UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

305M810T0511

ANÁLISE DE AMOSTRAS DE AEROSSOL ATMOSFERICO PELO
MÉTODO PIXE. COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DE DOIS
CONJUNTOS DE IMPACTADORES.

Marcio Cerullo

Orientador: Prof.Dr.Celso M.Q.Orsini

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física da Uni
versidade de São Paulo pa
ra a obtenção do grau de
Mestre.

São Paulo/1980

AGRADECIMENTOS

. Ao Prof. Celso M.Q.Orsini e ao Prof. Luiz Carlos Soares Bouêres pela orientação durante a minha bolsa de mestrado e pelo contato com o grupo da F.S.U.

. Ao Prof. John W.Nelson pelo convite para desenvolver o arranjo experimental PIXE da F.S.U. e por ter me orientado durante a minha estadia nos E.U.A.

. Ao Prof. John W. Winchester pela oportunidade de trabalhar junto ao Grupo de Química do Ar, Departamento de Oceanografia - F.S.U.

. Aos Pesquisadores Alistair C.D.Leslie, Sene Bauman e Michael Darzi pelas discussões e sugestões na análise dos resultados deste trabalho e pela ajuda durante as medidas realizadas na F.S.U.

. Ao Sr. João Nery Ferreira por ter me atendido na Biblioteca Central do IFUSP durante a minha formação neste Instituto, à Sra. Luzia Maria Vasco de Almeida por todos estes anos servindo café durante os intervalos de minhas atividades.

. Aos bolsistas de graduação e pós-graduação do Grupo de Estudos de Poluição do Ar - IFUSP, pela colaboração no projeto "Brushfire 79".

Este trabalho foi desenvolvido com o suporte financeiro da FAPESP
(Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) e EPA
(United States Environmental Protection Agency)

ÍNDICE

	Pág
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - O MÉTODO PIXE	3
1. Introdução	3
2. Produção de Raios-X induzidos por partículas carregadas	3
3. Descrição da Secção de Choque de Ionização pela Aproximação de Born para ondas planas	4
3. A Secção de Choque de produção de raios-X	13
5. Análise Elementar Quantitativa de Amostras Finas	15
CAPÍTULO III - IMPACTADORES EM CASCATA E AMOSTRAGEM	24
1. Introdução	24
2. Impactadores do IFUSP e da FSU	24
3. Influência dos Parâmetros Geométricos do impac- tador na Eficiência de impactação, para um de- terminado intervalo de diâmetro aerodinâmico ...	25
3. Amostragem	32
CAPÍTULO IV - ARRANJO EXPERIMENTAL PIXE DA FSU	35
1. Introdução	35
2. Câmara PIXE	35
3. Eletrônica utilizada	37
CAPÍTULO V - ESPECTROS OBTIDOS NAS IRRADIAÇÕES PIXE E ESPECTROS ANALISADOS PELO PROGRAMA HEX	39
1. Introdução	39
2. Espectros obtidos nas irradiações PIXE	39
3. Análise dos Espectros através do Programa HEX ..	45
3.1. Informações comuns a todos os espectros ...	46
3.2. Informações correspondentes a cada Espectro	48

	Pág.
CAPÍTULO VI - RESULTADOS DAS ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE AEROSSOL ATMOSFÉRICO	52
1. Introdução	52
2. Tabelas de Resultados	52
3. Gráficos	58
4. Comportamento das distribuições de concentração para os impactadores do IFUSP e da FSU	58
CAPÍTULO VII - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DOS IMPACTADORES DO IFUSP E DA FSU	78
1. Introdução	78
2. Critérios de Comparação entre os Impactadores ..	78
3. Comportamento dos Impactadores do IFUSP e da FSU com os critérios apresentados	79
CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES	93
1. Introdução	93
2. Correções de valores de concentrações dos elemen tos analisados nas amostras de aerossol atmosfê- rico	93
3. Perdas de partículas nos estágios de impactação.	98
4. Origens de traços de elementos na atmosfera	101
CAPÍTULO IX - SUGESTÕES FUTURAS	
1. Introdução	107
2. Determinação da geometria de detecção de um espectrôgrafo de cristal convexo	107
APÊNDICE 1 - AMOSTRADOR DE FILTRO SEQUENCIAL	116
REFERÊNCIAS	118

RESUMO

Descreve-se o método PIXE como uma técnica não destrutiva na análise quantitativa de traços de elementos em amostras de aerossol atmosférico. Fundamenta-se este método através do estudo da ionização de camadas internas de átomos por partículas carregadas e da secção de choque de produção de raios-X conseqüente do processo de ionização.

A seguir são apresentados os conjuntos de impactadores em cascata utilizados pelo Grupo de Estudo de Poluição do Ar - IFUSP e pelo Grupo da FSU, na coleta de amostras de aerossol atmosférico na cidade de Brasília, D.F.. São dadas as características geométricas de cada conjunto e suas condições de funcionamento durante as amostragens.

Discutem-se os resultados obtidos na análise PIXE das amostras provenientes dos dois conjuntos de impactadores procurando-se estabelecer correlações entre variações nas concentrações de mesmos elementos detectados nos dois conjuntos de impactadores.

São discutidas possíveis causas que podem afetar o comportamento de dois conjuntos de impactadores e influir na análise de resultados obtidos pelo método PIXE. Para os casos em que há concordância nos resultados obtidos nas análises das amostras de aerossol atmosférico coletadas com impactadores em cascata e amostrador de filtro sequencial (apêndice 1) procura-se associar possíveis fontes de emissão de particulado na época das amostragens.

Na complementação do método PIXE sugere-se a substituição do detector de Si(Li) por um espectrôgrafo de cristal com vexo.

ABSTRACT

The PIXE is described as a non destructive technique in the quantitative trace elemental analysis of aerosol atmospheric samples. The method is justified through the investigation of inner-shell ionization of atoms by charged particles and X-ray production cross section due the ionization process.

Next are presented the sets of cascade impactors used during the aerosol sampling in Brasilia, Goiás, by the Group of Air Pollution Research - IFUSP and Air Chemistry Group - Oceanography Department - FSU. Dimensions of these two sets of impactors and conditions during the sampling are included in this work.

The results obtained from the analysis of the two sets of impactors are discussed correlating them with the variations in the amount of elements present in the samples.

Possible causes changing the behaviour of those impactors and can affect the analysis of results obtained by PIXE method are discussed. Results from impactors that are compatible with STREAKER analysis are interpreted according to possible emission sources of particulate matter in the atmosphere.

In the implementation of PIXE apparatus the substitution of Si(Li) detector by a convex crystal X-ray spectrograph is suggested.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Durante as duas últimas décadas houve grande impulso no desenvolvimento de técnicas de análise de traços de elementos em amostras obtidas de diferentes origens, como por exemplo tecidos orgânicos, amostras geológicas e aerossol atmosférico^(46, 41,42).

O método PIXE sendo uma destas técnicas, é um método não destrutivo e que permite detectar traços de elementos numa faixa de número atômico compreendido entre 11 e 92. Este método consiste na irradiação da amostra por um feixe de partículas carregadas, geralmente prótons ou alfas, que ionizam os átomos constituintes do alvo ocorrendo a emissão de um raio-X característico do elemento que foi ionizado. O nome PIXE é uma abreviação: "particle induced X-ray emission". O Capítulo II discute este método em detalhes e os processos físicos envolvidos no mesmo.

No Capítulo III descreve-se o arranjo experimental utilizado na coleta das amostras de aerossol atmosférico. O local das amostragens e as condições de funcionamento dos impactadores em cascata também são apresentados neste capítulo.

Descreve-se no Capítulo IV a câmara PIXE utilizada pelo Grupo da FSU (Florida State University), na qual as amostras foram irradiadas.

No Capítulo V discutem-se alguns aspectos do programa de análise de espectros, program HEX, e mostram-se três espectros obtidos nas irradiações das amostras coletadas pelos impactadores do IFUSP.

No Capítulo VI descrevem-se as distribuições dos elementos analisados nas amostras de aerossol atmosférico em função do diâmetro aerodinâmico das partículas. Este capítulo serve como introdução ao capítulo VII onde são feitas as comparações entre os impactadores do IFUSP e os impactadores da FSU.

No Capítulo VIII são apresentadas as conclusões levando-se em conta que o objetivo deste trabalho consiste na aplicação do método PIXE na análise de amostras de aerossol atmosférico, a comparação dos resultados das análises de amostras obtidas com dois conjuntos de impactadores e a determinação de fontes de emissão para alguns elementos analisados.

Finalmente no Capítulo IX existem sugestões para a complementação do método PIXE utilizando-se um outro arranjo experimental para detecção de raios-X característicos. São apresentados os detalhes da geometria de tal sistema e discutidos os parâmetros que influem na resolução das linhas de raios-X característicos.

CAPÍTULO II - O MÉTODO PIXE

1. Introdução

Neste capítulo será descrito o processo de ionização de camadas internas atômicas, por prótons incidentes de 5,0 MeV, através da aproximação de Born para ondas planas. Como veremos a magnitude da secção de choque de produção de raios-X K para os elementos com número atômico compreendido entre 13 e 92 justifica a utilização do método PIXE na análise de traços de elementos dispersos numa matriz, como é o caso de aerossóis atmosféricos.

2. Produção de Raios-X induzidos por partículas carregadas

O processo consiste na incidência de um feixe de partícula carregadas, normalmente prótons ou alfas, de energia entre 1,0 MeV/uam e 10,0 MeV/uam sobre os átomos da amostra a ser analisada. Estas partículas pesadas interagem com os electrons atômicos com a probabilidade de emissão de um deles de uma camada interna. Desta maneira uma ou mais camadas podem ficar incompletas e consequentemente são preenchidas por um ou mais electrons provenientes das camadas mais externas com a consequente emissão de um ou mais raios-X característicos do elemento que foi ionizado. Outros processos concorrem com a emissão de raios-X característicos, como por exemplo a conversão do raio-X emitido em energia cinética de electrons Auger (efeito Auger) e transições de Coster-Kronig. No caso do efeito Auger, a camada ionizada inicialmente é preenchida com uma transição de um electron de uma camada mais externa. Como o átomo passa para um estado menos energético, ocorre a emissão de um raio-X característico que por sua vez pode ionizar outra camada mais externa com a emissão de um electron.

Como se vê um átomo que emitiu um electron Auger possui desta maneira duas camadas incompletas, onde nenhuma delas é a mesma que ficou incompleta no processo inicial de ionização. Assim uma transição Auger envolve dois electrons orbitais e três órbitas eletrônicas (1,2,3).

Como será visto no tópico seguinte, o processo de ionização será descrito em termos de aproximação de Born para ondas planas.

3. Descrição da Secção de Choque de Ionização pela Aproximação de Born para ondas planas

Uma descrição do processo de ionização de camadas internas de átomos por partículas carregadas pode ser feita através do cálculo da secção de choque de ionização na aproximação PWBA ⁽⁴⁾. Dois parâmetros de referência que delimitam a validade do cálculo de secção de choque de ionização utilizando a aproximação de Born são:

$$E_m = \frac{A \cdot M \cdot m_e \cdot E}{(M + m_e)} \not\gg I_i \quad (\text{II.1})$$

$$\frac{Z z e^2}{\hbar \cdot v} \ll 1 \quad (\text{II.2})$$

onde:

M = massa da partícula incidente

m_e = massa de repouso do electron

E = energia cinética da partícula incidente

I_i = energia de ligação do electron atômico na camada i.

Z = número atômico de átomo alvo

ze = carga da partícula incidente

v = velocidade da partícula incidente.

A condição II.1 indica a energia (E_m) que uma partícula de massa M e energia E transfere a um electron em repouso não é muito maior que a energia de ligação do electron atômico; e a condição II.2 impõe um limite mínimo à velocidade v da partícula incidente.

Aplicando a teoria de perturbação independente do tempo, até termo de primeira ordem, temos que a secção de choque de ionização é proporcional ao quadrado do valor absoluto do elemento de matriz do potencial de Coulomb entre a partícula incidente e o electron atômico, assim vem:

$$\sigma_{i, \text{ionização}} \propto \left| \int \psi_{\text{final}}^*(R, r) \frac{ze^2}{|R-r|} \psi_{\text{inicial}}(R, r) d\mathbf{r} d\mathbf{R} \right|^2 \quad (\text{II.3})$$

Em outras palavras a aproximação de Born implica que a função de onda do projétil incidente é uma onda plana antes e após a colisão com o elétron atômico. A equação III.3 será discutida em detalhes mais adiante. A condição de validade para esta aproximação é que a condição II.2 seja satisfeita. A escolha dos estados inicial e final do elemento de matriz acima é equivalente a uma separação do Hamiltoniano do sistema numa parte perturbada e outra não perturbada. A utilização de funções de onda atômicas não perturbadas para os estados do electron inicial e final é equivalente à seguinte condição:

$$e \ll |ze| \ll Ze \quad (\text{II.4})$$

onde

ze = carga da partícula incidente (valor absoluto)

Ze = carga do núcleo do átomo alvo

Finalmente há a interação entre a partícula incidente e o núcleo do átomo alvo. Partículas como prótons e alfas, cuja massa é muito maior do que a do electron, podem ser associadas a trajetórias clássicas durante o processo de colisão. A probabilidade de ocorrência de um choque inelástico é máxima quando o parâmetro de impacto é da mesma ordem de grandeza que o raio da órbita do electron no átomo alvo. O espalhamento da partícula incidente devido à interação com o núcleo pode ser desprezado se o raio da órbita eletrônica for maior do que a distância de máxima aproximação entre a partícula incidente e o núcleo do átomo alvo. Isto pode ser verificado pela seguinte relação:

$$\frac{b}{a_n} = z Z^2 \left(\frac{1}{137} \right)^2 \cdot \frac{m_e \cdot c^2}{n E} \ll 1 \quad (\text{II.5})$$

onde,

b = distância de máxima aproximação entre a partícula incidente e o núcleo do átomo alvo.

a_n = a órbita atômica correspondente ao número quântico principal n .

m_e = massa de repouso do electron

c = velocidade da luz

E = energia da partícula incidente

z = carga da partícula incidente, em unidades de carga do electron.

Z = número atômico do átomo alvo

A secção de choque diferencial de espalhamento da partícula incidente no sistema de centro de massa, para a aproximação de Born é dada por:

$$d\sigma_{m,m}(\Omega) = \frac{M^2}{4\pi^2 \hbar^4} \cdot \frac{v'}{v} \left| \int \psi_{m'}^*(\mathbf{r}) \cdot ze^2 \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \cdot \mathbf{R}\right] \psi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\Omega \right|^2 d\Omega$$

(II.6)

onde

M = massa reduzida do sistema átomo-partícula incidente

$\mathbf{R}$ = vetor posição de M , a origem de $\mathbf{R}$ é no átomo alvo

$v, \mathbf{p}$ = velocidade e momento do movimento relativo da partícula incidente e electron atômico antes da colisão.

$v', \mathbf{p}'$ = velocidade e momento do movimento relativo após a colisão

$\mathbf{r}$ = coordenada espacial do electron atômico relativa ao núcleo do átomo alvo

ψ_n = função de onda do estado inicial do electron.

$\psi_{n'}$ = função de onda do estado final do electron

$d\Omega$ = elemento de ângulo sólido no qual a partícula incidente é espalhada.

Na equação II.6 pode-se fazer uma mudança de variável introduzindo o vetor $\mathbf{p} - \mathbf{p}'$, que é o momento transferido durante a colisão, assim vem:

$$\hbar \mathbf{q} = \mathbf{p} - \mathbf{p}'$$

e integrando na coordenada $\mathbf{R}$ da partícula teremos:

$$\int \frac{\exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}-\mathbf{p}') \cdot \mathbf{R}\right]}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} d\mathbf{R} = \int \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{R}-\mathbf{r}))}{|\mathbf{R}-\mathbf{r}|} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d(\mathbf{R}-\mathbf{r})$$

fazendo $\mathbf{R} - \mathbf{r} = \mathbf{r}'$, a última expressão ficará

$$\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \iiint \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}' \cos \Theta')}{r'} \cdot r'^2 dr' \sin \Theta' d\Theta' d\varphi' =$$

$$= \exp(iq \cdot r) 2\pi \iint \frac{\exp(iqr') - \exp(-iqr')}{2iq} 2dr' =$$

-8-

$$= \exp(iq \cdot r) \cdot 4\pi \int \frac{\sin(qr')}{q} dr' = \exp(iq \cdot r) \cdot \frac{4\pi}{q^2}$$

Logo, vem:

$$\exp(iq \cdot r) \frac{4\pi}{q^2} = \int \frac{\exp[iq \cdot (R-r)]}{|R-r|} \cdot \exp(iq \cdot r) dR \quad (\text{II-7})$$

Para mudar a variável $d\Omega$ para dq considere p na direção do eixo z , logo vem:

$$d\Omega = \sin \Theta d\Theta d\varphi \quad (\text{II.8})$$

por outro lado, $(\hbar \cdot q)^2 = (p - p')^2 = p^2 + p'^2 - 2p \cdot p' \cdot \cos \Theta$ ou diferenciando, $\hbar^2 2q dq = 2p \cdot p' \cdot \sin \Theta d\Theta$

logo,

$$\sin \Theta d\Theta = \frac{\hbar^2 q dq}{pp'} \quad (\text{II.8.a})$$

mas como $P = Mv$ e $p' = Mv'$ substituindo em II.8.a:

$$\sin \Theta d\Theta = \frac{\hbar^2 q dq}{M^2 v v'} \quad (\text{II.9})$$

Substituindo II.9 em II.8 vem:

$$d\Omega = \frac{\hbar^2 q dq}{M^2 v v'} d\varphi$$

(II.10)

mas como a colisão é simétrica em torno do eixo z pode-se integrar no ângulo φ no intervalo de 0 a 2π , e assim vem:

$$d\Omega' = \frac{2\pi \hbar^2 q dq}{M^2 v v'}$$

(II.10.a)

Substituindo II.10.a em II.6 vem:

$$d\sigma_{m'n}(q) = 8\pi \left(\frac{ze^2}{\hbar v} \right)^2 \frac{dq}{q^3} \left| \int_{\text{final}} \psi^*(r) \exp(iq \cdot r) \psi_{\text{inicial}}(r) dr \right|^2$$

(II.11)

A expressão II.11 é o ponto de partida para o cálculo de secção de choque utilizando a aproximação de Born. A variável q está limitada pela conservação de energia. Seja $\mathcal{E}$ a energia transferida ao electron durante a colisão; para que ocorra a ionização deve ser:

$$\mathcal{E} = I_i + E_e$$

(II.12)

onde,

I_i = energia de ligação do electron na camada i

E_e = energia cinética do electron que foi removido da camada i

Quando $\mathcal{E}$ é pequeno comparado com a energia da partícula incidente pode-se escrever:

$$\begin{aligned}
 \hbar^2 q_{\text{mínimo}}^2 &= 2M \left(\sqrt{E} - \sqrt{E - \varepsilon} \right)^2 = \\
 &= 2ME \left(1 - \sqrt{1 - \frac{\varepsilon}{E}} \right)^2 \cong 2ME \left(1 - \left(1 - \frac{\varepsilon}{2E} - \frac{\varepsilon^2}{8E^2} \right) \right)^2 \cong \\
 &\cong \frac{1}{2} M \frac{\varepsilon^2}{E} \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{2E^2} \right)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \hbar^2 q_{\text{máximo}}^2 &= 2M \left(\sqrt{E} + \sqrt{E - \varepsilon} \right)^2 = \\
 &= 2ME \left(1 + 1 - \frac{\varepsilon}{E} \right)^2 \cong 2ME \left(2 - \frac{\varepsilon}{2E} - \frac{\varepsilon^2}{8E^2} \right)^2 \\
 &\cong 8ME
 \end{aligned}$$

logo vem:

$$\hbar^2 q_{\text{mínimo}}^2 = \frac{1}{2} M \frac{\varepsilon^2}{E} \left(1 + \frac{\varepsilon^2}{E^2} \right)$$

(II.13)

$$\hbar^2 q_{\text{máximo}}^2 = 8ME$$

Para o cálculo do elemento de matriz em II.11 são escolhidas funções de onda hidrogênicas ⁽⁵⁾. Os gráficos das seções de choque totais de ionização das camadas K e L estão apresentados nas figuras II.1 e II.2 respectivamente, para energia de um feixe de prótons incidentes de 5,0 MeV e valores de número atômico de alvo compreendido entre 10 e 92 aproximadamente.

