



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

Identificação de fontes de contaminação atmosférica que contribuem para o $MP_{2,5}$ em Belo Horizonte – MG, aplicando a técnica de ativação neutrônica e ferramentas estatísticas

Igor Felipe Silva Moura

Belo Horizonte
Julho, 2020



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

Identificação de fontes de contaminação atmosférica que contribuem para o $MP_{2,5}$ em Belo Horizonte – MG, aplicando a técnica de ativação neutrônica e ferramentas estatísticas

Igor Felipe Silva Moura

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciências e Técnicas Nucleares da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito para à obtenção do título de Doutor em Ciências e Técnicas Nucleares.

Área de Concentração: Ciência das Radiações
Orientadora: Dra. Maria Ângela de Barros Correia Menezes
Coorientadora: Dra. Taciana Toledo de Almeida Albuquerque

Belo Horizonte
Julho, 2020

M929i	<p>Moura, Igor Felipe Silva. Identificação de fontes de contaminação atmosférica que contribuem para o MP2,5 em Belo Horizonte-MG, aplicando a técnica de ativação neutrônica e ferramentas estatísticas [recurso eletrônico] / Igor Felipe Silva Moura. - 2020. 1 recurso online (150 f. : il., color.) : pdf.</p> <p>Orientadora: Maria Ângela de Barros Correia Menezes. Coorientadora: Taciana Toledo de Almeida Albuquerque.</p> <p>Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos: f. 109-150. Bibliografia: f. 96-108. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia nuclear - Teses. 2. Ar-poliuição - Teses. 3. Toxicologia ambiental – Teses. 4. Análise por ativação nuclear – Teses. I. Menezes, Maria Ângela de Barros Correia. II. Albuquerque, Taciana Toledo de Almeida. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 621.039(043)</p>
-------	--



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES



FOLHA DE APROVAÇÃO

Identificação de fontes de contaminação atmosférica que contribuem para o MP_{2.5} em Belo Horizonte, MG, aplicando a análise por ativação neutrônica e ferramentas estatísticas

IGOR FELIPE SILVA MOURA

Tese submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em CIÊNCIAS E TÉCNICAS NUCLEARES, área de concentração CIÊNCIAS DAS RADIAÇÕES.

Aprovada em 07 de julho de 2020, pela banca constituída pelos membros:

Dra. Maria Ângela de Barros Correia Menezes – Orientadora
PCTN - CDTN/CNEN

Prof. Taciana Toledo de Almeida Albuquerque - Coorientadora
Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária- UFMG

Prof. Clarysson Alberto Mello da Silva
Departamento de Engenharia Nuclear - UFMG

Dr. Ricardo Gomes Passos
CDTN/CNEN

Prof. Maria de Fátima Andrade
Departamento de Ciências Atmosféricas - USP

Prof. Rodrigo Reis de Moura
Faculdade de Sete Lagoas - FACSETE

Belo Horizonte, 7 de julho de 2020.

AGRADECIMENTOS

Obrigado Deus, que com imensa gratidão, te dou toda honra e toda glória, te agradeço por mais uma etapa cumprida em minha vida, por me sustentar em saúde, força e coragem para prosseguir até o final. Glória a Deus.

Agradeço à minha família, meus pais, Sebastião Dair e Izabete Moura, minha irmã Paula Caroline, minha sobrinha Pérola e meu cunhado Daniel Philipe que sempre me apoiaram nos meus sonhos e nas minhas realizações, além de imenso carinho e alegria.

Também agradeço aos meus familiares e a Igreja Batista Monte Moriá que tem me sustentado em oração por tanto tempo.

Agradeço à minha esposa Mariana Oliveira, que foi indispensável nessa longa jornada quando me aconselhou, me deu ideias, planos, me levantou em momentos ruins e difíceis, comemorou comigo nas minhas vitórias e conquistas.

Agradeço à Dra. Maria Ângela de Barros Correia Menezes que dispôs tempo para compartilhar seus conhecimentos na área nuclear, além da generosidade, compreensão, sabedoria e dedicação para que esse trabalho fosse realizado da melhor forma.

Agradeço também à Dra. Taciana Toledo de Almeida Albuquerque que em um momento difícil estendeu a mão para ajudar no prosseguimento deste trabalho com seu conhecimento, sabedoria e expertise na área de meio ambiente e poluição atmosférica.

Agradeço a todos os professores e demais servidores do Departamento de Engenharia Nuclear da Universidade Federal de Minas Gerais (DEN/UFMG), em especial a Cláudia Pereira Bezerra Lima, Maria Auxiliadora Fortini Veloso, Antonella Lombardi Costa, Arno Heeren de Oliveira e Clarysson Alberto Mello da Silva, que foram cruciais para o meu desenvolvimento humano e acadêmico.

Agradeço ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) como um todo, que além da estrutura fornecida para realização do meu trabalho, foi um local onde não só conheci profissionais, mas um local onde também encontrei amigos. Em especial aos servidores Amenônia Maria Ferreira Pinto, Carlos Alberto de Carvalho Filho, Rosália Aparecida Emídio, Ricardo Gomes Passos, Eugênio Miranda Oliveira e Robson Lage Silva que dispuseram tempo e esforço para que o projeto fosse executado da melhor forma possível.

Agradeço à Comissão de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior (CAPES) pelo investimento na formação de recursos humanos de alto nível quanto ao apoio a pós-graduação.

Aos amigos adquiridos no CDTN (Raisa Helena Sant'Ana Cesar, Flaviane Moura Fernandes, Natália Manuele Gomes de Oliveira, Neice Ferreira dos Santos, Daniele Alves Fagundes, Ananda Borjaille Cruz, Danieli Silva Domingues, Aline Fabiane Gonçalves de Oliveira, Fernanda do Carmo Salomão, Lígia Santana de Faria Almeida, Pedro Henrique Dutra, Raquel Luiza Mageste Fonseca, Giovanna Maria Gardini Linhares, Elizângela Augusta dos Santos, Gilmara Lúcia Souza Alvarenga, Cristiane Abreu Lima Cardoso, Simone Fonseca Alves, Raquel Pazzini Scarpelli de Aguiar, Naro Júnio Martins Freitas, Ana Carolina Fernandes Lobo, Vinícius Gonçalves Ferreira, Adrielle Rochido dos Santos, Milena Jorge Rjeille, Wellington Ferrari da Silva, Rodrigo Reis de Moura, Paula Maria Borges de Salles, Marcia Maia Sathler, Ana Clara Oliveira Pelaes) meu mais sinceros agradecimentos por cada momento compartilhado, tanto nas conversas, nos almoços, encontros, festas e comemorações.

Um agradecimento especial à Raisa Helena que foi essencial na realização deste trabalho, tanto no período de coleta, apoio moral, discussões sobre o assunto e várias ideias para o melhor prosseguimento deste trabalho.

Agradeço aos professores Helvécio Menezes Costa e Zenilda de Lourdes Cardeal, além dos alunos Rosimeire Resende dos Santos e Henrique Bittencourt Paiva do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais que foram muito importantes para o desenvolvimento desse trabalho.

Por fim, ao Dr. Alberto Avellar Barreto (*in memoriam*), idealizador deste projeto. Ele foi um amigo que conquistei no período do mestrado e parte do doutorado, foi essencial na minha formação acadêmica, pessoal e profissional. Guardo o conhecimento a mim transmitido, as melhores lembranças e conselhos, a positividade e o caráter a ser seguido. Neste momento, faz muita falta.

RESUMO

A poluição do ar vem sendo objeto de estudo crescente nos últimos anos devido aos impactos causados ao meio ambiente e a saúde humana. Um dos poluentes que mais causam risco ambiental é o material particulado (MP) atmosférico, que é proveniente de inúmeras fontes, tanto naturais, como pólen, fungos, bactérias, spray marinho e poeira do solo quanto antropogênicas, emissões originárias principalmente de veículos automotores e de segmentos industriais. Dentre as classes de MP, destaca-se o material particulado fino, que corresponde as partículas atmosféricas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5 micrômetros (MP_{2,5}), cujos efeitos estão relacionados aos impactos no clima e na saúde humana. De acordo com inventário oficial de fontes de emissões ano base 2015 cerca de 90% de todo MP emitido no município de Belo Horizonte é de origem veicular, seguido de aproximadamente 6 % é originado por queimadas e 2% por indústrias. Devido a dinâmica da atmosfera, sabe-se que emissões lançadas em outros municípios da Região Metropolitana de Belo Horizonte podem estar influenciando a qualidade do ar de Belo Horizonte. Logo, este trabalho teve como objetivo coletar e determinar a composição química das amostras de MP_{2,5}, bem como identificar as fontes emissoras potenciais de MP_{2,5}. As amostragens de MP_{2,5} foram realizadas utilizando um amostrador de grande volume (AGV) com filtro de quartzo durante um ano (2017-2018) em uma região de intenso tráfego de veículos e pessoas da cidade de Belo Horizonte. Os filtros amostrados foram submetidos a análise por ativação neutrônica, método k_0 aplicado a amostras cilíndricas, a qual determinou a composição química elementar presente no MP_{2,5} sem ser necessária a dissolução das amostras. Para a identificação das principais fontes de MP_{2,5}, foi utilizado o modelo matemático *Positive Matrix Factory* (PMF) desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency - US-EPA) recomendado para estimar a contribuição das principais fontes de poluição do ar no material particulado.

A maioria das 112 amostras coletadas de MP_{2,5} apresentou concentrações médias em 24 horas (padrão de curta exposição) acima do padrão nacional e das recomendações da Organização Mundial de Saúde (OMS), ou seja, concentrações de material particulado superiores a 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Através da ativação neutrônica, foram identificados vinte e três elementos (As, Au, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, La, Mo, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn) e, baseando-se na concentração elementar determinada, verificou-se quais seriam as possíveis fontes emissoras de material particulado por meio do fator de enriquecimento no PMF. Os resultados obtidos neste estudo indicam a contribuição de fonte geogênica devido a presença de U. Também confirmam trabalhos anteriores em que os aditivos utilizados nos automóveis são as fontes que mais contribuem para a formação de MP_{2,5} em Belo Horizonte, dando destaque a presença dos elementos químicos As, Au, Ba, Ce, Cs, La, Na, Rb, Sm, Ta, Tb, Th, Yb, Zn. A segunda fonte identificada pelo PMF corresponde a fontes de queima do combustível caracterizada pela presença dos elementos Br, Cr, Fe, Sb, Sc. Por fim, foi possível identificar as emissões veiculares, tais como Co, Hf e Mo.

Palavras-chave: MP_{2,5}, análise por ativação neutrônica, poluição do ar, método k_0

ABSTRACT

Air pollution has been the subject of growing studies in recent years due to the impacts caused to the environment and human health. One of the most critical pollutants is particulate matter (PM), which comes from natural sources such as pollen, marine spray, and soil dust, as well as anthropogenic sources, mainly from vehicles and industries. Among the PM classes, we highlight the fine particulate material, which corresponds to atmospheric particles with an aerodynamic diameter less than or equal to 2.5 micrometers ($PM_{2.5}$), whose effects are related to impacts on climate and human health. According to the official inventory of sources of emissions base year 2015, about 90% of all PM issued in the city of Belo Horizonte is of vehicular origin, followed by approximately 6% originated by fires and 2% by industries. Due to the dynamics of the atmosphere, it is known that emissions launched in other municipalities in the Metropolitan Region of Belo Horizonte may be influencing the air quality of Belo Horizonte. Therefore, this work aimed to collect and determine the chemical composition of the $MP_{2.5}$ samples, as well as to identify the potential sources of $PM_{2.5}$ emissions. The $PM_{2.5}$ samplings were performed using a large volume sampler (AGV) with a quartz filter during 2017 in a region of heavy traffic of vehicles and people in the city of Belo Horizonte. The sampled filters were analysed by neutron activation, k_0 method applied to large samples, which determines the elemental composition present in the PM without the need to dissolve and destroy the sample. To identify the primary sources of PM, the Positive Matrix Factory (PMF) mathematical model was used, which was developed by the United States Environmental Protection Agency (US-EPA) and is recommended to estimate the participation of the primary sources of air pollution.

