhecidos como fornos de aquecimento longitudinal. O tubo de grafite, onde a amostra é inserida e depositada, fica posicionado entre dois cilindros de contato, também confeccionados de grafite. Quando uma voltagem é aplicada, a corrente elétrica flui através do tubo provocando o aquecimento do mesmo e da amostra que é volatilizada e atomizada.

A principal desvantagem dos fornos com aquecimento longitudinal é o gradiente de temperatura que estes apresentam, que é causado pela necessidade de resfriamento dos cilindros de contato localizados nas extremidades do tubo. Como conseqüência, as extremidades adjacentes aos contatos elétricos sempre se apresentam mais frias do que a sua parte central. Este gradiente de temperatura pode provocar a condensação dos vapores atômicos ou moleculares à medida que estas extremidades são atingidas por difusão, podendo ocorrer interferências durante a análise. Para solucionar este problema foram introduzidas plataformas, chamadas de plataformas de L'vov as quais evitam que as amostras sejam atomizadas na parede do tubo. A utilização destas plataformas retarda a volatilização do analito até que o tubo de grafite atinja a estabilidade térmica (L'vov, 1978).

Mais recentemente, foram introduzidos os fornos de grafite com aquecimento transversal. O tubo de grafite utilizado neste tipo de forno possui uma plataforma integrada (Perkin Elmer, 1994) e é produzido a partir de uma única peça de grafite (Figura 3.1). O aquecimento é feito através da passagem da corrente no sentido perpendicular à trajetória da luz, isto é, transversalmente. Esta geometria garante uma maior uniformidade da temperatura ao longo do tubo, conforme mostrado na Figura 3.2.



Plataforma de L'vov

Figura 3.1. Tubo de grafite com plataforma de L'vov integrada (Perkin Elmer, 1995).

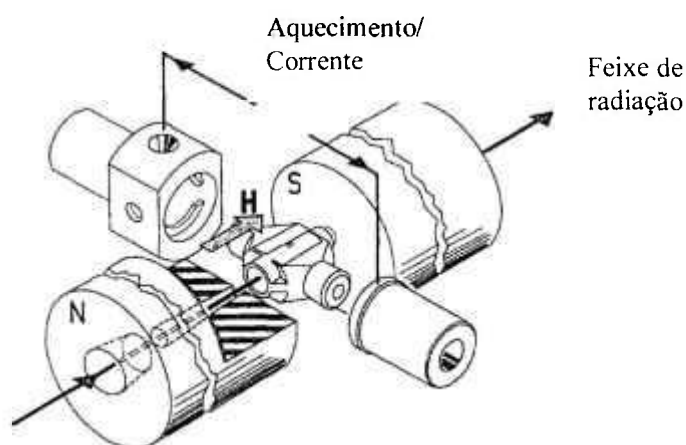


Figura 3.2. Relação entre o feixe de radiação, o aquecimento do forno e o campo magnético (Perkin Elmer, 1995).

A maior desvantagem da espectrometria de absorção atômica com forno de grafite é o longo tempo de análise e o fato de ser monoelementar. Para realmente aumentar a velocidade de análise por GFAAS seria necessário que ela se tornasse multielementar (Shuttler e Schulze, 1994).

Foram realizadas várias tentativas de criar espectrômetros de absorção atômica multielementares (Radziuk et al., 1995).

A Tabela 3.1 lista as características de quatro instrumentos de absorção atômica multielementares disponíveis atualmente no mercado (Harnly, 1996).

Tabela 3.1. Instrumentos de absorção atômica multi elementares disponíveis no mercado.

	Thermo Jarrell Ash	Hitachi Instruments	Leeman Labs Inc. (Analyte 5)	Perkin Elmer Corporation (SIMAA 6000)
N ^o de elementos	4	4	5	6
Sistema óptico	Feixe simples	Feixe simples	Feixe duplo no espaço	Feixe simples
Performance	Pseudo feixe duplo	Feixe duplo	Feixe duplo	Feixe duplo
Corretor de background	Fonte auto reversa (Smith- Hieftje)	Zeeman inverso	Fonte auto reversa (Smith- Hieftje)	Zeeman inverso
Fonte de radiação	Lâmpada de catodo oco	Lâmpada de catodo oco	Lâmpada de catodo oco	Lâmpada de catodo oco Lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL)
Combinador de fonte	Espelho	Nenhum	Policromador reverso	Espelho com 4 faces
Forno	Longitudinal	Longitudinal	Transversal	Transversal
Dispensador de luz	Monocromador Czerny-Turner com grade	Monocromador Czerny-Turner quadropolo	Filtros Notch	Policromador Echelle
Detetores	1 Fotomulti- plicadora	4 Fotomulti- plicadoras	1 Fotomulti- plicadora	60 Fotodiodos

Neste trabalho, utilizou-se o espectrômetro da Perkin Elmer SIMAA 6000 e, portanto, vamos detalhar rapidamente as inovações introduzidas neste equipamento em relação aos instrumentos convencionais.

Este equipamento é uma combinação do já aprovado atomizador de grafite aquecido transversalmente (THGA), com corretor de *background* com efeito Zeeman longitudinal com o recém desenvolvido policromador *Echelle*, o qual combina alta dispersão e luminosidade com excelente qualidade de imagem

através do plano focal. A radiação incidente é dispersada em 2 dimensões de maneira que todos os comprimentos de onda de interesse sejam distribuídos numa área de 3 x 6 cm. Pode-se utilizar até 4 lâmpadas de catodo ôco ou de descarga sem eletrodo (EDL). Combinando lâmpadas mono com multi elementares pode-se determinar até 6 elementos simultaneamente (Shuttler e Schulze, 1994).

Detetor: Foi desenvolvido um detetor de estado sólido completamente novo, em cooperação com a Hamamatsu Photonics K.K., para otimizar a utilização das características do policromador Echelle. O detetor monolítico incorpora 60 diodos de alta performance combinado com amplificadores *array* CMOS de baixo ruído. Os diodos são otimizados para apresentar eficiência quântica para UV distante, de maneira que ele utiliza muito melhor a radiação disponível que uma fotomultiplicadora convencional. Para alcançar o máximo de flexibilidade, o fotodiodo está localizado na posição das linhas de ressonância primárias dos 38 elementos mais importantes em espectrometria de absorção atômica. Existem linhas secundárias para alguns elementos mais importantes (Shuttler e Schulze, 1994).

Óptica: A luminosidade do policromador e a sensibilidade do detetor compensam qualquer perda de luz resultante da combinação das fontes de luz. Mesmo quando são combinadas 4 fontes, quando somente 25% da intensidade normal da lâmpada fica disponível, a performance do equipamento geralmente é equivalente a de um espectrômetro mono elementar. Na Figura 3.3 encontra-se um esquema geral do equipamento (Shuttler e Schulze, 1994).

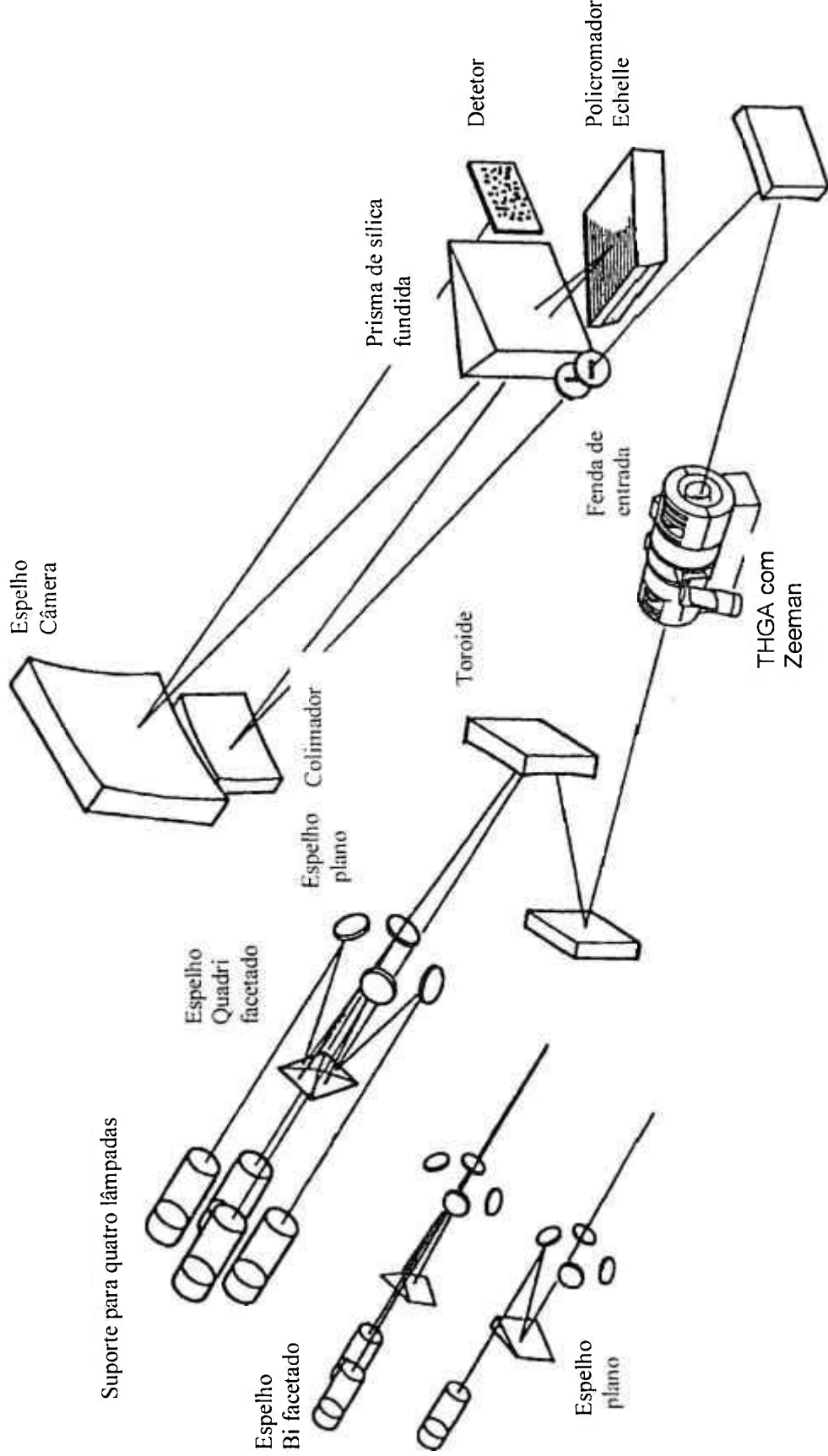


Figura 3.3. Sistema óptico do espectrômetro de absorção atômica multielementar simultâneo

3.1. Revisão Bibliográfica

Existem várias metodologias para determinação de elementos metálicos aplicáveis à análise de material particulado. As técnicas atualmente disponíveis são espectrometria de absorção atômica com chama, seguida pela espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e, mais recentemente a emissão atômica com plasma de argônio induzido ou o acoplamento da fonte de plasma com o espectrômetro de massa. Entretanto, essas técnicas são utilizadas principalmente na análise de material particulado solubilizado. Para analisar material particulado no estado sólido atualmente utilizam-se técnicas como espectrometria de fluorescência de raios X, análise por ativação neutrônica, a técnica por PIXE e espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

Não existem muitos trabalhos na literatura que utilizam o forno de grafite na análise de material particulado no estado sólido.

Pachuta et al. (1980) determinaram Pb em particulado atmosférico urbano utilizando microcubetas de Ni/Cr que eram colocadas diretamente em chama de ar-acetileno. As amostras de ar foram coletadas em amostradores de grande volume utilizando filtros de celulose. As amostras eram cortadas em discos de 0,50 cm² e colocadas em microcubetas de Ni/Cr que eram queimadas diretamente na chama de ar-acetileno. Padrões sintéticos foram preparados cortando-se discos brancos de 0,5 cm² onde eram depositados 5 µL de solução padrão de chumbo. Os discos eram então secos a 100^oC por aproximadamente 5-7 minutos. Devido à alta sensibilidade das linhas de ressonância do chumbo (217,0 e 283,3 nm) foi utilizada a linha em 261,4 nm para as análises. Foi encontrado um desvio padrão relativo variando de 6 a 15% para as amostras e padrões sintéticos.

Chakrabarti et al. (1987) desenvolveram um método para a determinação de amostras sólidas de material particulado utilizando grafite poroso como filtro com alta eficiência de coleta. Após a coleta, o filtro de grafite foi colocado em um tubo de grafite comercial modificado e submetido à atomização com temperatura constante. Foram determinados os seguintes elementos: Pb, Cd,

Cu, Ni, Mn, Zn, Cr e V. Como não havia amostra padrão de aerossol para a determinação desses metais, o método foi testado determinando Pb, Cd, Ni, Mn e Cu em Material Urbano Particulado NBS, SRM 1648. A amostra padrão foi digerida em mistura ácida e os elementos foram determinados utilizando o mesmo tipo de tubo utilizado nas coletas do aerossol. Os resultados obtidos foram bastante satisfatórios, porém os autores entenderam que para uma avaliação mais rigorosa do método são necessários estudos futuros sobre aspectos quantitativos da etapa de filtração.

Zhongwen et al. (1990) determinaram Cu, Fe, Pb, Mn, Sn e Ta em ar. As amostras foram coletadas utilizando tubo de grafite. Os metais foram determinados por GFAAS e LEAFS (Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry) em concentrações na faixa de ng/m^3 . Os locais de amostragem foram o laboratório limpo e o laboratório normal, utilizado pelos autores para análise de metais. O objetivo principal era o monitoramento do ar em laboratórios limpos, que utilizavam filtros HEPA para purificação do ar. Nas medidas dos laboratórios normais os autores conseguiram precisão de 13-18% pois os níveis de concentração eram maiores, enquanto que no laboratório limpo obtiveram uma precisão de 22-26% devido às concentrações próximas aos limites de detecção. Os autores concluíram que apesar de restarem dúvidas quanto à exatidão das análises, pois não foi efetuada nenhuma intercomparação, seria possível monitorar o ar em ambientes limpos provando a eficiência dos filtros HEPA para a purificação do ar em laboratórios classe 100.

Low e Hsu (1990) determinaram Pb em amostras de aerossol atmosférico coletado em filtros de nitrato de celulose. Após a coleta, foram retirados discos com 5 mm de diâmetro de setores opostos do filtro. O teor de Pb foi determinado nos discos diretamente no forno de grafite com corretor Zeeman, calibrado com solução padrão e utilizando materiais de referência sólidos. A distribuição do Pb entre os discos analisados foi homogênea, sendo a maior parte com desvio padrão entre 11 e 37%, porém, na média o desvio ficou em torno de 15%.

Fernández et al. (1991) determinaram V, Cd, Ni, Cu, Pb, Fe e Mn em particulado atmosférico, coletado em acetato de celulose, utilizando GFAAS e AAS (espectrometria de absorção atômica com chama) porém, com a introdução de suspensão. Para avaliar a utilização de curva de calibração com solução aquosa em análise de suspensões, foram obtidas curvas de calibração utilizando soluções padrão e suspensões a partir de padrões NBS. Foi constatado que não existe diferença estatisticamente relevante entre a inclinação e o ponto de interseção para V, Pb, Fe, Cu e Mn nas faixas de concentração estudadas (20-120 $\mu\text{g/L}$ para V; 10-80 $\mu\text{g/L}$ para Cu; 1-15 mg/L para Pb; 1-10 mg/L para Fe e 1-7 mg/L para Mn) e, portanto pode-se utilizar a calibração com soluções padrão sem maiores problemas. Para testar a precisão do método foi utilizado o material de referência: Material Particulado Urbano NBS 1648. Os valores obtidos e os valores certificados não apresentaram diferenças estatísticas significativas. A precisão do método, quando aplicado em amostras reais ficou na faixa de 1 a 3%.

Milacic e Dolinsek (1994) mediram Cd e Pb em aerossol respirável ($< 2,5 \mu\text{m}$) e inalável (2,5-10 μm). O particulado foi coletado em membrana de policarbonato Nuclepore-Costar. Cd e Pb foram medidos nos filtros na forma de suspensão (*slurry*) utilizando GFAAS. A suspensão foi obtida por meio de ultrasonificação do filtro até que este estivesse completamente branco significando que todo o particulado se encontrava em solução. A suspensão foi analisada imediatamente por GFAAS. A confiabilidade do método foi provada através da dissolução dos mesmos filtros com ácido nítrico diluído e determinação do conteúdo de Cd e Pb por absorção atômica com chama. Foi observada boa concordância (5-10%) dos resultados entre os dois métodos para ambos os elementos. O estudo indicou que Cd e Pb em áreas contaminadas prevalecem no aerossol respirável ($< 2,5 \mu\text{m}$). A técnica empregada provou ser suficientemente sensível para medir Cd e Pb em locais não poluídos.

Em 1996 Lee et al. (1996) mediram Cd, Cr, Pb e Mn em aerossóis e fumaça de cigarro utilizando GFAAS com detecção simultânea. Após a coleta, por impactação, o tubo de grafite foi inserido no espectrômetro de absorção atômica para análise simultânea. Esse sistema possui potencial para

determinação direta e quase em tempo real de metais em aerossóis. O sistema foi avaliado preliminarmente utilizando soluções aquosas de Cr. Um estudo comparando o método de impactação e o método convencional envolvendo coleta por várias horas mostrou uma correlação entre 50 e 70%. O trabalho sugeriu que o sistema poderia ser usado para avaliações semi-quantitativas. Os autores sugeriram utilizar o sistema de impactação para acompanhar um aumento na concentração do metal, do que para fornecer valores absolutos.

Chakrabarti e colaboradores (1996) desenvolveram um método de coleta e determinação direta de selênio em particulado atmosférico. A amostragem foi realizada em uma plataforma de eletrografite poroso que foi subseqüentemente colocada no forno de grafite para determinação por GFAAS utilizando solução padrão de selênio para calibração. Foi observada a formação de picos duplôs de atomização do selênio. Esse fato foi contornado com a adição de solução de nitrato de paládio e nitrato de magnésio ou ácido ascórbico como modificador químico.

Mesmo quando a análise do particulado atmosférico é realizada diretamente no sólido, a amostragem geralmente é efetuada utilizando tubos ou plataformas de grafite, os quais são colocados diretamente nos espectrômetros de absorção atômica para análise. Uma das razões para esse procedimento pode ser atribuída ao fato da introdução da amostra no tubo de grafite ser difícil, tanto que somente em um dos trabalhos em que a coleta foi feita em filtro de celulose (Low et al., 1990) a amostra foi colocada diretamente no tubo de grafite, nos demais trabalhos (Fernández et al., 1991; Milacic e Dolinsek, 1994) a amostra é analisada na forma de suspensão (*slurry*).

3.2. Técnicas analíticas

Para aumentar a base de dados utilizada na ACP para a caracterização do aerossol atmosférico e comparação de resultados para validação de metodologia, foram utilizados dados obtidos por várias técnicas analíticas como ICP-AES, IC, PIXE, XRFS e INAA, portanto, faremos uma breve descrição de cada técnica auxiliar utilizada.

3.2.1. ICP-AES (Montaser, 1992; Oliveira, 1990)

A emissão atômica é um fenômeno onde os átomos ou íons emitem radiação eletromagnética durante as mudanças dos estados excitados, originados da absorção de energia de uma fonte apropriada. A fonte responsável pela energia no caso da espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma de argônio induzido (ICP-AES) é o plasma de argônio, que é um gás altamente ionizado, estável e quimicamente inerte e com temperaturas próximas a 6000K.