FIGURA II.1 - Secção de choque de ionização da camada K

FIGURA II.2 - Secção de choque de ionização da camada L

4. A Secção de Choque de produção de raios-X

A probabilidade de emissão de raios-X uma vez que ocorre a ionização é caracterizada pelo rendimento de fluorescência de raios-X, que para a camada K é definido por (6,7):

$$\omega_K = \frac{X_K}{X_K + A_K} \quad (\text{II.14})$$

onde

X_K = é o número de raios-X K emitidos

A_K = é o número de electrons Auger emitidos

Assim ω_K é a probabilidade de emissão de um raio-X K uma vez que ocorre a ionização da camada K. Assim tem-se que o rendimento de fluorescência de raios-X é característico de cada camada que está sendo ionizada.

No caso de análises quantitativas, o que é relevante é a secção de choque de produção de raios-X para uma determinada linha de um espectro de raios-X. A relação entre a secção de choque de ionização e a secção de choque de produção de raios-X é dada por:

$$\sigma_{i,X} = \sigma_{i,\text{ionização}} \cdot \omega_i \cdot k \quad (\text{II.15})$$

onde,

$\sigma_{i,X}$ = secção de choque de produção de raios-X para a camada i

$\sigma_{i,\text{ionização}}$ = secção de choque de ionização da camada i.

ω_i = rendimento de fluorescência de raios-X para a camada i.

Z	Elemento	ω_K	ω_L	Z	Elemento	ω_K	ω_L
4	Be	$4,5 \times 10^{-4}$		45	Rh	$8,07 \times 10^{-1}$	
5	B	$10,1 \times 10^{-4}$		46	Pd	$8,19 \times 10^{-1}$	
6	C	$2,0 \times 10^{-3}$		47	Ag	$8,30 \times 10^{-1}$	$5,6 \times 10^{-2}$
7	N	$3,5 \times 10^{-3}$		48	Cd	$8,40 \times 10^{-1}$	
8	O	$5,8 \times 10^{-3}$		49	In	$8,50 \times 10^{-1}$	
9	F	$9,0 \times 10^{-3}$		50	Sn	$8,59 \times 10^{-1}$	
10	Ne	$1,34 \times 10^{-2}$		51	Sb	$8,67 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$
11	Na	$1,92 \times 10^{-2}$		52	Te	$8,75 \times 10^{-1}$	$1,2 \times 10^{-1}$
12	Mg	$2,65 \times 10^{-2}$		53	I	$8,82 \times 10^{-1}$	
13	Al	$3,57 \times 10^{-2}$		54	Xe	$8,89 \times 10^{-1}$	$1,1 \times 10^{-1}$
14	Si	$4,70 \times 10^{-2}$		55	Cs	$8,95 \times 10^{-1}$	$8,9 \times 10^{-1}$
15	P	$6,04 \times 10^{-2}$		56	Ba	$9,01 \times 10^{-1}$	$9,3 \times 10^{-1}$
16	S	$7,61 \times 10^{-2}$		57	La	$9,06 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-1}$
17	Cl	$9,42 \times 10^{-2}$		58	Ce	$9,11 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-1}$
18	Ar	$1,15 \times 10^{-1}$		59	Pr	$9,15 \times 10^{-1}$	$1,7 \times 10^{-1}$
19	K	$1,38 \times 10^{-1}$		60	Nd	$9,20 \times 10^{-1}$	$1,7 \times 10^{-1}$
20	Ca	$1,63 \times 10^{-1}$		61	Pm	$9,24 \times 10^{-1}$	
21	Sc	$1,90 \times 10^{-1}$		62	Sm	$9,28 \times 10^{-1}$	$1,9 \times 10^{-1}$
22	Ti	$2,19 \times 10^{-1}$		63	Eu	$9,31 \times 10^{-1}$	$1,7 \times 10^{-1}$
23	V	$2,50 \times 10^{-1}$	$2,4 \times 10^{-3}$	64	Gd	$9,34 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-1}$
24	Cr	$2,82 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-3}$	65	Tb	$9,37 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-1}$
25	Mn	$3,14 \times 10^{-1}$		66	Dy	$9,40 \times 10^{-1}$	$1,4 \times 10^{-1}$
26	Fe	$3,47 \times 10^{-1}$		67	Ho	$9,43 \times 10^{-1}$	
27	Co	$3,81 \times 10^{-1}$		68	Er	$9,45 \times 10^{-1}$	
28	Ni	$4,14 \times 10^{-1}$		69	Tm	$9,48 \times 10^{-1}$	
29	Cu	$4,45 \times 10^{-1}$	$5,6 \times 10^{-3}$	70	Yb	$9,50 \times 10^{-1}$	
30	Zn	$4,79 \times 10^{-1}$		71	Lu	$9,52 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-1}$
31	Ga	$5,10 \times 10^{-1}$	$6,4 \times 10^{-3}$	72	Hf	$9,54 \times 10^{-1}$	$2,6 \times 10^{-1}$
32	Ge	$5,40 \times 10^{-1}$		73	Ta	$9,56 \times 10^{-1}$	$2,3 \times 10^{-1}$
33	As	$5,67 \times 10^{-1}$		74	W	$9,57 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-1}$
34	Se	$5,96 \times 10^{-1}$		75	Re	$9,59 \times 10^{-1}$	
35	Br	$6,22 \times 10^{-1}$		76	Os	$9,61 \times 10^{-1}$	$3,5 \times 10^{-1}$
36	Kr	$6,46 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$	77	Ir	$9,62 \times 10^{-1}$	$3,0 \times 10^{-1}$
37	Rb	$6,69 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-2}$	78	Pt	$9,63 \times 10^{-1}$	$3,3 \times 10^{-1}$
38	Sr	$6,91 \times 10^{-1}$		79	Au	$9,64 \times 10^{-1}$	$3,9 \times 10^{-1}$
39	Y	$7,11 \times 10^{-1}$	$3,2 \times 10^{-2}$	80	Hg	$9,66 \times 10^{-1}$	$3,9 \times 10^{-1}$
40	Zr	$7,30 \times 10^{-1}$		81	Tl		$4,6 \times 10^{-1}$
41	Nb	$7,48 \times 10^{-1}$		82	Pb	$9,68 \times 10^{-1}$	$2,9 \times 10^{-1}$
42	Mo	$7,64 \times 10^{-1}$	$6,7 \times 10^{-2}$	83	Bi		$4,1 \times 10^{-1}$
43	Tc	$7,79 \times 10^{-1}$		92	U	$9,76 \times 10^{-1}$	$5,2 \times 10^{-1}$
44	Ru	$7,93 \times 10^{-1}$					

TABELA II.1 - Rendimento de fluorescência de raios-X para as camadas k e L⁽⁶⁾. Da esquerda para a direita tem-se o número atômico de elemento (Z), o símbolo químico do mesmo, ω_K e ω_L

k = intensidade relativa da linha entre as possíveis transições para o preenchimento da camada ionizada.

A tabela II.1 mostra os valores do rendimento de fluorescência de raios-X para as camadas K e L para vários elementos (6).

A utilização da secção de choque de produção de raios-X na análise quantitativa de amostras desconhecidas será discutida no tópico seguinte.

5. Análise Elementar Quantitativa de Amostras Finas

Considere o sistema de referência do laboratório, sendo a amostra situada no plano (xy) e o feixe de prótons incidentes na direção do eixo-z, figura II.3. Assim tem-se que o número de raios-X detectados para uma determinada transição característica é dado por (8,9):

$$\sum = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} n(r, \Theta) \cdot N(r, \Theta) r dr d\Theta \cdot \sigma_{i, ionizac\tilde{o}} \cdot w_i \cdot k \cdot \epsilon \cdot T_1 T_2 \cdot \frac{\Omega}{4\pi} \quad (II.16)$$

onde cada um dos parâmetros da equação II.16 será:

$\sum$ = número de raios-X detectados para uma determinada transição característica.

$n(r, \Theta)$ = distribuição de carga numa secção do feixe de prótons incidentes paralela ao plano xy, nº de prótons/cm².

$N(r, \Theta)$ = distribuição dos átomos alvo na amostra, no plano xy, nº de átomos/cm².

FIGURA II.3 - O feixe de partículas incidentes está na direção do eixo- z . A amostra está no plano (xy) e qualquer ponto da amostra está definido pelas coordenadas .

T_1 = fator de transmissão de raios-X entre a amostra e o detector.

T_2 = fator de transmissão médio de raios-X na amostra

Ω = ângulo sólido subtendido pelo detector de raios-X.

$\mathcal{E}$ = eficiência absoluta do detector de raios-X

T_1 , T_2 e $\mathcal{E}$ são funções cujos valores dependem da energia do raios-X que está sendo detectado.

A utilização da equação II.16 para fins quantitativos consiste na simplificação da integral

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} n(r, \Theta) \cdot N(r, \Theta) r dr d\Theta \quad (\text{II.17})$$

Onde o cálculo é feito na área da secção do feixe no plano xy.

Isto pode ser feito quando a distribuição $n(r, \Theta)$ é retangular, ou seja, é uma constante na área do feixe. Considerando-se um feixe de secção circular tem-se:

$$n(r, \Theta) = \begin{cases} n & , r \leq r_0 \\ 0 & , r > r_0 \end{cases}$$

onde r_0 é o raio da secção do feixe paralela ao plano xy.

Com esta simplificação tem-se na equação II.17:

$$\int_0^\infty \int_0^{2\pi} n(r, \Theta) N(r, \Theta) r dr d\Theta = n \int_0^{r_0} \int_0^{2\pi} N(r, \Theta) r dr d\Theta \quad (\text{II.18})$$

onde o resultado $\int_0^{r_0} \int_0^{2\pi} N(r, \theta) r dr d\theta$ é o número de átomos alvo na área da secção transversal do feixe⁽⁸⁾. Isto justifica a utilização de um feixe cuja densidade de carga seja uniforme.

A utilização da equação II.16 para fins práticos, na análise de amostras desconhecidas, é feita por via indireta através da determinação do número de raios-X produzidos na irradiação de alvos uniformes de elementos químicos e evaporados sobre Mylar (de $2,5 \mu\text{m}$ de espessura) cuja massa em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ está dentro de uma acurácia de 5%. O método em si consiste em se determinar a eficiência do sistema de detecção de raios-X utilizando alvos cujas energias de raios-X característicos abrangem a região de interesse. Reescrevendo a equação II.16 tem-se:

$$S_i = \epsilon \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \sigma_{i, \text{ionização}} \cdot w_i \cdot k \cdot \frac{Q_i}{4\pi} = \frac{\sum_{\text{padrão}}}{n_{\text{padrão}} \cdot \frac{m_{\text{padrão}}}{M} \cdot N_A} \quad (\text{II.19})$$

$$\text{onde } m_{\text{padrão}} = N_{\text{padrão}} \cdot \frac{M}{N_A}$$

$$m_{\text{padrão}} = \text{espessura do alvo padrão } (\mu\text{g}/\text{cm}^2)$$

$$N_A = \text{número de Avogadro}$$

$$M = \text{massa de 1mol do elemento considerado}$$

$$N_{\text{padrão}} = \text{nº de átomos alvo}/\text{cm}^2.$$

$$\sum_{\text{padrão}} = \text{nº de raios-X detectados para uma determinada transição}$$

$$n_{\text{padrão}} = \text{carga total incidente no alvo padrão } (\mu\text{C})$$

$$S_i = \text{função que é denominada sensibilidade para a camada } i.$$

Assim com a irradiação de diferentes alvos padrões, teremos pontos experimentais para S_i em função do número atômico do alvo. Os fatores σ_i , ω_i e k são parâmetros que podem ser obtidos da literatura^(6,8). S_i é uma quantidade que recebe o nome de sensibilidade e é normalmente II.10 apresentada nas seguintes unidades:

$$S_i = \frac{\text{nº de raios-X detectados}}{\mu C \cdot \frac{\mu g}{cm^2}} \quad (II.20)$$

A tabela II.2 apresenta os alvos utilizados nas irradiações para a determinação dos pontos experimentais para S_i no sistema PIXE da FSU. A tabela II.3 apresenta os valores de S_i medidos no mesmo sistema e ajustados pelo método dos mínimos quadrados com o auxílio do programa HEX. A figura II.4 apresenta o gráfico dos valores de S_i em função do número atômico do elemento do átomo alvo^(10,11).

Com a utilização da equação II.16 e II.19, a massa para um particular elemento numa amostra fina pode então ser calculada da seguinte maneira:

$$\sum = n \int_0^{r_0} \int_0^{2\pi} N(r, \Theta) r dr d\Theta \cdot \sigma_{i, \text{ionização}} \cdot \omega_i \cdot k \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \frac{\Omega}{4\pi}$$

$$\int_0^{r_0} \int_0^{2\pi} N(r, \Theta) r dr d\Theta = \frac{\sum}{\epsilon \cdot \sigma_{i, \text{ionização}} \cdot \omega_i \cdot k \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot n \cdot \frac{\Omega}{4\pi}} \quad (II.21)$$

onde

$\sum$ = nº de raios-X detectados para uma determinada linha de um alvo de massa desconhecida.

n = carga total incidente no alvo.

Combinando-se as equações II.19 e II.21 vem:

Alvo	Espessura
NaF	81 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Pb	70 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Bi	50 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
CeF ₃	66 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
UF ₄	61 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
ThF ₄	61 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
AgHg	64/40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Ag	64 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Cd	66 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Sn	38 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Sb	61 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
BaF ₂	48 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
NaCl	46 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
KCl	51 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Ti	38 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Ni	35 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
CuS	48/20 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
GaP	55 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
SrF ₂	47 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Al	63 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Mg	58 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
SiO	59 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
GaP	49 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
CuS	22/68 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
NaCl	62 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
CaF ₂	42 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Au	73 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Sc	19,4 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
V	34 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Mn	25 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Fe	40 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Cr	61 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
As	27 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

TABELA II.2 - Alvos padrões utilizados para a determinação dos pontos experimentais para a curva de sensibilidade no sistema PIXE da FSU

Nº Atômico	Valores de Si medidos	Valores ajustados	$\Delta\%$
13	.1788358730E+05	.1871298009E+05	-4.64
14	.2202085208E+05	.2102540883E+05	4.52
15	.1833749270E+05	.2027596318E+05	-10.57
16	.1942666341E+05	.1768791862E+05	8.95
17	.1783507176E+05	.1591822527E+05	10.75
18	.0000000000E+01	.1325514263E+05	0.00
19	.0000000000E+01	.1265086675E+05	0.00
20	.1088625590E+05	.1130035395E+05	-3.80
21	.9231261668E+04	.9186995558E+04	.48
22	.0000000000E+01	.7824578173E+04	0.00
23	.0000000000E+01	.6594290794E+04	0.00
24	.0000000000E+01	.5745934896E+04	0.00
25	.4615842191E+04	.4753141712E+04	-2.97
26	.4227230561E+04	.4080337937E+04	3.47
27	.3453688466E+04	.3363173347E+04	2.62
28	.0000000000E+01	.2915132916E+04	0.00
29	.2212135756E+04	.2310663848E+04	-4.45
30	.1780210054E+04	.1922081708E+04	-7.97
31	.1588216513E+04	.1588216513E+04	3.91
32	.0000000000E+01	.1237247700E+04	0.00
33	.0000000000E+01	.1005293409E+04	0.00
34	.8022586990E+03	.8013755360E+03	.11
35	.0000000000E+01	.6579613599E+03	0.00
36	.0000000000E+01	.5232425293E+03	0.00
37	.4464280626E+03	.4266453665E+03	4.43
38	.3485970075E+03	.3451166549E+03	1.00
39	.0000000000E+01	.2818914088E+03	0.00
40	.0000000000E+01	.2275374055E+03	0.00
41	.0000000000E+01	.1848411514E+03	0.00
42	.0000000000E+01	.1476862615E+03	0.00
43	.0000000000E+01	.1200642093E+03	0.00
44	.0000000000E+01	.9473095518E+02	0.00
45	.0000000000E+01	.7607598741E+02	0.00
46	.0000000000E+01	.5991903189E+02	0.00
47	.0000000000E+01	.4769184464E+02	0.00
48	.0000000000E+01	.3668971481E+02	0.00
49	.0000000000E+01	.2863179018E+02	0.00
50	.0000000000E+01	.2182358492E+02	0.00
51	.1645864144E+02	.1658376047E+02	-.76
52	.0000000000E+01	.1222148297E+02	0.00
53	.0000000000E+01	.9375456896E+01	0.00
54	.0000000000E+01	.6795721581E+01	0.00
55	.0000000000E+01	.5033402341E+01	0.00
56	.0000000000E+01	.3575319148E+01	0.00

TABELA II.3 - Valores de Si medidos e valores ajustados pelo método dos mínimos quadrados. A última coluna apresenta o desvio entre os dois conjuntos de valores, para cada elemento.