The majority of the 112 $PM_{2.5}$ samples collected showed average concentrations of particulate airborne matter (24 hours, short exposure standard) of $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, value above the national standard and the recommendations of the World Health Organization (WHO).

Twenty-three elements (As, Au, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, La, Mo, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb and Zn) were identified by neutron activation analysis. Based on the determined elemental concentration, it was verified what the possible sources of particulate matter would be through the enrichment factor in the PMF.

The results obtained in this study point out the contribution of geogenic source to $PM_{2.5}$ due to presence of U. The outcomes confirm previous studies that the sources of additives used in vehicles are the ones that most contribute to the formation of $PM_{2.5}$ in Belo Horizonte, highlighting the presence of chemical elements As, Au, Ba, Ce, Cs, La, Na, Rb, Sm, Ta, Tb, Th, Yb, Zn. The second source identified by the PMF was fuel exhaust characterized by the presence of the elements Br, Cr, Fe, Sb, Sc. Finally, it was possible to identify vehicle emissions, such as Co, Hf and Mo.

Keywords: $MP_{2.5}$, neutron activation analysis, air pollution, k_0 -method

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Baixa visibilidade devido ao “smog” ocorrido em Londres em 1952.	23
Figura 2: Dimensões do fio de cabelo humano e do grão de areia comparados com as dimensões do material particulado.	26
Figura 3: Principais causas da poluição do ar e seus efeitos (Adaptado).	31
Figura 4: Desenho esquemático da cabeça do amostrador de grande volume.	38
Figura 5: Desenho esquemático da cabeça do amostrador de grande volume.	38
Figura 6: Partes internas do porta-filtro, controlador volumétrico de vazão e motoaspirador.	39
Figura 7: Amostrador de grande volume instalado no local de amostragem.....	58
Figura 8: Materiais utilizados para calibração do equipamento.....	58
Figura 9: Filtro amostrado de MP _{2,5}	59
Figura 10: Representação esquemática do recorte realizado no filtro amostrado, PA3	61
Figura 11: Esquema das amostras para a irradiação.....	61
Figura 12: Variação da concentração de MP _{2,5} coletado no período total	65
Figura 13: Valores das concentrações dos elementos analisados e de precipitação	66
Figura 14: Distribuição da concentração por dia da semana.	67
Figura 15: Dados do fator de enriquecimento do arsênio.....	71
Figura 16: Dados do fator de enriquecimento do ouro	71
Figura 17: Dados do fator de enriquecimento do bário	72
Figura 18: Dados do fator de enriquecimento do bromo	72
Figura 19: Dados fator de enriquecimento do cério.....	73
Figura 20: Dados do fator de enriquecimento do cobalto.....	73
Figura 21: Dados do fator de enriquecimento do cromo	74
Figura 22: Dados do fator de enriquecimento do césio	74
Figura 23: Dados do fator de enriquecimento do ferro	75
Figura 24: Dados do fator de enriquecimento do háfnio.....	75
Figura 25: Dados do fator de enriquecimento do lantânio	76
Figura 26: Dados do fator de enriquecimento do molibdênio	76
Figura 27: Dados fator de enriquecimento do sódio.....	77
Figura 28: Dados do fator de enriquecimento do rubídio	77

Figura 29: Dados fator de enriquecimento do antimônio	78
Figura 30: Dados do fator de enriquecimento do samário	78
Figura 31: Dados do fator de enriquecimento do tântalo	79
Figura 32: Dados fator de enriquecimento do térbio	79
Figura 33: Dados do fator de enriquecimento do tório	80
Figura 34: Dados do fator de enriquecimento do urânio	80
Figura 35: Dados do fator de enriquecimento do itérbio	81
Figura 36: Dados fator de enriquecimento do zinco	81
Figura 37: Scree Plot para determinação da quantidade de fatores.	86
Figura 38: Impressão digital dos fatores por elemento	89

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Dimensões e características do material particulado	26
Quadro 2: Concentração elementar do material particulado em áreas remotas, zona rural e área urbana.....	28
Quadro 3: Comparação entre dimensão do material particulado e sua respectiva porcentagem de deposição alveolar.....	30
Quadro 4: Padrão nacional de Qualidade do Ar.....	36
Quadro 5: Filtros de ar amostrados no local de coleta	82
Quadro 6: Elementos monitorados por país.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estatística dos dados em relação às concentrações de $MP_{2,5}$	66
Tabela 2: Resultados experimentais e os certificados para o material de referência BCR [®] -320R, amostra puntual, e E_n -score	68
Tabela 3: Resultados experimentais e certificados para BCR 176 e E_n -score, amostra de filtro cilíndrica.	68
Tabela 4: Faixa de concentração do elemento no material particulado	69
Tabela 5: Concentrações de material particulado coletados correspondentes a MP_{10} e $MP_{2,5}$, comparados a valores estabelecidos pelo CONAMA (2018) em 24 horas de coleta.....	82
Tabela 6: Faixas de concentrações elementares determinadas nas amostras de $MP_{2,5}$ e MP_{10}	83
Tabela 7: Apresentação do autovalor, variância e variância acumulada.....	86
Tabela 8: Espécies da amostra e seus resultados	88
Tabela 9: Resultados do <i>Displacement</i> (DISP)	91
Tabela 10: Resultados do <i>Bootstraps</i> (BS)	92
Tabela 11: Resultados do BS-DISP	92

LISTA DE SIGLAS

BS - *Bootstrap*

BS-DISP - *Bootstrap-Displacement*

CVV - Controlador volumétrico de vazão

DISP - *Displacement*

ICP-MS - Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente

mbar - Milésimos de bar

mmHg - Milímetros de mercúrio

MP - Material particulado

MP₁₀ - Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 µm

MP_{2,5} - Material particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5 µm

mps - Metros por segundo

ONU - Organização das Nações Unidas

PF - Padrão Final

PI - Padrões Intermediários

PIXE - Partículas induzidas por emissão de raios-X

PMF - *Positive Matrix Factorization*

PTV - Padrão de transferência de vazão

S/N - Soma dos valores de concentração divididos pela soma dos valores de incerteza

US-EPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos

UTM - Universal Transversa de Mercator

W.m⁻² - Watts por metro quadrado

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1. Histórico da poluição do ar.....	18
2.2. Poluentes atmosféricos	24
2.3. Composição química do material particulado.....	27
2.4. Escalas de poluição atmosférica	28
2.5. Impactos na saúde provenientes do material particulado	29
2.6. Trabalhos correlatos no Brasil sobre MP _{2,5} entre 2010 a 2019	32
2.7. Padrões de qualidade do ar	35
2.8. Procedimentos para coleta do material particulado	37
2.8.1. Calibração do amostrador de grande volume	39
2.8.2. Cálculo de concentração do material particulado	40
2.9. Métodos de análise da composição elementar do MP	43
2.9.1. Análise por ativação neutrônica.....	43
2.9.2. Método k_0 de Análise por Ativação Neutrônica.....	46
2.9.3. Verificação da qualidade	48
2.10. Fator de enriquecimento	49
2.11. Modelo receptor	50
2.11.1. Estimativa da quantidade de fontes emissoras	50
2.11.2. <i>Positive Matrix Factorization</i>	51
2.11.3. <i>Bootstrap</i>	54
2.11.4. <i>Displacement</i>	54
2.11.5. BS-DISP	55
3. MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1. Área de estudo.....	55
3.2. Local de coleta	56

3.3.	Amostragem.....	56
3.4.	Preparo dos filtros para a coleta de material particulado	57
3.5.	Coleta do material particulado.....	57
3.5.1.	Equipamento de amostragem.....	57
3.6.	Determinação da concentração do material particulado	59
3.6.1.	Preparo das amostras	59
3.6.2.	Análise por gravimetria	60
3.6.3.	Avaliação estatística	60
3.7.	Determinação da composição elementar do material particulado	60
3.7.1.	Preparo das amostras	60
3.8.	Preparo das amostras de material de referência	62
3.8.1.	Análise por ativação neutrônica.....	62
3.9.	Identificação das fontes emissoras de MP	63
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
4.1.	Determinação da concentração do material particulado	64
4.2.	Determinação da composição elementar do MP _{2,5}	67
4.2.1.	Avaliação do desempenho do método analítico	67
4.2.2.	Composição elementar de MP _{2,5}	69
4.3.	Fator de enriquecimento	70
4.4.	Comparação entre MP ₁₀ e MP _{2,5} no mesmo local de amostragem em períodos distintos.....	81
4.5.	Determinação da quantidade de fontes emissoras	85
4.6.	Positive Matrix Factorization (PMF).....	87
5.	CONCLUSÕES.....	92
6.	DIFICULDADES ENCONTRADAS	94
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

ANEXO I.....	108
ANEXO II.....	112

1. INTRODUÇÃO

Os poluentes estão sujeitos a inúmeros processos de transporte e transformação na atmosfera que determinam a sua composição e níveis de concentração. Os campos de concentração dos poluentes são sensíveis às misturas atmosféricas de diferentes compostos químicos. Um dos poluentes atmosféricos que mais causam risco ambiental é o material particulado (MP), que é proveniente de inúmeras fontes, tanto naturais, como pólen, sal marinho, erupções vulcânicas e poeira do solo quanto antropogênicas, que são originárias principalmente por veículos automotores e segmentos industriais (SCHWANKE, 2013).

O material particulado, além das diferenças em composição química e forma, é principalmente classificado por seu diâmetro aerodinâmico que indica o potencial e o local de deposição da partícula no trato respiratório. Assim, o material particulado é usualmente classificado como: partículas totais em suspensão (PTS), partículas com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm (MP_{10}), partículas finas com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm ($\text{MP}_{2,5}$), partículas ultrafinas com diâmetro aerodinâmico inferior a 0,1 μm ($\text{MP}_{0,1}$) e partículas sedimentadas (PS).

Partículas totais em suspensão (PTS) são representadas por todas as partículas em suspensão na atmosfera com larga faixa granulométrica e capazes de serem amostradas pelo equipamento de medição em uso. Tipicamente, o diâmetro aerodinâmico dessas partículas varia desde 0,005 μm a maiores que 100 μm . MP_{10} são partículas grossas, finas e ultrafinas em suspensão na atmosfera com diâmetro aerodinâmico inferior a 10 μm que penetram o sistema respiratório e são emitidas, principalmente, por processos mecânicos existentes nas atividades da construção civil e pela ressuspensão de partículas em vias devido ao tráfego ou à erosão eólica, entre outras. Por outro lado, $\text{MP}_{2,5}$ são consideradas partículas finas em suspensão que possuem diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm produzidas principalmente, em processos de combustão. O $\text{MP}_{2,5}$ aloja-se no bronquíolo terminal, enquanto as outras frações de partículas menores que 10 μm ficam retidas no nariz e nasofaringe, podendo ser, posteriormente, eliminadas do sistema respiratório pelos mecanismos de defesa do organismo humano (HOLGATE et al., 1999). Existem, ainda, as partículas ultrafinas ($\text{MP}_{0,1}$) em suspensão que possuem diâmetro aerodinâmico inferior a 0,1 μm cujos efeitos a saúde humana ainda não estão bastante estudados.

Em uma região urbana altamente industrializada e em processo de expansão, como a Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH), a qualidade do ar é afetada por veículos automotores e pelos empreendimentos industriais. Belo Horizonte é a sexta maior cidade do País em número de habitantes, com população estimada de 2.501.576 habitantes, e densidade demográfica de 7.167 hab.km⁻² (IBGE, 2020). A frota veicular é a terceira maior do Brasil, correspondendo a 1.998.617 veículos no mês de agosto de 2018, ficando atrás de São Paulo com 8.219.595 veículos e Rio de Janeiro com 2.809.363 veículos (DENATRAN, 2018).