O plasma é uma nuvem de gás fortemente ionizado, composto por elétrons, íons e partículas neutras, sendo que mais de 1% do total de átomos do gás estão ionizados. O plasma com acoplamento indutivo forma-se numa tocha de quartzo (Figura 3.4) constituída por três tubos concêntricos com entradas de gás independentes. O fluxo de argônio que flui tangencialmente entre o tubo exterior e o intermediário é o gás refrigerante ou plasma gás que atua para formar o plasma e prevenir o aquecimento. O tubo intermediário carrega o fluxo de gás argônio auxiliar a cerca de 1,0 L/min, este fluxo é semeado com íons e elétrons por meio de uma bobina Tesla. O tubo central é o que conduz a amostra em forma de aerosol para dentro do plasma, denominado gás de arraste.

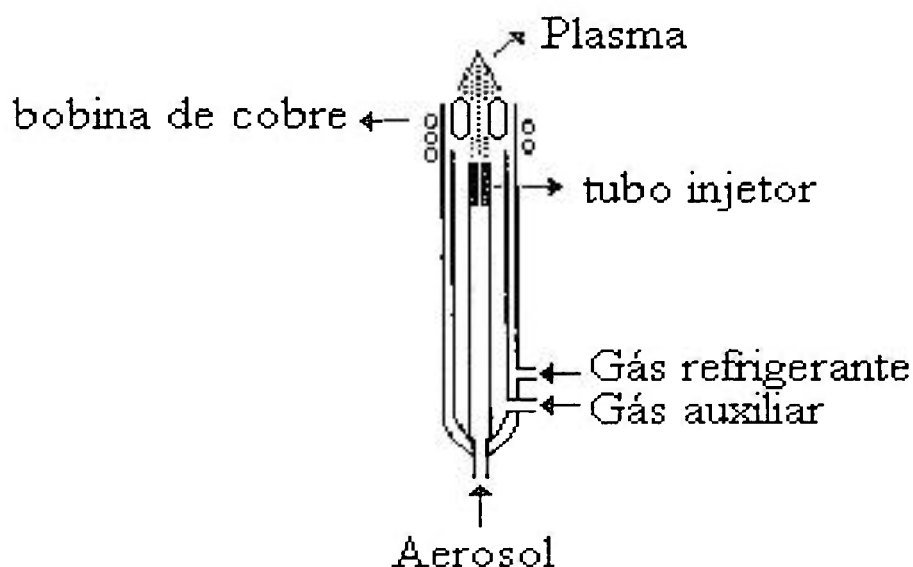


Figura 3.4. Esquema da tocha.

O plasma é dividido em quatro zonas:

1. Região de indução: é onde ocorre a transferência de energia indutiva da bobina ao plasma;
2. Zona de pré-aquecimento: onde ocorre a dessolvatação da amostra seguida pela vaporização e atomização;
3. Zona de radiação normal: é a região onde ocorre predominantemente excitação e ionização;
4. Zona analítica normal: é a região do plasma na qual usualmente são medidas as emissões do analito.

De acordo com a amostra e/ou elemento, podemos ter a excitação proveniente do átomo ou íon.

3.2.2. IC

A cromatografia de íons (IC) é uma técnica sensível e seletiva para a separação, detecção e quantificação de uma ou mais espécies iônicas em solução.

Fundamenta-se no fenômeno de troca iônica para separar espécies na amostra. Como método empregado para a detecção, utiliza-se a medida condutimétrica, preferível devido à sua sensibilidade e resposta universal.

A CI geralmente, utiliza uma coluna separadora e um sistema supressor em série. A coluna separadora é uma coluna cromatográfica na qual percola-se a mistura, separando-se os íons. O sistema supressor é acoplado à coluna de separação. A função do sistema supressor é suprimir ou neutralizar o eluente do sistema reduzindo quimicamente a condutividade dos íons e transformar as espécies eluídas numa forma mais condutiva, como ácidos ou bases, que são então monitoradas pela célula condutométrica. O cromatograma é obtido por meio de registrador, integrador ou computador. Resultados quantitativos são obtidos por cálculo da área ou altura de pico, os quais são proporcionais à concentração da espécie a ser determinada (Pires, 1989).

Na sua forma básica um sistema de cromatografia de íons é caracterizado por:

1. Um sistema de alta pressão no qual a fase móvel é bombeada através da coluna separadora;
2. Um injetor de amostra do tipo *Loop* (altamente reproduzível)
3. Um sistema de troca iônica constituído por:
 - Uma coluna de separação contendo resina de troca iônica de superfície modificada (resina do tipo Látex), com baixa capacidade;
 - Um sistema de supressão química para reduzir o sinal de fundo do eluente e converter a espécie em uma forma mais condutiva. Sistema de detecção condutométrica.

Na Figura 3.5 encontra-se um esquema do cromatógrafo de íons.

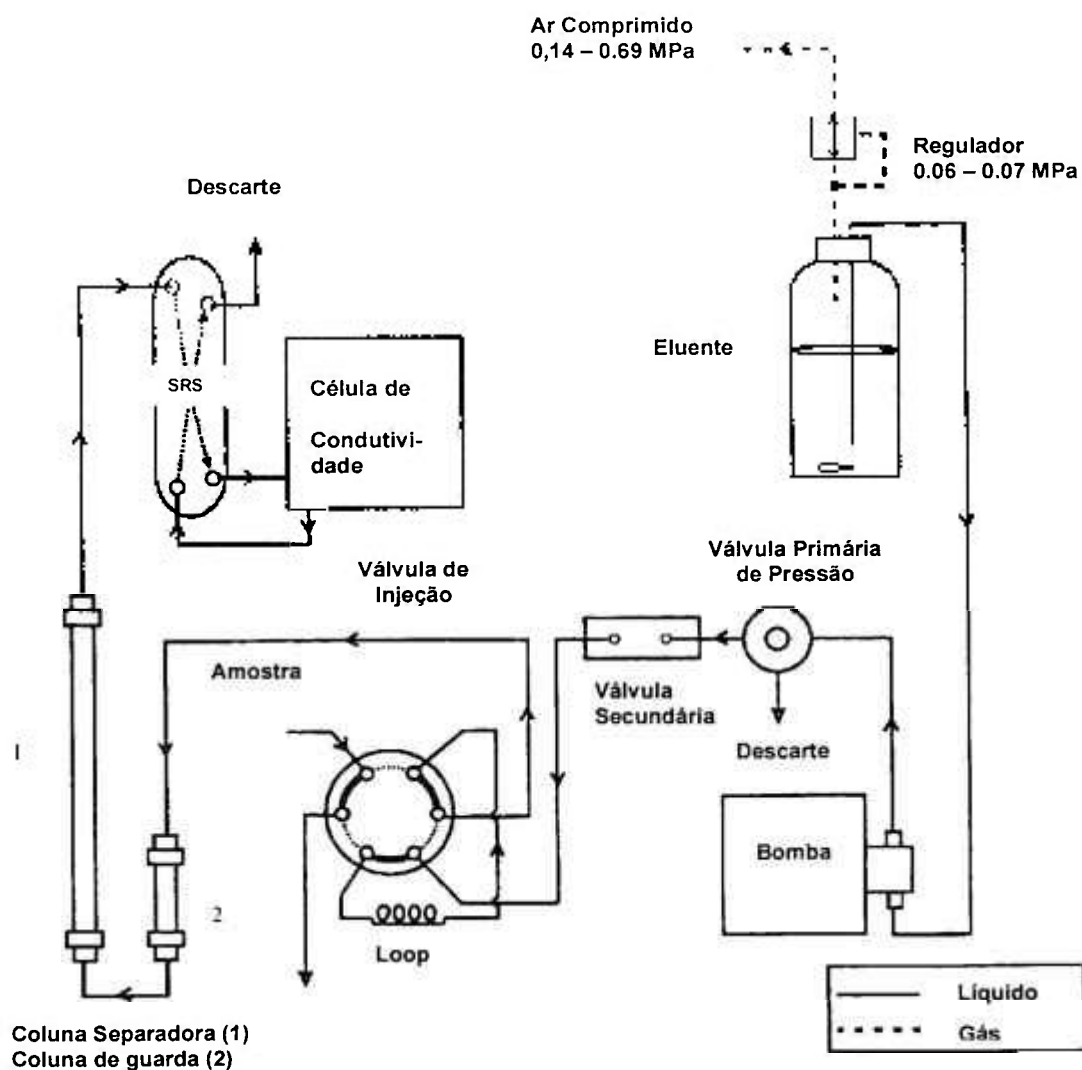


Figura 3.5. Esquema do cromatógrafo de íons (DIONEX Corporation, 1996).

A CI é aplicada principalmente na análise de amostras ambientais (Pires, 1990).

3.2.3. PIXE (Tabacniks, 1998)

No método PIXE, induz-se a emissão de raios X característicos de uma amostra, irradiando-a com um feixe de íons (próton ou alfa) com alguns MeV de energia. Os raios X são detectados com um detetor de Si(Li) refrigerado em nitrogênio líquido e o sinal armazenado em um analisador multicanal. Como na análise por Fluorescência de Raios X, a posterior “redução” dos espectros de raios X identifica e quantifica os elementos constituintes. Limitado pela absorção na janela do detetor, o método PIXE é capaz de identificar e determinar elementos com $Z > 10$, com limite de detecção de 10^{-6} g/g (ppm), ou 10^{14} átomos/cm² no caso de filmes finos e, precisão absoluta de 5 a 30%. As amostras podem ser pequenas, até o limite inferior de aproximadamente 1 ng.cm⁻² de massa.

O método PIXE baseia-se essencialmente na espectroscopia de raios X em que o feixe de íons incidente é usado para retirar elétrons das camadas eletrônicas internas (K ou L) dos átomos na amostra. Quando as vacâncias resultantes são preenchidas espontaneamente por elétrons mais periféricos ocorre a emissão de raios X característicos. Transições para a camada mais interna, a camada K, são denominados raios X K. Transições para a camada L são os raios X L e assim por diante. Superposições de linhas e espectros podem ser resolvidas com ajuda de programas de computador e bancos de dados contendo informações sobre a energia e intensidade das linhas tais como o programa AXIL e GUPIX. Na Figura 3.6 encontra-se um arranjo experimental típico utilizado para análises PIXE, em que um feixe monoenergético de He⁺, colimado por um conjunto de fendas é dirigido sobre uma amostra a ser analisada. As partículas do feixe espalhadas pela amostra são detectadas por detetor de raios X. Além da energia e corrente do feixe, os principais parâmetros experimentais são ângulo θ , entre o feixe e o detector, também chamado de ângulo de espalhamento e o ângulo sólido de detecção Ω . Geralmente se acrescenta um absorvedor de raios X entre a amostra e o detetor. O absorvedor tem dupla função: evita a entrada no detetor de

partículas espalhadas na amostra e otimiza as condições experimentais para a amostra em questão.

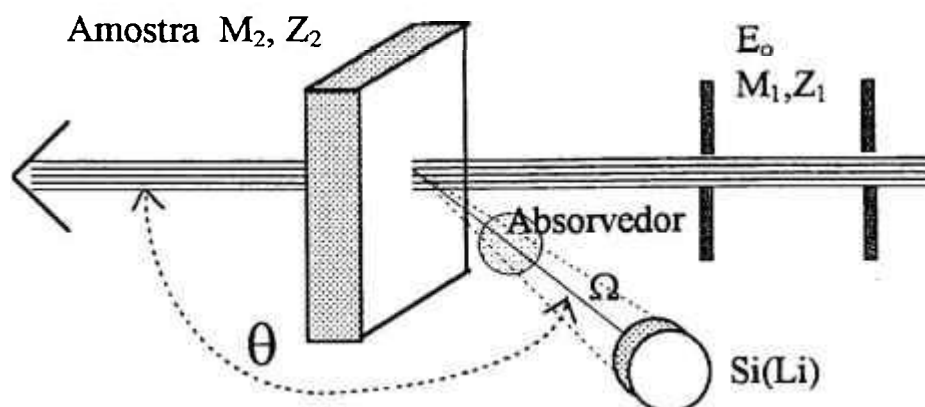


Figura 3.6. Arranjo experimental básico para uma análise pelo método PIXE (Tabacniks, 1998).

3.2.4. XRF (Grieken, 1992; Carneiro, 1995; Sato, 1988)

A técnica de fluorescência de Raios X é baseada no estudo e na medida das radiações emitidas pelos constituintes da amostra excitada. Os raios X são produzidos pelo fornecimento de corrente a um filamento (catodo) no interior de um tubo em vácuo. Os elétrons liberados são acelerados por uma diferença de potencial em direção a um alvo (anodo), onde ocorre a transformação da energia cinética em calor e raios X. Estes últimos são emitidos para todas as direções, sendo que uma parte atravessa uma janela de berílio muito fina e estreita e é emitida para fora do tubo. A radiação que emana do tubo de raios X é conhecida como radiação primária.

A emissão da radiação característica ocorre quando do rearranjo dos elétrons nos orbitais do elemento alvo, quando um ou mais elétrons são removidos pelo processo de irradiação. Portanto, cada elemento possui um espectro de emissão de raios X fluorescente, constituído de radiações características de comprimento de onda diferentes e, que são utilizadas nas análises qualitativa e quantitativa dos mesmos.

As técnicas utilizadas para a dispersão dos raios X são classificadas em: dispersão por comprimento de onda (WD-XRF) e dispersão por energia ED-XRF).

Na dispersão por comprimento de onda são utilizados cristais de difração e a separação dos raios X é feita através da Lei de Bragg, sendo os raios X característicos detectados através de detectores de baixa resolução (detectores à gás e cintiladores sólidos).

Quando se utiliza a dispersão por energia, os raios X incidem sobre detectores capazes de produzir pulsos de amplitudes diretamente proporcionais às energias destes raios X. Desta forma, em uma amostra multielementar, os raios X emitidos pelos vários elementos podem ser medidos de modo simultâneo, na ED-XRF ou em seqüência na WD-XRF. Em alguns equipamentos de WD-XRF são utilizados vários cristais de difração e desse modo pode-se medir vários elementos simultaneamente.

O espectro fluorescente emitido pela amostra contém radiações de comprimentos de onda diferentes, que são separados com o auxílio de um cristal analisador de parâmetro de rede conhecido.

A radiação característica que é refletida pelo cristal analisador alcança um detetor onde é absorvida e convertida num pulso elétrico. A intensidade da radiação é medida em termos de número de pulsos. Na espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão do comprimento de onda (WD-XRFS), os detectores mais comumente utilizados são o detetor proporcional com fluxo de gás (mistura de Ar-CH₄) e o detetor de cintilação NaI(Tl).

Para a obtenção do espectro de pulsos dos raios X detectados, emprega-se um analisador de pulsos multicanal acoplado a um registrador gráfico ou microcomputador. As áreas sob os picos de raios X característicos correspondem às suas intensidades e estas, por sua vez, estão correlacionadas às concentrações dos elementos emissores de raios X.

3.2.5. INAA (Alfassi, 1990)

A análise por ativação com neutrons instrumental utiliza o radioisótopo artificial produzido pelo bombardeamento do elemento estável com neutrons ou outras partículas, porém, na maioria dos casos, são usados neutrons térmicos de reatores nucleares de fissão.

O elemento presente na amostra é identificado por meio do tipo de radiação emitida, energia e a meia vida característica de cada radioisótopo.

O fundamento da análise quantitativa está na relação da área do fotopico com a massa do elemento. O fotopico do elemento de interesse sempre está acima da radiação de Compton (radiação de fundo) contínuo, originado dos outros elementos radioativos. Como os radioisótopos têm meia vida diferentes, é possível determinar vários elementos otimizando o tempo de irradiação, contagem e decaimento.

É freqüente submeter a amostra a duas ou mais irradiações consecutivas (uma por poucos minutos e outra por várias horas) e, realizar duas ou mais medidas consecutivas a intervalos diferentes após a irradiação.

O limite de detecção é determinado pelas constantes nucleares, parâmetros experimentais, presença do elemento na amostra e radiação de fundo.

Capítulo 4

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Coleta das amostras

As amostras de aerossol atmosférico foram coletadas em amostrador situado no pátio de estacionamento da Instalação de Produção de Radioisótopos do IPEN/CNEN/SP a cerca de 1,5 m do chão (Figuras 4.1 e 4.2). O período de coleta foi quinzenal. Foram analisadas amostras do período entre fevereiro de 1995 a janeiro de 1996. Na Tabela 4.1. encontram-se as datas e os volumes amostrados.

O amostrador de ar utilizado na coleta foi o da MERLIN GERIN, modelo APA-41 com as seguintes características:

- Vazão média de ar: 60 l/min
- Filtros: Yellow paper - Schneider Pollman

Diâmetro útil: 48 mm

Diâmetro total: 57 mm

Eficiência do filtro: 97% para particulados de 0,3 μm de diâmetro.

As amostragens no IPEN/CNEN/SP são realizadas para acompanhamento de possíveis vazamentos de ^{128}I e foram aproveitadas para o desenvolvimento do presente trabalho.

4.2. Análise

Foram utilizados cinco métodos analíticos para a análise das amostras: GFAAS, ICP-AES, IC, XRFS e PIXE. Após a coleta, cada filtro foi dividido em 4

partes iguais, utilizando um estilete de aço inoxidável. Uma das partes foi solubilizada em forno de microondas fechado e analisada por ICP-AES e GFAAS. Foi realizada uma extração com água na segunda parte e os ânions e cátions solúveis foram determinados por cromatografia de íons. A terceira parte foi utilizada para análise por XRFS e PIXE. A quarta parte foi utilizada para análise por GFAAS com a introdução direta do filtro. Filtros não expostos (brancos) também foram analisados e a sua contribuição descontada. As amostras foram acondicionadas em frascos de polietileno de boca larga previamente descontaminados. A descontaminação foi realizada deixando os frascos imersos em ácido nítrico 1:1 por 12 horas, lavagem abundante com água corrente e água Milli-Q (18.2 MΩ). Após o enxágüe os frascos foram deixados imersos em água Milli-Q por 12 h.

4.3. Reagentes

A água utilizada foi tratada pelo sistema de purificação de água Milli-Q Plus, Millipore.

As soluções utilizadas na construção das curvas analíticas para determinação dos elementos de interesse por GFAAS, foram preparadas através da diluição de soluções estoque de 1000 mg/L Merck (Darmstadt, Alemanha). As soluções de trabalho foram preparadas no dia de sua utilização. Utilizou-se ácido nítrico (HNO₃) de grau analítico (Merck) para a preparação das soluções analíticas e dissolução das amostras.

Para o modificador de matriz utilizou-se solução de nitrato de paládio, 1000 mg/L, nitrato de magnésio, 500 mg/L, Merck (Darmstadt, Alemanha).

4.4. Digestão ácida dos filtros e medidas por ICP-AES e GFAAS

As amostras com massas em torno de 40-50 mg foram colocadas em frascos de Teflon apropriados para uso em microondas, adicionaram-se 2 mL de água e 2 mL de ácido nítrico concentrado (CEM Corporation, 1994). O sistema de

preparação de amostras por microondas utilizado para a solubilização das amostras de filtro foi o da CEM Corporation modelo MDS-200

Programa de temperatura utilizado:

Estágio	1	2	3
Potência (W)	315	315	315
Pressão (Psi)	80	100	100
Tempo (min)	10	15	15
TAP *(min)	5	10	10
FAN (Ventilação) (%)	100	100	100

*Time At Pressure: Tempo em que o forno permanece na pressão desejada.