FIGURA II.4 - Curva de sensibilidade para a camada K em função do nº atômico ao do elemento. Os va

$$\int_0^{r_0} \int_0^{2\pi} \frac{m(r, \theta)}{M} \cdot N_A r dr d\theta = \frac{\sum}{n} \cdot \frac{\frac{m_{\text{padrão}}}{M} \cdot N_A \cdot n_{\text{padrão}}}{\sum_{\text{padrão}}} \quad (\text{II.22})$$

A equação II.22 é válida para elementos utilizados como padrão. Desde que existam pontos experimentais de S_i para elementos com número atômico entre 13 e 92, é possível fazer um ajuste polinomial pelo método dos mínimos quadrados para S_i a fim de se estender a aplicação da equação II.22 a outros elementos.

A acurácia do método está limitada pela acurácia na determinação de $\sum / \sum_{\text{padrão}}$, $n_{\text{padrão}}/n$ e $N_{\text{padrão}}$. O fator $\sum / \sum_{\text{padrão}}$ depende do método utilizado na análise dos espectros, bem como da função a ser ajustada aos picos correspondentes às linhas de raios-X e da descrição adequada para a radiação de fundo (13,14,15). O termo $n_{\text{padrão}}/n$ é obtido integrando-se a corrente de feixe incidente no alvo, e também está dentro de uma acurácia de 5%. A massa do alvo padrão ($m_{\text{padrão}}$) é fornecida com uma acurácia dentro de um intervalo de 5% a 6%.

Uma análise preliminar deste método permite concluir que variações na transmissão de raios-X entre a amostra e o detector e variações na eficiência do detector de Si(Li) afetam principalmente picos de baixa energia. Variações na espessura do detector afetam os picos de alta energia. Variações na área do feixe, na calibração do integrador de corrente de feixe e ângulo sólido subtendido pelo detector de raios-X afetam proporcionalmente todos os picos do espectro.

CAPÍTULO III - IMPACTADORES EM CASCATA E AMOSTRAGENS

1. Introdução

Discute-se aqui os princípios gerais de funcionamento de impactadores em cascata utilizados na coleta de amostras de aerossol atmosférico. Apresentam-se detalhes da geometria interna dos impactadores e sua influência na eficiência de impactação das partículas em cada intervalo de diâmetro aerodinâmico. Descreve-se o local de amostragem e as condições de cada conjunto de impactadores no único e final da amostragem.

2. Impactadores do IFUSP e da FSU

As amostras de aerossol atmosférico analisadas no presente trabalho foram obtidas com impactadores do tipo cascata de 6 estágios utilizados pelo Grupo de Estudos de Poluição do Ar-IFUSP, e de 7 estágios utilizados pelo Grupo da FSU. Os esquemas dos dois impactadores estão nas figuras III.1 e III.2. A figura III.3 mostra em detalhe um único estágio e os parâmetros geométricos que determinam as condições de impactação de partículas de aerossol neste estágio. Como as partículas que formam um determinado aerossol disperso na atmosfera podem apresentar várias formas geométricas define-se um parâmetro denominado diâmetro aerodinâmico definido como o de uma partícula esférica de densidade igual a 1 g/cm^3 que possui o mesmo valor de número de Stokes que a partícula que está sendo analisada no estágio do impactador. Assim, cada estágio do impactador em cascata é construído de tal forma a selecionar partículas na impactação que estejam dentro de um determinado intervalo de diâmetro aerodinâmico.

Os impactadores utilizados pelo Grupo de Estudos de Poluição do Ar-IFUSP são de alumínio, enquanto que os impactadores utilizados pelo Grupo da FSU são de material plástico, fabricados pela PIXE International Co. As dimensões dos estágios destes impactadores estão na tabela III.1. Conforme as figuras III.1 e III.2 uma extremidade do impactador está conectada a uma bomba de vácuo e a outra extremidade livre permite a entrada do ar que passa sucessivamente pelos estágios do impactador selecionando as partículas de acordo com o seu diâmetro aerodinâmico. As partículas são coletadas sobre uma superfície de Mylar, figura III.3, de $2,5\mu\text{m}$ de espessura, coberta com um filme de vaselina ou parafina da ordem de $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$. Esta é a superfície de impactação onde o aerossol é coletado. Após a impactação na superfície de Mylar do penúltimo estágio, o fluxo de ar passa através de um filtro nucleopore cuja dimensão de poro é de $0,4\mu\text{m}$ de diâmetro. A finalidade deste filtro é coletar partículas cujo diâmetro aerodinâmico é menor do que $0,25\mu\text{m}$. A experiência desenvolvida nas amostragens com impactadores leva a concluir que, para regiões urbanas não saturadas, um período de 8,0 a 12,0 horas de amostragem é suficiente para se obter traços de elementos que sejam detetáveis na análise PIXE⁽¹⁷⁾. A fim de que as condições de fluxo no impactador não sejam alteradas, bem como a eficiência de impactação dos estágios, evita-se a saturação das superfícies de Mylar e do filtro nucleopore com um intervalo de tempo médio de amostragem que não ultrapasse 12,0 horas.

3. Influência dos Parâmetros Geométricos do impactador na Eficiência de impactação, para um determinado intervalo de diâmetro aerodinâmico

Conforme verifica-se em trabalhos anteriores^(18,19,12),

FIGURA III.1 - Esquema dos impactadores do IFUSP apresentando as posições das superfícies de impactação em cada estágio e a direção do fluxo de ar nos extremos do impactador.

FIGURA III.2 - Esquema dos impactadores utilizados pelo Grupo da FSU

FIGURA III.3 - Detalhe de um único estágio de impactação mostrando a distância da superfície de impactação à saída do jato de ar (S), o diâmetro que define o impactador propriamente dito (W) e o comprimento do tubo de saída do jato de ar no estágio de impactação (T). Para os impactadores de plástico T não é bem definido nos estágios de impactação.

Estágio		S (cm)	W (cm)	S/W
F.S.U.	1			
	2	0,0254	0,04064	0,625
	3	0,03302	0,06604	0,500
	4	0,05080	0,10160	0,500
	5	0,07620	0,15240	0,500
	6	0,11938	0,23760	0,500
	7	0,18796	0,37592	0,500
Estágio		S (cm)	W (cm)	S/W
IFUSP	1			
	2	0,0254	0,04064	0,625
	3	0,03556	0,06604	0,5385
	4	0,05080	0,10160	0,500
	5	0,07874	0,14986	0,500
	6	0,11938	0,23622	0,5054

TABELA III.1 - Dimensões internas dos impactadores do IFUSP e da FSU. A tabela mostra as dimensões S,W e a razão S/W para cada estágio de impactação.

a eficiência de impactação de partículas de acordo com seu diâmetro aerodinâmico está na figura III.IV para vários estágios. Define-se diâmetro de corte para um determinado estágio como sendo o valor de diâmetro aerodinâmico da partícula para o qual a eficiência de impactação é 50%. Conforme é verificado⁽¹⁸⁾ a razão S/W para um determinado estágio influi no valor do diâmetro de corte para aquele estágio, porém não modifica a inclinação da curva de eficiência. A inclinação da curva de eficiência para vários estágios, bem como o valor do diâmetro de corte não é alterado para valores de T/W que satisfaçam a seguinte condição:

$$\frac{T}{W} \geq 1 \quad (\text{III.1})$$

A inclinação da curva de eficiência de impactação para um determinado estágio, com S/W constante, é determinada pelo valor do número de Reynolds, definido por^(20,21)

$$Re = \frac{\rho V_0 W}{\mu} \quad (\text{III.2})$$

onde

V_0 : velocidade média do fluido, ar neste caso, ao longo do tubo de entrada do estágio de impactação (cm.s^{-1})

ρ : densidade do fluido (g.cm^{-3})

μ : viscosidade do fluido

Para valores do número de Reynolds compreendido entre 100 e 1500 aproximadamente a derivada da função que representa a curva de eficiência, para o valor de diâmetro de corte, é uma função monotônica crescente em relação ao número de Reynolds⁽²¹⁾. Desta maneira, para os estágios de impactação, os intervalos de diâmetro aerodinâmico de partícula são cada vez maiores à

FIGURA III.4 - Curvas de eficiência de impactação teóricas calculadas com a razão $S/W = 0,5$ e fluxo igual a $1,0\text{ l/min}$

medida que o número de Reynolds diminui. De acordo com a equação III.2, o número de Reynolds depende do fluxo médio nos estágios de impactação. A tabela III.2 apresenta os valores do número de Reynolds em todos os estágios para os impactadores do IFUSP e da FSU. Esses valores foram obtidos considerando-se:

$$\begin{aligned} \rho &= 1,205 \times 10^{-3} \text{ g.cm}^{-3} \\ \mu &= 1,81 \times 10^{-4} \text{ P} \end{aligned} \quad (\text{III.3})$$

os quais são valores de ρ e μ nas condições normais.

3. Amostragens

O local de coleta das amostras foi a região de Brasília, precisamente o edifício central da Universidade Nacional de Brasília (UnB), 47°55'W, 15°50'S. Os impactadores foram colocados no topo do edifício central a aproximadamente 15m do solo. A tabela III.3 mostra as condições no início e final da amostragem. A finalidade destas amostragens⁽²³⁾ inclui a verificação da emissão de aerossóis na atmosfera proveniente da queima de biomassa na região de Goiás e Mato Grosso, e a intercomparação de resultados de dois conjuntos de impactadores (IFUSP e FSU). Estas amostragens fazem parte do projeto Brush-Fire em colaboração com o National Center of Atmospheric Research (NCAR), Flórida State University e Instituto de Física-USP.

Estágio Impactador	2	3	4	5	6	7	
127-H	$3,82 \times 10^3$	$2,35 \times 10^3$	$1,53 \times 10^3$	$1,02 \times 10^3$	$6,54 \times 10^2$	$4,13 \times 10^2$	F_{in}
	$3,65 \times 10^3$	$2,25 \times 10^3$	$1,46 \times 10^3$	$9,73 \times 10^2$	$6,24 \times 10^2$	$3,95 \times 10^2$	F_f
	$3,74 \times 10^3$	$2,30 \times 10^3$	$1,49 \times 10^3$	$9,97 \times 10^2$	$6,39 \times 10^2$	$4,04 \times 10^2$	$\bar{F}$
128-H	$3,65 \times 10^3$	$2,24 \times 10^3$	$1,46 \times 10^3$	$9,73 \times 10^2$	$6,24 \times 10^2$	$3,95 \times 10^2$	F_{in}
	$3,48 \times 10^3$	$2,14 \times 10^3$	$1,39 \times 10^3$	$9,27 \times 10^2$	$5,95 \times 10^2$	$3,76 \times 10^2$	F_f
	$3,56 \times 10^3$	$2,19 \times 10^3$	$1,43 \times 10^3$	$9,50 \times 10^2$	$6,09 \times 10^2$	$3,85 \times 10^2$	$\bar{F}$
IF-A	$4,45 \times 10^3$	$2,74 \times 10^3$	$1,78 \times 10^3$	$1,21 \times 10^3$	$7,66 \times 10^2$		F_{in}
	$4,35 \times 10^3$	$2,67 \times 10^3$	$1,74 \times 10^3$	$1,8 \times 10^3$	$7,48 \times 10^2$		F_f
	$4,40 \times 10^3$	$2,71 \times 10^3$	$1,76 \times 10^3$	$1,19 \times 10^3$	$7,57 \times 10^2$		$\bar{F}$
IF-B	$4,45 \times 10^3$	$2,74 \times 10^3$	$1,78 \times 10^3$	$1,21 \times 10^3$	$7,66 \times 10^2$		F_{in}
	$4,41 \times 10^3$	$2,72 \times 10^3$	$1,77 \times 10^3$	$1,20 \times 10^3$	$7,60 \times 10^2$		F_f
	$4,43 \times 10^3$	$2,73 \times 10^3$	$1,77 \times 10^3$	$1,20 \times 10^3$	$7,63 \times 10^2$		$\bar{F}$
IF-C	$4,35 \times 10^3$	$2,67 \times 10^3$	$1,74 \times 10^3$	$1,18 \times 10^3$	$7,48 \times 10^2$		F_{in}
	$4,17 \times 10^3$	$2,57 \times 10^3$	$1,67 \times 10^3$	$1,13 \times 10^3$	$7,18 \times 10^2$		F_f
	$4,26 \times 10^3$	$2,62 \times 10^3$	$1,70 \times 10^3$	$1,15 \times 10^3$	$7,33 \times 10^2$		$\bar{F}$

TABELA III.2 - Valores do número de Reynolds para os impactadores do IFUSP da FSU correspondentes a cada estágio de impactação; F_{in} , F_f e $\bar{F}$ indicam os valores calculados com os fluxos, inicial, final e médio respectivamente.

LOCAL	IMPACTADOR	INICIO	FIM	F_{in} (l/min.)	F_f (l/min.)	$\bar{F}$ (l/min.)	VOLUME (m ³)
U.N.B.	127-H F.S.U.	16:03 31/08/79	15:51 01/09/79	1,10	1,05	1,075	1,54±0,08
U.N.B.	128-H F.S.U.	16:03 31/08/79	15:51 01/09/79	1,05	1,00	1,025	1,46±0,07
U.N.B.	IF-A	16:03 31/08/79	15:49 01/09/79	1,28	1,25	1,265	1,80±0,09
U.N.B.	IF-B	16:03 31/08/79	15:49 01/09/79	1,28	1,27	1,275	1,81±0,09
U.N.B.	IF-C	16:03 31/08/79	15:49 01/09/79	1,25	1,20	1,225	1,74±0,09

TABELA III.3 - A tabela mostra local, hora, data das amostragens e os impactadores que foram utilizados. O fluxo inicial e final corresponde ao início e fim da amostragem e o volume total de ar amostrado foi calculado com o fluxo médio.

CAPÍTULO IV - ARRANJO EXPERIMENTAL PIXE DA FSU

1. Introdução

Neste capítulo será descrito o arranjo experimental utilizado nas análises PIXE pelo grupo da FSU. Será apresentado o esquema da câmara PIXE e uma breve descrição da eletrônica utilizada durante as irradiações.

2. Câmara PIXE

O esquema da câmara PIXE utilizado nas irradiações das amostras de aerossol atmosférico está na figura IV.1. Durante as irradiações foi utilizado um feixe de prótons de 5,0 MeV provenientes de um acelerador tipo Van DerGraaff (24). O perfil do feixe de prótons ao entrar no arranjo experimental, assinalado (1) na figura IV.1, possui a forma de um retângulo de dimensões 2mm de altura por 6mm de largura aproximadamente. Este feixe passa entre as placas de um capacitor cuja diferença de potencial entre as placas oscila entre os valores +400V e -400V, com uma frequência de 60Hz. A finalidade deste capacitor é fazer com que o feixe de prótons sofra deflexões na vertical a fim de que a densidade de carga numa secção transversal do mesmo seja uniforme. As placas deste oscilador possuem um ajuste de distância vertical que permite controlar a deflexão do feixe neste sentido. Procura-se ajustar este oscilador de tal forma que no extremo das placas, assinalado (2) na figura IV.1, a forma do perfil do feixe seja aproximadamente um quadrado de 6mm de lado. O perfil do feixe é verificado em (3) sobre uma superfície de cristal de quartzo. Ainda na mesma figura, em (4), quando são irradiados alvos provenientes de impactadores em cascata, há um colimador de carbono cuja área

FIGURA IV.1 - Esquema da Câmara PIXE utilizada pelo grupo da FSU

de colimação é de $0,16844 \text{ cm}^2$. Em (5) há o suporte de alvos com capacidade para 7 anéis de impactadores, cujo posicionamento é controlado por um motor externo de passo igual à distância entre os centros de dois anéis consecutivos no suporte de alvos. Este suporte é deslocável na direção do eixo y' . O ângulo α , determinado pelos eixos y' e z' é igual a 30° . Em (6) temos o detector de Si(Li), de 30 mm^2 de área efetiva, mas cuja área de detecção é determinada por um colimador de alumínio de 5mm de diâmetro aproximadamente. Entre o detector de Si(Li) e o colimador de alumínio é utilizado um filtro de Mylar de $25,4 \times 10^{-3} \text{ cm}$ de espessura cuja razão entre a área do orifício e a área total do filtro é de 0,0475. A posição do detector em relação ao feixe incidente é caracterizada pelo ângulo β , determinado pelos eixos y'' e z' cujo valor é 45° . Por fim em (7) está o copo de Faraday, utilizado para coletar a carga que incide sobre o alvo irradiado. Em (8) tem-se um cilindro de lucite, que minimiza os efeitos de reflexão de raios-X nas paredes da câmara oposta ao detector e permite a visualização do alvo em relação ao feixe incidente. Durante as irradiações o primeiro alvo é ajustado manualmente fazendo-se com que o centro do anel esteja aproximadamente no centro da secção transversal do feixe incidente. Os demais alvos são posicionados por controle remoto deslocando-se o suporte de alvos com auxílio do motor externo. Em (9) e (10) estão situadas as bombas de vácuo mecânica e de difusão respectivamente.