Devido ao potencial poluidor do MP_{2,5} e seus efeitos na saúde humana, o principal objetivo deste trabalho foi identificar as principais fontes de emissão do material particulado fino amostrado em Belo Horizonte durante uma campanha experimental que ocorreu entre maio/2017 e maio/2018. Para isso, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- Estimar a concentração de MP_{2,5} e determinar a distribuição mensal das concentrações ao longo do ano;
- Verificar o desempenho do método k_0 na determinação da composição química do MP_{2,5};
- Identificar as principais fontes emissoras de MP_{2,5} através do modelo receptor.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1. Histórico da poluição do ar

Os problemas relacionados a poluição atmosférica não são recentes. Estudos realizados sobre a poluição do ar a reconhecem como um dos problemas ambientais mais antigos (HUNT et al., 2003; LOPES, 2009).

No passado, além de incêndios florestais ocasionados naturalmente ou por interferência do homem, iniciou-se também a degradação da qualidade do ar através dos processos de aquecimento doméstico, cozimento e da manipulação do fogo (LIMA et al., 2012).

Quando os seres humanos aprenderam de fato a manipular o fogo, eles começaram a utilizá-lo para afastarem animais selvagens, para cozinhar seus alimentos e para o aquecimento do ambiente onde habitavam, mas isso acarretava poluição interna nas suas casas. Após a invenção da chaminé, o odor ocasionado por resíduos e pela fumaça foram liberados para a atmosfera (BOUBEL et al., 1994). Segundo Boubel e coautores, uma das razões pelas quais os seres humanos se tornaram nômades, foi a busca por alimentos e o odor dos resíduos de animais e de vegetais, além da poluição gerada pela degradação destes.

Nos treze primeiros séculos da história, problemas referentes a poluição atmosférica tiveram início, sendo os primeiros registros de reclamação sobre o desagradável cheiro de combustão de substâncias fósseis em 351 a.C. pelo filósofo grego Theophrastus (371-287 a.C.) (VIEIRA, 2009). Em 65 a.C., o poeta Horácio descreveu sobre a fuligem da queima de carvão que enegrecia os templos romanos. No ano de 61 d.C., na Roma antiga, o filósofo Sêneca reforçou as reclamações sobre a poluição atmosférica, descrevendo o odor gerado pelas chaminés, a fuligem depositada por toda a cidade e a alteração da sua disposição para realizar suas atividades (STERN et al., 1984).

A queima de madeira no castelo de Tutbury em 1157 foi considerada insuportável pela rainha Eleanor de Aquitânia (1122-1204), esposa do rei Henrique II, que devido a esta situação, se mudou para o Castelo de Nottingham. Anos mais tarde, em 1257, curiosamente durante a visita da rainha Eleanor de Provença, esposa do rei Henrique III, a rainha se mudou do Castelo Nottingham para o Castelo de Tutbury,

temendo por sua vida devido a poluição causada pela queima da madeira (ALLABY, 2003).

Marco Polo (1254-1324) em 1275, em uma de suas viagens pelo Oriente Médio e Ásia, descobriu que estes povos utilizavam o carvão mineral, quando na Europa se procurava uma alternativa para a utilização do carvão vegetal. Marco Polo descreve essa descoberta como:

“Estas pedras mantêm um fogo melhor do que a madeira. Eu asseguro que, se você as colocou no fogo a noite, observe que elas continuam bem acesas, elas continuarão a queimar por toda a noite, para que você as encontre ainda brilhando pela manhã” (ALLABY, 2003) p.64.

Rapidamente o carvão mineral se tornou popular na Inglaterra, sendo extraído no nordeste do país e transportado pelo mar, sendo conhecido como “carvão marítimo”. Mas, o volume de fumaça por ele produzido deu origem a um surto de saúde na população inglesa. O rumor dessa epidemia se espalhou pela cidade. Dizia que se alguém cozinhasse com o carvão mineral, poderia ficar doente ou até morrer (ALLABY, 2003). Então, durante o reinado de Eduardo I (1272-1307) no ano de 1306, foi publicada uma proclamação real que determinou a proibição do uso do carvão mineral em fornos do seu reino, havendo grande punição para quem a desrespeitasse. Esta lei mostrou-se um grande fracasso, embora no reinado de Eduardo II (1307-1327) um homem foi punido, torturado ostensivamente e decapitado por infringir a lei (ALLABY, 2003; KESSEL, 2006).

Posteriormente, a Inglaterra começou a se preparar para a regulamentação e restrição do uso do carvão mineral, devido às emissões provocadas pela combustão que produziam muita fumaça e odor na cidade (STERN, 1968). Sob o reinado de Ricardo III (1377-1399), a regulamentação foi feita através de tributos e, posteriormente, sob o reinado de Henrique V (1413-1422), foi estabelecida a fiscalização e supervisão da movimentação do carvão em todo o território londrino (STERN, 1968).

Durante esse período, não houve interrupção no uso do carvão mineral, sendo que a rainha Elizabeth I se recusou a entrar na cidade de Londres em 1578 devido ao mau cheiro. Doze anos mais tarde, a rainha reclamou da fumaça proveniente do carvão dentro do palácio de Westminster (ALLABY, 2003).

Mesmo com a regulamentação, o uso permaneceu de forma acintosa. O escritor John Evelyn (1620-1706) em 1659 descreveu Londres como:

“estou escondido em uma nuvem de carvão, como se houvesse uma semelhança do inferno na terra, como se fosse um vulcão em um dia nebuloso. Essa fumaça pestilente que corrói o ferro e estraga todos os móveis, deixando uma fuligem em todas as coisas luminosas, e fatalmente afetaram os pulmões dos habitantes, que a tosse e a tuberculose não pouparam nenhum homem” (ALLABY, 2003) p.65.

Londres em 1661 se encontrava num estado caótico de poluição atmosférica em que induziu John Evelyn a escrever para o parlamento e para o rei Carlos II (1630-1685) o documento “*Fumifugium, or the Inconvenience of the Aer and Smoake of London Dissipated*”, em que relatava o uso descontrolado do carvão e a fuligem inconveniente sobre a cidade de Londres, assemelhando-se aos subúrbios do inferno (STERN, 1968; BOUBEL et al., 1994; ALLABY, 2003; VIEIRA, 2009). Através deste documento considerado moderno, Londres tomou conhecimento dos problemas gerados pela poluição atmosférica e as consequências provenientes da queima do carvão.

O ato de John Evelyn de documentar sobre a poluição do ar em Londres foi de pouca utilidade, pois alguns anos depois, devido às baixas temperaturas, a névoa aparentava mais escura devido à dificuldade de dispersão do poluente.

John Evelyn relatou em 15 de novembro de 1699 que:

“aconteceu nesta semana uma neblina tão densa que as pessoas perderam o caminho das ruas, tão intensa que nenhuma luz de velas ou tochas indicaram a direção. Eu estava nela e estava em perigo. Roubos foram cometidos com os moradores e viajantes enquanto estavam caminhando. Os tambores foram soados nas margens do rio Tamisa para direcionar as pessoas a encontrar o seu caminho” (ALLABY, 2003) p.66.

Antes do início da Revolução Industrial na Inglaterra, a poluição atmosférica chegava a níveis alarmantes. Ocorriam cerca de vinte dias por ano o efeito chamado “Smog” que é a concentração de altos níveis de oxidantes acelerados pela presença de monóxido de carbono (KOSOBUD et al., 2006; VIEIRA, 2009). Então, no século XVIII, iniciou-se a Revolução Industrial na Europa, onde foi marcada principalmente pela introdução das máquinas térmicas que queimavam óleo e carvão em indústrias dos setores da metalurgia, cerâmica e de produtos à base animal, navios, locomotivas (VALLERO, 2014). Nesta época, as plantas industriais emitiam grandes quantidades

de poluentes para a atmosfera contendo enxofre, cinzas, óxidos, e uma infinidade de gases (PHALEN; PHALEN, 2013).

A grande quantidade de poluente emitido fez com que o primeiro território a criar uma legislação de saúde pública referente as emissões atmosféricas foi a Grã-Bretanha em 1848. Posteriormente, esta legislação foi sendo aperfeiçoada entre 1875 a 1926 (KESSEL, 2006; PHALEN; PHALEN, 2013).

Leis semelhantes para proteção da saúde pública foram estabelecidas nos Estados Unidos em meados de 1880, visando controlar as emissões das indústrias no país. Devido aos muitos benefícios do progresso da industrialização pouco foi realizado para o controle dos poluentes emitidos, o que tornou mais nocivo para a saúde humana (PHALEN; PHALEN, 2013).

Desde o início do século XVI até o final do século XIX a concentração de dióxido de enxofre aumentou de cerca de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ para $900 \mu\text{g m}^{-3}$ em Londres, tendo seu pico no ano de 1875, que teve como consequência 1200 mortos. Este foi um dos motivos para a criação de uma legislação ambiental (ALLABY, 2003).

A maioria das cidades industrializadas da Europa, no início do século XX, apresentavam uma fumaça de cor amarela esverdeada, que seria uma mistura de fumaça e neblina no inverno, dando início aos grandes desastres da poluição atmosférica. Um dos primeiros acontecimentos ocorreu na cidade de Glasgow, na Escócia, onde morreram mais de 1.000 habitantes (ALLABY, 2003).

Devido à grande poluição nas cidades industriais, muitas localidades perderam entre 25 a 55 por cento da luz solar, sendo refletida no topo da camada de “smog”, fazendo com que as luzes das cidades se ligassem automaticamente antes do anoitecer, forçando os motoristas a ligarem os faróis de seus carros e inclinarem suas cabeças para fora da janela para que pudessem enxergar. Isso devido a fuligem e umidade, foi formada-se uma crosta gordurosa que revestia os para-brisas dos automóveis (STERN, 1968; ALLABY, 2003).

Na Bélgica, em 1930, no vale Meuse, havia um trecho de 24 km de comprimento em que as colinas se elevavam a 100 m em ambos os lados do vale (ALLABY, 2003). Nesta região funcionavam usinas siderúrgicas, fornos de cal, usinas elétricas, indústria de ácido sulfúrico, fabricação de fertilizantes e também chaminés domésticas, todas utilizando fornos a carvão (CALHOUN, 2005). Naquele período houve muitos avisos para o setor político em relação a poluição naquele local e o que poderia acontecer, mas, entre os dias 1 e 5 de dezembro de 1930, a combinação de

ventos frios da encosta produziu uma inversão térmica, onde o nevoeiro se misturou com a fumaça de todo o vale, causando problemas graves nos habitantes daquele local, além do registro de 60 mortes e a necessidade de sacrifício de vários bovinos (YU, 2000).

Após o acidente ocorrido na Bélgica, o continente americano sofreu o primeiro desastre referente à qualidade do ar. Ocorreu em uma cidade pequena nos Estados Unidos chamada Donora entre os dias 26 e 31 de outubro de 1948, com uma população estimada de 7.500 habitantes e com duas instalações industriais, uma de zinco e outra siderúrgica abastecidas por carvão. Aconteceu o mesmo evento ocorrido na Bélgica, a inversão térmica, fazendo com que a fumaça das fábricas não se dispersassem por uma semana (CALHOUN, 2005). Então, percebeu-se que algo estava errado, pois as pessoas começaram a chegar nos hospitais com sintomas respiratórios, náuseas, dores de cabeça e abdominais. A partir disso começaram as primeiras mortes. No total foram registrados 20 óbitos e 6.000 pessoas adoeceram, fazendo com que o centro comunitário virasse um necrotério temporário. O tráfego de veículos foi proibido devido à pouca visibilidade e os bombeiros atenderam pessoas com problemas respiratórios utilizando cilindro de oxigênio (ALLABY, 2003; CALHOUN, 2005; PHALEN; PHALEN, 2013).