Tabela 4.1. Datas de coleta e volumes de ar amostrados.

Data coleta	Volume (m ³)
24/02/95	125
10/03/95	144
07/04/95	259
04/05/95	97
23/05/95	232
25/05/95	26
02/06/95	114
23/06/95	189
07/07/95	158
21/07/95	139
18/08/95	94
01/09/95	120
15/09/95	115
09/10/95	211
27/10/95	324
10/11/95	149
24/11/95	166
15/12/95	221
02/02/96	194
22/01/96	180

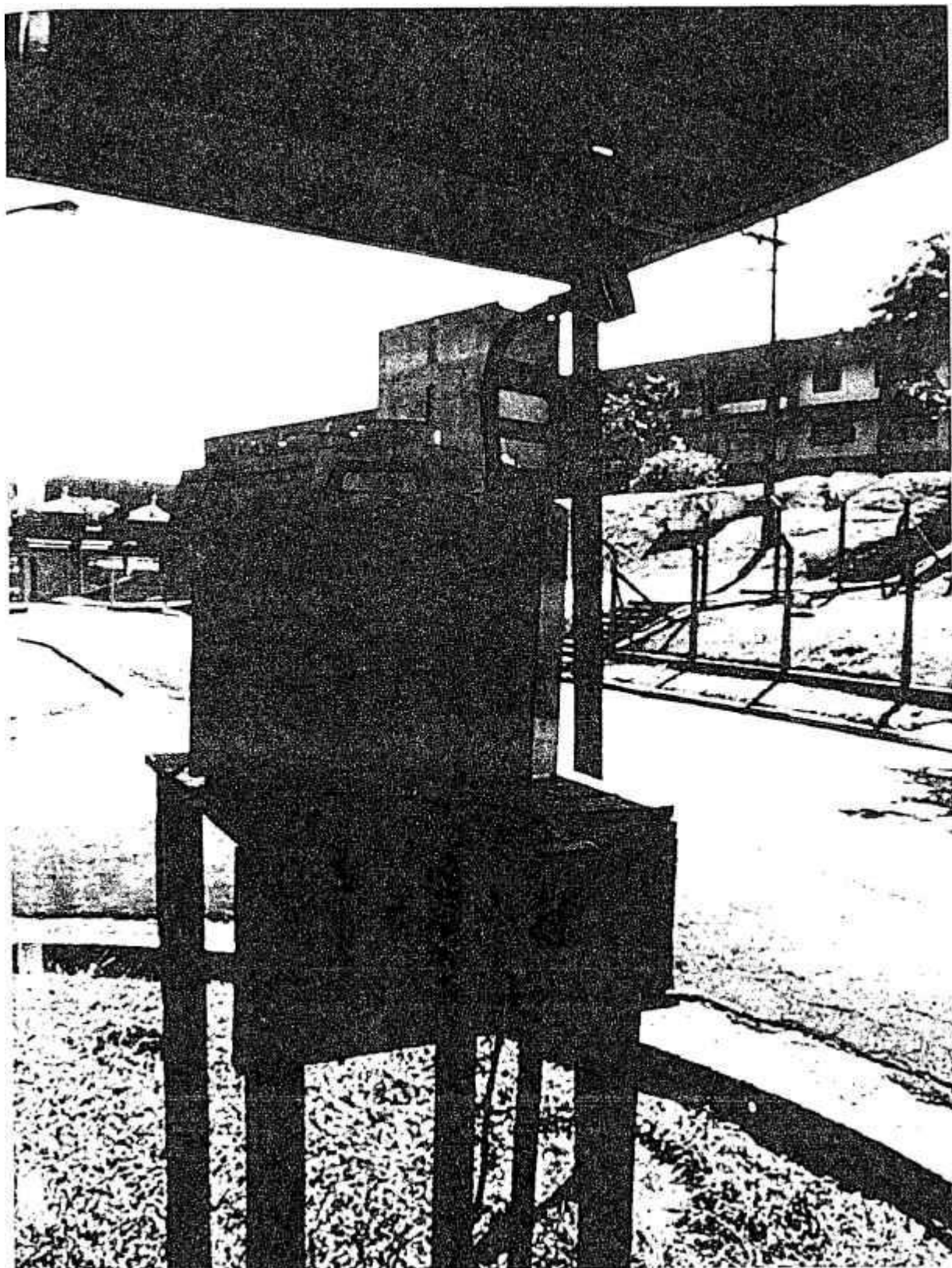


Figura 4.1. Amostrador de aerosol atmosférico MERLIN GERIN

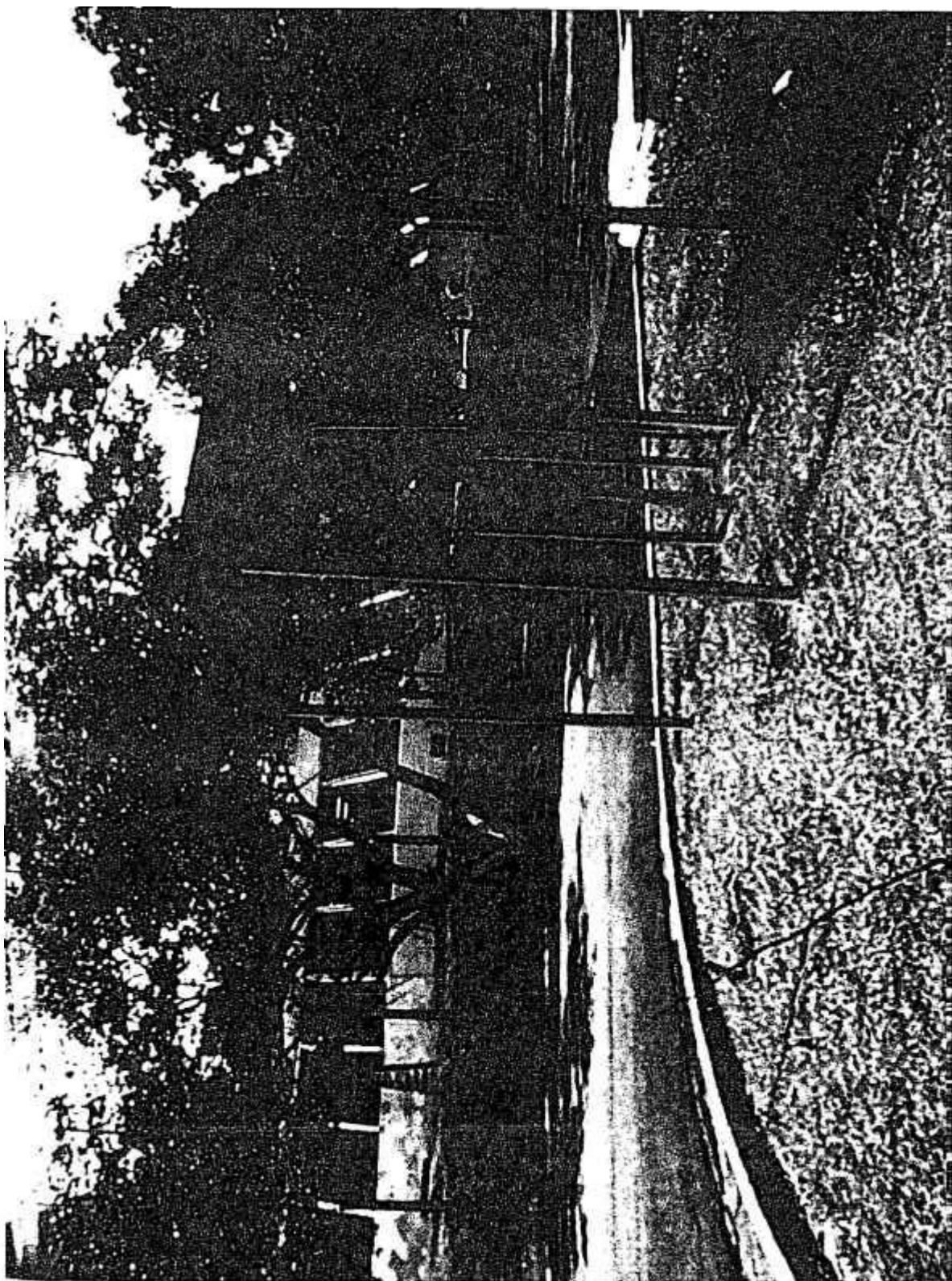


Figura 4.2. Vista geral do estacionamento do Departamento de Produção de Radioisótopos com o amostrador

Após o tratamento no forno de microondas as amostras foram filtradas, em papel de filtro faixa preta (Munktell's) diretamente em balão volumétrico de 25 mL e o volume completado com água.

Para as medidas por ICP-AES utilizou-se o espectrômetro do tipo seqüencial Spectroflame Modula (Spectro, Alemanha). As análises foram realizadas no Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica - IQ – USP. As condições de operação encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Condições de operação do ICP-AES

Gás refrigerante (Ar), L.min ⁻¹	12
Gás auxiliar (Ar), L.min ⁻¹	1,2
Pressão do nebulizador, bar	2,6
Altura de observação vertical, mm ^a	12
Potência do plasma, Kw	1,20
Velocidade de introdução da amostra, mL.min ⁻¹	1,5

a = acima da bobina de indução

Os elementos determinados, respectivos comprimentos de onda e limites de determinação encontram-se na Tabela 4.3. Não foi observada interferência espectral e nem de matriz.

Tabela 4.3. Elementos determinados por ICP-AES

Elemento	λ (nm)	Limite de Determinação LD ($\mu\text{g/L}$)
Al	167,080	100
As	188,979	50
Ca	422,673	100
Cd	226,502	5
Cr	284,325	40
Cu	324,754	10
Fe	259,940	100
Mg	285,213	50
Mn	293,930	50
Ni	352,454	50
P	178,290	50
Pb	168,220	45
S	182,040	100
Sb	217,581	40
Se	196,020	100
Sn	189,926	50
Zn	213,856	5

O limite de determinação apresentado corresponde a 5 vezes o limite de detecção instrumental, o qual foi calculado pelo *software* do equipamento e corresponde a uma resposta igual a três vezes o valor do desvio padrão do branco ou da radiação de fundo (Santos, 1999).

Para as medidas de absorção atômica foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica SIMAA 6000 da Perkin Elmer aquecido transversalmente com sistema corretor de fundo com efeito Zeeman longitudinal, acoplado a um amostrador automático As-72. O espectrômetro é constituído de um policromador *Échelle* com configuração tetraédrica e um detetor de estado sólido monolítico que contém 60 fotodiodos. Foi utilizado tubo de grafite com plataforma de L'vov integrada. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica - IQ – USP.

As condições operacionais do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite, para cada elemento estudado, estão listados na Tabela 4.4. Todos os sinais utilizados neste estudo foram área de pico após correção de fundo.

Foram determinados os seguintes elementos: Cd, Co, Cr, Pb, Se, Sb, Sn.

Tabela 4.4. Condições operacionais do SIMAA 6000

Elemento	Lâmpada	λ (nm)	$t_{\text{integração}}$ (s)
Cd	EDL	228.8	5
Co	HCL	242.5	5
Cr	HCL	357.9	5
Pb	EDL	283.3	5
Sb	EDL	217.6	5
Se	EDL	196.0	5
Sn	EDL	286.3	5

HCL: Hollow Cathod Lamp (Lâmpada de Catodo Oco)

EDL: Electrodeless Discharge Lamp (Lâmpada de Descarga sem Eletrodo)

As amostras, tanto líquidas como sólidas, foram analisadas utilizando curvas de calibração construídas com solução aquosa. Foi utilizado modificador de matriz Pd/Mg(NO₃)₂ nas curvas analíticas e em todas as amostras analisadas tanto líquidas como sólidas. A massa de modificador utilizada foi de 0,005 mg de Pd e 0,003 mg de Mg(NO₃)₂ (Cabon e Le Bihan, 1996; Harnly e Radziuk,

1995). Notou-se a necessidade de se realizar um pré tratamento térmico no modificador químico antes da realização das medidas por GFAAS na determinação de alguns elementos com Cd, Pb, Sb, Se e Sn. As condições utilizadas no pré tratamento encontram-se na Tabela 4.5. O pré tratamento foi feito antes de todas as medidas efetuadas por forno de grafite.

Tabela 4.5. Programa de temperatura do pré tratamento térmico do modificador de matriz

Parâmetro	Cd/Pb/Sb/Se/Sn
Rampa/s	1 / 5
Isoterma/s	10
Secagem/°C	110 / 130
Rampa/s	10
Isoterma/s	10
Pré tratamento/°C	1500

Na Tabela 4.6 encontra-se o programa de temperatura utilizado para a determinação dos elementos estudados durante este trabalho.

Tabela 4.6. Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação simultânea de Cd/Pb; Sb/Se/Sn e Cr/Co

Parâmetro	Cd/Pb	Sb/Se/Sn	Co/Cr
λ /nm	228.8/283.3	217.6/196.0/ 286.3	242.5/357.9
Rampa/s	1 / 15	1 / 15	1 / 15
Isoterma/s	30	30	30
Secagem/°C	110 / 130	110 / 130	110 / 130
Rampa/s	10	10	10
Isoterma/s	20	20	20
Pirólise/°C	500	1200	1400
Rampas	0	0	0
Isoterma/s	5	5	5
Atomização/°C	1800	2200	2400
Rampa/s	1	1	1
Isoterma/s	5	5	5
Limpeza/°C	2450	2450	2600

O gás de arraste foi argônio com fluxo de 250 mL/min exceto na atomização quando o fluxo foi zero.

4.5. Introdução de amostras sólidas e medições por GFAAS

Para medições de absorção atômica foi utilizado o espectrômetro de absorção atômica já descrito anteriormente. Para a introdução direta do filtro no forno de grafite, utilizou-se um cortador de aço inoxidável com 2 mm de diâmetro. As amostras foram cortadas e introduzidas no tubo de grafite por meio de pinça de aço inoxidável. O orifício central foi alargado para um diâmetro de aproximadamente 2,5 mm com broca de aço. A calibração foi feita por meio de curva analítica construída com soluções padrão dos elementos de interesse. Foram utilizados os programas de temperatura (Tabela 4.6) de determinação simultânea de Cd e Pb e de Co e Cr. Foram analisados Cd, Co e Cr.

4.6. Procedimento para determinação de ânions e cátions por cromatografia de íons

As amostras foram colocadas em um bequer de 50 mL, adicionaram-se 20 mL de água deionizada e o bequer foi coberto com Parafilme para evitar perda ou contaminação. Procedeu-se à lixiviação por ultra-som (Thornton, Brasil) por 30 minutos (3 períodos de 10 minutos com intervalos de 5 minutos entre os períodos). (Ewa et. al. 1997, Rahmalan et al. 1996). Após a lixiviação, filtraram-se as amostras para balão volumétrico de 25 mL com papel de filtro faixa branca (Framex 389² – filtração média). O volume foi completado com água. Para as medidas por cromatografia de íons foi utilizado um cromatógrafo Dionex modelo DX-120 com detetor de condutividade. Os ânions (Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-}) foram separados em uma coluna de troca iônica AS5SC e detectados após supressão em um sistema de supressão auto regenerante ASRS-I. Os cátions (Na^+ , NH_4^+ e K^+) foram separados em uma coluna de troca iônica CS3 e detectados após supressão em um sistema de supressão auto regenerante CSRS-I. As análises por cromatografia iônica foram realizadas no Laboratório Instrumental do Departamento de Caracterização de Materiais do IPEN/CNEN-SP.

4.7. Medidas por Fluorescência de Raios X

Para medidas de Co e Cr (amostra sólida) foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de Raios X Rigaku RIX 3000, com tubo de Rh de 3kW, cristal analisador LiF (200) e detetor de cintilação. Para a calibração do equipamento foram utilizadas amostras de filtro Yellow paper - Schneider Pollman no qual foram depositadas camadas de aproximadamente 5 μm de cádmio, cromo e cobalto a partir de evaporação por *sputtering* do metal (Ohring,1991). Foram preparadas 3 amostras de filtro, uma para cada elemento e o equipamento utilizado foi o ATC 2000 Sputtering System AJA International pertencente ao Laboratório de Materiais Magnéticos – LMM do Instituto de Física - USP. As análises foram realizadas no Laboratório de Fluorescência de Raios X do Departamento de Caracterização de Materiais (ME) do IPEN/CNEN-SP.

4.8. Medidas por PIXE

O sistema PIXE é composto por um acelerador eletrostático Pelletron, tipo Tandem, marca NEC, modelo 5SDH, com 1,7 MV de tensão no terminal. O acelerador possui um estágio de troca de carga que pode operar tanto com um feixe de partículas alfa ou um feixe de prótons.

Neste trabalho as irradiações foram realizadas utilizando-se um feixe de prótons de 2,4 MeV de energia. O sistema de detecção consistiu de um detector de Si(Li), marca KEVEX, com resolução de 147 eV na linha Mn K_{α} . A eletrônica de aquisição é composta por um pré-amplificador KEVEX e um amplificador TENNELEK 445, acoplados a um multicanal Ortec MCB 919. O multicanal está ligado a um computador IBM-PC compatível, controlado pelo sistema de aquisição Maestro, marca Ortec.

Uma folha de ouro com 200 Å de espessura depositado sobre carbono vítreo com 1000 Å de espessura foi colocado na linha de feixe, antes da amostra, para medida indireta da corrente de feixe por meio do espalhamento frontal medido com um detector de Si passivado. A integral das contagens no pico de ouro fornece a carga acumulada do feixe que incidiu na amostra (alvo). O

sistema "folha de ouro e detector de partículas" foi calibrado contra um copo de faraday em modo absoluto. Um absorvedor composto de uma folha de berílio com 10 μm e uma folha de Mylar com 250 μm de espessura e um furo central com 6,4% da área colimada (*funny filter*), foi colocado em frente do detector de Si(Li), para bloquear a passagem de eventuais partículas de feixe de penetrarem no detector e para equalizar a curva de sensibilidade do sistema PIXE (Tabacniks, 1998). A calibração do sistema PIXE-SP foi feita com padrões finos, monoelementares, evaporados sobre Mylar, fornecidos pela Micromatter Co., com espessura típica de 50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Padrões finos de Cd, Co e Cr evaporados foram preparados por *sputtering* sobre papel de filtro Yellow Paper Schneider Pollman.

Os espectros de raios X obtidos foram ajustados utilizando o *software* AXIL-PC (Tabacniks, 1983). Para análise, as amostras dos filtros contendo o aerossol atmosférico foram consideradas como um depósito fino sobre um substrato espesso.

As medidas por PIXE foram realizadas no LAMFI (Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico) do Instituto de Física - USP.

4.9. Medidas por análise por ativação neutrônica (AAN)

Para análise por ativação neutrônica amostras e padrões foram irradiados por 5 minutos com fluxo de neutrons de cerca de $10^{12}\text{n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Foram analisados Cr e Co. Os padrões foram preparados pipetando-se alíquotas convenientes de soluções padrão em pedaços de papel de filtro Whatman-41 e secos sob lâmpada infra vermelha. A radiação γ induzida foi medida em um espectrômetro constituído por um detetor de Ge hiper puro, modelo GX 2020, Canberra, com resolução de 1,90 Kev no pico de 1332 Kev do ^{60}Co , uma placa S-100 MCA, Canberra, com 8192 canais e eletrônica associada. Estas medidas foram realizadas após 20 dias de decaimento. A aquisição dos espectros foi realizada utilizando-se o programa S-100 da Canberra e o processamento por meio do programa Vispect 2, desenvolvido pelo Dr. Denis Piccot, do Laboratório Pierre

Sue, Saclay, França. As análises foram realizadas na Supervisão de Radioquímica, do IPEN.