3. Eletrônica utilizada

O sistema de detecção de raios-X utilizado no sistema PIXE da FSU consiste de um detector de Si(Li), pré-amplificador, um gerador de pulsos para controle de tempo vivo, contadores

de pulsos para controle da carga total acumulada, tempo real e tempo morto, um conversor analógico digital e um multicanal para armazenamento de espectros obtidos nas irradiações.

Durante as irradiações cada espectro armazenado no multicanal é transferido para uma fita magnética de dados com as informações de carga total, tempo real e tempo morto, características do alvo (estágio de impactação, neste caso), características do filtro utilizado (razão da área do orifício pela área total do filtro, espessura do mylar), número do espectro na fita, fundo de escala do integrador de carga, energias de calibração do espectro obtido, e um rótulo que permite identificar a origem e a natureza da amostra, bem como a data em que foi obtida. Estas informações são utilizadas pelo programa HEX de análise de dados, o qual será comentado no capítulo seguinte.

CAPÍTULO V - ESPECTROS OBTIDOS NAS IRRADIAÇÕES PIXE E ESPECTROS ANALISADOS PELO PROGRAMA HEX

1. Introdução

O presente capítulo tem como objetivo apresentar três espectros obtidos durante as irradiações das amostras de aerossol atmosférico coletadas pelos impactadores do IFUSP. Serão discutidos os processos físicos que contribuem para a radiação de fundo nas regiões de energia de raios-X de 1,0 keV a 10,0 keV e maior que 10,0 keV. Descreve-se o esquema geral do programa utilizado na análise dos espectros e apresenta-se o espectro ajustado pelo programa superposto ao espectro não analisado.

2. Espectros obtidos nas irradiações PIXE

As figuras V.1, V.2 e V.3 mostram os espectros obtidos durante as irradiações dos estágios 2,4 e 6 do impactador IF-A respectivamente. As amostras de aerossol atmosférico são constituídas de, além dos elementos que estão sendo analisados, uma quantidade de material predominante em massa, denominado matriz⁽⁸⁾, que neste caso é formado principalmente por carbono e oxigênio. Admite-se que no caso de aerossóis atmosféricos a matriz é constituída de 50% de C e 25% de O. Também admite-se que os elementos analisados estejam distribuídos uniformemente em toda a matriz. Desta maneira, os raios-X que atingem o detetor de Si(Li) são além dos raios-X característicos dos elementos, a radiação de fundo proveniente da matriz. A composição da matriz depende do local onde as amostragens foram efetuadas e até o presente momento não existem critérios definidos para se determinar as porcentagens dos elementos que constituem a matriz.

FIGURA VI.1 - Espectros obtidos nas análises das amostras de aerossol atmosférico.

- pontos experimentais
- pontos experimentais + ajuste pelo programa HEX
- ajuste do espectro pelo programa HEX

FIGURA VI.2. - Espectros obtidos nas análises das amostras de aerossol atmosférico

- pontos experimentais
- pontos experimentais + ajuste pelo programa HEX
- ▬ ajuste do espectro pelo programa HEX

FIGURA VI.3 - Espectros obtidos nas análises das amostras de aerossol atmosférico.

- pontos experimentais
- pontos experimentais + ajuste pelo programa HEX
- ajuste do espectro pelo programa HEX

Nas figuras V.1, V.2 e V.3 tem-se que a radiação de fundo consiste de uma distribuição contínua com um máximo de número de contagens na região de baixa energia dos espectros. A forma do espectro de radiação de fundo na região de baixa energia é de terminada principalmente pela absorção de raios-X no sistema de detecção. Vários processos contribuem para a radiação de fundo^(25, 26, 27). Verifica-se que um fator importante é a produção de radiação de freiamento devido à interação das partículas incidentes com os átomos da matriz da amostra que está sendo analisada. A secção de choque para este processo é dada por⁽²⁹⁾:

$$\frac{d\sigma}{dE_x} = C \cdot \frac{A \cdot Z \cdot Z_1}{E \cdot E_x} \left(\frac{Z}{A} - \frac{Z_1}{A_1} \right) \quad (V.1)$$

$$C = 4,3 \times 10^{-4} \ln \left\{ \frac{4E}{Z_1 Z E_x} \left(\frac{E \times 10^3}{A} \right)^2 \right\} \text{ b. keV} \quad (V.2)$$

onde

A_1 : massa do átomo alvo constituinte da matriz (u.a.m)

Z_1 : número atômico do átomo alvo constituinte da matriz.

A : massa da partícula incidente (u.a.m)

Ze : carga da partícula incidente.

E : energia da partícula incidente

E_x : energia da radiação de freiamento

Este processo é o que contribui para a radiação de fundo na região de alta energia do espectro⁽⁸⁾. A radiação de fundo na região de baixa energia é atribuída principalmente à produ

ção de radiação de freiamento dos electrons secundários na matriz. Uma justificativa para esta afirmação é que o espectro de radiação de fundo decresce rapidamente acima da energia de raios-X igual à energia máxima transferida por uma partícula incidente a um electron livre. Detalhes sobre o cálculo da secção de choque de produção de electrons secundários na matriz, e secção de choque de produção de radiação de freiamento por estes electrons na mesma matriz podem ser encontrados na literatura^(25,26). A produção de radiação de freiamento de electrons secundários na matriz é um fenômeno que está relacionado com a produção de raios-X característicos dos elementos que estão sendo analisados na amostra. Os dois processos consistem, em primeiro lugar, na ionização das camadas eletrônicas dos átomos que constituem a amostra pelas partículas incidentes. Isto significa que a razão do número de raios X característicos de um elemento pelo número de raios-X de radiação de freiamento é a mesma para todas as partículas incidentes com a mesma velocidade.

Outro processo que pode influir na radiação de fundo é a excitação do núcleo do átomo alvo pela partícula incidente e a consequente emissão de um raio- γ que contribui para a radiação de fundo na região de alta energia do espectro devido ao espalhamento Compton no detector. O número de raios- γ produzidos por este processo depende da composição química da amostra analisada. Alguns nuclídeos possuem valores de secções de choque de produção de raios- γ que são suficientes para contribuir significativamente para o espectro de radiação de fundo na análise PIXE⁽⁸⁾. O fluor é um exemplo onde isto ocorre.

Nas figuras V.1, V.2 e V.3 verifica-se que os picos de raios-X característicos para vários elementos aparecem distri

buídos nos espectros sobre o espectro da radiação de fundo.

3. Análise dos Espectros através do Programa HEX

Todos os espectros obtidos nas irradiações das amostras de aerossol atmosférico foram analisados pelo programa HEX (13,14,15,16). Este programa é uma versão otimizada de outra rotina chamada REX. O modelo usado na análise dos espectros utiliza uma função para o ajuste da radiação de fundo que não é influenciada, em primeira ordem, por fatores de absorção, como por exemplo electrons espalhados por efeito Compton na região próxima do detector; outra função descreve o espectro contínuo de radiação de freiamento de electrons secundários e partículas incidentes na matriz. A transmissão no sistema de detecção e a transmissão na amostra são funções tratadas separadamente no modelo. A forma do pico a ser ajustado no espectro é admitida como sendo uma gaussiana com correção na parte de baixa energia, sendo que aqui já está incluído o fator de resposta do detector. Desta maneira pode-se escrever a função final que descreve o modelo na análise PIXE da seguinte maneira:

$$f(E) = C_1(E) + T_1(E) \cdot T_2(E) \cdot C_2(E) + \sum_{i,j} T_1(E_{i,j}) T_2(E_{i,j}) P(E_{i,j}) \quad (V.1)$$

onde

$C_1(E)$: função que descreve o contínuo devido a electrons espalhados por efeito Compton na região próxima ao detector de Si(Li)

$T_1(E)$: função que descreve a transmissão no sistema de detecção.

$T_2(E)$: função que descreve a transmissão na amostra.

$C_2(E)$: descreve o espectro de radiação de freiamento dos elec
trons secundários e da partícula incidente na matriz

$P(E_{ij})$:descreve a forma de um pico no espectro de raios-X

i,j : referem-se ao número atômico do elemento analisado e
a transição característica que está sendo detectada.

Utilizando o modelo apresentado acima o programa faz um ajuste não linear de mínimos quadrados para os picos de raios-X característicos do espectro^(1,5). Internamente o programa HEX utiliza um arquivo (HEXLIB) onde estão armazenados as ener
gias das principais transições características de cada elemento e as intensidades relativas das mesmas. No mesmo arquivo existem os coeficientes de absorção de massa para energias de raios-X que estão compreendidas no intervalo de 1 keV a 100 keV. Em outro ar
quivo (HCAL3) estão armazenados os valores da sensibilidade para raios-X K e L para o arranjo experimental que está sendo utiliza-
do no presente na FSU. O programa HEX possui informações sobre as características geométricas de cada amostra proveniente de um es
tágio de impactador ou filtro sequencial.

Para um determinado conjunto de espectros a serem analisados existem parâmetros que devem ser fornecidos ao progra
ma como dados de entrada. Neste conjunto de dados de entrada exis
tem informações comuns a todos os espectros e informações corres-
pondentes a cada espectro separadamente. Serão descritos a seguir os parâmetros comuns a todos os espectros e os parâmetros corres-
pondentes a cada espectro.

3.1. Informações comuns a todos os espectros

a) Composição da matriz

Desde que as amostras que estão sendo analisadas são provenientes do mesmo local de amostragem é de se supor que a matriz seja comum a todos os casos. A experiência mostra que para o caso de aerossóis atmosféricos uma hipótese razoável é admitir que da massa total da amostra analisada tenha-se 50% e C e 25% de O. Esses dados são fornecidos ao programa como frações de C e O na massa total da amostra (0,5 e 0,25 respectivamente).

b) Lista de elementos a serem analisados

O programa HEX é capaz de analisar até 25 elementos por espectro. Esta lista de elementos é fornecida dando-se o símbolo químico de cada elemento separadamente. Da mesma forma como foi comentado acima, a utilização de uma lista comum de elementos a serem analisados é justificada pelo fato de que as amostras são provenientes do mesmo lugar da amostragem.

c) Parâmetros que definem a absorção de raios-X no filtro de mylar

Neste conjunto de parâmetros são fornecidos a razão da área do orifício pela área total do filtro (atualmente é utilizado um filtro cuja razão de área de orifício pela área total é de 0,0475), os números atômicos dos elementos que constituem o mylar (1,6,8), a espessura do mylar ($2,54 \times 10^{-2}$ cm), a densidade ($1,385 \text{ g/cm}^3$), a proporção do número de átomos de cada elemento na fórmula química do mylar.

- d) Parâmetros que definem a absorção de raios-X no detector de Si(Li)

Serão fornecidos os números atômicos do Be, Si e Au a espessura da janela de Be ($1,27 \times 10^{-3}$ cm) e a espessura da camada de Au ($4,0 \times 10^{-5}$ cm).

- e) Parâmetros Geométricos internos do Detector de Si(Li)

Neste conjunto estão o número atômico do Si, a espessura do detector (0,5 cm).

3.2. Informações Correspondentes a cada Espectro

- a) Função que descreve o espectro de radiação de fundo e correção dos picos na parte de baixa energia

São dados dois parâmetros, o primeiro é utilizado no ajuste da função exponencial e do polinômio que descrevem a radiação de fundo e o segundo é utilizado na correção dos picos na parte de baixa energia.

- b) Largura à meia altura dos picos

A largura a meia altura dos picos é uma função da energia dos mesmos. Como a função que descreve a largura à meia altura é linear com a energia da linha de raio-X detectada, são fornecidos dois parâmetros que durante o programa são modificados dentro de um processo iterativo. Após um primeiro ajuste do espectro que está sendo analisado, esses parâmetros podem ser reintroduzidos no programa para uma nova análise dos dados.

c) Calibração de Energia do Espectro

Aqui tem-se dois pares de números, sendo que cada um deles corresponde à energia e canal de duas linhas de raios-X conhecidas. Isto pode ser obtido no início das irradiações com alvos padrões ou fontes radioativas colocadas na mesma posição das amostras na câmara PIXE.

d) Escolha de Parâmetros a serem fixados na Análise de um Espectro

A área da amostra que está sendo analisada e um dos parâmetros no ajuste da função que descreve a radiação de fundo são mantidos fixos na maioria dos espectros analisados. Este é um procedimento adotado levando-se em conta qual o melhor ajuste que foi fornecido na análise de um espectro proveniente de uma amostra de características geométricas bem definidas.

e) Características Geométricas do alvo, do colimador utilizado, limite de detecção

A área do alvo (no caso de impactadores, veja tabela V.1) e área do colimador (no caso de amostras de impactadores $0,16844 \text{ cm}^2$) são parâmetros utilizados no cálculo de transmissão de raios-X na amostra. O terceiro parâmetro define o erro estatístico limite na determinação da concentração dos elementos que estão sendo analisados.

f) Definição da Amostra e Amostragem

O primeiro parâmetro, neste caso, define se a amostra é maior ou menor do que o feixe. Junto com a informação do

Estágio	Área da Amostra (cm ²)
1	0,16844
2	0,0020
3	0,0064
4	0,0177
5	0,0453
6	0,0962

TABELA V.1 - Valor médio da área das amostras
provenientes de impactadores e analisadas
pelo programa HEX.

Ítem (e) pode-se calcular a massa de um determinado elemento em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$. O segundo parâmetro é um fator multiplicativo para transformação de unidades (por exemplo μg para ng ou vice-versa). O terceiro parâmetro corresponde ao volume de ar amostrado. Desta forma os resultados finais são dados em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou ng/m^3 . Quando a área da amostra é maior do que a área da secção transversal do feixe colimado, é necessário fornecer a área total da amostra e os resultados finais são fornecidos em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ou ng/cm^2 .

g) Localização do Espectro na Fita de Dados e Canais a serem analisados

São fornecidos o número que localiza o primeiro espectro a ser analisado, o canal inicial, o canal final do espectro, os grupos de canais a serem graficados pelo computador e qual o espectro inicial a ser graficado.

Nas figuras V.1, V.2 e V.3 estão os espectros analisados pelo programa HEX. Como podemos verificar, o ajuste para a radiação de fundo e os picos de raios-X característicos na forma gaussiana descrevem bem o comportamento dos espectros obtidos na análise PIXE.

O tempo de análise para cada espectro através do programa HEX varia entre 10 segundos e 2 minutos aproximadamente.

CAPÍTULO VI - RESULTADOS DAS ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE AEROSSOL ATMOSFÉRICO

1. Introdução

Neste capítulo são apresentadas as tabelas e os gráficos das distribuições de concentrações para os 17 elementos que foram analisados nas amostras de aerossol atmosférico. Os impactadores foram separados em dois grupos: impactadores de alumínio, utilizado pelo Grupo de Estudos de Poluição do Ar - IFUSP (impactadores IF-A, IF-B, IF-C) e impactadores de plástico utilizados pelo Grupo da FSU (impactadores 127-H, 128-H).

2. Tabelas de Resultados

Os resultados das análises efetuadas através do método PIXE e com o auxílio do programa HEX para as amostras de aerossol atmosférico estão nas tabelas VI.1 - VI.5. Todos os valores estão corrigidos para o valor de branco correspondente de mylar e filtro nuclepore. Isto é feito porque as quantidades detectadas nas amostras correspondem a quantidades presentes no aerossol atmosférico mais contaminações na superfície de mylar e filtro nuclepore. As concentrações de cada elemento correspondentes aos estágios 6 e 7 dos impactadores da FSU devem ser somadas, assim como as concentrações totais presentes nestes estágios porque os impactadores do IFUSP possuem somente 6 estágios e portanto o intervalo de diâmetro aerodinâmico das partículas para o estágio 6 abrange o intervalo de diâmetro aerodinâmico correspondente aos estágios 6 e 7 dos impactadores da FSU.