O maior episódio de poluição atmosférica associado a queima de carvão e emissões industriais no inverno, como apresentado na Figura 1 (WILKINS, 1954; BELL; DAVIS, 2001; KIM et al., 2009) ocorreu em Londres entre 5 e 9 de dezembro de 1952. Naquele período houve uma inversão térmica e uma reação de dióxido de enxofre em um ambiente com grande umidade, acarretando a formação de um ambiente ácido, com um pH de cerca 1,6, mais ácido do que um suco de limão puro (BELL; DAVIS, 2001; ALLABY, 2003; KIM et al., 2009). Durante os cinco dias desse desastre ambiental a visibilidade estava abaixo de 10 metros e muitas vítimas vulneráveis sofreram insuficiência respiratória, principalmente jovens e idosos (WILKINS, 1954). O ministro da saúde estimou entre 3.500 a 4.000 mortes em decorrência da poluição atmosférica na cidade, além da morte, sacrifício e tratamento veterinários para bovinos (LONDON, 2002).

Figura 1: Baixa visibilidade devido ao “smog” ocorrido em Londres em 1952.



Fonte: (AHRENS, 2011).

Em Londres, a visibilidade era tão precária, que uma apresentação no teatro Sandler’s Wells foi interrompida devido a incapacidade do público enxergar o palco, além de que, os cinemas fecharam, pois o público não conseguia ver a tela devido à poluição (LONDON, 2002; ALLABY, 2003).

Os três grandes desastres ocorridos na Europa e Estados Unidos no Século XX referentes à poluição atmosférica, foram eventos decorrentes da combinação das emissões em larga escala de poluentes, clima frio, estagnação dos ventos, nevoeiro e inversão térmica, o que aumentou acentuadamente as doenças e mortes nestas localidades (STERN et al., 1984; PHALEN; PHALEN, 2013).

Em 1963, a lei do ar limpo foi a primeira lei federal nos Estados Unidos relativa ao controle da poluição atmosférica, estabelecendo técnicas de monitoramento e controle da poluição do ar. Então, em 1970 a *United States Environmental Protection Agency* (US-EPA) revisou a lei do Ar Limpo de 1963 criando regulamentações que resolveriam os problemas da poluição atmosférica em que seriam relevantes para a saúde e meio ambiente (US-EPA, 2018a).

A US-EPA identificou seis poluentes aos quais foram estabelecidos padrões, que incluem o material particulado (MP), dióxido de enxofre, ozônio, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e chumbo. Durante 20 anos, os níveis dos seis poluentes

diminuíram, fazendo com que a agência continue trabalhando para a liberação de monitoramento e controle de outros 188 poluentes tóxicos no ar atmosférico (US-EPA, 2018a).

2.2. Poluentes atmosféricos

Os poluentes atmosféricos são quaisquer formas de matéria ou energia que estejam em desacordo com os níveis estabelecidos, com concentrações e intensidades que tornam o ar atmosférico nocivo ao bem-estar e à saúde da população, afetam os materiais, além da fauna e da flora (CONAMA, 2018; AHRENS, 2011). Esses poluentes podem ser de origem natural ou antropogênica e ocorrem nas formas sólida, líquida ou gasosa.

Entre os poluentes atmosféricos, está o material particulado, MP, que abrange as partículas totais em suspensão, fumaça e partículas inaláveis. É um dos poluentes que mais oferecem riscos à saúde e ao meio ambiente como um todo, podendo alterar a temperatura do solo em decorrência da redução da visibilidade e, também, o ciclo de crescimento das plantas (JÚNIOR; LACAVA, 2003). O MP é a forma mais visível da poluição atmosférica, onde as partículas muito pequenas são compostas por fumos, sais, iodeto de prata, núcleos de condensação. As partículas maiores provêm do solo, do carvão pulverizado, das indústrias cimenteiras entre outros (MANAHAN, 2012). Um ponto importante, é que o MP pode ser orgânico ou inorgânico, ambos sendo contaminantes da atmosfera.

O MP pode ser constituído por partículas sólidas e/ou líquidas em suspensão na atmosfera que variam de alguns nanômetros a dezenas de micrômetros (SEINFELD; PANDIS, 2006). As partículas que possuem diâmetro muito pequeno apresenta comportamento análogo às moléculas de gás, permanecendo muito tempo na atmosfera, como apresentado no Quadro 1 (CARVALHO JÚNIOR; LACAVA, 2003).

O material particulado na atmosfera pode surgir de fontes naturais como erupções vulcânicas e poeira transportada pelos ventos, além das atividades antropogênicas como a queima de combustíveis e emissões industriais (SEINFELD; PANDIS, 2006). As partículas geradas tanto por fontes naturais ou antropogênicas apresentam vários tamanhos, de nanômetros até dezenas de micrômetros de diâmetro. Uma vez no ar, esse material particulado pode alterar seu tamanho e

composição, através da condensação, evaporação, coagulação, reações químicas e saturação de água, formando gotículas de névoa (SEINFELD; PANDIS, 2006).

O diâmetro das partículas é um parâmetro físico muito determinante nas suas propriedades, pois está associado à sua forma de deslocamento e seus efeitos decorrentes no meio ambiente (JACOBSON, 2002).

As partículas com diâmetro maiores que 2,5 micrômetros são chamadas de partículas de moda grossa e as menores de moda fina (JACOB, 1999; PITTS; PITTS, 2000).

A nucleação homogênea compreende partículas ultrafinas, que tem aproximadamente entre 0,001 até 0,01 micrômetros, sendo originárias da conversão química de gases para vapores de baixa volatilidade e permanecendo por longos períodos na atmosfera (PITTS; PITTS, 2000).

Os núcleos de Aitken que apresentam dimensões aproximadas entre 0,01 até 0,1 micrômetros podem ser originários tanto de vapores quentes que se condensam ou por conversão química de gases para vapores de baixa volatilidade, que geram nucleação homogênea (PITTS; PITTS, 2000).

A próxima distribuição da moda fina é o modo de acumulação, que apresenta diâmetros aproximados entre 0,1 a 2,5 micrômetros, sendo originários tanto de vapores quentes que se condensam ou por conversão química de gases para vapores de baixa volatilidade, que geram nucleação homogênea, crescimento por condensação do núcleo, gerando gotas, e por fim, se coagulando (JACOB, 1999; PITTS; PITTS, 2000).

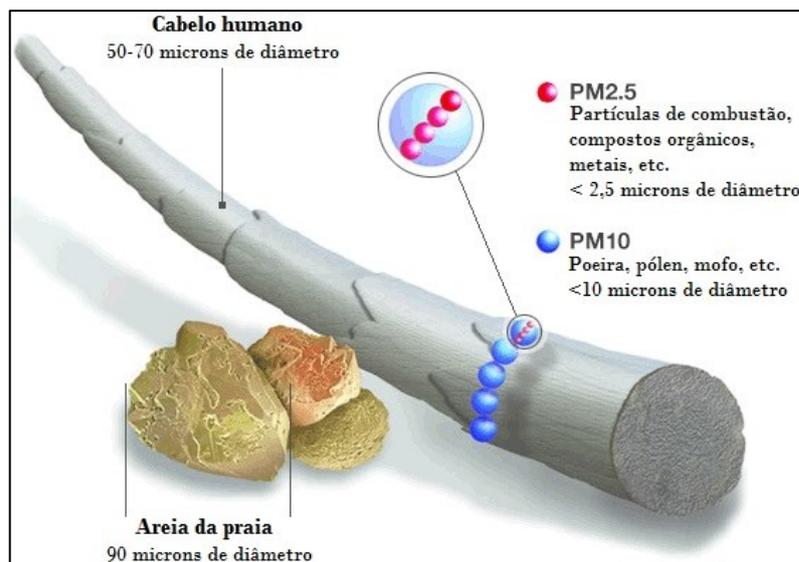
A moda grossa apresenta partículas com dimensões acima de 2,5 micrômetros com características de permanecerem pouco tempo na atmosfera, sendo suas principais fontes a poeira proveniente do solo e demais emissões, tanto naturais quanto antropogênicas (PITTS; PITTS, 2000).

Quadro 1: Dimensões e características do material particulado

Tamanho (Diâmetro) (μm)	Velocidade de deposição (cm s^{-1})	Características do movimento
< 0,1	4×10^{-5} a 0,1	Movimento aleatório, similar ao de moléculas de gás
0,1 – 20	4×10^{-3} a 1	Partículas seguem o movimento do gás no qual se encontram
> 20	30 a 100	Partículas depositam-se facilmente

Fonte: CARVALHO JÚNIOR; LACAVA, 2003.

Conforme o tamanho aerodinâmico do MP diminui, há um grande potencial dessas partículas se depositarem nos alvéolos pulmonares, podendo chegar até a corrente sanguínea. A Figura 2 apresenta as dimensões do fio de cabelo humano e do grão de areia comparando-os com as dimensões menores ou iguais a $10 \mu\text{m}$ (partículas inaláveis) e menores ou iguais a $2,5 \mu\text{m}$ (partículas respiráveis).

Figura 2: Dimensões do fio de cabelo humano e do grão de areia comparados com as dimensões do material particulado.

Fonte: US-EPA, 2018a.

Partículas com aproximadamente $5 \mu\text{m}$ de diâmetro, geralmente são depositadas na região nasofaríngea, sendo retiradas através do espirro e pelo muco presente na superfície ciliada para remoção das partículas insolúveis. O MP que

consegue atravessar esta barreira nasal se une ao que também é inalado pela boca e, após alguns minutos, é engolido (KLAASSEN; WATKINS, 2012).

O MP de aproximadamente 2,5 μm , na maioria das vezes, é depositado nas regiões traqueobronquiais e também é deglutido no sistema digestório. Quanto menor o tamanho da partícula, maior é o seu potencial de propagação no sistema respiratório. Desta forma, o seu efeito nocivo é potencializado (KLAASSEN; WATKINS, 2012).

2.3. Composição química do material particulado

Os efeitos do material particulado na atmosfera não dependem somente da concentração e de sua dimensão, dependem também da sua composição química (MÉSZÁROS, 1981). O material particulado apresenta comumente, cerca de 40 elementos químicos diferentes em sua composição devido as diferentes fontes que apresentam principalmente nas cidades, tais como a incineração de resíduos, desgastes de freios, evaporações e queima de combustíveis, de carvão, óleo, madeira, fornos, caldeiras, fundições, etc. (SEINFELD; PANDIS, 2006).

No material particulado, as concentrações elementares podem variar mesmo que os níveis de poluição sejam da mesma ordem de grandeza, pois dependem exclusivamente das emissões das fontes. Geralmente, elementos como o chumbo, ferro e cobre apresentam concentrações mais altas do que o cobalto, mercúrio e antimônio (SEINFELD; PANDIS, 2006). Alguns métodos de análise fazem a identificação do elemento químico sem a necessidade de destruir a amostras, tais como a fluorescência de raios-X (WERNICK, 2004; OKUDA et al., 2013) e a análise por ativação neutrônica (FREITAS et al., 2004; AVINO; CAPANNESI; ROSADA, 2008; MOURA et al., 2018).

As concentrações de alguns elementos presentes no material particulado e as suas distribuições estão apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2: Concentração elementar do material particulado em áreas remotas, zona rural e área urbana.