4.10. Cálculo da concentração em ng/m^3

A concentração dos elementos foi inicialmente calculada em ng/cm^2 de área de filtro. A concentração em ng/m^3 de ar amostrado foi calculada conforme a equação:

$$C = c \times (18,09/v_{\text{ar}})$$

Onde C é a concentração do elemento em ng/m^3 , c é concentração em ng/cm^2 descontado do valor do branco, v_{ar} é o volume de ar amostrado e $18,09 \text{ cm}^2$ é a área útil do filtro utilizado (Tabacniks, 1992).

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como foi mencionado anteriormente, as amostras de filtro foram divididas em quatro partes. Uma das partes foi solubilizada e analisada por ICP-AES e GFAAS. Outra parte foi lixiviada com água e foram determinados os ânions Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e os cátions K^+ , NH_4^+ e Na^+ por IC. A terceira parte foi analisada por GFAAS com introdução direta da amostra no forno e a quarta parte foi analisada por XRFS, PIXE e NAA. Os elementos analisados na terceira e quarta parte do filtro foram Cd, Co e Cr.

5.1. Amostras solubilizadas

As amostras de filtro foram solubilizadas em forno de microondas conforme descrito em 4.4. As soluções foram analisadas por ICP-AES e GFAAS.

5.1.1. Resultados obtidos por ICP-AES

Foram analisados os seguintes elementos: Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Pb, Al, Fe, Mg, Mn, P, S, Sn e Ca. Alguns elementos estavam presentes abaixo do limite de determinação (Cr, Ni, Se, Sb, Mn, P e Sn) e, portanto foram excluídos dos dados que foram considerados para a aplicação da análise de componentes principais (ACP) para o estudo da composição do aerossol atmosférico. Na Tabela 5.1 encontram-se os resultados para os elementos cujas concentrações foram maiores que o LD, obtidos por ICP-AES.

Tabela 5.1. Resultados obtidos por ICP-AES considerados na análise de componentes principais (ng/m³).

Amostras	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Al	Fe	Mg	S	Ca
24/02	25	90	5,1	1,2	19	912	626	196	1816	1168
10/3	26	< LD	2,3	2,3	30	679	2068	384	2604	1480
7/4	11	< LD	< LD	0,2	7	< LD	280	< LD	99	< LD
4/5	16	5	3,1	2,7	8	2628	4862	< LD	2736	54
23/5	16	< LD	6,1	1,1	27	703	1121	186	1440	982
25/5	16	< LD	4,2	1,3	60	25615	10360	2192	11569	9422
2/6	12	< LD	5,4	0,4	30	665	4927	< LD	1933	604
23/6	26	< LD	2,5	2,4	46	1696	1828	269	1880	1208
7/7	17	< LD	2,2	1,3	32	< LD	882	< LD	893	528
21/7	26	62	17	2,4	31	1275	1624	836	2164	1702
18/8	44	583	24	5,0	68	4840	3767	443	5962	1874
15/9	81	< LD	11	3,6	63	297	1633	170	1632	1300
9/10	7	< LD	1,5	0,8	11	< LD	527	< LD	403	231
27/10	11	66	3,7	1,2	15	859	443	237	908	6523
10/11	18	679	12	3,6	19	4359	1043	21	2319	782
24/11	12	45	2,2	1,0	20	894	632	< LD	1047	305
15/12	14	< LD	4,3	2,4	10	230	1223	322	754	1481
2/1	11	< LD	2,8	2,2	18	298	531	< LD	750	220
22/1	10	< LD	6,9	1,3	9	< LD	565	27	586	415

< LD = menor que o limite de determinação

A precisão das medidas variou entre 1 e 20% (n = 2) sendo o erro relativo maior para os elementos com menor concentração como Cu, Cd, As e Pb. Os elementos Zn e Mg não foram considerados para a base de dados do modelo receptor por apresentarem mais de 25% de valores faltantes. Os resultados obtidos em µg/mL por ICP-AES encontram-se no Apêndice 1.

5.1.2. Resultados obtidos por absorção atômica - forno de grafite

Os elementos analisados por GFAAS foram escolhidos de acordo com a disponibilidade de lâmpadas compatíveis com o SIMAA 6000.

Nas amostras solubilizadas foram determinados os seguintes elementos: Cd, Pb, Se, Sb e Sn. Esses elementos foram separados em dois grupos para determinação

simultânea: Cd/Pb e Sb, Se e Sn. Essa separação foi feita agrupando os elementos com temperaturas de pirólise e atomização mais próximos.

Como foi dito anteriormente, durante o desenvolvimento da metodologia para análise dos metais por absorção atômica com forno de grafite, observou-se que, se fosse realizado um pré tratamento térmico do modificador químico Pd/Mg(NO₃)₂ antes da medida da amostra/padrão conforme a Tabela 4.5, havia um aumento do sinal da absorbância medida. Se o pré tratamento não for realizado, isto é, se o modificador for pipetado juntamente com a amostra, a ação do modificador químico sobre a sensibilidade de medida é menor conforme ilustrado nas Figuras 5.1 a 5.5. Pode-se observar que Cd, Sb e Sn, exigem a utilização de modificador de matriz e que Sb e Sn sequer apresentam sinal se este não for utilizado. Estes estudos foram realizados utilizando as condições das Tabelas 4.4, 4.5 e 4.6. Nas figuras encontram-se também a equação da curva utilizada nas análises e o respectivo coeficiente de correlação (R²).

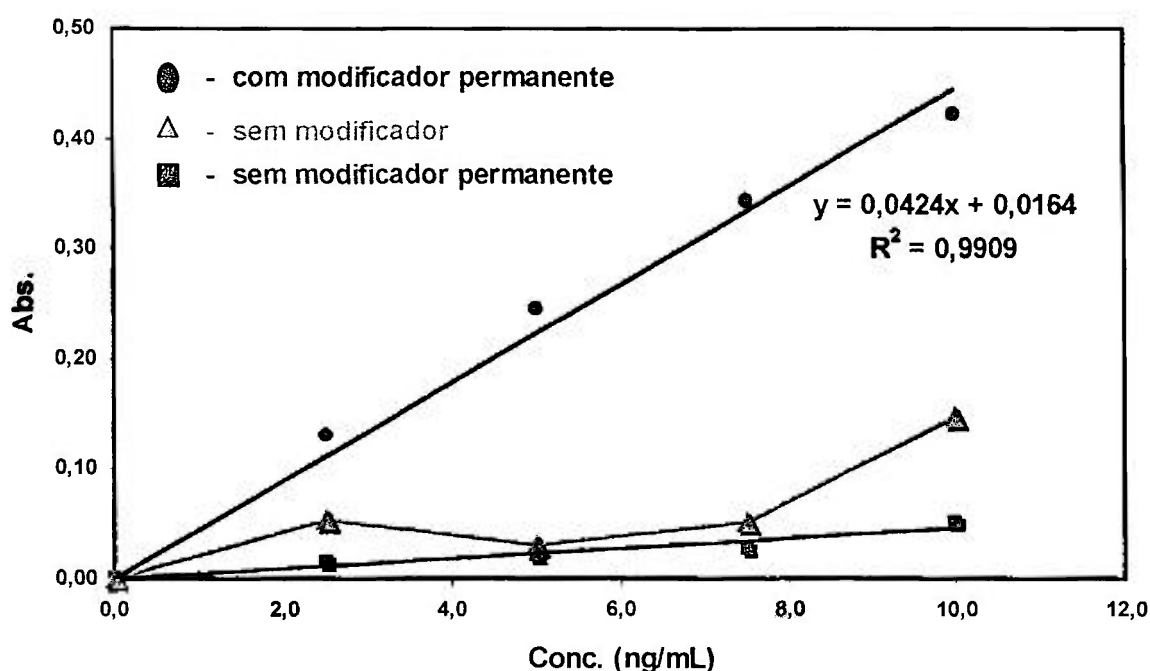


Figura 5.1. Curvas analíticas do Cd com e sem modificador permanente e sem modificador.

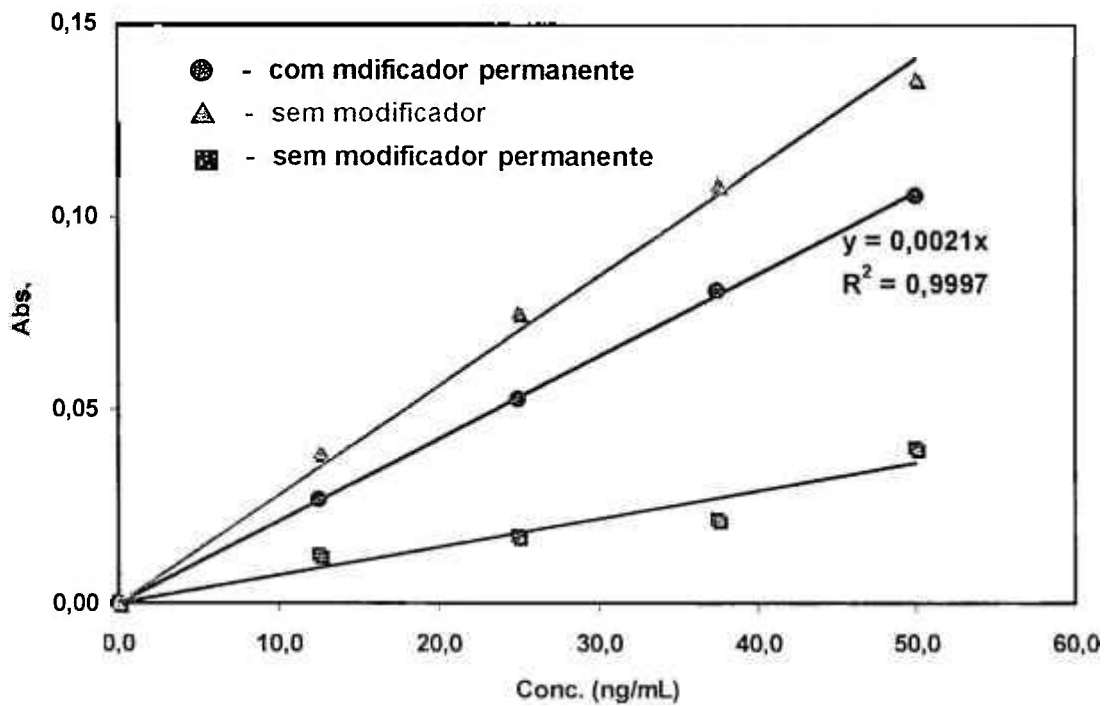


Figura 5.2. Curvas analíticas do Pb com e sem modificador permanente e sem modificador.

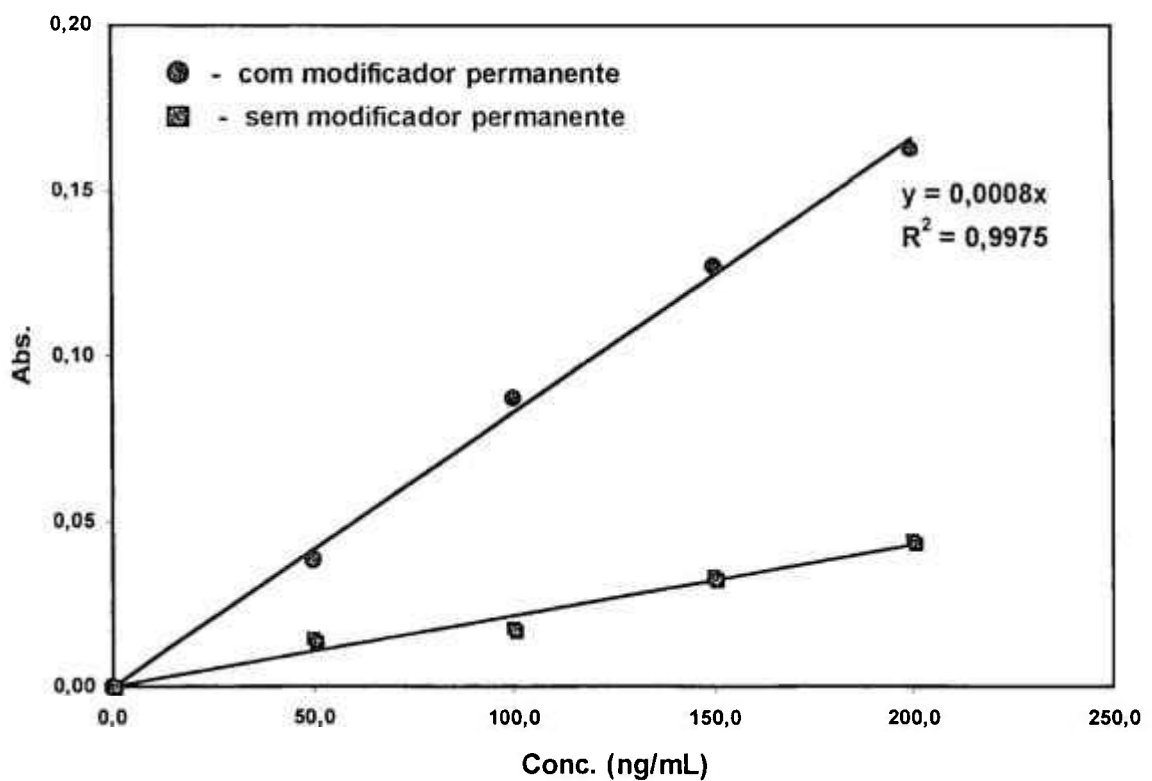


Figura 5.3. Curvas analíticas do Sn com e sem modificador permanente.

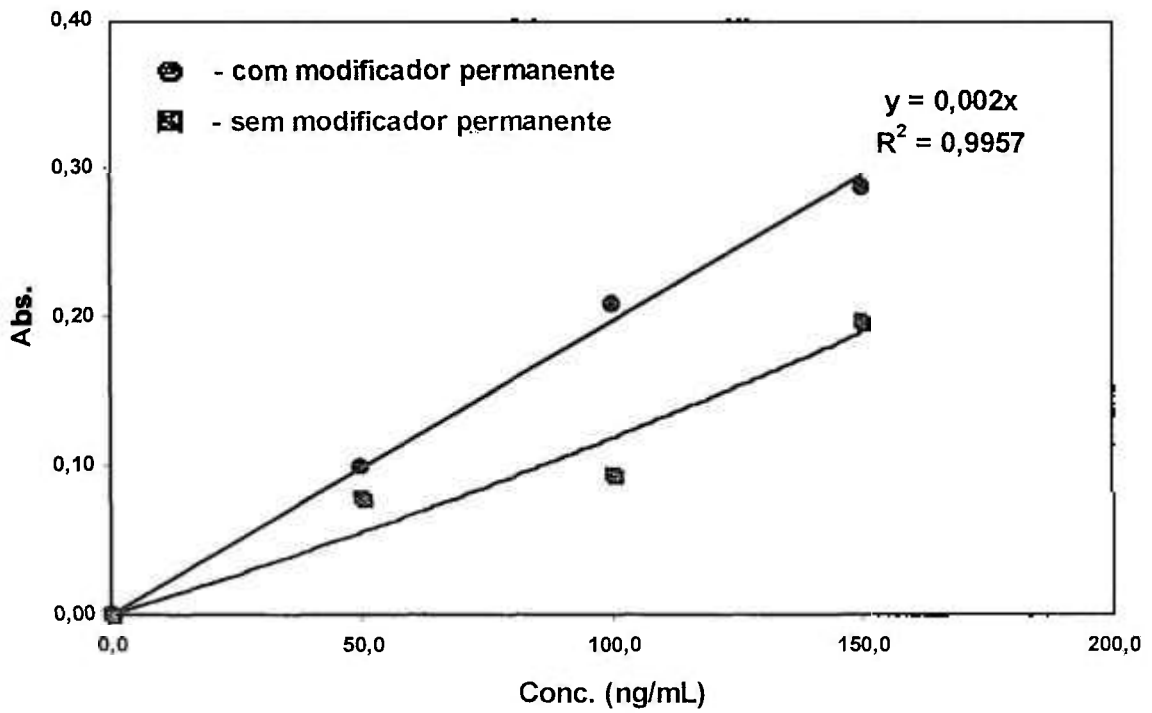


Figura 5.4. Curvas analíticas do Sb, com e sem modificador permanente.

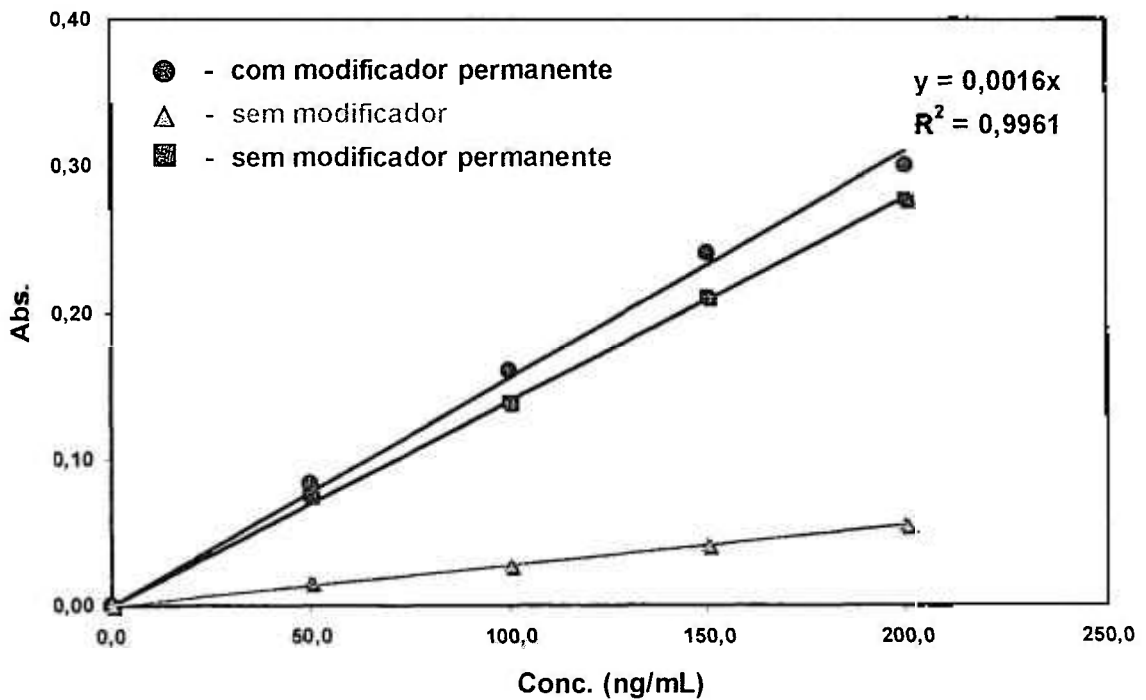


Figura 5.5. Curvas analíticas do Se, com e sem modificador permanente e sem modificador.