Os erros nas tabelas foram calculados levando-se em

Elemento	concentrações em ng/m^3						
	<0,25	0,25-0,5	0,5-1,0	1,0-2,0	2,0-4,0	4,0-8,0	>8,0
	1	2	3	4	5	6	7
Mg	108,59 (26,97)		5,35 (2,30)				
Al	168,43 (20,93)	2,58 (0,59)	2,62 (0,58)	56,81 (3,92)			
Si	201,17 (19,25)	15,74 (1,96)	21,05 (2,26)	52,66 (3,43)			
P	200,08 (19,21)		1,25 (0,13)	12,36 (0,98)			
S	321,91 (23,14)	85,77 (5,28)	132,91 (7,38)	20,49 (1,59)			
Cl	88,90 (12,34)	4,69 (1,29)	14,54 (1,99)	4,87 (0,92)			
K	100,19 (14,54)	79,95 (4,60)	84,90 (4,77)	8,26 (1,43)	13,61 (1,25)	5,93 (0,61)	2,38 (0,45)
Ca			13,03 (1,34)	23,97 (1,68)	51,25 (2,83)	14,01 (0,92)	9,19 (0,68)
Ti				4,61 (0,74)	9,46 (0,80)	3,65 (0,37)	2,25 (0,30)
V							
Mn		1,42					
Fe		1,89 (0,42)	9,59 (0,73)	57,94 (3,04)	191,35 (9,68)	125,33 (6,37)	81,85 (4,20)
Co			1,75 (0,39)		1,25 (0,35)		0,62 (0,46)
Zn		1,70 (0,21)	1,66 (0,21)		1,40 (0,18)		
Sr					1,00 (0,46)	1,04 (0,48)	
Br	20,42 (3,56)	2,72 (0,47)	3,28 (0,49)	2,00 (0,41)	2,49 (0,44)	0,72 (0,52)	
Pb	26,04 (8,28)	13,01 (1,36)	10,74 (1,23)	6,43 (1,03)	9,35 (1,15)	2,33 (1,04)	

IMPACTADOR 127-H

TABELA VI.1-VI.5 - Resultados das análises dos impactadores do IFUSP e da FSU

Elemento	concentrações em ng/m ³						
	<0,25	0,25-0,5	0,5-1,0	1,0-2,0	2,0-4,0	4,0-8,0	>8,0
	1	2	3	4	5	6	7
Mg			15,45 (3,81)	73,40 (5,73)			
Al		8,24 (1,75)	11,43 (1,82)	90,93 (6,09)		9,52 (0,82)	35,26 (2,38)
Si		19,15 (2,39)	18,10 (2,01)	69,29 (4,72)		72,95 (4,12)	240,66 (12,41)
P	33,26 (2,86)	15,66 (1,42)	5,49 (0,55)	11,58 (1,07)			47,16 (2,75)
S	93,71 (6,97)	138,73 (7,88)	82,76 (5,02)	26,75			49,15 (2,96)
Cl	63,87 (7,54)	17,56 (2,56)	15,10 (2,03)	6,91 (1,29)		3,22 (0,61)	18,59 (1,88)
K	73,69 (11,76)	100,05 (5,01)	37,63 (2,64)	5,75 (1,51)	20,54 (1,66)	48,20 (2,98)	41,39 (2,78)
Ca		4,02 (1,32)	5,14 (1,13)	25,13 (1,83)	70,93 (3,84)	125,97 (6,58)	111,78 (5,89)
Ti				5,12 (0,84)	59,18 (3,17)	29,33 (1,77)	30,17 (1,81)
V		2,09 (0,69)		1,13 (0,47)			
Mn			1,93 (0,51)	1,57 (0,40)			
Fe	6,87 (2,47)		13,01 (0,89)	62,31 (9,70)	218,66 (11,06)	448,23 (22,53)	389,77 (19,61)
Cu					1,22 (0,41)	1,35 (0,48)	1,31 (0,48)
Zn	10,67 (3,83)	0,87 (0,13)	0,74 (0,12)	0,52 (0,09)	4,21 (0,38)	1,69 0,22	2,40 0,27
Sr	7,84 (4,57)				1,49 (0,52)	1,73 (0,55)	1,64 (0,49)
Br	20,19 (4,14)	4,13 (0,57)	2,37 (0,45)	1,18 (0,35)	1,66 (0,39)		
Pb	28,78 (13,86)	11,43 (1,31)	6,86 (1,07)	7,10 (1,08)	7,65 (1,10)	3,30 (0,97)	

IMPACTADOR 128-H

TABELA VI.2

Elemento	concentrações em ng/m ³					
	< 0,25	0,25-0,5	0,5 - 1,0	1,0-2,0	2,0 - 4	> 4,0
Elemento	1	2	3	4	5	6
Mg		12,52 (4,13)	7,3 (2,41)	7,30 (2,41)	8,33 (2,73)	11,40 (3,12)
Al		7,12 (2,65)	8,52 (1,99)	52,03 (4,10)	99,63 (6,63)	275,67 (14,68)
Si		10,85 (2,30)	12,01 (2,07)	53,17 (4,50)	101,56 (6,32)	319,85 (16,59)
P		10,47 (1,31)	11,17 (1,31)	8,75 (1,15)	8,41 (1,28)	11,67 (1,54)
S		129,73 (7,01)	155,72 (8,22)	105,55 (5,81)	35,34 (2,75)	51,42 (3,40)
Cl		12,08 (1,43)	10,41 (1,27)	1,09 (0,28)	3,25 (0,57)	9,09 (1,08)
K	18,37 (3,44)	121,80 (6,38)	25,28 (1,71)	4,76 (0,68)	14,30 (1,10)	46,10 (2,62)
Ca	7,33 (2,42)	0,96 (0,46)	0,74 (0,24)	19,81 (1,32)	54,60 (2,94)	149,05 (17,37)
Ti	5,31 (1,75)	0,74 (0,24)	0,96 (0,32)	4,89 (0,57)	7,44 (0,61)	24,41 (1,40)
V		0,57 (0,19)	0,80 (0,26)	0,87 (0,29)	0,58 (0,27)	0,75 (0,25)
Mn	3,64 (1,20)	0,43 (0,23)	0,61 (0,20)	0,69 (0,45)	0,80 (0,20)	0,92 (0,23)
Fe		1,08 (0,17)	6,66 (0,49)	84,70 (4,38)	131,49 (6,66)	364,06 (18,28)
Cu	2,90 (0,96)	0,26 (0,14)	0,44 (0,15)	0,48 (0,16)	0,29 (0,11)	1,26 (0,22)
Zn	2,61 (0,86)	1,96 (0,21)	0,41 (0,09)	1,02 (0,16)	1,40 (0,18)	4,73 (0,38)
Sr	67,26 (10,53)			13,47 (5,05)		
Br		5,21 (0,49)	1,02 (0,23)	0,73 (0,19)	0,52 (0,16)	0,40 (0,13)
Pb	5,82 (2,78)	12,67 (1,10)	1,42 (0,46)	3,98 (0,61)	3,43 (0,55)	1,57 (0,40)

IMPACTADOR F-A

TABELA VI.3

Elemento	concentrações em ng/m^3					
	< 0,25	0,25-05	0,5-1,0	1,0-2,0	2,0-4	> 4,0
Elemento	1	2	3	4	5	6
Mg		17,74 (5,85)	6,78 (4,58)	5,39 (2,81)	8,27 (2,95)	34,10 (4,79)
Al		7,82 (2,69)	13,21 (2,79)	33,68 (3,53)	128,38 (8,09)	398,05 (20,68)
Si		4,24 (1,40)	5,34 (2,19)	34,30 (3,63)	102,10 (7,07)	449,96 (23,01)
P		12,62 (1,46)	6,40 (1,00)	11,65 (1,41)	9,54 (1,45)	26,08 (2,53)
S		167,87 (8,91)	98,50 (5,50)	51,14 (3,26)	40,07 (3,05)	65,27 (4,06)
Cl		0,88 (0,28)	3,04 (0,60)	3,71 (0,64)	1,17 (0,28)	11,82 (1,34)
K	17,52 (3,70)	155,65 (0,08)	38,49 (2,30)	4,80 (0,62)	15,30 (1,20)	64,18 (3,54)
Ca	8,04 (2,65)	1,48 (0,49)	1,39 (0,34)	10,84 (0,88)	61,02 (3,27)	195,59 (9,94)
Ti	5,45 (1,80)	0,84 (0,28)	0,81 (0,27)	1,20 (0,32)	7,72 (0,65)	39,45 (2,14)
V		0,70 (0,23)	0,69 (0,50)	0,70 (0,23)	0,73 (0,24)	0,98 (0,39)
Mn	3,96 (2,12)	0,50 (0,17)	0,57 (0,35)	0,55 (0,21)	0,57 (0,19)	0,01 (0,28)
Fe		1,83 (0,23)	14,62 (0,86)	38,68 (2,03)	148,31 (7,50)	543,59 (27,25)
Cu	3,19 (2,25)	0,34 (0,11)	0,39 (0,13)	0,38 (0,13)	0,54 (0,15)	1,08 (0,23)
Zn	2,77 (0,91)	2,11 (0,23)	1,01 (0,15)	1,00 (0,15)	1,27 (0,18)	6,03 (0,46)
Sr	34,19 (14,66)	15,77 (3,87)	12,34 (3,77)	5,73 (3,00)	25,08 (5,97)	
Br		6,70 (0,59)	1,77 (0,29)	0,55 (0,17)	0,69 (0,19)	1,14 (0,25)
Pb	6,78 (2,16)	14,59 (1,22)	3,25 (0,56)	4,31 (0,63)	5,55 (0,72)	3,75 (0,62)

Elemento	concentrações em ng/m^3					
	<0,25	0,25-0,5	0,5-1,0	1,0-2,0	2,0-4	>4,0
	1	2	3	4	5	6
Mg		10,14 (3,25)	5,52 (1,82)	4,36 (3,16)	7,78 (2,98)	17,55 (3,88)
Al		3,26 (1,08)	4,32 (1,27)	28,30 (3,22)	135,21 (8,52)	367,79 (19,24)
Si		2,67 (0,88)	6,08 (1,96)	23,08 (1,19)	119,53 (7,97)	418,65 (21,50)
P		11,62 (1,11)	7,47 (0,93)	4,89 (0,75)	9,38 (1,48)	12,46 (1,69)
S		80,98 (4,59)	101,34 (5,56)	31,14 (2,36)	52,32 (3,66)	40,53 (3,01)
Cl			0,69 (0,17)		7,77 (1,08)	5,61 (0,88)
K	32,33 (4,23)	84,64 (4,57)	54,56 (3,05)	0,03 (0,54)	21,97 (1,53)	53,54 (3,02)
Ca	8,53 (2,81)	0,80 (0,27)	0,59 (0,19)	9,86 (0,82)	64,20 (3,44)	170,97 (8,72)
Ti	5,86 (1,93)	0,67 (0,22)	0,72 (0,24)	1,76 (0,35)	10,66 (0,79)	33,24 (1,83)
V		0,64 (0,21)	0,62 (0,53)	0,60 (0,28)	0,77 (0,25)	0,93 (0,31)
Mn	4,35 (1,44)	0,50 (0,17)	0,50 (0,17)	0,48 (0,19)	0,60 (0,20)	1,51 (0,31)
Fe	0,02 (0,01)	0,48 (0,10)	6,99 (0,49)	37,80 (1,99)	181,74 (9,17)	503,49 (25,25)
Cu	3,20 (1,06)	0,34 (0,11)	0,34 (0,11)	0,35 (0,12)	0,40 (0,15)	1,03 (0,22)
Zn	3,00 (1,00)	1,81 (0,21)	1,69 (0,21)	1,31 (0,17)	1,79 (0,22)	4,81 (0,39)
Sr	47,32 (10,33)		2,07 (1,62)	6,90 (3,03)	25,65 (6,41)	
Br		3,86 (0,43)	1,54 (0,28)	0,37 (0,14)	1,26 (0,26)	0,31 (0,14)
Pb	15,36 (2,35)	13,82 (1,18)	2,49 (0,51)	3,45 (0,58)	5,43 (0,72)	3,68 (0,64)

IMPACTADOR IF-C

TABELA VI.5

conta o erro estatístico obtido através do programa HEX e o erro de 5% que é estimado na leitura do fluxo de ar durante as amostras. Deve-se interpretar estes erros como sendo o mínimo na determinação das concentrações dos elementos analisados. Correções de auto-absorção nas amostras são calculadas admitindo-se que os elementos estão distribuídos uniformemente na mesma.

Os espaços que não estão preenchidos na tabela significam que não foram detectados traços destes elementos no estágio correspondente, ou os valores de correção para branco são maiores do que as quantidades detectadas. Uma terceira possibilidade é a determinação da concentração de um elemento abaixo do limite de detecção mas cujo valor de correção para branco é menor do que a quantidade detectada. Nestes casos os valores apresentados só possuem significado qualitativo, indicando a presença dos mesmos na amostra.

3. Gráficos

As figuras VI.1-VI.17 mostram as distribuições das concentrações por elemento, por estágio, para cada impactador. Os valores de distribuição para cada estágio assinalados com (—) indicam quantidades acima do limite de detecção, e os valores assinalados com (++) indicam quantidades presentes na amostra abaixo do limite mínimo de detecção.

4. Comportamento das distribuições de concentrações para os impactadores do IFUSP e da FSU

Antes de iniciar a comparação dos resultados dos dois conjuntos de impactadores uma análise do comportamento de ca

da conjunto deve ser feita separadamente. Os gráficos correspondentes ao conjunto de impactadores do IFUSP, figuras VI.1-V.17, para os elementos Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, V, Mn e Cu, para os três impactadores IF-A, IF-B e IF-C, têm o mesmo tipo de distribuição de concentração com o diâmetro aerodinâmico da partícula. As distribuições de concentrações para os elementos P, S, Cl, Zn e Pb apresentam distorções de um impactador para outro, embora as concentrações totais estejam de acordo entre si. As distribuições de Br e Sr, para os três impactadores, não estão de acordo entre si indicando distorções mais distintas que os casos anteriores, embora ainda neste caso as concentrações totais para todos os estágios estejam de acordo.

Com relação aos impactadores da FSU, ainda nas mesmas figuras, verifica-se que para o impactador 127-H há uma distorção de todas as distribuições de concentrações em relação ao conjunto dos impactadores do IFUSP e ao impactador 128-H. O fato de se encontrar concentrações maiores nos estágios 1, 2 e 3 para os elementos Mg, Al, Si e P indica que houve perda da eficiência de impactação nos estágios para coleta de partículas maiores do que $1,0\mu\text{m}$. Isto pode ser concluído porque a maior parte das partículas correspondentes a estes elementos são provenientes de processos de erosão na crosta terrestre e são predominantemente encontrados no diâmetro aerodinâmico maior que $1,0\mu\text{m}$ ⁽²⁸⁾.

Quanto às concentrações totais temos que para os elementos Mg, Al, Si, S, Cl, K, Cu e Pb elas estão de acordo entre si, mas para os elementos P, Ca, Mn, Fe e Br ocorrem variações de 75% a 65% de um impactador para outro. Para os elementos Ti, V, Mn, Zn e Sr as distorções são maiores do que para os outros elementos. Estas distorções podem ser explicadas levando-se

em conta a perda da eficiência de impactação nos estágios para coleta de partículas maiores que $1,0\mu\text{m}$ e a consequente perda destas partículas nas paredes do impactador. Há ainda a possibilidade de saturação durante a amostragem, visto que o intervalo de tempo total de amostragem para cada conjunto de impactador foi o dobro do que é normalmente utilizado em áreas urbanas. Desta maneira na comparação do impactador 127-H com os impactadores do IFUSP, somente será considerado a concentração de matéria particulada total e a concentração total para todos os estágios, por elemento analisado; para o impactador 128-H serão consideradas as concentrações por elemento, por estágio e concentrações totais por elemento, para todos os estágios bem como concentração total de matéria particulada.

No capítulo seguinte serão definidos os critérios de comparação entre os impactadores do IFUSP e da FSU, e os resultados de todos os impactadores serão comparados com os resultados do filtro sequencial utilizado no mesmo período de amostragem, no mesmo local.

VI.11

CAPÍTULO VII - COMPARAÇÃO DE RESULTADOS DOS IMPACTADORES DO IFUSP E DA FSU

1. Introdução

A partir dos resultados apresentados no capítulo anterior serão definidos critérios de comparação entre os dois conjuntos de impactadores. Serão levantadas hipóteses para a explicação das discrepâncias observadas entre os resultados das análises correspondentes aos dois conjuntos.

2. Critérios de Comparação entre os Impactadores

Os critérios de comparação a serem utilizados nos dois impactadores serão os seguintes:

- a) Concentração de particulado ($\eta\text{g}/\text{m}^3$), por estágio de impactação.
- b) Concentração de particulado total ($\eta\text{g}/\text{m}^3$), por impactador.
- c) Concentração total ($\eta\text{g}/\text{m}^3$) por elemento, por impactador.
- d) Concentração ($\eta\text{g}/\text{m}^3$) por elemento, por estágio de impactação.

Deve-se acrescentar que paralelamente às amostragens com impactadores foram feitas coletas de aerossol atmosférico com amostrador de filtro sequencial (29,30). A finalidade destas amostragens foi a de investigar o comportamento da distribuição temporal das concentrações totais por elemento. Assim, integrando - se os resultados obtidos com o filtro sequencial no mesmo intervalo

de tempo de amostragem com os impactadores, pode-se comparar as concentrações totais por elemento, para cada impactador, com os resultados do amostrador de filtro sequencial.

No tópico seguinte serão discutidos os resultados das análises das amostragens de acordo com os critérios apresentados acima.

3. Comportamento dos Impactadores do IFUSP e da FSU com os critérios apresentados

(a) Concentração de particulado ($\eta\text{g}/\text{m}^3$), por estágio de impactação.

A tabela VII.1 mostra que o impactador 127-H apresenta concentração de particulado total ($\eta\text{g}/\text{m}^3$) maior no filtro nuclepore e no estágio 3 indicando que houve uma variação na eficiência de impactação nos estágios que correspondem a partículas com diâmetro aerodinâmico maior do que $1,0\mu\text{m}$. Por esta razão, a característica da distribuição de concentração de particulado ($\eta\text{g}/\text{m}^3$) por estágio, para este impactador, apresenta forma invertida quando comparada com as distribuições dos outros impactadores. A soma das concentrações de particulado ($\eta\text{g}/\text{m}^3$) dos estágios 6 (intervalo de diâmetro aerodinâmico: $4,0\mu\text{m} - 8,0\mu\text{m}$) e 7 (intervalo de diâmetro aerodinâmico: $8,0\mu\text{m}$) para o impactador 128-H está de acordo com as concentrações de particulado ($\eta\text{g}/\text{m}^3$) do estágio 6 dos impactadores IF-B e IF-C. Para o estágio 6, o impactador IF-A apresenta concentração de particulado da ordem de 25% menor do que as concentrações dos impactadores 128-H, IF-B e IF-C. No estágio 5 (intervalo aerodinâmico: $2,0\mu\text{m} - 4,0\mu\text{m}$) a concentração de particulado ($\eta\text{g}/\text{m}^3$) é menor do que as concentrações corresponden-

Estágio Impactador	< 0,25 1	0,25-0,5 2	0,5-1,0 3	1,0-2,0 4	2,0-4,0 5	> 4,0 6/6+7
127-H	1235,73	209,47	302,67	250,40	281,16	249,30
128-H	338,88	321,93	216,01	388,62	385,40	1714,77
IF-A	113,24	328,45	243,48	363,30	471,37	1272,35
IF-B	81,90	411,68	208,60	208,61	556,31	1842,08
IF-C	119,97	216,23	197,53	158,68	646,46	1636,10

TABELA VII.1 - Concentração (ng/m^3) de matéria particulada por estágio de impactação

Estágio Impactador	1	2	3	4	5	6/6+7
127-H	0,487	0,0828	0,120	0,0990	0,111	0,0986
128-H	0,101	0,0957	0,0642	0,115	0,115	0,510
IF-A	0,0406	0,118	0,0872	0,130	0,169	0,456
IF-B	0,0245	0,124	0,0630	0,0630	0,169	0,557
IF-C	0,0403	0,0727	0,0664	0,0533	0,217	0,550

TABELA VII.2 - Razão entre as concentrações de matéria particulada (ng/m^3) por estágio e matéria particulada total (ng/m^3)

tes aos impactadores IF-A, IF-B e IF-C, verificando-se uma variação de concentração da ordem de 20%, 30% e 40% respectivamente. Para o estágio 4 (intervalo aerodinâmico: $1,0\mu\text{m}$ - $2,0\mu\text{m}$), a concentração de particulado no impactador 128-H é maior do que as concentrações correspondentes aos impactadores IF-A, IF-B e IF-C. Isto é uma consequência de que variações na eficiência de impactação num estágio são compensadas em parte, nas eficiências dos estágios seguintes e na sobrecarga do filtro nuclepore⁽¹⁸⁾. O estágio 3 (intervalo de diâmetro aerodinâmico: $0,5\mu\text{m}$ - $1,0\mu\text{m}$) apresenta resultados próximos para todos os impactadores, excluindo - se o impactador 127-H.