Elemento	Moda	Concentração (ng m ⁻³)		
		Área remota	Zona rural	Área urbana
As	Fina	0,01 – 2	1 – 28	2 – 2500
Cd	Fina	0,01 – 1	0,4 – 1000	0,2 – 7000
Co	Fina e grossa	0 – 1	0,1 – 10	0,2 – 100
Cr	Fina e grossa	0,01 – 10	1 – 50	2 – 150
Cu	Fina e grossa	0,03 – 15	3 – 300	3 – 5000
Fe	Fina e grossa	0,6 – 4200	55 – 14500	130 – 13800
Hg	–	0,01 – 1	0,05 – 160	1 – 500
Mn	Fina e grossa	0,01 – 15	4 – 100	4 – 500
Ni	Fina e grossa	0,01 – 60	1 – 80	1 – 300
Pb	Fina	0,01 – 65	2 – 1700	30 – 90000
Sb	Fina	0 – 1	0,5 – 7	0,5 – 150
Se	Fina e grossa	0,01 – 0,2	0,01 – 30	0,2 – 30
V	Fina e grossa	0,01 – 15	3 – 100	1 – 1500
Zn	Fina	0,03 – 450	10 – 400	15 – 8000

Fonte: (SEINFELD; PANDIS, 2006).

2.4. Escalas de poluição atmosférica

A abrangência espacial da poluição atmosférica pode ser classificada em microescala, escala local, escala urbana, escala regional e escala global (FRONDIZI, 2008).

A classificação da abrangência espacial se inicia pela microescala, que é uma representação de uma fonte emissora de poluente atmosférico próxima ao solo e as concentrações diminuem rapidamente com a distância, podendo a distância chegar a no máximo 500 metros da fonte (FRONDIZI, 2008).

A próxima escala é a local, onde os poluentes podem ser transportados e detectados entre bairros dentro da mesma cidade, variando de 500 metros a 4 quilômetros (AHRENS, 2011).

A escala urbana é a representação que abrange uma distância entre 4 a 50 quilômetros, onde engloba a extensão de uma cidade, podendo-se monitorar o impacto de uma grande indústria ou um polo industrial. Esta escala normalmente é projetada para utilização de dados precisos que incluem medições meteorológicas e modelos de dispersão de poluentes, mais comumente utilizado no Brasil (FRONDIZI, 2008).

A próxima escala é a regional. Entretanto, existem poucos locais no mundo que realizam a medição dessa escala. Uma razão para tal, é que nas medidas são consideradas as delimitações topográficas envolvendo distâncias de até 500 quilômetros, incorporando vários municípios, onde o poluente é transportado por longas distâncias (FRONDIZI, 2008; AHRENS, 2011; LUTGENS; TARBUCK, 2012).

A última escala apresentada é a global, onde o poluente é transportado de um país para o outro, podendo demorar dias a semanas até chegar ao receptor (LUTGENS; TARBUCK, 2012).

2.5. Impactos na saúde provenientes do material particulado

Os impactos na saúde gerados pela poluição atmosférica, principalmente do MP, são ocasionados por diferentes forma de emissões, tais pela queima de combustível fóssil, produção industrial, incêndios florestais, entre outros (WHO, 2018). A poluição do ar também é ocasionada pelo crescimento populacional e também pela forma de consumo a energia, através do transporte e outros, que resultam na emissão de vários poluentes que prejudicam a saúde humana (VIEIRA, 2009).

Um dos poluentes que prejudica a saúde humana é o MP, pois o efeito depende da granulometria e características químicas. Por exemplo, partículas acima de 10 μm geralmente não adentram nos pulmões, mas as partículas com dimensões menores penetram no trato respiratório, podendo chegar à corrente sanguínea devido a sua baixa solubilidade (NORDBERG et al., 2007; FREITAS, 2011). O Quadro 3 apresenta as dimensões do MP e a sua porcentagem de deposição nos alvéolos pulmonares.

Quadro 3: Comparação entre dimensão do material particulado e sua respectiva porcentagem de deposição alveolar

Material Particulado (μm)	Deposição alveolar (%)
10	5
5	10
2	20
0,5	30
0,1	50

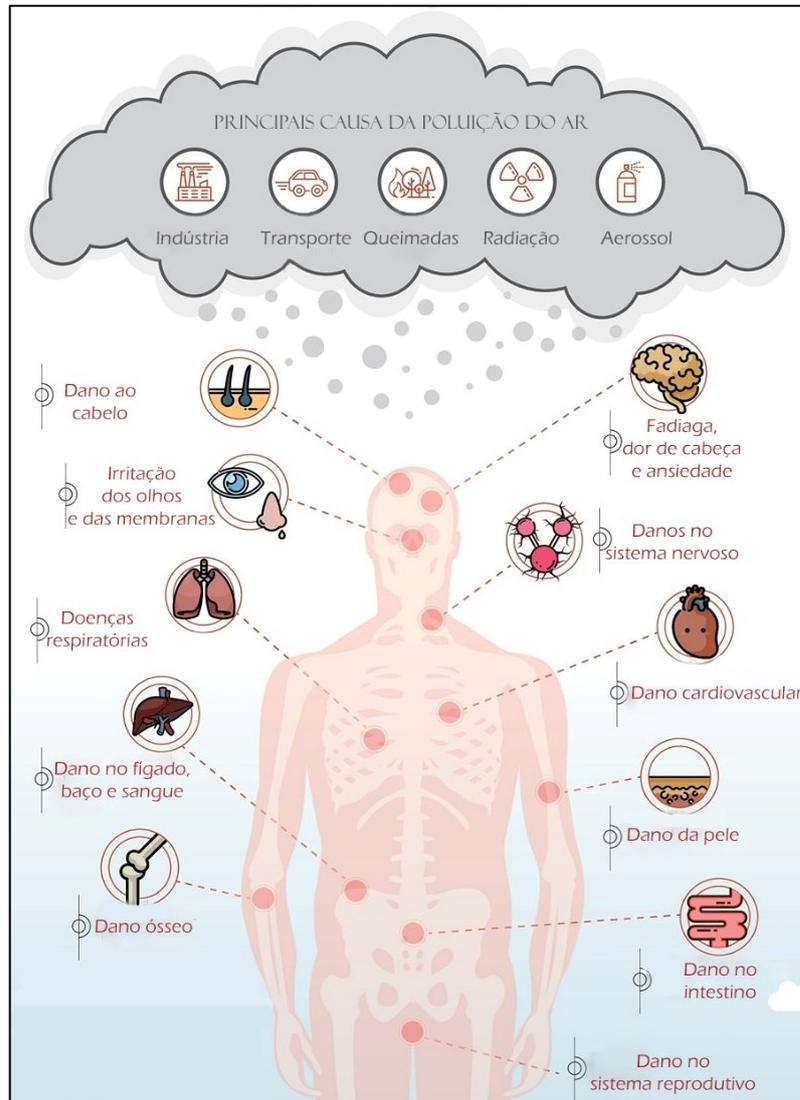
Fonte: NORDBERG et al., 2007.

Existe uma relação direta entre a mortalidade e as condições socioeconômicas da sociedade em geral, observando-se que quanto menor o perfil socioeconômico maior o risco de mortalidade. Atrelado a isto, estão o nível de escolaridade e rendimento familiar como parte destas medidas (NOGUEIRA, 2008).

A poluição atmosférica afeta a saúde humana tanto física quanto psicológica, dependendo do tipo de poluente que se está exposto, onde as consequências podem ser irreversíveis (VIEIRA, 2009). Em termos globais, é responsável por cerca de 30% das mortes por câncer de pulmão, 17% pelas mortes por infecções respiratórias, 24% das mortes por acidente vascular cerebral, 25% das mortes causadas por doenças cardíacas e cerca de 45% das mortes por doenças pulmonares crônicas (WHO, 2018).

Para crianças e idosos, a exposição a esse poluente em curto e longo prazo pode levar a redução da função pulmonar, problemas respiratórios e agravamento da asma. Referente a exposição de mulheres gestantes ao MP, pode ocorrer efeitos adversos ao nascimento da criança, com problemas de peso ao nascer além de poder afetar o desenvolvimento neurológico (WHO, 2018). As principais causas da poluição atmosférica estão relacionadas as emissões industriais, aos meios de transporte, queimadas, radiação solar e aerossóis, que podem causar danos por todo o corpo humano, como apresentado na Figura 3 abaixo.

Figura 3: Principais causas da poluição do ar e seus efeitos (Adaptado).



Fonte: Modificado de SUSTAINABILITY, 2018.

Outro problema mundial referente ao $MP_{2,5}$ são as doenças do sistema respiratório em que ocorrem devido a deterioração da qualidade do ar. As partículas desse poluente penetram profundamente no sistema respiratório, podendo irritar e corroer as paredes alveolares, prejudicando o bom funcionamento do pulmão (XING et al., 2016).

A inalação do $MP_{2,5}$ e partículas menores podem ser capazes de chegar à circulação sanguínea e se acumularem tanto no fígado quanto no baço. Após adentrar na corrente sanguínea, essas partículas podem afetar algumas partes do corpo através de processos inflamatórios (ZHANG et al., 2018b).

Devido a poluição causada pelo MP ocorrem sintomas tanto no couro cabeludo como nos cabelos, tais como o formigamento do couro cabeludo, coceira, caspa, oleosidade e dor nas raízes do cabelo. Esses sintomas são decorrentes ao aumento da poluição atmosférica, que incluem o material particulado e outros poluentes. O processo de degradação dos cabelos ocorre através da deposição do poluente nos cabelos e no couro cabeludo, assim eles migram para a derme e posteriormente para o canal folicular, causando assim um estresse oxidativo até levar a perda do cabelo (RAJPUT, 2015).

Estudos epidemiológicos mostram que o MP_{2,5} apresenta uma grande relação no desenvolvimento de doenças neurodegenerativas. O efeito nocivo ao sistema nervoso central é de uma maior ocorrência da apoptose celular neural, ou seja, a morte celular programada de células danificadas do sistema nervoso (CHEN; LI; SANG, 2017).

Um dos problemas gerados na saúde referente ao MP_{2,5} é a calcificação da artéria coronária, onde associou-se a proximidade com as vias de grande fluxo veicular com o aumento dessa doença cardiovascular (STOCK, 2013).

O intestino é um dos principais alvos de substâncias tóxicas do MP_{2,5}. Ele tem a capacidade de regular e remover os agentes nocivos à saúde humana. Além disso, observou-se que os efeitos mais nocivos estão mais associados a períodos mais prolongados de exposição do que eventos agudos de poluição atmosférica (SUN et al., 2015).

Entre vários fatores ambientais, há uma correlação entre o MP_{2,5} e redução na fertilidade masculina. Um dos contribuintes é o diesel, que está associado à degeneração de células presentes no órgão reprodutor masculino (PIRES et al., 2011).

Além das associações do material particulado com vários efeitos na saúde apresentados acima, há também o dano oxidativo sistêmico e inflamações que podem causar o aceleramento da perda óssea, contribuindo assim para o aumento no risco de fraturas, principalmente de pessoas com idades mais elevadas (PRADA et al., 2017).

2.6. Trabalhos correlatos no Brasil sobre MP_{2,5} entre 2010 a 2019

De acordo com Andrade e colaboradores, 2010, a principal fonte de poluição atmosférica no Brasil nas regiões urbanas é decorrente da combustão de etanol,

gasolina e diesel. A pesquisa foi realizada por um período de um ano em seis capitais brasileiras (São Paulo, Rio de Janeiro, Belo Horizonte, Curitiba, Porto Alegre e Recife) com o intuito de avaliar o impacto dessa poluição na saúde humana. Os resultados indicaram que a concentração média mais elevada de $MP_{2,5}$ foi na cidade de São Paulo, com $28 \mu\text{g m}^{-3}$, seguida pelo Rio de Janeiro, com $17,2 \mu\text{g m}^{-3}$ e Belo Horizonte, com $14,7 \mu\text{g m}^{-3}$. Em todas as cidades estudadas, as emissões veiculares representaram 40% da massa de $MP_{2,5}$. Além disso, a aplicação dos modelos receptores mostrou-se eficiente para identificação das fontes poluidoras e também para a avaliação dos efeitos na saúde humana.