O mecanismo de ação do modificador químico paládio não é completamente compreendido. Volinsky et al. (1996) sugerem que ele está baseado na formação de soluções sólidas não-voláteis do tipo Pd_xA_y onde A é um elemento como Bi, Sb, Se, Cd, Pb. Este fato conduz a uma redução significativa de perdas do analito na forma de óxidos voláteis, cloretos, hidretos e outras combinações voláteis. Schlemmer e Weltz (1986) mostraram que a maioria dos elementos são estabilizados pela mistura nitrato de paládio/nitrato de magnésio em torno de $1200^{\circ}C$ e que a mistura do paládio com o magnésio apresenta uma ação superior que somente o paládio, porém, o mecanismo de ação da mistura não se encontra totalmente esclarecido. Eles sugerem que o analito é embutido na matriz de paládio ou forma uma liga com o analito. A ação do paládio foi estudada por Rettberg e Beach (1989) os quais sugeriram que o paládio deve estar na forma metálica para agir como modificador e que agentes redutores ($5\% H_2$) ajudariam a decomposição do óxido de paládio.

Muitos pesquisadores têm investigado maneiras de recobrir a superfície de grafite com elementos metálicos utilizando técnicas como deposição por evaporação e eletrodeposição (Jackson e Lu, 1998). Esse fato pode melhorar as características de estabilização do modificador por aumento da superfície ativa. O assim chamado modificador “permanente” pode permanecer no tubo por algumas centenas de queimas (Jackson e Lu, 1998). Hanna et al. (1995) recobriram com Ir a superfície de um tubo de grafite pipetando uma solução de Ir no tubo e aquecendo a $2200^{\circ}C$. Esse recobrimento foi utilizado para capturar hidretos voláteis e, pode ser utilizado em até 300 queimas antes de haver necessidade de novo recobrimento. Bulska e Pyszynska (1997) notaram que a estabilização do Se utilizando Pd como modificador era similar quando o modificador era pipetado no forno e reduzido termicamente ou era eletrodepositado. O Pd eletrodepositado permanecia estável por até 500 queimas. Em nosso trabalho, o nitrato de paládio e o nitrato de magnésio foram pipetados e tratados termicamente antes de cada análise tanto de líquidos quanto de sólidos.

Como a determinação dos elementos foi simultânea, as temperaturas de pirólise e atomização obedeceram a um compromisso entre o elemento mais volátil e o mais refratário, sendo que a temperatura de pirólise é determinada pelo elemento mais

volátil e a temperatura de atomização pelo elemento mais refratário. Para a determinação do Cd e Pb as temperaturas de pirólise e atomização foram 500 °C e 1800 °C respectivamente. Se, Sb e Sn utilizaram as temperaturas de 1200 °C para pirólise e 2200 °C para atomização. Utilizaram-se duas etapas de secagem em todos os programas para evitar perda da amostra. Na Tabela 5.2 encontram-se os resultados obtidos por GFAAS.

As massas características (m_0), definida como a massa do analito, em picogramas, necessária para produzir um sinal de absorvância de 0,0044 (1% absorção), obtidas para os elementos em estudo, são apresentadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.2. Resultados obtidos por GFAAS nas amostras solubilizadas com os respectivos RSD (n = 3) em ng/m³.

Amostra	Cd	RSD	Pb	RSD	Se	RSD	Sn	RSD	Sb	RSD
24/02	1,6	0,60	34,2	10,8	3,2	15,3	4,0	1,0	2,2	4,5
10/03	1,7	0,10	41,3	10,2	1,8	12,8	4,0	2,5	2,9	3,4
07/04	0,7	1,0	14,5	5,5	0,3	25,8	4,8	6,2	4,9	0,6
04/05	1,7	1,7	35,3	9,1	0,2	5,2	1,8	33,3	8,3	2,4
23/05	1,2	0,80	30,9	3,6	0,8	2,0	2,9	17,2	6,6	4,5
25/05	2,7	0,70	59,9	2,5	2,4	13,5	4,3	9,3	7,5	1,3
02/06	1,1	1,7	28,1	0,02	0,8	5,5	6,5	18,5	3,7	8,1
23/06	2,3	0,4	38,0	0,5	1,3	33,8	7,8	2,6	5,1	11,8
07/07	1,8	1,7	30,2	2,3	0,02	3,2	5,3	15,1	2,3	26,1
21/07	2,7	1,1	49,4	2,0	2,1	29,3	15,0	2,7	8,8	10,2
18/08	4,7	1,1	125	1,0	4,2	2,1	18,5	1,1	11,5	2,6
15/09	3,8	1,3	123	1,1	4,2	14,5	16,2	7,4	14,8	4,0
09/10	1,5	4,6	56,2	5,7	2,7	3,7	14,6	4,8	7,4	8,1
27/10	0,9	0,4	32,7	0,9	1,9	10,6	7,2	1,8	3,6	1,7
10/11	0,6	0,2	7,56	0,5	0,4	4,9	0,9	33,3	1,5	33,3
24/11	1,3	1,6	45,1	0,9	1,2	15,5	3,6	2,8	3,9	7,7
15/12	2,6	0,8	29,3	1,7	2,1	4,8	8,3	4,8	4,2	14,3
02/01	2,0	0,5	32,3	0,9	1,2	15,6	6,0	5,0	1,8	16,7
22/01	1,1	0,4	36,7	1,9	2,3	22,0	7,4	4,0	5,1	5,9

Tabela 5.3. Massas características (m_0) obtidas pelas curvas analíticas e fornecidas pelo fabricante em pg.

Elemento	m_0 fabricante	m_0 com estabilização	m_0 sem estabilização	m_0 sem modificador
Cd	1,3	1,9	19	-
Pb	30	41	120	30
Se	45	55	62	245
Sn	90	107	408	-
Sb	55	44	80	-

Como se pode observar, a estabilização do modificador de matriz influencia bastante a massa característica dos elementos, sendo que o elemento mais afetados é o Cd. Para o Pb não haveria a necessidade de utilizar modificador de matriz se a amostra a ser analisada fosse por exemplo água, que não apresenta muita interferência por ser uma matriz mais pura.

5.2. Resultados obtidos por cromatografia de íons

Foram determinados os seguintes íons: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ e K^+ . A cromatografia de íons mede somente a fração solúvel do composto presente no particulado, uma vez que a extração foi feita em água. Na Tabela 5.4 encontram-se os resultados obtidos.

Tabela 5.4. Resultados obtidos por cromatografia de íons para a fração solúvel dos ânions e cátions presentes no aerossol atmosférico (ng/m³).

Amostra	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ⁼	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺
24/02	1414	3902	2326	1073	1374	236
10/3	1398	4328	5391	1410	1396	310
7/4	1378	3253	2869	1389	637	210
4/5	1537	3359	< LD	1712	780	535
23/5	1621	2886	2502	908	845	204
25/5	2637	7267	< LD	3746	2906	562
2/6	1782	2998	1072	1955	1186	500
23/6	2789	4709	3514	1314	1217	497
7/7	1224	1901	< LD	903	364	286
21/7	2239	2435	< LD	1017	778	255
18/8	2278	5521	446	1686	2078	1389
15/9	2097	4502	< LD	1643	1048	523
9/10	897	2544	2463	952	776	175
27/10	1495	4253	2634	2229	919	260
10/11	3201	2850	1377	820	825	126
24/11	1759	2586	242	1863	457	243
15/12	2568	6900	8901	2994	1460	390
2/1	1030	2641	2134	1146	432,3	317
22/1	1030	3003	2266	972	732	276

<LD = menor que o limite de detecção

A precisão das medidas variou entre 0,1 e 5% (n=2). As concentrações são bastante compatíveis com os encontrados na literatura (Andrade, 1993a; Bouéres e Orsini, 1981; Andrade et al., 1993b; Paiva et al., 1993).

5.3. Amostras sólidas

O potencial para análise direta de amostras sólidas sempre foi considerado como uma das possibilidades mais atrativas da atomização eletrotérmica. Entretanto, a análise de amostras sólidas requer alguns cuidados como a manipulação e inserção no forno de grafite de massas na faixa de µg a mg, as condições do instrumento devem ser cuidadosamente escolhidas e otimizadas de maneira a minimizar os efeitos de interferências não espectrais. Esse fato pode ser contornado utilizando o

conceito STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) (Weltz, 1988). Deve-se também escolher uma técnica de calibração apropriada dentre as disponíveis como: a) método de adição padrão; b) relativo a um padrão certificado de referência e c) curva analítica (Berlung e Baxter, 1992). Em nosso trabalho escolhemos a terceira técnica de calibração na qual uma série de soluções de referência contendo quantidades conhecidas do analito são analisadas e as respectivas absorbâncias são colocadas em gráfico em função da concentração e que é bastante utilizada (Chakrabarti et al., 1987; Zhongwen et al., 1990; Low e Hsu, 1990; Lee et al., 1996; Chakrabarti et al., 1996).

As curvas analíticas do Cd, Co e Cr, que foram os elementos analisados diretamente nos filtros, são mostradas nas Figuras 5.1, 5.6 e 5.7 respectivamente. Verificou-se que para elementos com temperatura de pirólise alta (1400⁰C) não havia necessidade do pré tratamento térmico do modificador, pois parece que a estabilização deste ocorre juntamente com a pirólise, conforme pode ser observado na Figura 5.6 para o Co, portanto, as soluções padrão e amostras e o modificador químico foram pipetados juntos. Para o Cr, a utilização do modificador de matriz com e sem tratamento térmico, diminui a sensibilidade (Figura 5.7), como pode ser comprovado também pela Tabela 5.5, em que são apresentadas as massas características obtidas para esses elementos comparadas com as fornecidas pelo fabricante. Tanto para o Co como para o Cr não haveria a necessidade de se utilizar o modificador de matriz, porém, como nossa amostra era constituída de filtro de celulose bastante impuro, foi mantida a utilização do modificador de matriz para evitar possíveis problemas durante a pirólise. Na Tabela 5.6 encontram-se os resultados obtidos por GFAAS. Todas as medidas foram feitas utilizando as condições das Tabelas 4.5 e 4.6.

Tabela 5.5. Massas caraterísticas (m_0) obtidas pelas curvas analíticas e fornecidas pelo fabricante em pg.

Elemento	m_0 fabricante	m_0 com estabilização	m_0 sem estabilização	m_0 sem modificador
Co	17	28	29	27
Cr	7	22	10	7

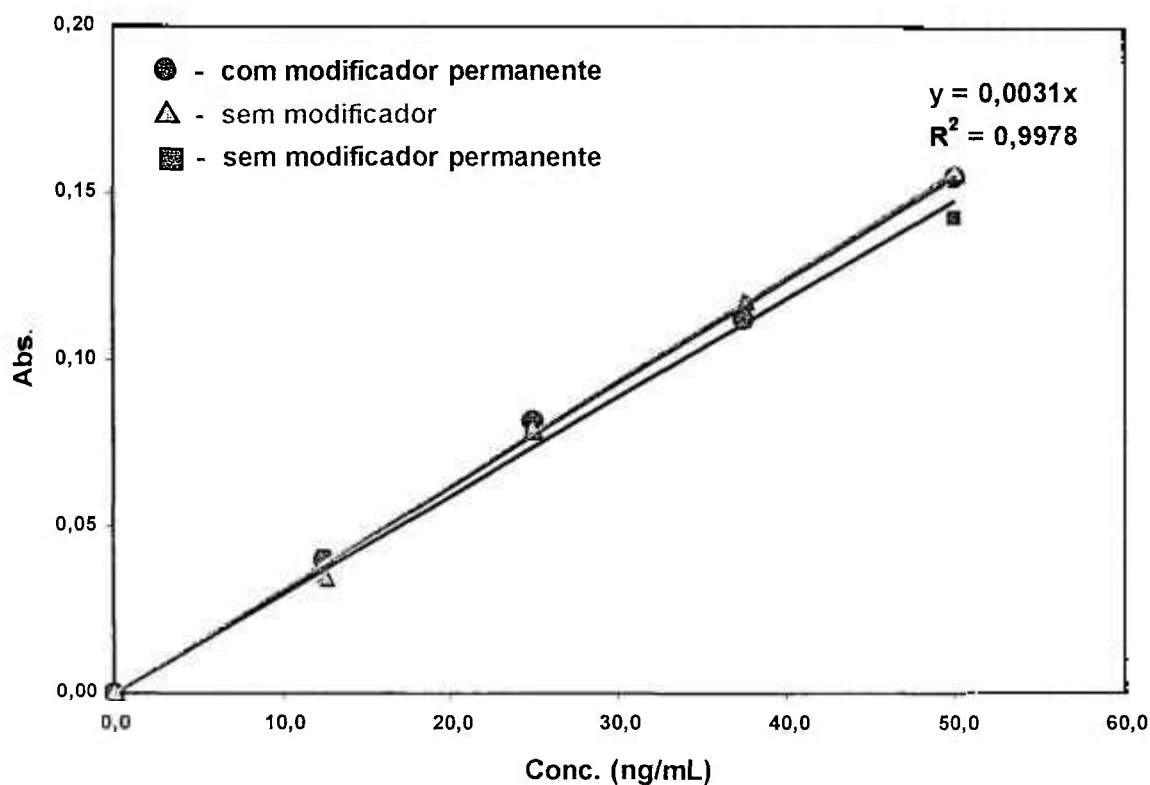


Figura 5.6. Curvas analíticas do Co, com e sem modificador permanente e sem modificador

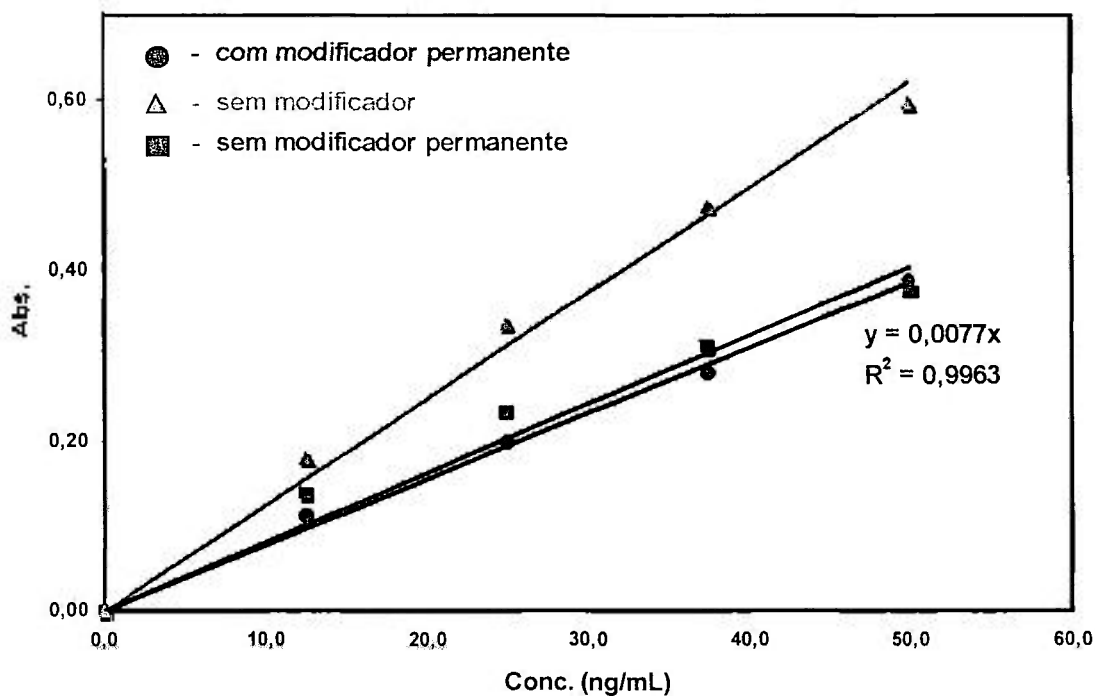


Figura 5.7. Curvas analíticas do Cr, com e sem modificador permanente e sem modificador

Tabela 5.6. Resultados obtidos por GFAAS nas amostras sólidas com os respectivos RSD (n = 3) em ng/m³.

Amostra	Cd	RSD	Co	RSD	Cr	RSD
24/02	1,2	25,0	1,0	10,0	43	5,6
10/3	1,2	25,0	0,70	5,7	16	10,3
7/4	0,68	1,5	0,40	50,0	15	2,6
4/5	0,90	11,1	0,58	12,1	43	19,7
23/5	0,80	12,5	0,80	25,0	94	2,1
25/5	2,5	16,0	3,5	17,1	69	36,2
2/6	0,88	1,1	0,84	2,4	10	5,9
23/6	1,1	9,1	1,2	7,7	19	0,5
7/7	0,94	4,2	0,90	11,1	7,4	1,4
21/7	1,1	18,2	1,3	30,8	15	7,4
18/8	1,7	3,5	1,5	3,3	23	0,9
15/9	1,3	5,4	0,90	5,5	8,2	9,7
9/10	0,62	1,6	0,65	3,1	6,6	6,1
27/10	0,41	4,9	0,56	7,1	3,2	6,2
10/11	1,0	1,9	0,32	1,5	15	10,3
24/11	0,97	7,2	0,49	2,0	15	40,0
15/12	0,67	13,4	1,3	23,1	16	1,8
2/1	0,65	4,6	0,52	1,5	16	4,4
22/1	0,76	11,8	0,90	33,3	12	13,1

Os erros relativos na análise da amostra sólida foram maiores que os obtidos na análise das soluções aquosas, talvez devido ao tamanho da amostra introduzida no forno e ao fato do filtro não ser perfeitamente homogêneo.

Como não foi possível obter material de referência certificado para validar o método analisamos os filtros utilizando outras técnicas analíticas como PIXE, RXFS e NAA para comparar a ordem de grandeza com os resultados obtidos por atomização eletrotérmica.

Obtivemos resultados somente para Co na análise por PIXE. Não foi possível medir Cd e Cr, uma vez que este equipamento não é indicado para materiais espessos como é o caso do filtro de celulose. A melhor maneira de se analisar material

espesso por PIXE é fazendo-se uma extração prévia dos metais utilizando uma mistura de HNO₃ + HCl (1:1) (Tabacniks, 1992).

Foi possível analisar Cr e Co por XRFS, embora para Co tenhamos obtido resultado apenas para algumas amostras. Não foi possível analisar Cd pois as concentrações estavam abaixo do LD da técnica.

Para comparação dos resultados obtidos por AAN com as demais técnicas calculou-se a concentração dos elementos em µg/g de filtro total (filtro+particulado), pois houve alteração na massa porque as amostras foram analisadas por AAN após a análise por PIXE e, houve a necessidade de retirar o suporte que foi colado ao filtro na análise por PIXE. Nas Figuras 5.8 e 5.9 encontram-se os resultados obtidos para Co e Cr respectivamente, comparados com as demais técnicas utilizadas. Como a análise por ativação neutrônica é uma técnica mais trabalhosa foram analisadas apenas algumas amostras para efeito de comparação. As tabelas das quais as figuras foram obtidas encontram-se no Apêndice.