Os resultados para os estágios 1 (filtro nuclepore) e 2 (intervalo aerodinâmico: $0,25\mu\text{m}$ - $0,5\mu\text{m}$) podem ser interpretados da mesma maneira que os estágios 4, 5 e 6 (ou 6+7 para os impactadores da FSU).

A tabela VII.2 mostra as razões de concentração de particulado ($\eta\text{g}/\text{m}^3$) por estágio pela concentração de particulado total ($\eta\text{g}/\text{m}^3$), por impactador. Isto permite verificar os estágios mais sobrecarregados dos impactadores.

(b) Concentração de particulado total ($\eta\text{g}/\text{m}^3$), por impactador

A tabela VII.3 apresenta os valores de concentrações de particulado total ($\eta\text{g}/\text{m}^3$) por impactador. De acordo com esta tabela o valor de concentração de particulado total correspondente ao impactador 127-H é da ordem de 10% a 25% menor quando comparado com os outros impactadores. Isto indica possíveis per

Impactador	C_t (ng/m ³)
127-H	2528,73
128-H	3365,61
IF-A	2792,19
IF-B	3309,18
IF-C	2974,97

TABELA VII.3 - Concentração de matéria particulada total (ng/m³)

das nas paredes dos estágios de impactação. Os impactadores IF-A e IF-C apresentam concentrações menores do que os impactadores 128-H e IF-B. Porém não podemos afirmar que neste caso houve perda nas paredes dos impactadores porque todas estas concentrações estão de acordo com os resultados obtidos na análise das amostras de filtro sequencial. Possíveis variações nas superfícies de mylar nos estágios de impactação podem causar estas discrepâncias. Verifica-se, tabela VII.3, que em relação ao impactador 128-H os impactadores do IFUSP apresentam menor concentração de particulado total.

(c) Concentração total ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) por elemento, por impactador.

Na tabela VII.4, os impactadores IF-A, IF-B e IF-C apresentam resultados coerentes para as concentrações totais de cada elemento analisado. Os impactadores 127-H e 128-H apresentam discrepâncias nas concentrações dos elementos presentes nas partículas maiores do que $1,0\mu\text{m}$. Para os elementos presentes nas partículas predominantes no intervalo de diâmetro aerodinâmico de $0,25\mu\text{m}$ a $1,0\mu\text{m}$ os resultados são coerentes, como por exemplo, K e Pb. Para todos os impactadores as concentrações dos elementos predominantes são Fe, Si, S, K, Ca e Al. Para os elementos Al, P e Cu, temos resultados coerentes para os impactadores do IFUSP e da FSU, porém não coerentes entre os dois grupos de impactadores. Isto indica que durante a análise das amostras não houve tratamento adequado quanto aos valores de concentrações de elementos presentes nos anéis em branco dos impactadores. Isto se deve ao fato de que foram utilizados dois conjuntos distintos de valores destas concentrações, um para os impactadores da FSU e o outro para os impactadores do IFUSP. A tabela VII.4 mostra que os resultados do

Elemento	127-H	128-H	IF-A	IF-B	IF-C	A.F.S.
Mg	113,94	88,85	46,86	72,28	45,35	
Al	230,44	155,38	442,97	581,14	538,88	435,14
Si	290,62	420,15	497,44	595,94	570,01	566,54
P	213,69	113,15	50,47	66,29	45,82	85,67
S	561,08	390,65	477,77	422,85	306,31	456,13
Cl	113,00	125,25	35,92	20,62	13,38	85,08
K	295,22	327,25	230,61	295,94	251,07	423,02
Ca	111,45	342,97	232,49	278,36	254,95	242,57
Ti	19,97	123,80	43,75	55,47	52,91	38,91
V		3,22	3,57	3,80	3,56	28,90
Mn	1,42	3,50	7,09	7,16	7,49	
Fe	467,95	1138,85	587,99	747,03	730,52	557,29
Cu	3,62	3,88	5,63	5,92	5,66	19,51
Zn	4,76	21,10	12,13	14,19	14,41	17,21
Br	31,63	12,70	7,88	10,85	7,34	15,15
Sr	2,04	29,59	80,73	93,11	81,94	0,958
Pb	67,90	65,12	28,89	38,23	44,23	75,89

TABELA VII.4 - Concentração total (ng/m^3) por elemento para cada impactador e para o amostrador de filtro sequencial (A.F.S.)

filtro sequencial estão mais próximos dos resultados dos impactadores do IFUSP do que para os impactadores da FSU. Isto permite concluir que para os elementos Al, Si, P, S, Ca, Ti, Fe, Zn e Br os resultados dos impactadores do IFUSP são confiáveis. Para os elementos Cl, K, V, Cu, Sr e Pb deve ser feita uma nova análise para correções de valores de concentrações destes elementos. As concentrações totais dos seguintes elementos presentes no impactador 127-H estão de acordo com os resultados do amostrador de filtro sequencial: S, Cl, Fe e Pb. As demais concentrações dos outros elementos do impactador 127-H mostram variações maiores do que 30% quando comparadas com os resultados deste amostrador. Para o impactador 128-H as concentrações totais dos elementos Si, P, S, K, Ca, Br e Pb estão de acordo com os resultados do amostrador de filtro sequencial. As demais concentrações dos outros elementos presentes nas amostras apresentam variações da mesma ordem de grandeza que as do impactador 127-H.

(d) Concentração ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) por elemento, por estágio de impactação.

Neste caso só poderemos comparar os resultados do impactador 128-H com os resultados dos impactadores do IFUSP. O importante aqui será o comportamento geral das distribuições de concentrações, figuras VI.1-VI.17, quando comparamos os impactadores do IFUSP e o impactador 128-H. Quando as distribuições de concentrações apresentam variações de mais de uma ordem de grandeza, e a forma das distribuições forem as mesmas para todos os impactadores, deve-se concluir que as concentrações dos anéis em branco não estão determinadas corretamente. A ausência de uniformidade na correção de concentração afeta por um valor constante todos os estágios dos impactadores. Isto deve ser interpretado

como fonte de erro sistemático na análise das amostras de aeros -
sól atmosférico.

Abaixo está descrito detalhadamente o comportamen
to das distribuições de concentrações para todos os elementos ana
lisados nos impactadores IF-A, IF-B, IF-C e 128-H.

Mg: A figura VI.1 mostra que para o impactador 128-H as par
tículas com componente deste elemento estão distribuídas nos está
gios 3 e 4, nos intervalos de diâmetro aerodinâmico $0,5\mu\text{m} - 1,0\mu\text{m}$
e $1,0\mu\text{m} - 2,0\mu\text{m}$ respectivamente, sendo a maior concentração encon -
trada no estágio 4. Para os impactadores IF-A, IF-B e IF-C temos
concentrações acima do limite de detecção nos estágios 5 e 6, equi
valente aos intervalos de diâmetro aerodinâmico

$2,0\mu\text{m} - 4,0\mu\text{m}$ e $> 4,0\mu\text{m}$ respectivamente, onde a maior concentra
ção nos três casos ocorre no estágio 6. Para os três impactadores
do IFUSP temos concentrações abaixo do limite de detecção nos es
tágios 2, 3 e 4 que correspondem aos intervalos de diâmetro aerodi
nâmico $0,25\mu\text{m} - 0,5\mu\text{m}$, $0,5\mu\text{m} - 1,0\mu\text{m}$ e $1,0\mu\text{m} - 2,0\mu\text{m}$ respectivamente. Pa
ra todos os casos não foram detectadas concentrações no filtro nu
cleopore. Considerando os estágios 5 e 6 dos impactadores do IFUSP,
3 e 4 para o impactador 128-H e a forma da distribuição, verifica
se um deslocamento das concentrações nos estágios de impactação
entre os dois conjuntos de impactadores (IFUSP e FSU). As concen
trações correspondentes aos impactadores do IFUSP estão desloca -
dos no sentido das partículas maiores em relação às concentrações
correspondentes ao impactador 128-H.

Al: Para este caso, figura VI.2, as concentrações correspon
dentes aos três impactadores do IFUSP apresentam um valor máximo
no estágio 6 e um valor mínimo no estágio 2. Para o impactador
128-H verifica-se um valor máximo de concentração no estágio 4 e

um valor mínimo no estágio 2; não foi detectada a presença deste elemento no estágio 5 do impactador 128-H. Para todos os impactadores não foram detectadas concentrações deste elemento no filtro nuclepore. Para os estágios 2 e 3 o comportamento das distribuições é semelhante em todos os casos. No estágio 4 o impactador 128-H apresenta concentração maior que os impactadores do IFUSP. Desta maneira deduz-se que partícula com componente de Al que foram coletadas no estágio 4 do impactador 128-H, estão distribuídas nos estágios 5 e 6 dos impactadores do IFUSP.

Si: A figura VI.3 mostra um comportamento das distribuições semelhante ao Al para os impactadores do IFUSP. Para o impactador 128-H verifica-se um comportamento da distribuição semelhante ao Al nos estágios 4, 5 e 6+7. Para todos os casos o máximo das distribuições ocorrem no estágio 6 de impactação. O valor mínimo das distribuições para os impactadores do IFUSP ocorrem no estágio 2, enquanto que para o impactador 128-H ocorrem no estágio 3. Porém, para os impactadores IF-B e IF-C o valor mínimo está abaixo do limite de detecção, o que equivale a dizer que o valor correspondente ao estágio 3 é mais conclusivo nestes impactadores.

P: Os impactadores IF-B e IF-C, figura VI.4, apresentam valor mínimo da distribuição nos estágios 3 e 4 respectivamente. Para todos os casos o valor máximo das distribuições ocorreu no estágio 6, impactadores do IFUSP, ou 6+7, impactador 128-H. A distribuição de concentração para o impactador IF-A, apresenta um valor máximo no estágio 3 e valor mínimo no estágio 5, porém a forma geral da distribuição não muda para os outros estágios. Para os impactadores do IFUSP foi detectada a presença deste elemento no filtro nuclepore, enquanto que para o impactador 128-H ocorre

a presença deste elemento no filtro nuclepore mas não ocorre no estágio 4. O comportamento da distribuição nos estágios 4 e 5 do impactador 128-H é semelhante ao que foi verificado para o Al e Si. Comparando-se as distribuições dos impactadores 128-H, IF-B e IF-C verifica-se que para os impactadores do IFUSP elas estão deslocadas no sentido das partículas maiores do que $1,0\mu\text{m}$.

Br: Verifica-se que nos estágios 1, 2, 3 e 4 dos impactadores do IFUSP, figura VI.15, as distribuições apresentam um comportamento semelhante enquanto que para o estágio 5 o impactador IF-C apresenta um valor de concentração maior do que o detectado nos impactadores IF-A e IF-B. Os impactadores IF-A e IF-C apresentam o valor mínimo da distribuição no estágio 6 enquanto que para o impactador IF-B o valor mínimo da distribuição ocorre no estágio 4. Para os impactadores do IFUSP o valor máximo das distribuições ocorre no estágio 2. O impactador 128-H apresenta valor mínimo de distribuição no estágio 4 e valor máximo no filtro nuclepore. Verifica-se neste caso um deslocamento das distribuições correspondentes aos impactadores do IFUSP no sentido das partículas maiores do que $1,0\mu\text{m}$.

Pb: As distribuições de concentrações para os impactadores IF-B e IF-C, figura VI.17, nos estágios 2, 3, 4, 5 e 6 mostram o mesmo comportamento com valor máximo relativo no estágio 5. O valor mínimo das distribuições para os impactadores do IFUSP ocorreu no estágio 3. Para os impactadores IF-A e IF-B o valor mínimo ocorreu no estágio 2 e para o impactador IF-C o valor máximo está no filtro nuclepore. A presença deste elemento no filtro nuclepore dos impactadores IF-A e IF-B está abaixo do limite de detecção. A distribuição de concentrações para o impactador IF-A apresenta um máximo relativo no estágio 4, enquanto que no estágio 3 deste impactador a concentração deste elemento está abaixo do limite de detecção. Isto indica uma sobrecarga do estágio 4, no impactador

IF-A. para partículas que contêm Pb. Na mesma figura, o impactador 128-H apresenta, na distribuição de concentrações de Pb, um valor máximo relativo no estágio 5 e um valor mínimo relativo no estágio 3. Os valores detectados nos estágios 1 e 6 estão abaixo do limite de detecção. Desta maneira, comparando-se as distribuições nos estágios 2, 3, 4 e 5 para todos os impactadores verifica-se que a forma das distribuições é a mesma para os dois conjuntos de impactadores. As discrepâncias verificadas nos estágios 1 e 6 (ou 6+7) entre os impactadores do IFUSP e da FSU podem ser associadas ao fato de que na detecção de concentrações abaixo do limite de detecção os erros devem ser maiores e, portanto, deve ser considerado somente o caráter qualitativo da presença do elemento na amostra.

Ca: Nos estágios de impactação 3, 4, 5 e 6 verifica-se que o comportamento das distribuições, figura VI.8, é o mesmo para os impactadores 128-H, IF-A, IF-B e IF-C. Para os impactadores do IFUSP o valor mínimo das distribuições ocorreu no estágio 3, onde para os impactadores IF-A e IF-C este valor está abaixo do limite mínimo de detecção. Para o impactador 128-H o valor mínimo da distribuição corresponde ao estágio 2, e também está abaixo do limite mínimo de detecção. Os impactadores do IFUSP apresentam concentrações de mesma ordem de grandeza no filtro nuclepore, embora para os impactadores IF-A e IF-B estas concentrações estejam abaixo do limite mínimo de detecção. Para o impactador 128-H não foi detectada a presença deste elemento no filtro nuclepore.

Ti: Para os impactadores IF-A, IF-B e IF-C, figura VI.9, as distribuições de concentrações são semelhantes na sua forma e nos valores máximo e mínimo. Os valores de concentrações correspondentes aos estágios 1, 2 e 3 estão abaixo do limite de detecção nos três casos. Para o impactador 128-H verifica-se que nos estágios

5 e 6+7 as concentrações apresentam valores praticamente iguais e a concentração do estágio 4 é aproximadamente quatro vezes maior do que as concentrações que foram observadas neste estágio para os impactadores do IFUSP. Não foi detectada a presença deste elemento nos estágios 1, 2 e 3 deste impactador. Conclui-se que as partículas que apresentam Ti, em todos os casos, possuem diâmetro aerodinâmico maior do que $1,0\mu\text{m}$.

Fe: Para os dois conjuntos de impactadores, IFUSP e FSU, figura VI.12, o comportamento das distribuições é o mesmo. Verifica-se que para os impactadores do IFUSP e da FSU os valores máximos das concentrações ocorreram nos estágios 6 e 6+7 respectivamente. Para os impactadores do IFUSP o valor mínimo da distribuição ocorreu no estágio 2, enquanto que para o impactador 128-H o valor mínimo está no filtro nuclepore, porém é um valor abaixo do limite de detecção. Nos impactadores do IFUSP não foi detectada a presença deste elemento no filtro nuclepore, e no impactador 128-H não foi detectada a presença deste elemento no estágio 2. Também neste caso verifica-se a predominância de partículas maiores do que $1,0\mu\text{m}$ para todos os impactadores.

V: A presença de V em todas as amostras não permite tirar conclusões sobre as distribuições deste elemento, pois para todos os impactadores as concentrações deste elemento que foram detectadas estão abaixo do limite mínimo de detecção, figura VI.10. Para todos os impactadores as concentrações detectadas são da mesma ordem de grandeza; no impactador 128-H não foi detectado este elemento nos estágios de impactação ou no filtro nuclepore.

Cu: Verificam-se concentrações de Cu em todos os estágios para os impactadores do IFUSP, figura VI.13. Porém, as concentrações que estão acima do limite de detecção correspondem ao está -

gio 6 para os impactadores IF-A e IF-B, e aos estágios 5 e 6 para o impactador IF-C. Para o impactador 128-H foi verificada a presença deste elemento nos estágios 5 e 6+7, porém ambas abaixo do limite mínimo de detecção. Conclui-se que as partículas com este elemento em sua composição encontram-se predominantemente nos estágios 5 e 6 (ou 6+7) que correspondem ao intervalo de diâmetro aerodinâmico $> 2,0 \mu\text{m}$.

Zn: A figura VI.14 mostra que as distribuições de concentrações deste elemento, para os impactadores do IFUSP, nos estágios 4, 5 e 6 apresentam o mesmo comportamento. Para os impactadores IF-B e IF-C os valores mínimos das distribuições ocorrem no estágio 4, enquanto que para o impactador IF-A o valor mínimo ocorreu no estágio 3. Nos impactadores do IFUSP, todos os valores máximos das distribuições correspondem ao estágio 6. Verifica-se que no filtro nuclepore todos os valores de concentrações estão abaixo do limite de detecção. No impactador 128-H verifica-se o mesmo comportamento das distribuições de Zn e Ti nos estágios 5 e 6+7. O valor mínimo da distribuição, para este impactador, ocorreu no estágio 4, e o valor máximo ocorreu no filtro nuclepore, embora este valor esteja abaixo do limite mínimo de detecção. Para todos os impactadores a forma das distribuições é a mesma nos estágios 1, 2 e 3.