Com relação a região Amazônica, pode-se citar o trabalho de Silva e colaboradores, 2010, que descreve o efeito do $MP_{2,5}$ em aparelho respiratório em grupos sensíveis, composto por crianças e idosos do estado do Mato Grosso. Foi investigado, através de métodos estatísticos, se havia alguma correlação entre as internações por doenças respiratórias e os horários críticos de concentração de MP. Observou-se que as internações estão relacionadas a horas de criticidade anual de MP, onde este poluente origina-se das queimadas na Amazônia Legal.

A temática da caracterização biológica do MP, especialmente do $MP_{2,5}$, de acordo com Degobbi e colaboradores, 2011, foi realizado na cidade de São Paulo e as amostras coletadas foram caracterizadas em relação à fração biológica e correlacionadas com a composição química e parâmetros meteorológicos. Através de análises estatísticas, alguns fungos foram correlacionados com grupos de elementos químicos e suas origens identificadas, contribuindo assim para avaliação do impacto clínico da saúde humana.

Em outro artigo, publicado por Oliveira e colaboradores, 2011, realizou-se uma revisão literária das características físicas e químicas do MP em diferentes fontes e seus efeitos sobre saúde. Também foi descrito que a composição do $MP_{2,5}$ é predominantemente composto por elementos orgânicos e 20% inorgânicos. Apresentou-se que em regiões metropolitanas, os níveis de concentrações do poluente são maiores do que em regiões que há queima de biomassa, gerando assim, um risco elevado a internações hospitalares para a população mais sensível.

Os resultados apresentados indicam que a poluição é específica para cada região, não podendo ser utilizada para descrever outras áreas com diferentes fontes de emissão.

De acordo com Carneseca e colaboradores, 2012, foi observada uma associação entre a concentração de material particulado com internações hospitalares referentes ao trato respiratório, utilizando como base de dados o DATASUS (base de dados nacional responsável por coletar, processar e publicar informações referentes a saúde no Brasil). Por meio das análises estatísticas, além das concentrações de material particulado, foram incluídas variáveis meteorológicas e de estações do ano. Os resultados indicaram que o material particulado sofreu influência destas variáveis, sendo um fator que influencia na saúde dos residentes na região estudada.

Silva e colaboradores, 2013, descrevem um estudo de $MP_{2,5}$ na cidade de Cuiabá, em que se utilizou um modelo que incluía variáveis meteorológicas e análises estatísticas para identificar a relação entre MP e internações. O resultado encontrado na estação seca indicou um nível de exposição de MP alto, responsável por cerca de 22% das internações hospitalares de crianças com problemas respiratórios.

Segundo Oliveira e colaboradores, 2014, as concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos ligados ao $MP_{2,5}$, apresentam risco à saúde e suas consequências tanto carcinogênicas quanto mutagênicas.

A descrição sobre a emissão de $MP_{2,5}$ nos incêndios florestais (REDDINGTON et al., 2015) expõe a degradação da qualidade do ar e os efeitos na saúde humana, avaliando o impacto com a redução das emissões gerados pelos incêndios sobre a saúde utilizando um modelo global. Foi concluído que a redução do MP previne cerca de 400 a 1700 mortes de adultos anualmente.

Rodrigues e colaboradores, 2017, utilizaram um modelo de série temporal, sazonal, temperatura média, umidade. Foi amostrado e analisado o $MP_{2,5}$ e descrita a sua ligação com a temperatura, umidade e estações do ano, além de seus efeitos na saúde humana. A pesquisa foi realizada nas cidades de Cuiabá e Várzea Grande, Mato Grosso, e calculado o aumento percentual de risco de óbitos e internações para o aumento linear a cada $10 \mu\text{g m}^{-3}$ de $MP_{2,5}$. Concluiu-se que o $MP_{2,5}$ está associado às doenças cardiovasculares e o que é agravado devido ao calor e à baixa umidade.

O artigo de Pacheco e colaboradores, 2017, avalia aspectos da frota veicular e suas emissões para $MP_{2,5}$ em três capitais brasileiras, São Paulo, Rio de Janeiro e Belo Horizonte. Os autores descrevem os efeitos benéficos do programa de controle de emissões veiculares no Brasil, mas realçam a presença de outros tipos de emissões que são gerados devido ao aumento da frota veicular, como o desgaste de pneus, perdas evaporativas durante reabastecimento, etc. Esse artigo cita que os

inventários nacionais mostram que a maior média de material particulado ocorre em São Paulo, seguida das demais metrópoles estudadas. Também sugere que deve ser aplicada regulamentações mais restritivas no Brasil em relação ao material particulado no ar atmosférico. Isso porque essas medidas exigiriam um controle mais intenso na fiscalização de veículos motorizados e também nas indústrias.

O artigo apresentado por Andreão e colaboradores, 2018, aborda os problemas na saúde relacionados ao $MP_{2,5}$ e os benefícios da redução desse poluente em vinte e quatro cidades brasileiras. Foi utilizado um modelo matemático que previu que no ano de 2017 poderiam ter sido evitados um total de 1818 mortes em consequência de todos os danos da exposição ao $MP_{2,5}$.

Por último, o artigo apresentado por Quijano e colaboradores, 2019, descreve as propriedades químicas e físicas do $MP_{2,5}$ e relacionando-as com fontes antropogênicas na região metropolitana do Rio de Janeiro. Neste trabalho utilizou-se um modelo de trajetória de partículas onde foi observado que em todos os locais amostrados houve influência das massas de ar oceânicas. Nos distritos industriais e nas zonas rurais houve também massas de ar provenientes do continente. Os resultados apresentam que em todos os pontos de amostragem foram identificadas emissões veiculares e nos centros urbanos foi registrada uma maior variedade de composição de material particulado em comparação com as zonas rurais.

2.7. Padrões de qualidade do ar

Os padrões de qualidade do ar, segundo a Organização Mundial da Saúde, *World Health Organization* (WHO, 2005), foram estabelecidos para apoiar ações e determinar parâmetros que protejam a saúde pública em todos os países. Esses padrões são estipulados por cada país, com o objetivo de resguardar a saúde de seus habitantes, além de ser um instrumento importante para as políticas ambientais. Os padrões nacionais variam com a abordagem de viabilidade tecnológica, riscos à saúde, considerações econômicas e políticas.

Foram estabelecidos no Brasil os padrões de qualidade do ar através da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), sendo a Resolução Nº 491 de 19 de novembro de 2018, a norma que traz os padrões de qualidade do ar mais recente. Estes padrões seguem os critérios apresentados pelo WHO (CONAMA, 2018).

O padrão de qualidade do ar é um instrumento de gestão, que tem valores de referência para poluentes específicos que estão associados a um tempo de exposição em um ambiente.

Na resolução atual, foram adotados padrões intermediários (PI), que estabelecem valores temporários a serem cumpridos em etapas, até atingir o padrão final que coincide com os valores recomendados pela WHO em 2005 (WHO, 2005; CONAMA, 2018). Além disso, foi acrescentado na Resolução 491, o MP_{2,5}.

As normas referentes à qualidade do ar no Brasil preveem a regularização do chumbo, particulados totais em suspensão, monóxido de carbono, fumaça, ozônio, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre, material particulado – MP_{2,5}, material particulado – MP₁₀. A descrição dos poluentes, o tempo de amostragem determinado, os padrões primários, os padrões secundários e o método de medição estão apresentados no Quadro 4. Este Quadro também mostra as PIs, que são padrões estabelecidos com valores temporários e cumpridos em etapas. A primeira é a PI-1, que entra em vigor a partir da publicação da Resolução referente a qualidade do ar. A PI-2, PI-3 e PF são adotadas de forma subseqüente levando em consideração os planos de controle de emissões atmosféricas.

Quadro 4: Padrão nacional de Qualidade do Ar

Poluente Atmosférico	Período de referência	PI – 1 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	PI – 2 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	PI – 3 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	PF ($\mu\text{g m}^{-3}$)	ppm
Material Particulado (MP ₁₀)	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual ¹	40	35	30	20	-
Material Particulado (MP _{2,5})	24 horas	60	50	37	25	-
	Anual ¹	20	17	15	10	-
Dióxido de enxofre (SO ₂)	24 horas	125	50	30	20	-
	Anual ¹	40	30	20	-	-
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	1 hora ²	260	240	220	200	-
	Anual ¹	60	50	45	40	-
Ozônio (O ₃)	8 horas ³	140	130	120	100	-
Fumaça	24 horas	120	100	75	50	-
	Anual ¹	40	35	30	20	-
Monóxido de carbono (CO)	8 horas ³	-	-	-	-	9
Partículas totais em suspensão (PTS)	24 horas	-	-	-	240	-
	Anual ⁴	-	-	-	80	-
Chumbo	Anual ¹	-	-	-	0,5	-

1: média aritmética anual; 2: média horária; 3: máxima média móvel obtida no dia; 4: média geométrica anual; 5: medido nas partículas totais em suspensão; PI, Padrão Intermediário; PF, Padrão Final; ppm, parte por milhão

Fonte: CONAMA, 2018.

2.8. Procedimentos para coleta do material particulado

No monitoramento do material particulado no ar, existem diversos sistemas de amostragem e monitoramento, tais como o amostrador de particulado total, que coletam partículas abaixo de $50\mu\text{m}$, os de pequeno volume, que coletam o particulado com uma vazão menor, cerca de 2 litros por minuto. O equipamento que é muito utilizado é o amostrador de grande volume, que tem a capacidade de aspirar uma grande quantidade de ar atmosférico para a realização das amostragens.

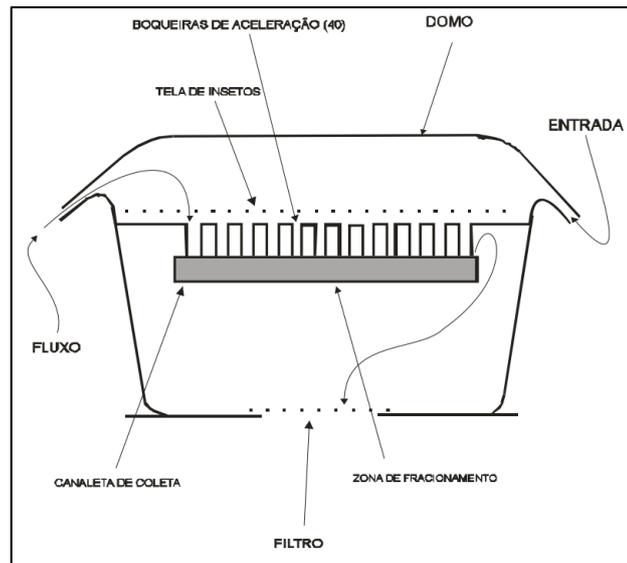
Pode-se afirmar que o amostrador semiautomático comumente utilizado porque é sistema de referência e permite coletar grandes quantidades de material particulado em programas de monitoração atmosférico. Este consiste em uma estrutura de alumínio, tendo uma base e a cabeça de separação. Esta última possui boqueiras de aceleração, domo, tela de insetos, canaleta de coleta e zona de fracionamento (ENERGÉTICA, 2017).

O equipamento utilizado neste trabalho foi o amostrador de grande volume que é mais utilizado atualmente. Este equipamento apresenta uma vazão média de $1,13\text{ m}^3\text{ min}^{-1}$ com separação aerodinâmica menor que $2,5\text{ }\mu\text{m}$ sem sofrer influência da direção e velocidade dos ventos incidentes no aparelho e uma incerteza menor do que 1% em um período de 24 horas (ENERGÉTICA, 2017).

O processo de amostragem é realizado através da aspiração do ar ambiente para dentro da cabeça de separação do equipamento e direcionado para quarenta boqueiras de aceleração e posteriormente para a câmara de impactação embebida em material oleoso. Após passar por esse percurso, o ar ambiente que contém o MP de $2,5\text{ }\mu\text{m}$ é direcionado para o meio filtrante, como apresentado na Figura 4.