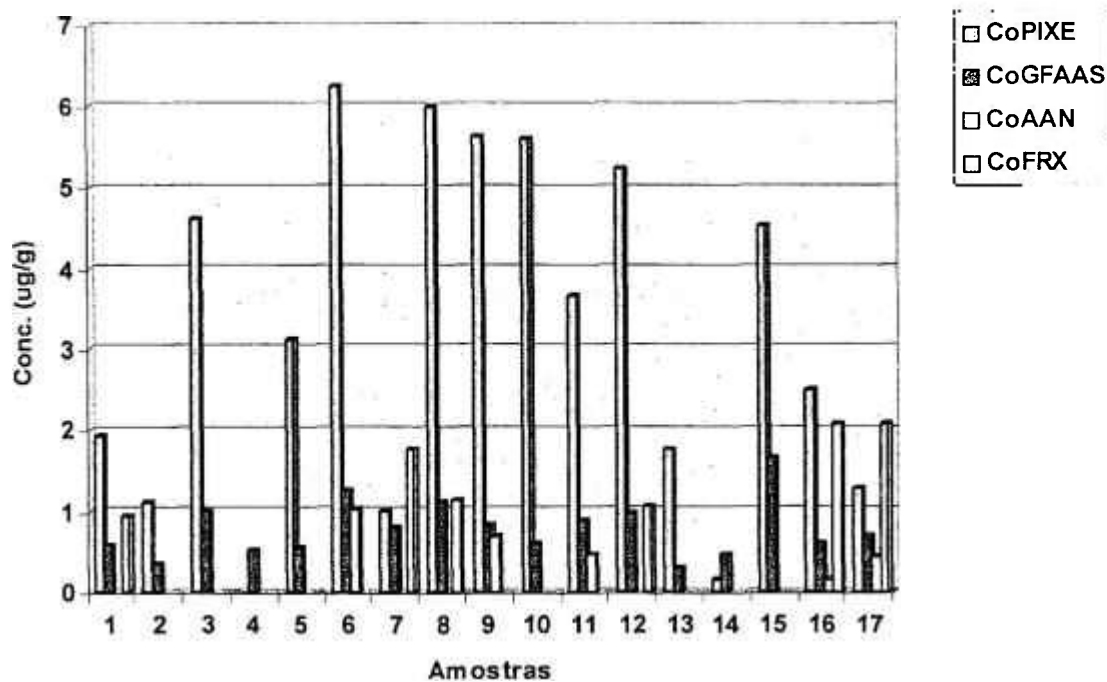


Figura 5.8. Resultados obtidos para Co por GFAAS, AAN, FRX e PIXE

Como podemos observar na Figura 5.8 os resultados da análise por PIXE foram os que apresentaram os valores maiores devido às aproximações que foram feitas para o ajuste dos espectros e para os cálculos das concentrações e pelo fato já comprovado de que o método PIXE não é apropriado para análise direta de filtros muito espessos ou muito impuros (Tabacniks, 1992). Para as demais técnicas as concentrações obtidas estão na mesma ordem de grandeza indicando a quantidade provável de Co presente nas amostras de aerossol atmosférico. Para verificar a correlação entre as amostras foi aplicado o teste t pareado utilizando o programa estatístico SPSS (Statistical Package for Social Sciences) (SPSS, 1993), com nível de confiança de 95%. Os resultados encontrados foram: 0,929 para Codireto e CoNAA; 0,448 para Codireto e CoXRFS e 0,650 para Codireto e CoPIXE corroborando os problemas obtidos quando da determinação por XRFS e PIXE. Estes resultados permitem concluir que a determinação de Co por introdução direta da amostra no forno de grafite pode ser efetuada.

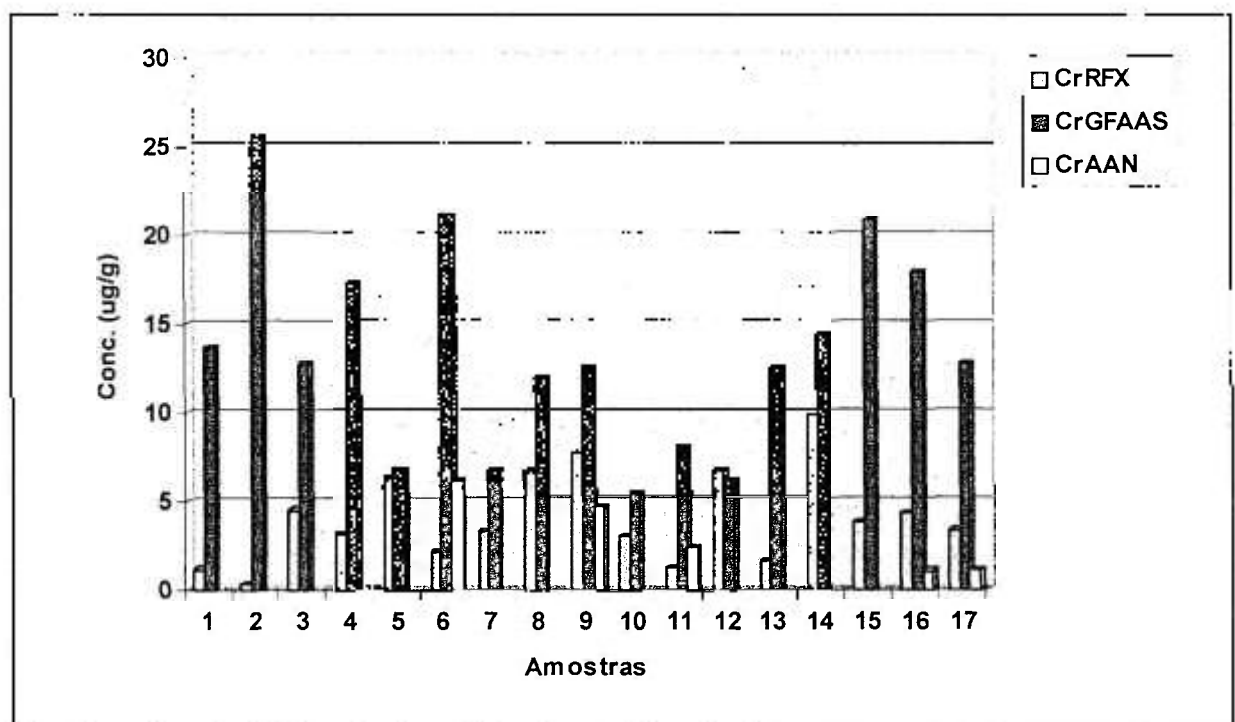


Figura 5.9 Resultados obtidos para Cr por GFAAS, AAN e FRX

Já para o Cr os valores obtidos por atomização eletrotérmica foram sistematicamente bem maiores que os obtidos por fluorescência de raios X e análise

por ativação (Figura 5.9), indicando, provavelmente, que existe interferência na determinação de cromo por GFAAS com introdução direta da amostra sólida. A contribuição do branco nos filtros analisados foi bastante alta (c.a. 30%), havendo inclusive a necessidade de trabalhar em faixa de concentração mais alta, não linear, corrigida pelos algoritmos fornecidos no *software* do equipamento. Assim, os valores obtidos por XRFS e NAA seriam os mais adequados para indicar a quantidade de Cr presente nestas amostras de aerossol atmosférico.

Foram comparados também os valores obtidos para o Cd analisado na fração do filtro solubilizada, por ICP-AES e forno de grafite, e no filtro diretamente, por GFAAS. Como podemos observar pela Figura 5.10 a ordem de grandeza é a mesma, porém os valores obtidos por introdução direta da amostra foram menores para a maior parte das amostras, talvez devido à contribuição do branco ter sido cerca de 20% do sinal obtido. Foi aplicada também a análise por agrupamento em *clusters* e o dendrograma obtido é mostrado na Figura 5.11. Com exceção de três amostras todas apresentaram similaridade de 90%, indicando que os três métodos apresentam resultados similares para o Cd, evidenciando a possibilidade de utilização da introdução direta do filtro na análise de Cd, por GFAAS.

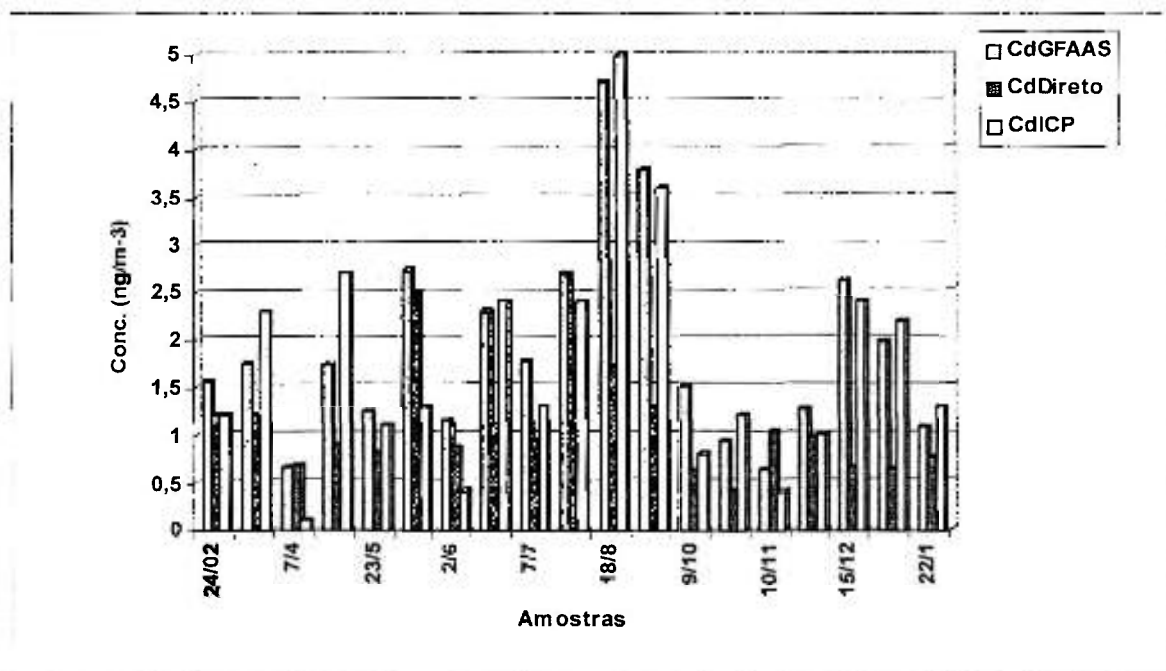


Figura 5.10. Resultados obtidos para Cd por GFAAS e ICP-AES

* * * * * ANÁLISE HIERÁRQUICA DOS CLUTERS * * * * *

Dendrograma usando Método de Ward

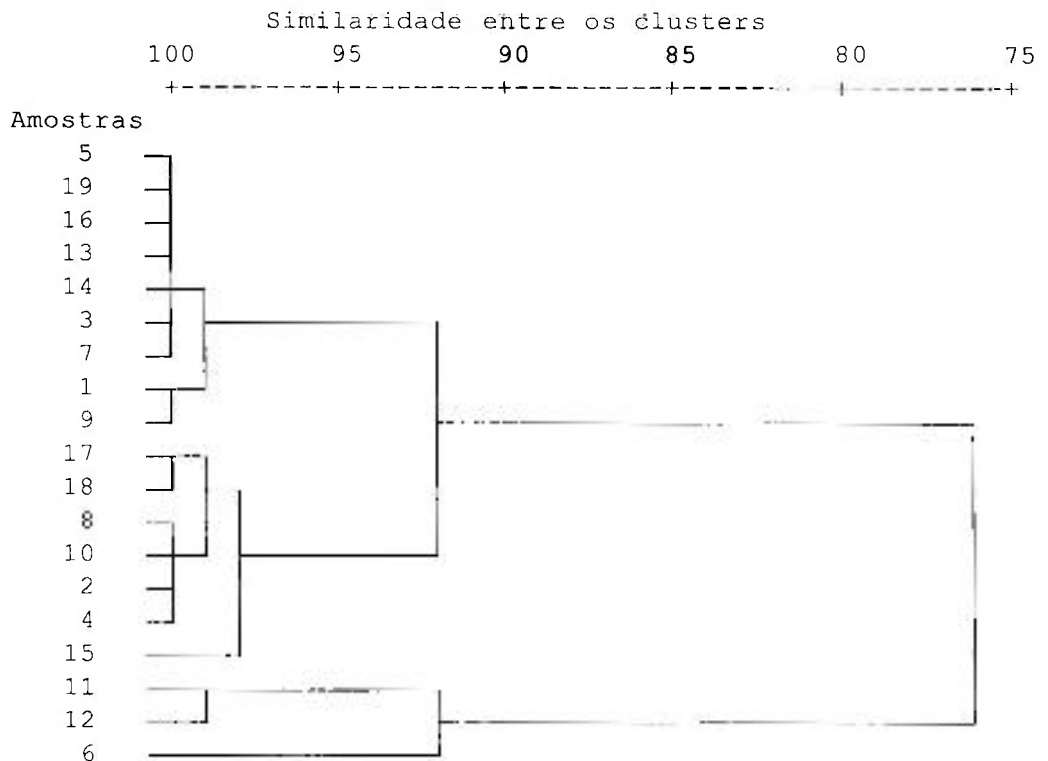


Figura 5.11. Dendrograma resultante da análise por agrupamento em *clusters* dos resultados obtidos para o Cd analisado por GFAAS direto, GFAAS solução e ICP-AES.

5.4. Técnicas estatísticas aplicadas à análise da composição dos aerossóis

Para determinar as fontes emissoras de aerossol relevantes para a composição do material particulado presente na atmosfera de São Paulo que atinge o IPEN/CNEN-SP, foi aplicada a análise de componentes principais (ACP) ao conjunto de concentrações medidas. O programa estatístico utilizado foi o SPSS (SPSS, 1993).

Para formar a base de dados consideraram-se os resultados obtidos por ICP-AES, GFAAS e IC num total de 20 variáveis completas (com os valores faltantes avaliados conforme descrito em 2.3.3) para 19 amostras de material particulado coletadas. As variáveis utilizadas na ACP foram portanto: Cu, As, Al, Fe, S, Ca, Cd(ICP), Pb(ICP), Se, Sn, Sb, Co, Cd (GFAAS), Pb (GFAAS), Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁼, Na⁺, NH₄⁺ e K⁺. A Tabela 5.7 apresenta as concentrações obtidas para os elementos analisados no

particulado atmosférico, após a validação da base de dados com a estimativa dos valores faltantes. A técnica utilizada na determinação de cada elemento encontra-se na última linha e foram ICP-AES, GFAAS e IC. A Tabela 5.8 apresenta os resultados para os autovalores obtidos para cada componente, a porcentagem da variabilidade explicada pelos mesmos e a variabilidade total acumulada. A Tabela 5.9 apresenta os resultados da ACP, com a retenção de quatro componentes, após rotação VARIMAX assim como as comunalidades associadas a cada uma das variáveis. Os valores em vermelho apresentam os componentes rodados estatisticamente significantes ($>0,65$). O método foi capaz de explicar 84% da variabilidade dos dados. A comunalidade ficou acima de 70% para todas as variáveis, demonstrando a adequação do modelo de ACP escolhido. O primeiro fator (Cdf, Cdi, Cu, K, Pbf, Pbi, Se, Sn, Sb), responsável pela explicação de 47,5% da variabilidade dos dados, está associado às contribuições industriais (incluindo fundições) e também, possivelmente, incineradores municipais (Andrade, 1993). O Cd pode ser devido à fragmentação dos pneus (Chakraborti e Raeymaekers, 1988). A presença do K neste grupo, quando este normalmente aparece junto com elementos de ressuspensão do solo, pode indicar contribuição industrial significativa na concentração de K, conforme já foi constatado por Bouéres (1981).

O segundo fator com altos pesos para Al, Ca, Co, Fe, S pode ser associado com ressuspensão local de partículas do solo, porém este fator também apresenta altos pesos para Na^+ , NO_3^- e NH_4^+ que está relacionado com a emissão biogênica, uma vez que existe uma quantidade razoável de árvores e grama perto do local de amostragem. O terceiro fator com altos pesos para cloreto e arsênio pode ser associado a processos a altas temperaturas (Paiva e col., 1993) ou aerossol marinho e o quarto fator com alto peso para sulfato pode ser associado às emissões de uma fábrica de ácido sulfúrico existente nas imediações ou reações fotoquímicas do S e seus compostos.

A aplicação da análise de agrupamento em *clusters* permite interrelacionar as variáveis medidas de maneira independente da utilizada na ACP. O dendrograma proveniente da análise por agrupamento em *cluster* é mostrado na Figura 5.12 e reproduz as componentes identificadas na ACP. Nota-se uma separação da primeira

componente em dois grupos. O primeiro contém elementos traçadores do solo e o segundo, contribuição biogênica. O segundo *cluster* responde por processos associados à altas temperaturas enquanto que o terceiro é relativo às contribuições industriais (incluindo fundições) e também, possivelmente, incineradores municipais. As diferenças ficam por conta do segundo *cluster* (processos a altas temperaturas ou aerossol marinho) que aparece associado ao terceiro (contribuições industriais). Quanto ao sulfato que pela ACP ficou isolado, aparece no dendrograma associado ao grupo de ressuspensão do solo e emissões biogênicas. O Cd e o Pb medidos por ICP-AES e GFAAS na fração solubilizada do filtro aparecem no mesmo *cluster* com distâncias relativas pequenas indicando resultados bastante compatíveis entre as duas técnicas.

A amostragem não foi a normalmente utilizada em estudos ambientais, em que a coleta é feita em pelo menos dois estágios, separando as frações finas e grossas do aerossol atmosférico, com filtros mais puros para evitar problemas com brancos altos (Andrade, 1986; Bouéres e Orsini, 1981; Orsini et al., 1984; Orsini et al., 1984a; Orsini et al., 1986; Grosjean et al., 1990; Andrade et al., 1993b; Paiva et al., 1993) e com maior número de amostras, porém, os resultados obtidos estão de acordo com a literatura (Andrade, 1993a; Bouéres e Orsini, 1981; Andrade et al., 1993b; Paiva et al., 1993), principalmente quando comparados com as frações grossas. Caso houvesse um número maior de amostras talvez se obtivesse uma separação maior nos fatores 1 e 2, como separar a ressuspensão do solo das emissões biogênicas e o fator das contribuições antropogênicas fosse desmembrado em 3 fatores sendo um constituído de Cd e K, o outro por Se e Sn e o terceiro por Pb, Sb e Cu como aconteceu com a análise por *clusters*.

Tabela 5.8. Resultado da ACP aplicada ao aerossol atmosférico: autovalores obtidos para cada componente, porcentagem da variabilidade explicada por cada componente e variabilidade total acumulada.

Componentes retidas	Autovalor da Componente	Variabilidade explicada pela componente (%)	Variabilidade total explicada (%)
1	9,51	47,5	47,5
2	4,72	23,6	71,1
3	1,36	6,8	78,0
4	1,14	5,7	83,7

Tabela 5.9. Resultado da ACP com a retenção de quatro componentes após rotação Varimax.