S: O comportamento das distribuições deste elemento é o mesmo nos dois conjuntos de impactadores, figura VI.5. O mesmo comportamento observado nos estágios 5 e 6+7 do impactador 128-H nas distribuições de Mg, Al, Si e P também ocorre neste caso. Não foi detectada a presença de S no estágio 5 deste impactador. Para os impactadores IF-A e IF-B os valores mínimos das distribuições correspondem ao estágio 5, enquanto que para o impactador IF-C o valor mínimo corresponde ao estágio 4. Os valores máximos das distri-

buições correspondem ao estágio 3 para os impactadores IF-A e IF-C, e estágio 2 para o impactador IF-B. Verifica-se neste caso o deslocamento das distribuições de concentrações dos impactadores do IFUSP, em relação ao impactador 128-H, no sentido das partículas maiores do que $1,0\mu\text{m}$.

K: As distribuições deste elemento, figura VI.7, mostram que para os impactadores do IFUSP os valores máximos e mínimos de concentrações correspondem aos estágios 2 e 4 respectivamente. Para o impactador 128-H os valores máximo e mínimo da distribuição correspondem aos estágios 2 e 5 respectivamente. Para todos os impactadores a forma das distribuições é a mesma.

As distribuições de concentrações para o Cl, Mn e Sr são as que apresentam distorções que não permitem fazer comparações entre os estágios de impactação. As quantidades de Cl e Sr detectadas nos impactadores não estão de acordo com as quantidades detectadas no amostrador de filtro sequencial. Quanto ao Mn não foi possível tirar conclusões quanto à concentração total devido à falta de dados para a comparação com o amostrador de filtro sequencial.

No capítulo seguinte serão discutidos os fatores que podem causar os deslocamentos das distribuições no sentido das partículas maiores do que $1,0\mu\text{m}$.

CAPÍTULO VIII - CONCLUSÕES

1. Introdução

Discutem-se os critérios de correções das concentrações dos elementos detectados nos estágios dos impactadores (valores de concentração de elementos detectados nos anéis em branco). São apresentados valores percentuais das concentrações totais de elementos na massa total do particulado nas amostras de aerossol atmosférico. Discutem-se as origens de três grupos de elementos:

Grupo I: Al, Si, Ca, Ti e Fe

Grupo II: S, K

Grupo III: Br e Pb

2. Correções de valores de concentrações dos elementos analisados nas amostras de aerossol atmosférico

Até o presente momento não existe um critério definido na escolha de valores de correções para as concentrações dos elementos analisados nas amostras de aerossol atmosférico. O procedimento comum seguido pelos grupos do IFUSP e da FSU, que trabalham na análise PIXE, consiste em irradiar um conjunto de anéis para impactadores que estiverem sob as mesmas condições de amostragem, mas que não foram utilizados para a coleta de aerossóis atmosféricos. Assim, possíveis contaminações que afetam as amostras, seja por manuseio durante o processo de amostragem, ou durante o posicionamento das mesmas durante a irradiação na câmara PIXE também apresentam probabilidade de estarem presentes nestes anéis em "branco". As concentrações dos elementos que são detectadas nestes anéis são subtraídas das concentrações detectadas nas

amostras de aerossol atmosférico. A experiência mostra que, para a maioria dos casos, as concentrações dos elementos analisados nos anéis em branco são de pelo menos uma ordem de grandeza menores do que as concentrações dos mesmos elementos detectados nas amostras de aerossol atmosférico. Porém são frequentes os casos onde dois ou mais conjuntos de anéis em branco estiverem presentes em uma mesma amostragem e durante a análise PIXE verificam-se que elementos detectados em um conjunto não forem detectados em outro. Nestes casos, o procedimento adotado consiste em calcular a média aritmética dos valores obtidos nas análises dos anéis em branco.

Para o presente estudo de impactadores foram utilizados dois conjuntos de valores de correções para branco para os estágios 2, 3, 4, 5, 6 e 7. Verificam-se nas tabelas VIII.1 e VIII.2 que existe uma variação grande nos valores adotados para os impactadores do IFUSP e impactadores da FSU. Para as correções de concentrações detectadas no filtro nuclepore foi utilizado um único conjunto para os impactadores do IFUSP e FSU. A tabela VIII.2 mostra os valores utilizados para o filtro nuclepore. Muitas vezes os valores de correções para branco são escolhidos pelo experimentador⁽¹⁷⁾, decide-se pela presença ou não do elemento no anel em branco comparando-se a quantidade detectada com o limite mínimo de detecção. Caso este valor esteja abaixo do limite de detecção adota-se o valor zero para a concentração deste elemento no anel em branco. Outro critério adotado consiste na comparação dos valores de concentrações obtidos num conjunto de anéis em branco; caso em 70% ou 75% dos anéis não foi detectada a presença de um determinado elemento considere o elemento ausente dos anéis em branco.

Elemento	IF-A	IF-B	IF-C
Mg	4,82	4,78	4,97
Al	5,88	5,78	6,01
Si	3,26	3,24	3,37
P	11,07	10,98	11,43
S			
Cl	5,56	5,51	5,74
K	3,93	3,90	4,06
Ca	1,79	1,78	1,84
Ti	0,73	0,72	0,75
V	0,62	0,62	0,64
Mn	0,52	0,51	0,53
Fe	0,94	0,94	0,98
Cu	0,48	0,48	0,50
Zn	0,89	0,88	0,92
Br	0,32	0,31	0,33
Sr	3,52	3,49	3,63
Pb	0,96	0,95	0,99

TABELA VIII.1 - Valores de concentração (ng/m^3) para os anéis em branco dos impactadores do IFUSP (superfície de mylar)

Elemento	Filtro nuclepore		Superfície de mylar (filme de parafina)		Superfície de mylar (filme de vaselina)	
	127-H	128-H	127-H	128-H	127-H	128-H
Mg	77,51	81,30	10,29	10,79	17,78	18,65
Al	132,89	139,37	18,96	19,88	17,98	18,86
Si	124,42	130,49	15,69	16,47	15,96	32,99
P	102,92	107,94	31,33	32,86	31,46	32,99
S	123,12	129,12	11,92	12,50	20,26	21,25
Cl	61,49	64,49	4,17	4,37	5,99	6,29
K						
Ca						
Ti						
V	7,36	7,72			0,85	0,89
Mn					1,95	2,05
Fe	4,56	4,78				0,75
Cu						
Zn			1,76	1,84	1,82	1,91
Br	contaminado	contaminado				
Sr						
Pb						

TABELA VIII.2 - Valores de concentrações (ng/m^3) para os anéis em branco dos impactadores da FSU

Como se pode verificar não existe justificativa para se adotar um ou outro critério para os valores de correções para branco nas amostras. Porém, conforme os resultados apresentados nos capítulos VI e VII verifica-se que as distorções nas distribuições de concentrações são maiores para os elementos cujos valores de correções para branco são comparáveis com os valores corrigidos de concentração total ($\eta \text{ g/m}^3$) por elemento. Os valores de concentrações para branco no amostrador de filtro sequencial possuem maior acurácia devido ao fato de serem obtidos como a média de 5 valores detectados sobre o mesmo filtro onde a amostra está depositada. Assim, para o filtro nuclepore, os valores de correções para branco devem estar próximos dos valores de correções para o amostrador de filtro sequencial. Logo, para valores de concentrações totais para todos os tamanhos de partículas, por elemento, os valores detectados no amostrador de filtro sequencial são confiáveis, dentro dos limites de erro de análise PIXE.

Examinando-se as concentrações totais por elemento, para cada impactador, e a concentração total do mesmo elemento no amostrador de filtro sequencial, verifica-se que elas diferem cada vez mais à medida que os valores das concentrações para branco aproximam-se dos valores corrigidos do mesmo elemento. Isto pode ser verificado na tabela VIII.3, onde foram coletados dados para os quais os valores de correção para branco são diferentes de zero. As variáveis α , β estão definidas abaixo:

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^8 \text{concentrações para branco (nylar + filtro nuclepore)} (\eta \text{ g/m}^3)}{\sum_{i=1}^8 \text{concentrações corrigidas para branco} (\eta \text{ g/m}^3)}$$

$$\beta = \frac{\text{CONCENTRAÇÃO DETECTADA NO AMOSTRADOR DE FILTRO SEQUENCIAL} \left(\text{ng/m}^3 \right)^{-98-}}{\sum_{i=1}^x \text{concentrações corrigidas para branco} \left(\text{ng/m}^3 \right)}$$

impactadores do IFUSP: $j = 6$

impactadores da FSU : $j = 7$

Outra fonte de erros na análise de aerossóis atmosféricos é o controle da camada de parafina ou vaselina que é utilizada como material aderente nos anéis de impactadores. A espessura do filme destes materiais sobre o mylar é de $90 \mu\text{g/cm}^2$ aproximadamente⁽²⁸⁾. Porém ocorrem variações de um anel para outro devido à deposição irregular destes materiais sobre a superfície de mylar. Isto pode influir na eficiência de impactação dos estágios dos impactadores.

3. Perdas de partículas nos estágios de impactação

Conclui-se pelo que foi apresentado acima que resultados sobre quantidades absolutas de concentrações de elementos medidas pelos dois conjuntos de impactadores (IFUSP e FSU) podem diferir até de uma ordem de grandeza. Variações nas concentrações detectadas pelos dois conjuntos de impactadores foram atribuídas a correções de valores para branco e diferentes valores de eficiência de impactação nos estágios dos impactadores.

Verifica-se que os valores percentuais das concentrações de cada elemento, tabela VIII.4, mostram uma grande concordância entre os impactadores do IFUSP. Os valores percentuais correspondentes ao impactador 128-H não estão de acordo com os impac

Elemento \ Impactador	128-H	IF-A	IF-B	IF-C
	$\alpha-\beta$	$\alpha-\beta$	$\alpha-\beta$	$\alpha-\beta$
Al	0,74-2,80	0,066-0,98	0,050-0,75	0,056-0,81
Si	0,24-1,35	0,033-1,14	0,027-0,95	0,030-0,99
P	0,68-0,76	1,10 -1,70	0,83 -1,29	1,25 -1,87
S	0,28-1,17	0,076-0,95	0,047-1,08	0,068-1,49
Cl	0,27-0,68	0,77-2,39	1,34-4,13	2,04-6,0,5
V	1,11-8,98	0,86-8,10	0,81-7,61	0,90-8,05

TABELA VIII.3 - Comparação dos valores de concentrações de branco com as razões das concentrações detectadas nos impactadores e no amostrador de filtro sequencial.

Impactador Elemento	127-H	128-H	IF-A	IF-B	IF-C	A.F.S.
Mg	4,51	2,64	1,68	2,18	1,52	
Al	9,1	4,6	15,9	17,7	18,1	14,2
Si	11,5	12,5	17,8	18,0	19,2	18,5
P	8,45	3,36	1,81	2,00	1,54	2,80
S	22,2	11,6	17,1	12,8	10,3	14,9
Cl	4,47	3,72	0,93	0,62	0,47	2,78
K	11,7	9,72	8,26	8,94	8,44	13,8
Ca	4,41	10,2	8,33	8,41	8,57	7,93
Ti	0,79	3,68	1,57	1,68	1,78	1,27
V		0,10	0,13	0,11	0,12	0,95
Mn	0,06	0,10	0,25	0,22	0,27	
Fe	18,5	33,8	21,1	22,6	24,6	18,2
Cu	0,14	0,12	0,20	0,18	0,19	0,64
Zn	0,19	0,63	0,43	0,43	0,48	0,56
Br	1,25	0,88	0,28	0,33	0,25	0,50
Sr	0,08	0,38	2,89	2,81	2,75	0,03
Pb	2,69	1,93	1,03	1,16	1,49	2,48

TABELA VIII.4 - Concentração total por elemento/concen-
tração total de matéria particulada %
(g/g)

tadores do IFUSP como consequência das correções de valores para branco ou variações nas eficiências de impactação dos dois conjuntos de impactadores.

Porém existem casos onde houve perda de partículas associadas a dois elementos distintos, cuja característica nestes casos é a diminuição das concentrações percentuais destes elementos na concentração total de particulado; mas cuja proporcionalidade entre as concentrações dos elementos é mantida. Isto pode ser verificado na tabela VIII.5 quando são feitas as razões das concentrações percentuais dos seguintes elementos Fe/Zn, Si/Cu e P/Pb para todos os impactadores. O valor da razão P/Pb para o impactador IF-C não está de acordo com os resultados dos outros impactadores.

4. Origens de traços de elementos na atmosfera

A aplicação do método PIXE na análise de amostras de aerossol atmosférico está associada ao estudo de problemas de poluição do ar onde, através da composição química elementar do aerossol e a sua distribuição de tamanho aerodinâmico, procura-se associar possíveis fontes de emissão de material particulado e composição de fundo no local de amostragem.

A fim de estudar possíveis fontes de elementos presentes na amostras de aerossol atmosférico, é necessário analisar o comportamento das distribuições de concentrações com o tamanho aerodinâmico das partículas de acordo com os seguintes critérios:

(a) forma geral das distribuições

(b) porcentagem da concentração total para partículas com diâmetro $>1,0\mu\text{m}$ e $<1,0\mu\text{m}$

Impactadores Elementos	128-H	IF-A	IF-B	IF-C
Fe/Zn	53,7	49,0	52,5	51,2
Si/Cu	104,0	89,1	100,1	100,8
P/Pb	1,74	1,76	1,72	1,03
K/Ca	0,95	0,99	1,06	0,98

TABELA VIII.5 - Razões das concentrações totais por impactador (g/g)

(c) comparação das razões de concentrações totais e por estágio de impactação, de diferentes elementos, com os valores médios da crosta terrestre.

De acordo com os critérios apresentados acima foram separados três grupos de elementos que apresentam a mesma forma de distribuição:

Grupo I: Al, Si, Ca, Ti e Fe

Grupo II: S, K

Grupo III: Br, Pb

A tabela VIII.6 apresenta as concentrações dos elementos analisados separadas em 2 intervalos de diâmetro aerodinâmico das partículas. Verifica-se que os elementos do grupo I estão presentes predominantemente nas partículas cujo diâmetro aerodinâmico é maior do que $1,0\mu\text{m}$. Isto indica que esses elementos são provenientes de solo e encontram-se na atmosfera na forma de poeira transportada por ventos^(28,29,30). O grupo II apresenta concentrações maiores para partículas com diâmetro aerodinâmico menor do que $1,0\mu\text{m}$. No caso da região de Brasília, a origem destes elementos para partículas cujo diâmetro é $< 1,0\mu\text{m}$ está associada à queima de biomassa e processos de conversão gás-partícula^(33,34). O grupo III está associado à queima de gasolina, e predominam as partículas cujo diâmetro aerodinâmico é menor do que $1,0\mu\text{m}$. Em áreas urbanas verifica-se que o valor da razão entre as concentrações de Br e Pb estão entre 0,3 e 0,4^(29,30). A tabela VIII.7 mostra os valores das razões de concentrações para Al/Fe, Si/Fe, Ca/Fe, Ti/Fe, S/K e Br/Pb. Para as razões destes elementos também estão apresentados os valores médios da crosta terrestre. Verifica-se que de uma maneira geral estes dados indicam um enriqueci-

Elemento \ Impactador	128-H		IF-A		IF-B		IF-C	
	<1,0 μ m	>1,0 μ m	<1,0 μ m	>1,0 μ m	<1,0 μ m	>1,0 μ m	<1,0 μ m	>1,0 μ m
Mg	15,45	73,40	19,83	27,03	24,52	47,76	15,66	29,69
Al	19,67	135,71	15,64	427,33	21,03	560,11	7,58	531,30
Si	37,25	382,90	22,86	474,58	9,58	586,36	8,75	561,26
P	54,41	58,74	21,64	28,83	19,02	47,27	19,09	26,73
S	315,20	75,88	285,45	192,32	266,37	156,48	182,32	123,99
Cl	96,53	28,72	22,49	13,43	3,92	16,70	0,69	13,38
K	211,37	115,88	165,45	65,16	211,66	84,28	171,53	79,54
Ca	9,16	333,81	9,03	223,46	10,91	267,45	9,92	245,03
Ti		123,80	7,01	36,74	7,10	48,37	7,25	45,66
V	2,09	1,13	1,37	2,20	1,39	2,41	1,26	2,30
Mn	1,93	1,57	4,68	2,41	5,03	2,13	5,35	2,59
Fe	19,88	118,97	7,74	580,25	16,45	730,58	7,49	723,03
Cu		3,88	3,60	2,03	3,92	2,00	3,88	1,78
Zn	12,28	8,82	4,98	7,15	5,89	8,30	6,50	7,91
Br	26,69	2,84	6,23	1,65	8,47	2,38	5,40	1,94
Sr	7,84	4,86	67,26	13,47	62,30	30,81	49,39	32,55
Pb	47,07	18,05	19,91	8,98	24,62	13,61	31,67	12,56

TABELA VIII.6 - Concentrações por elemento (ng/m³) para partículas com diâmetro aerodinâmico <1,0 μ m e >1,0 μ m

Razão	Impactador					Amostrador A.F.S.	Valor para a crosta terres- tre
	127-H	128-H	IF-A	IF-B	IF-C		
Al/Fe	0,49	0,14	0,75	0,78	0,74	0,78	1,46
Si/Fe	0,62	0,37	0,84	0,80	0,78	1,02	5,00
Ca/Fe	0,24	0,30	0,40	0,37	0,35	0,44	0,75
Ti/Fe	0,042	0,11	0,074	0,074	0,072	0,070	0,13
S/K	1,90	1,19	2,07	1,43	1,22	1,06	$1,8 \times 10^{-2}$
Br/Pb	0,47	0,45	0,29	0,28	0,17	0,20	0,20

TABELA VIII.7 - Razão das concentrações totais (ng/m^3) dos elementos dos grupos I, II e III.

mento do elemento Fe em relação aos valores médios da crosta ter
restre por um fator 2.