Para obter esse fracionamento correto do tamanho das partículas, as estruturas de separação apresentam um diâmetro bem definido para fornecer uma velocidade precisa dentro da câmara de aceleração (ENERGÉTICA, 2017).

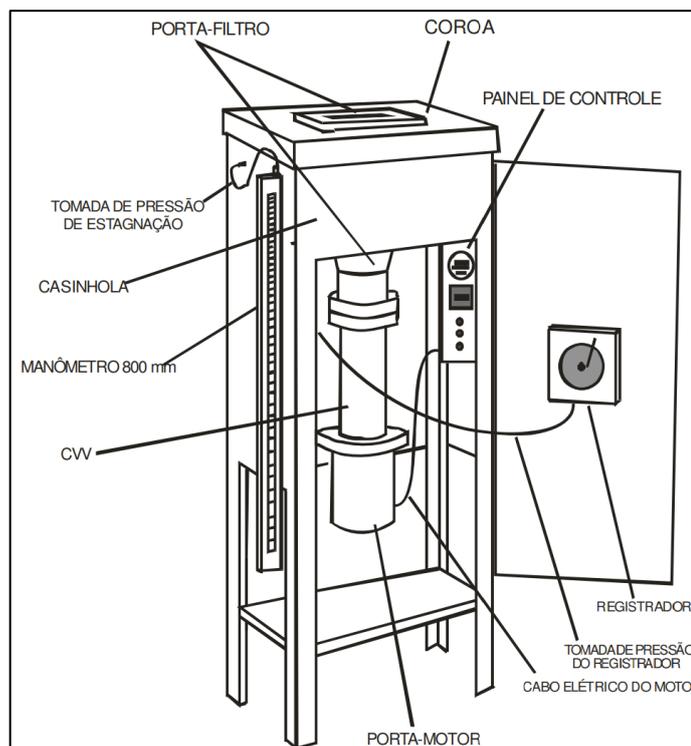
Figura 4: Desenho esquemático da cabeça do amostrador de grande volume.



Fonte: ENERGÉTICA, 2017.

A base do amostrador é constituída por uma casinhola de abrigo, porta-filtro, controlador volumétrico de vazão (CVV), porta-motor, painel de controle, registrador contínuo de eventos, manômetro de coluna d'água, ventilador interno e sistema de alimentação, como apresentado na Figura 5.

Figura 5: Desenho esquemático da cabeça do amostrador de grande volume.

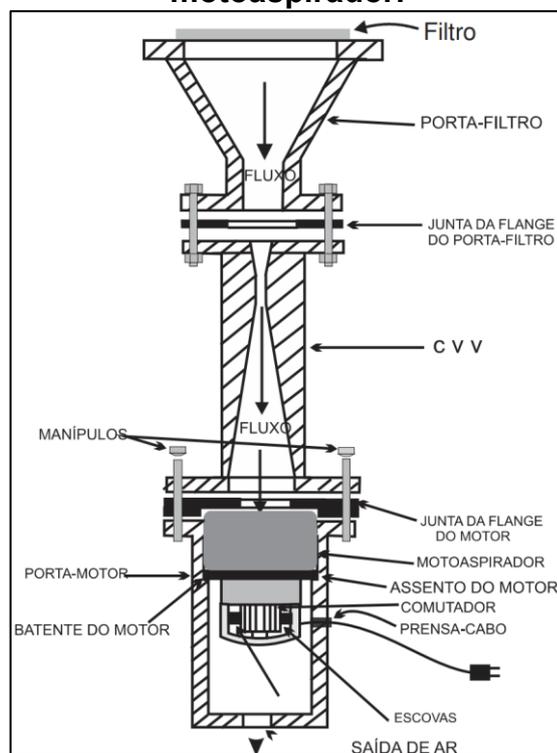


Fonte: ENERGÉTICA, 2017.

O porta-filtro é constituído de duas telas de inox engastadas em um funil com entradas laterais para fixação de porcas e parafusos, onde na parte superior recebe uma moldura de aperto com uma junta de borracha para efeito de vedação (ENERGÉTICA, 2017).

A vazão do equipamento é realizada pelo controlador volumétrico de vazão (CVV) do tipo venturi, onde o vácuo é provido pelo motoaspirador inserido a jusante do CVV, como apresentado na Figura 6.

Figura 6: Partes internas do porta-filtro, controlador volumétrico de vazão e motoaspirador.



Fonte: ENERGÉTICA, 2017.

2.8.1. Calibração do amostrador de grande volume

Para calibração do equipamento, pode ser utilizado um kit de calibração como o Graseby-Anderson, que inclui um padrão de transferência de vazão (PTV), juntamente com um manômetro de coluna d'água milimetrado, um termômetro, um barômetro, formulário de registro, filtro limpo e materiais diversos para manutenção e conservação do equipamento. Há dois tipos de PTV disponíveis no mercado, o do tipo

de orifício e o de válvula de resistência variável, sendo o primeiro definido por entradas de ar definidos pelo fabricante e o último por variação realizada pelo usuário.

A calibração do equipamento deve resultar numa relação Q_r (vazão em condições reais) versus dH_c (pressão diferencial manométrica), fornecendo uma equação da reta, que é definida pela inclinação de a_1 e um intercepto b_1 , como apresentado na Equação 1 abaixo (ENERGÉTICA, 2017).

$$Q_r(PTV) = \frac{1}{a_1} \cdot \left(\sqrt{dH_c \cdot \frac{T_2}{P_2}} - b_1 \right) \quad (1)$$

onde:

$Q_r(PTV)$ é a vazão volumétrica real conforme indicada pelo PTV, $m^3 \cdot \text{min}^{-1}$;

dH_c é a perda de carga através do orifício, cm H_2O ;

T_2 é a temperatura ambiente durante uso, K ($K = ^\circ C + 273$);

P_2 é a pressão ambiente, mm Hg;

a_1 é a inclinação da relação de calibração do PTV;

b_1 é o intercepto da relação de calibração do PTV.

2.8.2. Cálculo de concentração do material particulado

Uma vez coletado o material particulado, é importante calcular a concentração do MP (VIEIRA, 2009), entretanto diversos parâmetros devem ser medidos que são:

- pressão de estagnação diferencial, que é a pressão onde a velocidade do fluido é nulo;
- pressão barométrica, que é a pressão exercida pela atmosfera sobre a superfície da terra;
- temperatura, medida em Celsius;
- horâmetro, que é um equipamento que registra o tempo de amostragem;
- data da coleta, período de realização das amostragens;
hora, que foi definido para iniciar às 23:59;
- massa inicial e final do filtro utilizado na amostragem.

Os cálculos realizados estão em de acordo com o manual do equipamento sendo eles apresentados abaixo (ENERGÉTICA, 2017).

1. Média da pressão diferencial inicial e final em cm H₂O (dH_f) pela Equação 2 (ENERGÉTICA, 2017).

$$dH_f = \frac{dH_{fi} + dH_{ff}}{2} \quad (2)$$

onde:

dH_{fi} é a pressão diferencial inicial no filtro;

dH_{ff} é a pressão diferencial final no filtro

2. Conversão de dH_f em cm de H₂O para mmHg (ENERGÉTICA, 2017).

$$dH_{fHg} = \frac{dH_f}{1,36} \quad (3)$$

3. Cálculo da pressão de estagnação (P₀) no CVV (ENERGÉTICA, 2017).

$$P_0 = P_a - dH_{fHg} \quad (4)$$

onde P_a é a pressão atmosférica média para o período de amostragem;

4. Cálculo da vazão média nas condições reais (ENERGÉTICA, 2017).

$$Q_r = \frac{1}{a_2} \cdot \left(\frac{P_0}{P_a} - b_2 \right) \cdot \sqrt{T_a} \quad (5)$$

onde:

a₂ é a inclinação da reta obtida da calibração;

b₂ é a intersecção da reta obtida da calibração;

P₀ é a pressão de estagnação;

P_a é a pressão atmosférica média para o período de amostragem;

T_a é a temperatura média para o período de amostragem

5. Cálculo da vazão média (Q_p) para as condições padrão (ENERGÉTICA, 2017).

$$Q_p = Q_r \cdot \left(\frac{P_a}{P_p}\right) \cdot \left(\frac{T_p}{T_a}\right) \quad (6)$$

onde:

P_a é a pressão atmosférica média para o período de amostragem;

P_p é a pressão padrão, 760 mmHg;

T_p é a temperatura padrão, 298 K;

T_a é a temperatura média para o período de amostragem

6. Cálculo do volume de ar (V_p) nas condições padrão (ENERGÉTICA, 2017).

$$V_p = Q_p \cdot t \quad (7)$$

onde t é a diferença entre as leituras final e inicial do horâmetro convertida para minutos

7. Cálculo da massa líquida do filtro (ENERGÉTICA, 2017).

$$MP = m_f - m_i \quad (8)$$

onde:

MP é o valor da massa líquida do material particulado;

m_i é a massa inicial do filtro branco;

m_f é a massa final.

8. Cálculo do volume amostrado(ENERGÉTICA, 2017).

$$C = 10^6 \cdot \left(\frac{m_f - m_i}{v_p}\right) \quad (9)$$

onde:

C é a concentração;

m_i é a massa inicial do filtro branco;

m_f é a massa final;

v_p é o volume de ar amostrado corrigido para as condições padrão (248 K, 760 mmHg) em m^3 .

2.9. Métodos de análise da composição elementar do MP

Os métodos de análises químicas da composição elementar do MP são variados, mas não há a possibilidade de realizar uma caracterização completa através de uma só técnica ou equipamento, pois elas são complementares (GALVÃO et al., 2018).

As análises elementares podem ser executadas por espectrometria de absorção atômica (ARAUJO et al., 2011), fluorescência de raios-X (TAHRI et al., 2013) e análise por ativação neutrônica (DE SOETE et al., 1987; MENEZES et al., 2003), além de outras como a espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) (DANADURAI et al., 2011), partículas induzidas por emissão de raios-X (PIXE) (LESTIANI; SANTOSO, 2011).

Neste trabalho será descrita apenas a técnica de análise por ativação neutrônica, que foi a técnica aplicada neste desenvolvimento por estar disponível no CDTN (MENEZES; JACIMOVIC, 2003, 2019).

2.9.1. Análise por ativação neutrônica

Entre as técnicas utilizadas na caracterização elementar de material particulado em filtros de ar, encontra-se a ativação neutrônica (AAN). É uma análise química quantitativa baseada na ativação nuclear dos elementos químicos presentes no material. Amostras analisadas por essa técnica podem ser ativadas pelo bombardeamento com nêutrons térmicos, epitérmicos e rápidos. A ativação com nêutrons térmicos é a mais largamente usada, dependendo, assim, de instalações com reatores nucleares de pesquisa, onde está disponível fluxo de nêutrons térmicos adequado para ativação dos nuclídeos (DE SOETE; GIJBELS; HOSTE, 1972; FRIEDLANDER et al., 1981; LIESEL, 2008; GREENBERG; BODE; DE NADAI FERNANDES, 2011).

O princípio da técnica consiste em submeter uma amostra a um fluxo de nêutrons com o objetivo de formar núcleos radioativos através de reações nucleares. Esse fenômeno físico se baseia nas propriedades dos nuclídeos e interação da radiação com a matéria, ocorrendo eventos de (n,γ) , onde o nêutron interage como núcleo de forma não-elástica, formando um estado de excitação que emite radiação gama (γ) característico (DE SOETE; GIJBELS; HOSTE, 1972; FRIEDLANDER et al., 1981; IAEA, 1990; ZAMBONI, 2007; LIESEL, 2008) que é medida posteriormente por espectrometria gama.