Elementos	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Comunalidade (%)
Al	-0,10	0,93	0,14	-0,12	92
As	0,51	-0,02	0,74	-0,25	86
Ca	0,09	0,97	0,03	0,01	94
CdF	0,88	0,28	0,24	0,14	93
CdI	0,85	0,005	0,27	0,28	87
Cl ⁻	0,04	0,38	0,80	0,16	81
Co	0,22	0,92	0,06	0,07	90
Cu	0,87	0,01	0,03	-0,05	76
Fe	0,12	0,88	0,04	0,07	80
K ⁺	0,69	0,33	0,34	0,05	70
Na ⁺	0,06	0,77	-0,06	0,42	77
NH ₄ ⁺	0,29	0,86	0,21	0,14	88
NO ₃	0,32	0,69	0,16	0,48	83
PbF	0,95	0,19	0,04	-0,17	97
PbI	0,71	0,51	0,13	-0,21	83
S	0,21	0,93	0,18	-0,05	94
Sb	0,82	0,16	0,04	-0,04	70
Se	0,82	0,20	-0,05	-0,07	71
Sn	0,85	-0,10	0,05	-0,08	75
SO ₄ ⁼	-0,18	0,11	-0,01	0,89	85

Distância Relativa entre as variáveis

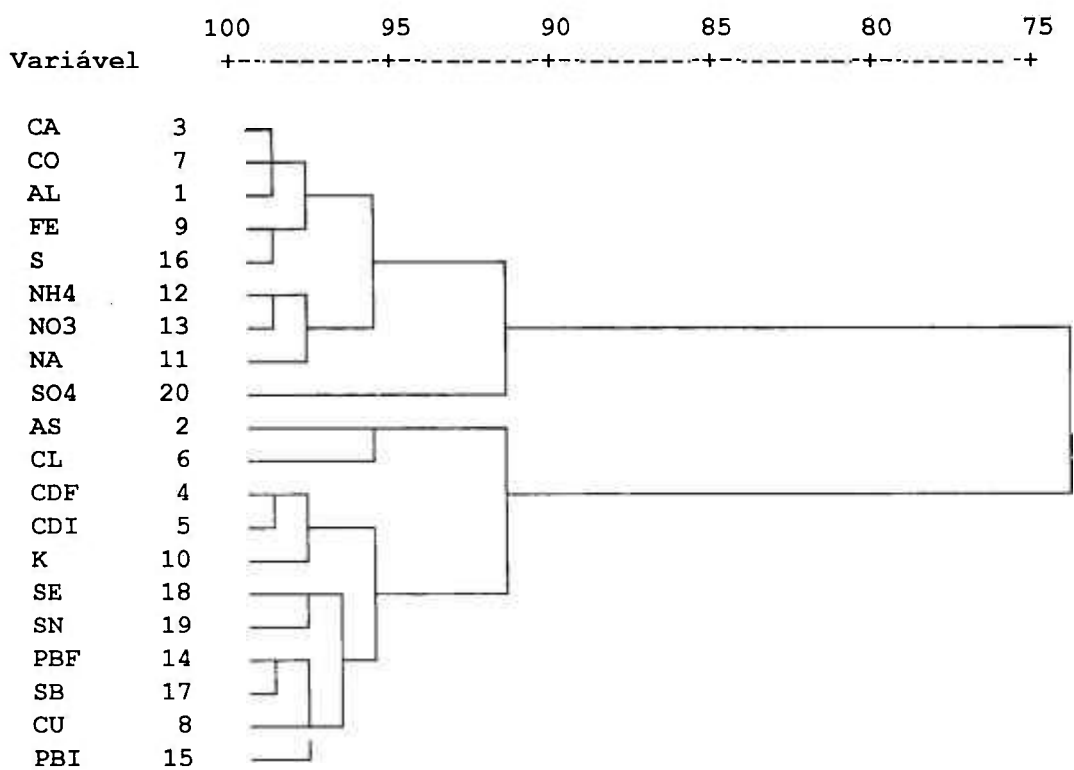


Figura 5.12. Dendrograma resultante da análise por agrupamento em *clusters* (Método de Ward) das variáveis analisadas no aerossol atmosférico

CONCLUSÕES

A GFAAS mostrou-se uma técnica adequada para complementar técnicas como ICP-AES, INAA, XRFS na determinação de elementos difíceis de serem determinados por essas técnicas, como Cd, ou elementos com concentrações abaixo do limite de determinação, como no caso do Se, Sb e Sn que em nosso estudo apresentaram valores abaixo do limite de determinação para o ICP-AES. O aparecimento de aparelhos que possibilitam a determinação de até seis elementos simultaneamente torna a técnica mais competitiva frente às técnicas chamadas multielementares.

O pré tratamento do modificador químico $\text{Pd/Mg}(\text{NO}_3)_2$ antes da medida da amostra/padrão é muito importante, pois aumenta o sinal da absorbância medida, principalmente de elementos voláteis como o Cd ou refratários como Sb e Sn. Se o pré tratamento não for realizado, isto é, se o modificador for pipetado juntamente com a amostra, a ação do modificador químico sobre a sensibilidade de medida é menor. A causa provável do aumento do sinal é a formação de uma camada metálica na superfície do tubo de grafite, formando o assim chamado modificador permanente, que forma soluções sólidas não voláteis com elementos como Sb, Se e Cd, o que reduz a perda do analito na forma de óxidos voláteis, cloretos, hidretos e outras combinações voláteis.

Dentre os elementos determinados por GFAAS nas amostras solubilizadas, o Cd foi o que apresentou melhor precisão (RSD 0,1–1,5%), seguido do Pb (RSD 1-5%). Se, Sb e Sn apresentaram precisões mais pobres (RSD 5-20%).

Comparando-se os resultados obtidos para Cd, Cr e Co pela introdução direta das amostras no forno de grafite, com outras técnicas analíticas (ICP-AES, PIXE, AAN e FRX) pode-se concluir que é possível determinar Cd e Co em amostras de aerossol atmosférico diretamente no filtro de celulose, utilizando curvas analíticas preparadas com solução padrão, por GFAAS. O Cr

apresentou interferência na determinação direta, devido provavelmente aos altos valores do branco encontrado nos filtros e ao fato de termos de trabalhar em faixas não lineares das curvas analíticas, o que provavelmente acarretou um erro maior apesar da correção feita pelo "software" do equipamento. Esses elementos apresentaram precisões inferiores (RSD 1-15% para Cd e 5-20% para Co) quando comparados com a análise de soluções, porém, acredita-se que a principal fonte de imprecisão nas análises seja o tamanho bastante pequeno da amostra introduzida no forno (2 mm); o qual é por outro lado, uma das vantagens da análise direta da amostra sólida além do menor risco de contaminação e alta sensibilidade. A principal desvantagem é a necessidade de brancos baixos pois não existe a possibilidade de diluição da amostra. Portanto, se os valores do branco forem muito altos não conseguiremos analisar a amostra, pois provavelmente, cairemos fora da faixa de trabalho do espectrômetro de absorção atômica, como foi o caso do Pb, que não pode ser determinado diretamente na amostra sólida, pois somente o branco do filtro ultrapassava em muito os limites da curva analítica e como foi o caso do cromo em que trabalhamos em uma faixa não linear da curva analítica para podermos analisar as amostras. Portanto, pode-se concluir que o método de análise direta de amostras do aerossol atmosférico coletado em filtros de celulose é aplicável para os elementos Cd e Co. Os demais elementos de interesse devem ser estudados isoladamente. O método mostrou ser vantajoso em tempo de análise reduzido, alta sensibilidade, menor risco de contaminação e muito recomendável para acompanhamento de elemento traçador de alguma contaminação ambiental. Por outro lado, não é recomendado para determinar elementos traçadores de ressuspensão do solo, pois estes normalmente aparecem em concentrações altas o que dificulta a determinação direta no sólido, uma vez que não existe possibilidade de diluição da amostra.

Como não existe método analítico capaz de fornecer informação completa dos elementos existentes no aerossol atmosférico para uso em modelo receptor, a combinação de diferentes métodos analíticos como os utilizados no presente trabalho provou ser bastante útil nos estudos ambientais.

Apesar do número reduzido de amostras analisadas foi possível atribuir as fontes aos fatores retidos após a análise de componentes principais, porque

estes foram comparados com trabalhos já existentes, que relatam o mesmo tipo de estudo realizado em diferentes locais no *campus* da USP (Andrade, 1993a; Andrade et al., 1993b, Andrade, 1986; ; Bouéres e Orsini, 1981), sendo que os componentes retidos em nosso estudo apresentam grande conformidade com os da literatura.

Capítulo 7

TRABALHOS FUTUROS

Estudar a determinação de outros metais de fonte antropogênica como Ni, V, Mn que são elementos característicos de emissões veiculares e que não puderam ser estudados no presente trabalho e elementos do grupo da platina como Rh, Re, Os e Pt bastante estudados atualmente por serem componentes de catalisadores utilizados veículos automotores, em aerossol atmosférico por GFAAS com a introdução direta da amostra sólida.

Estudar outros tipos de filtros utilizados em coleta de aerossol atmosférico como o Nuclepore para determinação de metais por GFAAS com introdução direta da amostra.

Estudar métodos de deposição de Pd no tubos de grafite para aumentar o número de queimas sem haver necessidade de adicionar modificador em todas as determinações.

Estudar a influência do tratamento térmico no modificador químico nitrato de paládio/nitrato de magnésio, sem a presença de nitrato de magnésio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alfassi, Z.B., 1990. **Activation Analysis, vol. I and II**, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.

Andrade, M.F., 1993a. *Identificação de fontes da matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo*. Tese apresentada ao IFUSP para a obtenção do título de doutor.

Andrade, M.F., Orsini, C., Maenhaut, W., 1993b. Receptor modeling for inhalable atmospheric particles in São Paulo, Brazil. *Nuclear Instrum. And Methods in Phys. Research*, **B75**:308-311.

Andrade, M.F., 1986. *Caracterização da Matéria Particulada Inalável do Aerosol Atmosférico de São Paulo*. Dissertação apresentada ao Instituto de Física da USP para a obtenção do grau de mestre.

Berlung, M.; Baxter, D.C., 1992. Methods of calibration in the direct analysis of solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta*, **47B**:E1567-E1586.

Boss, C.B.; Fredeen, K.J., 1989. **Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry**. Perkin Elmer Corporation, USA.

Bouéres, L.C.; Orsini, C., 1981. Fine and coarse elemental components in the urban aerosol of São Paulo, Brazil. *Nuclear Instruments and Methods*, **181**:417-424.

Bulska, E.; Pyrzyńska, K., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1997**, *52B*, 1283-91, apud *Analytical Chemistry Review*, **70**:380R, 1998.

Cabon, J.Y.; Le Bihan, A., 1996. Determination of lead in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry with transversely heated furnace by using oxalic acid or Pd/Mg as modifiers. *Spectrochica Acta*, **51B**:1245-1251.

Carneiro, A.E.V., 1995. *Análise Quantitativa do Sedimento depositado nas Planícies de inundação do Rio Solimões/Amazonas, utilizando a técnica de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia*. Tese apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares para obtenção do título de doutor.

Chakrabarti, C. L., Marchand, B., Vandernoot, V., Walker, J. and Schroeder, W. H., 1996. Development of a new method for direct determination of selenium associated with atmospheric particulate matter using chemical modifiers and graphite probe furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, **51B**:155-163.

Chakrabarti, C. L., Xiuren, H., Shaole, W. and Schroeder, W. H., 1987. Direct determination of metals associated with airborne particulates using a graphite probe collection technique and graphite probe atomic absorption spectrometric analysis. *Spectrochim. Acta*, **42B**:1227-1233.

Chakraborti, D. and Raeymaekers, B., 1988. Calcutta Pollutants: Part III. Toxic Metals in Dust and Characterisation of Individual Aerosol Particles. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **32**:121-133.

Charlson, R.J.; Wigley, T.M.L., 1994. Sulfate Aerosol and Climatic Change. *Scientific American*, February, 28:35.

Ewa, D.; Piechowski, M.; Liu, F.; Kennedy, S.; Dlouhy, J. F., 1997. Routine determination of major anions in atmospheric aerosols by capillary electrophoresis. *J. Chrom.*, **770A**:349-359.

Dantas, E.S.K., 1990. *Estudo para a determinação de impurezas de terras raras em matrizes de óxidos de samário, térbio e disprósio por espectrometria de*

absorção atômica com forno de grafita. Dissertação apresentada ao Instituto de Química da USP para a obtenção do grau de mestre.

Dionex Corporation, 1996. **DX-120 Ion Chromatograph Operator's Manual**.

Fernández, C. A.; Fernández, R.; Carrión, N.; Loreto, D.; Benzo, Z.; Fraile, R., 1991. Metals Determination in Atmospheric Particulates by Atomic Absorption Spectrometry With Slurry Sample Introduction. *Atomic Spectroscopy*, **12**(4):111-117.

Friedlander, S.K., 1977. **Smoke, Dust and Haze: Fundamentals of Aerosol Behaviour**. John Willey and Sons, NY.

CEM Corporation, 1994. **General Guidelines for Microwave Sample Preparation**.

Gerab, F., 1996. *Técnicas analíticas nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região amazônica*. Tese apresentada ao IFUSP para a obtenção do título de doutor.

Grieken, R.E.V.; Markowicz, A.A., 1992. **Handbook of X-Ray Spectrometry – Methods and Techniques**, Marcel Dekker Inc.

Grosjean, D., Miguel, A.H., Tavares, T.M., 1990. Urban Air Pollution in Brazil: Acetaldehyde and other Carbonyls. *Atmos. Environ.*, **24B**(1):101-106.

Hanna, C.P.; Carnrick, G.R.; McIntosh, S.A.; Guyette, L.C.; Bergemann, D.E., *At. Spectrosc.* **1995**, *16*, 82-5 apud *Analytical Chemistry Review*, **68**:251R, 1996.

Harnly, J.M., 1996. Instrumentation for simultaneous multielement atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**:501-509.

Harnly, J.M.; Radziuk, B., 1995. Effect of furnace atomization temperatures on simultaneous multielement atomic absorption measurements using a transversely heated graphite atomizer. *J. Anal. Atm. Spectrom.*, **10**:197.

Hidy, G.M., 1984. Aerosols – An Industrial and Environmental Science. Academic Press, Inc., New York apud Andrade, M.F., 1986. *Caracterização da Matéria Particulada Inalável do Aerosol Atmosférico de São Paulo*. Dissertação apresentada ao Instituto de Física da USP para a obtenção do grau de mestre. Hlavay, J.; Polyák, K.; Bódog, I.; Molnár, A.; Mészáros, E., 1996. Distribution of trace elements in filter-collected aerosol samples. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354**:227-232.

Jacson, K.W. ; Lu, S. *Analytical Chemistry Review*, 1998. **70**(12):364R.

Lee, Y. I.; Smith, M. V.; Indurthy, S.; Deval, A.; Sneddon, J., 1996. An improved impaction-graphite furnace system for the direct and near real-time determination of cadmium, chromium, lead and manganese in aerosols and cigarette smoke by simultaneous multielement atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, **51B**:109-116.

Low, P. S.; Hsu, G. J., 1990. Direct determination of atmospheric lead by Zeeman solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337**:299-305.

Lüdke, E.; Hoffmann, J.; Skole, J., 1994. Comparative studies on metal determination in airborne particulates by LA-ICP-MS and furnace atomization non-thermal excitation spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **350**: 272-276.

L'vov, B.V., 1978. Electrothermal atomization – the way toward absolute methods of atomic absorption analysis. *Spectrochim. Acta*, **33**:153-193.

L'vov, B.V., 1961. The analytical use of atomic absorption spectra. *Spectrochim. Acta*, **17**:761-776.

Massmann, H., 1968. Vergleich von atomabsorption und atomfluoreszenz in der graphit kuvette. *Spectrochim. Acta*, **23B**:215-226.

Milacic, R.; Dolinsek, F., 1994. Determination of Cadmium and Lead in Aerosols in the Zasavje Region in Slovenia Employing Slurry Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **57**:329-337.

Montaser, A. and Golightly, D.W., 1992. **Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry**, 2^a Ed., VCH Publishers.

Ohring, M., 1991. **The Materials Science of Thin Films**, cap. 3, 109-145. Academic Press.

Oliveira, E., 1996. **Espectrometria de Emissão Atômica (ICP-AES)**.

Universidade de São Paulo, USP, Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica (apostila).

Orsini, C.; Tabacniks, M.; Artaxo, P.; Andrade, F.; Kerr, A., 1986. Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil. *Atmos. Environ.*, **20**(11):2259-2269.

Orsini C.; Artaxo, P.; Tabacniks, M., 1984a. The São Paulo PIXE system and its use on a national monitoring air quality program. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, **B3**:462-465.

Orsini, C., Artaxo, P., Tabacniks, M., 1984b. Trace elements in the urban aerosol of São Paulo. *Ciência e Cultura*, **36**(5):823-827.

Ozaki, E.A., 1996. *Determinação de chumbo, bismuto, selênio e estanho em aços e ligas de níquel por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite usando atomização direta da amostra sólida*. Tese apresentada ao IQUSP para a obtenção do título de doutor.

- Pachuta, D.G., Cline Love, L.J., 1980. Determination of Lead in Urban Air Particulates by Microsampling Cup Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.*, **52**:444-448.
- Paiva, R.P.; Munita, C.S.; Cunha, I.I.L.; Alonso, C.D.; Romano, J.; Martins, M.H.R., 1993. A contribution to the characterization of the aerosol sources in São Paulo. *Journal of Radional. and Nucl. Chem.*, **167**(2):295-307.
- Perkin Elmer, 1995. **SIMAA 6000 – Simultaneous Multi-element Atomic Absorption Spectrometer**. Publicação B3119.10, Release 1.2.
- Perkin Elmer, 1994. Introducing two new high-performance graphite tubes. *A.A. Newsletter*, **06**:06.
- Pires, M.A.F., 1990. **Introdução à cromatografia de íons**. Apostila Dionex.
- Pires, M.A.F., 1989. *Aplicação da cromatografia de íons no controle de materiais de interesse nuclear*. Tese apresentada ao Instituto de Química da USP para a obtenção do título de doutor.
- Radziuk, B.; Rödel, G.; Stenz, H., 1995. Spectrometer System for Simultaneous Multi-element Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Line Sources and Zeeman-effect Background Correction. *Journal of Anal. Atomic Spect.*, **10**:127-136.
- Rahmalan, A.; Zahari Abdullah, M.; Marsin Sanagi, M.; Rashid, M., 1996. Determination of heavy metals in air particulate matter by ion chromatography. *J. Chrom.*, **739A**:233-239.
- Rettberg, T. M.; Beach, L. M., 1989. Peak profile characteristics in the presence of palladium for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atomic Spect.*, **4**:427-432.

Santos, E.J., 1999. *Determinação de nutrientes e contaminantes inorgânicos em café solúvel por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES)*. Dissertação apresentada ao Instituto de Química para obtenção do grau de Mestre.

Sato, I.M., 1988. *Determinação dos produtos de fissão em Rejeito Líquido de Atividade Alta por Fluorescência de Raios-X. Correção de Interferência Espectral pela Razão das Intensidades*. Tese apresentada ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares para obtenção do título de doutor.

Schlemmer, G.; Welz, B., 1986. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, **41B**(11):1157-1165.

SPSS Inc., 1993. **SPSS for Windows – Professional Statistics – Release 6.0**.

Shuttler, I.; Schulze, H., 1994. Multi-element ETAAS becomes a reality. *Perkin Elmer*. Comunicação interna.

Tabacniks, M.H., 1998. Análise de filmes finos por PIXE e RBS. Anais I Escola Brasileira de Magnetismo, 14.1-14.21, EBM 98, IFUSP, 9-16/02.

Tabacniks, M.H., 1992. *Desenvolvimento de metodologia de análise de filtros de fibra de vidro pelo método PIXE*. Tese apresentada ao IFUSP para a obtenção do título de doutor.

Tabacniks, M.H., 1983. *Calibração do sistema PIXE-SP de análise elementar*. Dissertação apresentada ao Instituto de Física da USP para a obtenção do grau de mestre.

Volynsky, A. B.; Krivan, V.; Tikhomirov, S. V., 1996. A radiotracer study on effectiveness of platinum metals as chemical modifiers in electrothermal atomic

absorption spectrometry: behaviour of selenium in a graphite furnace.

Spectrochim. Acta, **51B**:1253-1261.

Walsh, A., 1955. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochim. Acta*, **7**:108-117.