CAPÍTULO IX - SUGESTÕES FUTURAS

1. Introdução

Propõe-se a utilização de um cristal convexo para difração de raio-X característicos que seriam detectados sobre um filme sensível a raios-X. A finalidade deste arranjo experimental é conseguir uma resolução da ordem de 30 eV em 4,0 keV de energia de raios-X. Discute-se a geometria deste sistema e são dados alguns cristais que podem ser utilizados neste arranjo experimental.

2. Determinação da geometria de detecção de um espectrôgrafo de cristal convexo

A idéia de se utilizar um cristal para difratar os raios-X característicos, provenientes da amostra que está sendo irradiada na análise PIXE, não é nova⁽³¹⁾. No método PIXE, os detectores de Si(Li) utilizados atualmente possuem resolução da ordem de 165 eV em 5,4 keV de energia de raios-X⁽³²⁾. Assim, linhas de raios-X que diferem em energia por uma quantidade menor do que 50 eV não são resolvidas dentro de um mesmo espectro de energia. Como foi verificado no capítulo VI, as amostras de aerossol atmosférico podem conter mais do que 20 elementos num único estágio. A complexidade de um espectro de raios-X que possui linhas provenientes de um número grande de elementos distintos é agravada quando num mesmo espectro surgem as transições K, L e M. Assim, quando é de interesse a análise de elementos com números atômicos próximos será conveniente utilizar um sistema de detecção capaz de separar as linhas de raios-X característicos destes elementos. Em particular, o interesse na análise de concentrações de S^(23,34,35,36, 29) e elementos com números atômicos próximos do mesmo impli-

cou em novos esforços para a simplificação do espectro de raios - X característicos destes elementos. Isto pode ser obtido desde que se consiga um sistema de detecção capaz de separar as linhas de raios-X característicos sem perder informações sobre o espectro que está sendo analisado. A seguir descreve-se a geometria de tal sistema utilizando-se um cristal convexo e um filme sensível a raios-X substituindo o detector de Si(Li). A figura IX.1 mostra a geometria de tal sistema com a direção do feixe de partículas incidentes (direção Z), posição da amostra a ser irradiada, posição do cristal em relação à amostra e ponto P sobre a superfície do filme sensível a raios-X. As distâncias e ângulos na figura IX.1 estão definidos a seguir:

$\overline{OA}$: distância de centro da amostra ao centro do cristal convexo.

$\overline{OB}$: raio do cristal convexo

n : normal à superfície do cristal convexo

t : tangente à superfície do cristal convexo

ℓ : largura do feixe de partículas incidentes

K : inclinação do plano do alvo em relação ao eixo X

ϵ : ângulo entre a direção do feixe incidente e o eixo X

γ : ângulo entre a direção do raio-X emitido pelo alvo e o eixo X

θ : ângulo de incidência do raio-X na superfície do cristal

α : ângulo entre a normal n e o eixo x

$\overline{OP}$: distância entre o centro do cristal e o ponto P sobre a superfície do filme onde o raio-X difratado é detectado

δ : ângulo entre a direção da reta MP e o eixo X

Além dos parâmetros acima deve ser fornecida a distância interplanar do cristal (d).

FIGURA IX.1 - Geometria de detecção de um espectrógrafo de cristal convexo.

$$E_i \geq \frac{hc}{2d} \quad (\text{IX.2})$$

Como existe uma relação linear entre o comprimento do filme e a energia do raio-X difratado, tem-se que entre dois pontos consecutivos P_j e P_{j+1} deve existir a seguinte relação:

$$E_{j+1} - E_j = \left[(x_{j+1} - x_j)^2 + (y_{j+1} - y_j)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \cdot C \quad (\text{IX.3})$$

O ponto P_{j+1} pode ser determinado a partir do ponto P_j fazendo-se $E_{j+1} - E_j = \Delta E$, sendo ΔE o incremento de energia escolhido na determinação do lugar geométrico dos pontos P . A partir daí determina-se o lugar geométrico dos pontos equidistantes de P_j a uma distância $\Delta E/C$. Com E_{j+1} determina-se Θ_{j+1} com a relação IX.1:

$$\Theta_{j+1} = \arcsen \frac{hc}{2dE_{j+1}}$$

O próximo passo consiste em se determinar a equação da reta que passa por M_{j+1} e P_{j+1} :

$$y_{j+1} = \operatorname{tg} \delta_{j+1} \cdot x_{j+1} + b_{j+1} \quad (\text{IX.4})$$

o ângulo δ_{j+1} pode ser determinado em função de Θ_{j+1} como é mostrado a seguir:

$$\delta_{j+1} = \frac{\pi}{2} - \Theta_{j+1} + \alpha_{j+1} \quad (\text{IX.5})$$

O lugar geométrico dos pontos P da superfície do filme será determinado a partir das condições iniciais:

E_i : energia mínima do raio-X que é difratado no cristal
 x_0, y_0 : posição do ponto P inicial que corresponde à posição do raio-X de energia E_i que é detectado sobre o filme.
 $(x_0^2 + y_0^2 > \overline{OB}^2)$.

Parâmetros geométricos do sistema que devem ser fornecidos:

- (i) $\overline{OA}$
- (ii) $\overline{OB}$
- (iii) d

O lugar geométrico dos pontos P deve ser tal que satisfaça às seguintes propriedades:

- (1) $2d \cdot \sin \Theta = n\lambda$ ($n=1$) Lei de Bragg
- (2) $\frac{dE}{dS} = C$ ($C = \text{constante} \neq 0$)

onde.

λ : comprimento de onda do raio-X difratado, $\lambda = \frac{hc}{E}$

C: indica que há uma relação linear entre a energia do raio-X difratado e o comprimento do filme utilizado na detecção de raios-X.

A partir das condições iniciais e da propriedade 1) tem-se que o valor do ângulo Θ inicial (Θ_i) será:

$$2d \sin \Theta_i = \frac{hc}{E_i}$$

ou

$$\Theta_i = \arcsin \frac{hc}{2dE_i} \quad (IX.1)$$

obrigatoriamente tem-se

por outro lado,

$$\overline{AM}^2 = \overline{OM}^2 + \overline{OA}^2 - 2 \cdot \overline{OM} \cdot \overline{OA} \cdot \cos \alpha_{j+1} \quad (\text{IX.6})$$

$$\overline{OA}^2 = \overline{AM}^2 + \overline{OM}^2 - 2 \cdot \overline{OM} \cdot \overline{AM} \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} + \Theta_{j+1}\right) \quad (\text{IX.7})$$

substituindo IX.6 e IX.7 vem:

$$\left(\overline{OM} + \overline{OA} \cdot \cos \alpha_{j+1}\right)^2 \cdot \left(\overline{OM}^2 + \overline{OA}^2 - 2 \cdot \overline{OM} \cdot \overline{OA} \cdot \cos \alpha_{j+1}\right) \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} + \Theta_{j+1}\right) \quad (\text{IX.8})$$

Resolvendo a equação IX.8 para os $j+1$ vem:

$$\cos \alpha_{j+1} = \frac{\overline{OM}}{\overline{OA}} \left\{ \left(1 - \cos^2\left(\frac{\pi}{2} + \Theta_{j+1}\right)\right) + \left[\left(\frac{\overline{OA}^2}{\overline{OM}^2} - 1\right) \cdot \cos^2\left(\frac{\pi}{2} + \Theta_{j+1}\right) + \cos^4\left(\frac{\pi}{2} + \Theta_{j+1}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

$\alpha_{j+1} > 0$, logo o sinal positivo é escolhido na raiz da última equação,

$$\alpha_{j+1} = \arccos \left\{ \frac{\overline{OM}}{\overline{OA}} \left\{ \left(1 - \cos^2\left(\frac{\pi}{2} + \Theta_{j+1}\right)\right) + \left[\left(\frac{\overline{OA}^2}{\overline{OM}^2} - 1\right) \cdot \cos^2\left(\frac{\pi}{2} + \Theta_{j+1}\right) + \cos^4\left(\frac{\pi}{2} + \Theta_{j+1}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \right\} \right\} \quad (\text{IX.9})$$

Substituindo-se IX.9, em IX.5 tem-se δ_{j+1} em função de Θ_{j+1} . Em IX.4 determina-se b_{j+1} fazendo-se:

$$\begin{aligned} Y_{j+1} &= \overline{OM} \cdot \sin \alpha_{j+1} \\ X_{j+1} &= \overline{OM} \cdot \cos \alpha_{j+1} \end{aligned} \quad (IX.10)$$

substituindo-se IX.10 em IX.4 vem:

$$\begin{aligned} \overline{OM} \cdot \sin \alpha_{j+1} &= \operatorname{tg} \delta_{j+1} \cdot \overline{OM} \cdot \cos \alpha_{j+1} + b_{j+1} \\ b_{j+1} &= \overline{OM} (\sin \alpha_{j+1} - \operatorname{tg} \delta_{j+1} \cdot \cos \alpha_{j+1}) \end{aligned} \quad (IX.11)$$

assim com IX.5, IX.9 e IX.11 tem-se que IX.4 fica completamente determinada.

Logo com IX-4 e IX.3 tem-se:

$$\frac{\Delta E}{C} = \left[(x_{j+1} - x_j)^2 + (\operatorname{tg} \delta_{j+1} \cdot x_{j+1} + b_{j+1} - y_j)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (IX.12)$$

$$x_{j+1}^2 (tg^2 \delta_{j+1} + 1) + x_{j+1} \cdot 2 (tg \delta_{j+1} (b_{j+1} - y_j) - x_j) + x_j^2 + b_{j+1}^2 - 2 b_{j+1} \cdot y_j + y_j^2 - \frac{\Delta E}{C} = 0 \quad (IX.13)$$

Substituindo os valores de x_{j+1} , obtidos em IX.13, na equação IX.4 teremos um par de valores de y_{j+1} . Assim este método gera dois conjuntos de pontos P_j , sendo que um destes conjuntos corresponde à solução do lugar geométrico procurado.

Este método de determinar o lugar geométrico dos pontos P_j está codificado em linguagem FORTRAN e atualmente encontra-se à disposição na FSU⁽³⁷⁾.

A calibração deste sistema é semelhante à calibração do sistema PIXE com o detector de Si(Li). Determina-se a curva de sensibilidade a partir de irradiações de alvos com massas calibradas. As linhas de raios-X detectados causam o enegrecimento do filme em regiões bem definidas da superfície do mesmo. Com o auxílio de um densitômetro determina-se o grau de enegrecimento do filme através da densidade óptica na superfície do filme. A nova função de sensibilidade para este sistema é definida como:

$$S_i = \frac{\text{densidade óptica}}{\frac{\mu g}{cm^2} \cdot \mu C} \quad (IX.14)$$

Atualmente este sistema está sendo desenvolvido na FSU com um cristal PET de distância interplanar $4,371\text{\AA}$ e raio $76,2\text{mm}$. A constante $\frac{dE}{dS}$ para este sistema foi escolhida 10eV/mm e o intervalo de energia disponível para análise de raios-X é de $1,7\text{ keV}$ a $4,5\text{ keV}$.

Outro cristal que pode ser utilizado é o LiF para a análise de raios-X na faixa de energia de 4,0 keV a 8,0 keV.

O fato que mais influi na resolução deste sistema é a largura ℓ do feixe, e para o cristal PET, num arranjo experimental onde OA é igual a 150mm, e a posição do ponto que corresponde à energia 1,7 keV no filme é tal que $X_O^2 + Y_O^2 = 95\text{mm}$ verifica-se que a largura ℓ tem que obedecer à condição $\ell < 1,0\text{mm}$, a fim de que a resolução em 4,5 keV seja menor do que 40 eV.

APÊNDICE 1

AMOSTRADOR DE FILTRO SEQUENCIAL

O amostrador de filtro sequencial é um instrumento utilizado para se estudar a variação temporal de concentrações de elementos na atmosfera. O princípio básico consiste na utilização de um filtro de nuclepore, de 0,4 μ m de poro, cuja superfície de amostragem muda continuamente no tempo. O filtro nuclepore é de forma retangular de dimensões 2,54 cm por 20,5 cm e é montado em uma moldura de alumínio colocada numa posição fixa de tal forma que um orifício retangular de material Teflon, ou outro plástico, é capaz de percorrer a superfície de nuclepore de um extremo a outro da moldura. Este orifício está conectado à uma bomba de vácuo e ligado mecanicamente ao eixo de um motor que efetua uma rotação por hora. Desta maneira o orifício percorre a superfície de nuclepore à razão de 1mm/hora. Para que toda a superfície de nuclepore seja utilizada em uma amostragem são necessários 7 dias ou 168 horas. Este filtro é analisado através do método PIXE, com um colimador retangular de dimensões 2mm de largura por 5mm de altura. Assim em 84 irradiações, cada uma correspondendo a 2 horas de amostragem tem-se todo o filtro analisado. Os valores de brancos correspondentes são obtidos irradiando-se 5 posições ao longo do filtro nuclepore e abaixo da amostra de aerossol atmosférico. Os valores médios das concentrações dos elementos detectados nas amostras de branco são utilizados nas correções das concentrações dos elementos detectados na amostra de aerossol atmosférico.

Na figura A.1 tem-se o amostrador de filtro sequencial com o filtro nuclepore e o orifício de Teflon.

FIGURA A.1. - Esquema do Amostrador de Filtro Sequen
cial (A.F.S.)

REFERÊNCIAS

1. Broyles, C.D., Thomas, D.A., Haymes, S.K.
Phys. Rev., 89, 715(1953).
2. Burhop, E.H.S.
"The Auger Effect and Other Radiationless Transitions"
(Cambridge, 1952).
3. X-Rays in Atomic and Nuclear Physics
N.A.Dyson (Longman, London, 1973).
4. E.Merzbacher, H.W.Lewis
Handbuch der Physik, vol.34, p. 166
(Ed. S.Flügge, Springer Verlag, Berlin, 1958).
5. H.A.Bethe, E.E.Salpeter
Handbuch der Physik, vol. 35, p. 101 e p. 110.
6. Bambynek, W. et al
Rev. Mod. Phys. 44, 716 (1972).
7. H.V.Freund
X-Ray Spectrometry 4, 90 (1975).
8. Johansson S.A.E., T.B. Johansson
Nucl. Instr. and Methods 137 (1976) 473-516.
9. Ahlberg, M.S.
Nucl. Instr. and Methods 142 (1977) 61-65.
10. S.Bauman, M.Darzi - comunicação particular
11. S.Bauman, M.Darzi
HEX programm Manual and user's instructions
Departament of Oceanography - F.S.U. (1980).
12. Natusch, D.F.S., J.R.Wallace
Atmospheric Environment 10 - 315-324.

13. H.C.Kaufmann, K.R. Akselsson
Advances in X-Ray Analysis, 18 (1975) 353-361.
14. H.C.Kaufmann, K.R.Akselsson, W.J.Courtney
Advances in X-Ray Analysis, 19 (1977) 355.
15. H.C.Kaufmann, K.R.Akselsson, W.J.Courtney
Nucl. Instr. and Methods 142 (1977) 251-257.
16. R.D.Willis, R.L.Walter
Nucl. Instr. and Methods 142 (1977) 231-242.
17. A.C.D.Leslie - comunicação particular
18. Marple, V.A.
Thesis (Ph.D.) - University of Minnesota (1970).
19. Orsini, C.M.Q. , Bouéres, L.C.S.
Revista Brasileira de Física - Fevereiro 1979.
20. Landau L, E.Lifchitz
Fluid Mechanics, London, Pergamon Press, 1959.
21. Feynman, R.P., R.B. Leighton, M.Sands
The Feynman Lectures on Physics - Vol. II - chapter 40 -
chapter 41.
22. Marple, V.A.
Atmospheric Environment, vol. 10, p. 891-896.
23. Leslie, A.C.D., L.C.S.Bouéres, M.Cerullo
Aerossol Emissions from biomass burning - results from
IFUSP-FSU
Collaboration during the NCAR Brushfire 79 expedition in
Central Brazil, August 30 - September 8, 1979. Florida State
University - Department of Oceanography - Air Chemistry Group
Internal Report, January 1980.
24. K.R.Chapman - comunicação particular

25. F.Folkmann et al
Nucl. Instr. and Methods 116 (1974) 487-499.
26. H. Tawara, K.Ishii, S.Morita
Nucl. Instr. and Methods 132 (1976) 503-505.
27. F.Folkmann, J.Borggreen, A.Kieldgaard
Nucl. Instr. and Methods 119 (1974) 117-123.
28. D.R.Lawson
Thesis (Ph.D.) - The Florida State University (1978).
29. Winchester, J.W., J.W.Nelson
Sources and Transport of Trace Metals in Urban Aerosols
EPA - 600/2 - 79-019 - March 1979.
30. Leslie, A.C.D.; J.W.Winchester
"Particle induced X-Ray emission applied to large scale
aerosol investigations".
177th ACS National Meeting
38th National Meeting of Chemical Society of Japan - April-
1979.
31. B.Crasemann
"Atomic Inner-Shell Processes" - Vol. II - chapter 3
(Academic Press, Inc. 1975).
32. L.C.S.Bouéres, S.Bauman
PIXE Manual - Airchemistry Group - FSU (1980).
33. D.R.Lawson, J.W.Winchester
Science, 205 (1979) 1267-1269.
34. D.R.Lawson, J.W.Winchester
Journal of Geophysical Research 1978, November
35. M.S.Ahlberg, A.C.D.Leslie, J.W.Winchester
International Symposium on Sulfur in the Atmosphere
September 1977, Dubrovnik, Yugoslavia.

36. R.E.Van Grieken et al
Atmospheric Environment, 10 571-576.
37. M.Cerullo
MCXTAL code, x-ray spectrograph calculations (FSU-1980).
38. D.R.Lawson, J.W.Winchester
Geophysical Research Letters, March 1978, vol 5, n° 3.
39. C.O.Orsini, L.C.S.Bouêres
IUAPPA, Buenos Aires (1980).
40. T.B.Johansson et al
J.Radioanal. Chem., vol. 32 (1976) 207-217.
41. T.B.Johansson et al
Anal. Chem., 47 (1975) 855.
42. Dzubay, T.G.
X-Ray Fluorescence Analysis of Environment Samples
(Ann Arbor Science, Inc., 1978).