Wang, C.F.; Chang, E.E.; Chiang, P.C.; Aras, N.K., 1995. Analytical Procedures on Multi-element Determinations of Airborne Particles for Receptor Model Use. *Analyst*, **120**:2521-2527.

Weltz, B., 1988. Chemical interferences in graphite furnace AAS. In: PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO DE JANEIRO. Furnace atomic absorption spectrometry: symposium on ...

West, T.S.; Williams, Y.K., 1969. Atomic absorption and fluorescence spectroscopy with a carbon filament atom reservoir. Part I. Construction and operation of atom reservoir. *Anal. Chim. Acta*, **45**:27-41.

Whitby, K.T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols. *At. Env.* **12**, 135-159 apud Andrade, M.F., 1986, *Caracterização da Matéria Particulada Inalável do Aerosol Atmosférico de São Paulo*. Dissertação apresentada ao Instituto de Física da USP para a obtenção do grau de mestre.

Woodriff, R.; Ramelow, G., 1968. Atomic absorption spectroscopy with a high-temperature furnace. *Spectrochim. Acta*, **23B**:665-671.

Zhongwen, L.; Guor-Tzo, W.; Irwin, R. L.; Walton, A. P.; Michel, R. G., 1990. Determination of Subnanogram per Cubic Meter Concentrations of Metals in the Air of a Trace Metal Clean Room by Impaction Graphite Furnace Atomic Absorption and Laser Excited Atomic Fluorescence Spectrometry. *Anal. Chem.*, **62**:1452-1457.

APÊNDICE

Tabelas com resultados obtidos por diversas técnicas analíticas na determinação de Cd, Co, Cr, Pb, Sb, Se e Sn em aerossóis atmosféricos

Tabela 1. Resultados obtidos para Co por PIXE, XRFS, NAA e GFAAS em $\mu\text{g/g}$

Amostra	CoPIXE	CoGFAAS	CoNAA	CoXRFS
10/3	1,9	0,6		0,9
4/5	1,1	0,3		
23/5	4,6	1,0		
25/5		0,5		
2/6	3,1	0,6		
23/6	6,3	1,3	1,0	
7/7	1,0	0,8		1,8
21/7	6,0	1,1		1,1
18/8	5,6	0,8	0,7	
15/9	5,6	0,6		
9/10	3,7	0,9	0,5	
27/10	5,2	1,0		1,0
10/11	1,8	0,3		
24/11	0,1	0,5		
15/12	4,5	1,6		
2/1	2,5	0,6	0,1	2,0
22/1	1,3	0,7	0,4	2,0

Tabela 2. Resultados obtidos para Cr por XRFS, NAA e GFAAS em $\mu\text{g/g}$

Amostra	CrXRFS	CrGFAAS	CrNAA
10/3	1,1	13,7	
4/5	0,3	25,6	
23/5	4,5	12,7	
25/5	3,1	17,2	
2/6	6,2	6,7	
23/6	2,1	21,1	6,1
7/7	3,2	6,7	
21/7	6,7	12,0	
18/8	7,6	12,5	4,7
15/9	3,0	5,4	
9/10	1,3	8,0	2,3
27/10	6,7	6,0	
10/11	1,6	12,5	
24/11	9,8	14,4	
15/12	3,7	20,8	
2/1	4,3	17,9	1,0
22/1	3,3	12,8	1,1

Tabela 3. Resultados obtidos para Cd por GFAAS e ICP-AES em ng/m³

Amostra	Cd GFAAS		CdICP
	Direto	Solução	Solução
24/02	1,2	1,6	1,2
10/3	1,2	1,8	2,3
7/4	0,7	0,7	0,1
4/5	0,9	1,7	2,7
23/5	0,8	1,3	1,1
25/5	2,5	2,7	1,3
2/6	0,9	1,1	0,4
23/6	1,1	2,3	2,4
7/7	0,9	1,8	1,3
21/7	1,1	2,7	2,4
18/8	1,7	4,7	5,0
15/9	1,3	3,8	3,6
9/10	0,6	1,5	0,8
27/10	0,4	0,9	1,2
10/11	1,0	0,6	0,4
24/11	1,0	1,3	1,0
15/12	0,7	2,6	2,4
2/1	0,6	2,0	2,2
22/1	0,8	1,1	1,3

Tabela 4. Resultados obtidos por ICP-AES nas amostras de filtro solubilizadas com os respectivos RSD (n=2) em ng/mL

Amostra	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Al	Fe	Mg	S	Ca	RSD	Area									
	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD	RSD									
24/02	0,0351	4	2,89	0,5	0,0233	14	0,0024	60	0,0291	38	14,5	0,02	1,08	2	1,14	0,2	6,56	2	3,77	1	4,80
10/3	0,0452	2	2,94	0,1	0,022	20	0,0046	5	0,0536	5	15,3	0,4	3,64	0,4	1,56	0,7	8,69	0,7	4,79	0,2	5,13
7/4	0,0298	4	1,20	0,5	0,0081	148	<0,0012	34	0,0219	31	5,78	0,7	0,976	1	0,382	0,3	4,24	0,01	1,53	1	4,6
4/5	0,0157	4	2,39	0,2	0,017	68	0,0031	23	0,0103	26	13,8	0,2	4,53	0,6	0,464	0,4	6,01	0,7	1,96	0,01	4,14
23/5	0,0460	0,04	3,04	0,2	0,035	19	0,0039	6	0,077	9	16,5	0,4	3,30	1	1,47	0,4	8,45	0,09	5,09	2	5,27
25/5	0,0065	4	2,66	0,5	0,018	1	<0,0012	100	0,0205	49	20,5	0,6	3,14	0,02	1,50	0,2	7,42	1	4,87	0,4	4,85
2/6	0,0148	2	2,23	0,3	0,0206	22	<0,0012	60	0,0353	15	12,6	0,4	5,55	2	0,775	0,3	5,80	1	2,64	0,4	4,29
23/6	0,0605	1	2,84	0,4	0,024	19	0,0063	17	0,108	7	18,8	0,03	4,41	0,9	1,60	0,3	8,93	0,06	5,23	0,2	5,41
7/7	0,0332	4	2,42	0,9	0,0219	16	0,0033	48	0,0623	15	13,3	0,5	1,87	2	0,934	0,5	6,12	1	3,36	1	5,2
21/7	0,0392	5	2,78	0,07	0,040	19	0,0042	21	0,048	15	14,7	0,7	2,57	2	2,05	0,6	7,13	1	4,59	0,6	4,66
18/8	0,0440	0,4	3,23	0,06	0,0394	2,6	0,0056	11	0,0692	7	17,4	2	3,86	0,4	1,27	0,4	9,72	0,09	3,93	0,3	4,62
15/9	0,148	0,7	4,00	0,07	0,043	1	0,0076	17	0,12	9	20,0	0,6	3,29	0,2	1,59	0,5	9,01	1	5,58	0,5	7,04
9/10	0,0196	3	2,11	0,01	0,0211	34	0,0029	12	0,0309	36	10,2	0,04	1,52	3	0,881	1	5,38	0,07	2,91	0,3	5,11
27/10	0,0309	0,5	2,40	0,7	0,0234	1	0,0039	13	0,0456	10	13,0	0,4	1,42	2	1,35	0,07	5,82	0,02	3,57	1	3,84
10/11	0,0252	5	3,11	0,7	0,0291	19	0,0053	5	0,0273	36	16,3	0,2	1,53	0,6	0,736	0,3	6,32	1	2,79	0,2	3,88
24/11	0,0244	0,8	3,08	0,2	0,0221	38	0,0028	18	0,042	13	16,0	0,9	1,47	2	0,816	0,6	6,47	1	2,97	0,9	5,18
15/12	0,0401	4	2,71	0,2	0,0301	41	0,0072	5	0,0312	14	15,6	0,1	3,53	1	1,85	0,5	6,71	0,9	6,45	1	5,44
2/1	0,0264	4	2,84	0,8	0,0242	0,7	0,0059	1	0,0447	8	15,0	0,2	1,45	0,4	0,874	0,005	6,17	0,8	2,89	0,4	5,20
22/1	0,0209	0,6	2,36	0,2	0,0296	10	0,0034	8	0,0208	21	12,2	0,3	1,32	0,7	0,927	0,5	5,26	1	3,00	2	4,79
1B	0,0041	30	3,97	0,2	0,0183	0,3	<0,0012	65	0,0073	94	18,7	0,5	0,516	2	2,04	1	7,14	0,1	3,92	0,6	7,76
2B	0,0029	8	3,58	0,1	0,0193	20	<0,0012	41	<0,0046	102	17,6	0,1	0,586	1	1,27	0,06	5,84	0,8	3,64	0,6	6,66
3B	0,0018	14	4,31	0,06	0,024	31	<0,0012	189	<0,0046	174	20,8	0,4	0,10	16	1,10	0,1	5,82	0,09	2,96	0,4	6,28
4B	0,0025	2,3	4,02	0,2	0,032	2	<0,0012	32	<0,0046	149	18,8	0,6	0,25	3	0,706	0,4	5,14	0,3	2,28	3	6,99

Tabela 5. Resultados obtidos por IC nas amostras de filtro solubilizadas com os respectivos RSD (n=2) em µg/mL e os limites de determinação em ng/mL

Amostra	Cl LD=0,6	RSD	NO ₃ ⁻ LD=1	RSD	SO ₄ ⁻ LD=3	RSD	Na ⁺ LD=0,08	RSD	NH ₄ ⁺ LD=0,18	RSD	K ⁺ LD=0,25	RSD	Área	V _{det} (mL)
24/02	2,38	6	5,15	2	11,4	0,5	2,27	5	2,20	0,5	0,57	0,4	4,43	25
10/03	2,98	8	7,37	2	18,3	0,4	3,35	2	2,83	0,2	0,81	0,8	5,04	25
7/4	5,08	7	10,59	4	19,4	0,1	5,50	1	2,62	0,6	0,99	0,5	5,44	25
4/5	2,29	1	3,87	3	8,60	0,3	2,80	3	1,36	0,01	0,85	0,7	4,81	25
23/5	4,63	2	7,41	0,6	15,2	0,4	3,23	2	2,61	0,5	0,80	0,9	4,74	25
25/5	1,41	0,3	2,38	0,7	7,96	0,2	2,04	6	1,34	2	0,45	0,2	4,74	25
2/6	2,83	5	3,99	11	10,4	4	3,37	1	1,98	0,2	0,90	0,5	4,76	25
23/6	8,06	4	12,62	2	20,8	1	4,70	2	3,84	2	1,66	3	6,15	25
7/7	2,56	4	3,34	1	7,51	0,3	2,37	2	1,09	2	0,73	0,1	4,46	25
21/7	4,33	2	4,32	1	9,17	1	2,74	0,3	1,84	1	0,73	0,6	5,19	25
18/8	4,03	0,7	8,01	0,5	13,1	0,5	3,68	2	3,57	0,6	2,29	0,05	6,51	25
15/9	4,03	0,2	7,27	0,1	11,0	0,2	3,76	2	2,27	0,2	1,16	0,2	5,94	25
9/10	2,74	0,9	6,16	0,3	14,9	0,2	3,20	4	2,32	0,06	0,70	1	4,85	25
27/10	6,61	0,8	17,00	1	20,7	1	9,84	0,5	4,21	0,3	1,35	0,3	5,43	25
10/11	6,09	0,2	5,18	0,4	12,0	0,5	2,46	3	1,97	0,3	0,53	0,3	5,07	25
24/11	3,81	2	4,98	0,4	9,68	0,4	4,33	1	1,37	0,7	0,73	0,7	4,82	25
15/12	5,59	0,1	13,79	0,2	25,0	0,2	6,70	0,05	3,31	0,02	1,01	0,3	3,99	25
2/1	2,72	0,4	5,63	0,2	13,1	0,04	3,27	0,5	1,40	0,2	0,92	0,6	4,63	25
22/1	2,48	8	5,72	5	12,6	1	2,69	3	1,82	0,7	0,77	0,6	4,47	25
1B	0,81	2	0,49	1	12,4	0,007	1,34	2	0,74	0,1	0,29	0,3	6,45	25
2B	1,01	0,1	0,54	7	12,8	0,02	1,38	8	0,84	8	0,44	8	6,75	25
3B	0,98	2	0,53	3	11,0	0,3	1,40	9	0,63	0,6	0,47	10	5,55	25
4B	0,73	1	0,47	1	10,6	0,9	1,11	2	0,63	0,9	0,32	2	5,63	25

Tabela 6. Resultados obtidos por GFAAS nas amostras de filtro solubilizadas com os respectivos RSD (n=2) em ng/mL

Amostra	Cd	Pb	Se	Sn	Sb	Área	V_{Final} (mL)
24/02	2,14	46,5	5,04	6,04	4,53	4,18	25
10/03	2,94	68,7	3,76	7,41	6,40	4,47	25
7/4	1,84	39,4	1,46	13,4	14,3	4,00	25
4/5	1,61	32,5	0,912	2,32	8,77	3,62	25
23/5	3,44	84,8	3,14	8,64	19,4	4,61	25
25/5	0,831	17,9	1,49	2,00	3,69	4,24	25
2/6	1,30	31,6	1,60	7,78	5,39	3,75	25
23/6	5,24	87,1	3,90	18,6	13,3	4,70	25
7/7	3,29	56,1	0,916	10,5	5,84	4,54	25
21/7	3,94	71,9	3,75	22,3	14,2	4,05	25
18/8	4,59	121	4,79	18,5	12,6	4,02	25
15/9	6,85	221	8,75	30,1	28,8	6,11	25
9/10	3,60	135	7,35	35,7	19,3	4,44	25
27/10	2,65	91,2	5,75	20,3	11,2	3,36	25
10/11	0,888	10,9	1,12	1,82	3,13	3,40	25
24/11	2,51	87,0	3,09	7,70	9,15	4,52	25
15/12	7,02	79,1	6,46	22,9	12,5	4,76	25
2/1	4,51	73,3	3,60	14,3	5,78	4,53	25
22/1	2,15	71,2	5,11	15,0	11,3	4,18	25
1B	0,693	11,2	0,634	1,25	2,00	6,59	25
2B	0,888	10,9	-	-	-	5,65	25
3B	0,345	8,13	1,641	0,950	2,32	5,33	25
4B	0,467	8,90	-	-	-	5,94	25

CURRICULUM VITAE

Nome: Elizabeth Sonoda Keiko Dantas

Local e data de nascimento: Getulina, SP – 25/09/54

Educação

Universidade de São Paulo, 1974-1978

Bacharelado em Química

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1986-1990

Mestre em Química Analítica

Dissertação: Estudo para a determinação de impurezas de terras raras em matrizes de óxidos de samário, térbio e disprósio por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

Ocupação atual

Pesquisador do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP, desde 1978 até o presente.

Publicações:

1. Dantas, E.S.K., Salvador, V.L.R., Oliveira, E., Tabacniks, M.H. "Direct determination of Metals Associated with Atmospheric Particulates by Flameless Atomic Absorption Spectrometry" – 5th Rio Symposium – Cancun, Mexico – 1998.
2. Coelho, R.S.; Dantas, E.S.K. "Pré-concentração de Elementos Metálicos por Complexação com Ditiocarbamato de Amônio e Pirrolidina (APDC) para Análise por Absorção Atômica". - Anais IV ENAN - Poços de Caldas - SP - 1997.
3. M.A.F. Pires, E.S.K. Dantas, C.S. Munita, "Fluoride content of some teas consumed in São Paulo" Fluoride **29**(3):144-146, 1996
4. Dantas, E.S.K. "Utilização de técnicas termoanalíticas na caracterização térmica da tetrafluoreto de urânio (UF₄)" - Anais VI CGEN - Rio de Janeiro - RJ – 1996

5. Dantas, E.S.K. "Estudo para identificação de alguns derivados da celulose utilizando a análise térmica" - Anais Encontro de Análise Térmica - Alfenas - MG - 1996
6. M.A.F. Pires, E.S.K. Dantas, C.S. Munita, "An Attempt to Identify Commercial Drinking Water Through Means of Some Ionic Species." Fresenius Envir. Bull 4:673-678, 1995
7. Dantas, E.S.K.; Pires, M.A.F.; Oliveira, R.B. "Preparação de amostras de ligas e aços para análise de boro por espectrometria de absorção atômica. Comparação entre digestão ácida convencional e por forno de microondas". Anais VIII Encontro Nacional de Química Analítica, Belo Horizonte - MG - 1995
8. Pires, M.A.F.; Dantas, E.S.K.; Munita, C.S. "Determination of chemical species in drinking water by ion chromatography" Quimica e Industria, Sociedad Chilena de Química 1:36-39, 1994
9. Dantas, E.S.K.; Pires, M.A.F. "Determinação de Alumínio em UAl_x por espectrometria de absorção atômica" - Anais V CGEN - Rio de Janeiro - RJ - 1994.
10. Pires, M.A.F.; Dantas, E.S.K.; Silva, C.M.; Gelatti, M.J.G.; Silva, A.V. "Caracterização química de dispersões UAl_x" - Anais V CGEN - Rio de Janeiro - RJ - 1994
11. Mucillo, E.N.S.; Dantas, E.S.K.; Pires, M.A.F. "Utilização de técnicas de análise termogravimétrica e térmica diferencial no estudo de cerâmicas supercondutoras" - Anais 38^o Congresso Brasileiro de Cerâmica - Blumenau - SC - 1994.
12. Pires, M.A.F.; Dantas, E.S.K.; Munita, C.S. "Determination of chemical species in drinking water by ion chromatography" - Simpósio Brasileiro de Cromatografia e Técnicas Afins (SIMCRO) - Águas de São Pedro - SP - 1993.
13. Pires, M.A.F.; Dantas, E.S.K. "Ion chromatography applied to the determination of cation in rainfall from São Paulo" - XXXII Congresso Brasileiro de Química - Belém - PA - 1992
14. Dantas, E.S.K.; Nakahira, H.K.; Lugão, A.B.; Pires, M.A.F. "Caracterização do polietileno reticulado por radiação" - Simpósio Franco Brasileiro de Ciências dos Materiais - Ouro Preto - MG - 1992. Publicação IPEN 388 - 1992.
15. Pires, M.A.F.; Dantas, E.S.K. "Termogravimetria na otimização de separações pirolíticas de cloreto em matriz zircônia magnésia" - Simpósio Franco Brasileiro de Ciências dos Materiais - Ouro Preto - MG - 1992. Publicação IPEN 373 - 1992.

16. Pires, M.A.F.; Dantas, E.S.K. "Cromatografia de Íons na avaliação da composição química da água de chuva. Determinação de ânions." - XXXI Congresso Brasileiro de Química - Recife - Pe - 1991.
17. Dantas, E.S.K. Atalla, L.T. "Determination of trace amounts of rare earth elements in rare earth matrix by graphite-furnace atomic absorption spectrometry." - First Rio Symposium on Furnace Atomic Absorption Spectrometry - Rio de Janeiro - RJ - 1988.
18. Dantas, E.S.K.; Dantas, J.M. e Abrão, A. "O Uso da Termogravimetria (TG) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) na Caracterização de Compostos de Urânio." - XXVI Congresso Brasileiro de Química - Fortaleza - Ce - 1985.
19. Dantas, E.S.K. e Abrão, A. "Caracterização e Estudo da Determinação dos Carbonatos Complexos de Terras Raras por Espectrofluorimetria." - XXIII Congresso Brasileiro de Química - Blumenau - SC - 1982.