As amostras podem ser ativadas pelo bombardeamento com nêutrons térmicos, epitérmicos e rápidos quando submetidas a um fluxo de nêutrons de fonte como um reator nuclear de pesquisa.

Em 1936, Hevesy e Levi propuseram utilizar o método de ativação para análise elementar, após usarem nêutrons como projéteis de bombardeamento para ativar disprósio e európio. A partir desse ponto, a análise por ativação progrediu significativamente, pois aproximadamente 70% dos elementos têm nuclídeos com propriedades apropriadas para a análise por ativação neutrônica (FRIEDLANDER et al., 1981; IAEA, 1990; ZAMBONI, 2007; LIESEL, 2008; GREENBERG; BODE; DE NADAI FERNANDES, 2011).

É uma técnica é versátil pois permite que seja aplicada de forma não destrutiva, quando a amostra não precisa ser solubilizada para ser analisada. Esta é uma condição necessária para que outras técnicas como a AAA e ICP-MS analise uma amostra. Permite que o(s) elemento(s) de interesse seja(m) separado(s) antes da irradiação por precipitação, por extração por solvente, por exemplo, e, então ser(em) submetido(s) à ativação. Permite, também, que após a irradiação, o radionuclídeo seja separado por etapa radioquímica, uma vez que o radionuclídeo conserva as propriedades químicas do elemento estável (DE SOETE; GIJBELS; HOSTE, 1972; FRIEDLANDER et al., 1981; LIESEL, 2008).

A AAN tem como características ser uma técnica multielementar, precisa, exata, analisando elementos na faixa de traços a percentagem. Analisa praticamente todo tipo de matriz, como material geológico, material biológico, efluentes, água, petróleo, utilizada na análise da composição elementar no material particulado retido em filtros de ar (MENEZES; JACIMOVIĆ, 2014) etc., tornando-se uma ferramenta analítica versátil e sensível em muitos campos da ciência e tecnologia.

A atividade do radionuclídeo filho formado é proporcional ao elemento pai quando uma amostra é submetida à irradiação por nêutrons. Assim, a atividade para um determinado radionuclídeo em qualquer tempo t durante a irradiação, pode ser calculada pela seguinte Equação 10:

$$A_t = \sigma_{at}\phi N (1-e^{-\lambda t}) \quad (10)$$

onde:

A_t é a atividade em número de desintegrações por unidade de tempo,

σ_{at} é a secção de choque de ativação;

ϕ é o fluxo de nêutrons em nêutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$;

N é o número de átomos do elemento pai;

λ é a constante de decaimento ($\lambda = \ln 2/T_{1/2}$), onde $T_{1/2}$ é o tempo de meia vida do radionuclídeo);

t é o tempo de irradiação.

Após a amostra ser ativada, um tempo é esperado para que decaiam os radionuclídeos de meias vidas mais curtas interferentes e, em seguida, é realizada a espectrometria gama. Isso significa medir as intensidades e energias dos raios gama resultantes do decaimento dos radionuclídeos utilizando um detector de estado sólido. Detectores de germânio hiperpuro são os utilizados atualmente pois, além da elevada eficiência de detecção, tem resolução adequada para análise multielementar.

A ativação neutrônica é usualmente aplicada como técnica relativa, em que padrões do elemento de interesse são analisados em paralelo às amostras, e semiparamétrica, em que padrões não são utilizados e sim monitores de fluxos de nêutrons, parâmetros espectrais do reator e sistema de espectrometria gama absolutamente calibrado, denominado método k_0 -padronizado [DE CORTE, 1987; MENEZES et al, 2003; MENEZES e JACIMOVIC, 2006]. É técnica exata e precisa, multielementar, determinando elementos químicos na faixa de concentração de traços a percentagem dependendo do elemento (GREENBERG; BODE; DE NADAI FERNANDES, 2011).

2.9.2. Método k_0 de Análise por Ativação Neutrônica

Desde o início da técnica de análise por ativação neutrônica buscou-se incorporar uma padronização absoluta em que possuía vantagens de maior reprodutibilidade, dinâmica em rotinas laboratoriais, análises multielementares, redução de mão de obra, diminuição de erros humanos na preparação das amostras e possibilidade de informatização da análise (DE CORTE; SIMONITS, 2003).

Com isso, em meados dos anos 70, o método k_0 foi desenvolvido para substituir os dados nucleares de cada elemento pelas constantes nucleares que foram determinadas experimentalmente em diversos laboratórios, onde os valores das energias dos radionuclídeos analiticamente interessantes foram tabulados juntamente com seus parâmetros associados (DE CORTE; SIMONITS, 2003).

Algumas vantagens do método k_0 em relação ao método convencional são: menor custo; determinação de maior número de elementos por amostra; detecção de elementos que não estavam previstos. Como no k_0 não são necessários padrões de cada elemento de interesse, pois utiliza apenas monitor de fluxo de nêutrons (geralmente o ouro), todos os elementos detectados após a irradiação poderão ser analisados e, assim, há um aumento da capacitação analítica.

A Equação 11 abaixo é a equação fundamental do método, onde k_0 é uma constante natural dos isótopos em estudo, podendo ser calculada a partir de seus componentes (DE CORTE, 1987). O método k_0 combina a simplicidade experimental dos métodos absolutos por ativação neutrônica com a exatidão dos métodos comparativos.

O cálculo da concentração de um elemento (ρ_a) em uma amostra pelo método k_0 -padronizado (DE CORTE, 1987) é descrito por:

$$\rho_s = \frac{\left(\frac{N_p / t_m}{S D C W} \right)_a}{\left(\frac{N_p / t_m}{S D C W} \right)_{Au}} \times \frac{1}{k_{0,Au}(a)} \times \frac{G_{th,Au} f + G_{e,Au} Q_{0,Au}(\alpha)}{G_{th,a} f + G_{e,a} Q_{0,a}(\alpha)} \times \frac{\varepsilon_{p,Au}}{\varepsilon_{p,a}} \quad (11)$$

Onde:

Au se refere ao monitor de ouro que é irradiado junto com a amostra ($^{197}Au(n,\gamma)^{198}Au$,

$E_\gamma = 411,8 \text{ keV}$);

N_p é o número de contagens líquidas sob o pico de energia gama;

W é a massa da amostra;

w é a massa do monitor de ouro;

t_m é o tempo de medida

$S = 1 - \exp(-\lambda t_{irr})$, λ é a constante de decaimento, t_{irr} é o tempo de irradiação;

$D = \exp(-\lambda t_d)$, t_d é o tempo de decaimento;

$C = (1 - \exp(-\lambda t_m)) / (\lambda t_m)$;

f é a razão entre o fluxo de nêutrons térmicos e o fluxo de nêutrons epitérmicos;

$Q_0 = I_0 / \sigma_0$ (razão entre a integral de ressonância e a secção de choque térmica a 2200 m s^{-1});

α é a medida de distribuição do fluxo de nêutrons térmicos;

ε_p é a eficiência de detecção da energia total do pico gama;

G_{th} e G_e são fatores para corrigir a auto blindagem a nêutrons térmicos e epitérmicos, respectivamente.

Na Equação 12, o $k_{0,Au}$ é uma constante experimentalmente medida e publicada em literatura de referência (DE CORTE et al., 1987; DE CORTE; SIMONITS, 2003; MENEZES; JACÍMOVIĆ, 2014) e é independente do espectro de nêutrons. Sendo o índice a , o isótopo em estudo, e o Au , o monitor ouro, é definido como:

$$k_{0,Au}(a) = \frac{M_{Au} \theta_a \sigma_{0,a} \gamma_a}{M_a \theta_{Au} \sigma_{0,Au} \gamma_{Au}} \quad (12)$$

Onde:

M é a massa Atômica;

θ é a abundância isotópica;

σ_0 é a secção de choque a nêutrons térmicos;

γ é a intensidade gama absoluta (probabilidade de emissão).

Para a aplicação do método k_0 , a amostra é irradiada tendo sido acondicionada em um porta amostra com um monitor de nêutrons embaixo e outro em cima. O

objetivo do uso dos monitores é corrigir a variação do fluxo de nêutrons na vertical. Esse dado é importante para os cálculos (DE CORTE, 1987).

O usual em ativação neutrônica é analisar amostra com massa menor do que 500 mg, considerando-a puntual, ou com dimensões que correspondam a cerca de 1 cm de altura por 1 cm de diâmetro. Isso permite uma série de simplificações durante a irradiação e espectrometria gama, mas, também, algumas limitações. Entretanto, foi estabelecida uma metodologia de análise de amostras cilíndricas aplicando o método k_0 , no CDTN (MENEZES; JACÍMOVIĆ, 2014). Neste estudo foi aplicada esta metodologia (SATHLER; SALLES; MENEZES, 2019).

2.9.3. Verificação da qualidade

Para verificar a eficiência do método k_0 em determinar a concentração elementar em diversas matrizes, são analisadas amostras de material de referência aplicando o mesmo procedimento de análise utilizado nas amostras. Um teste usualmente aplicado, é o teste $E_n - score$, que considera, nos cálculos, a incerteza expandida dos valores experimentais e dos certificados com um fator de cobertura $k=2$ significando que os resultados têm 95% de probabilidade de estarem dentro do intervalo de confiança (ISO 13528, 2005).

As seguintes equações são utilizadas no cálculo do $E_n - score$:

$$E_n = \frac{Valor_{exp} - Valor_{certificado}}{\sqrt{U_{exp}^2 + U_{certificado}^2}} \quad (13)$$

Onde:

exp significa experimental e U_{exp} e $U_{certificado}$ são as incertezas expandidas, com $k=1$, para os resultados experimentais e $k=2$, para os valores certificados.

$$U_{exp} = 2 \cdot U_{exp_Comb} \quad (14)$$

Onde:

$$U_{exp_Comb} = \sqrt{u_{AREA}^2 + u_{método}^2} \quad (15)$$

$u_{\text{área}}$ é a incerteza da área líquida do pico gama em estudo e $u_{\text{método}}$ é a incerteza total do método k_0 estabelecido no CDTN como sendo de 3,5%.

Para avaliar o desempenho do método, o critério adotado é o seguinte: se $|E_n| \leq 1$, significa que o desempenho do método foi satisfatório, ou seja, os resultados produzidos pelo método estão dentro do intervalo de confiança de 95% de probabilidade de serem verdadeiros. Se $|E_n| > 1$, isso indica que o desempenho do método foi insatisfatório.

2.10. Fator de enriquecimento

Muitos estudos de poluição atmosférica têm demonstrado que o Fator de Enriquecimento (FE) auxilia na identificação de elementos que são antropogenicamente inseridos no meio ambiente (FANG et al., 2018; LIM et al., 2018; MAJEROVÁ et al., 2018; SEVERINI et al., 2018; ZHANG et al., 2018a).

O FE é um procedimento que identifica a variabilidade de elementos contaminantes em relação aos processos naturais com o intuito de diferenciar elementos originários de atividades antropogênicas das fontes naturais utilizando a taxa de concentração elementar sobre uma referência de um sedimento normalizador (SANTANNA et al., 2016).

São largamente utilizados como elemento conservador o- Alumínio (Al), Cálcio (Ca), Césio (Cs), Ferro (Fe), Lítio (Li), Manganês (Mn), Rubídio (Rb), Escândio (Sc) e Estrôncio (Sr) (RANDLE; AL-JUNDI, 2001; WANG; LIANG, 2015) os quais não são influenciados antropogenicamente.

O cálculo de FE foi estabelecido por Taylor (TAYLOR, 1964) tendo como referência a abundância média isotópica do material a ser analisado. O FE foi estimado através da seguinte expressão da Equação 16.

$$EF = (X/Y)_{\text{ar}} / (X/Y)_{\text{background}} \quad (16)$$

Onde o X é o elemento de interesse, Y é o elemento normalizador tanto do ar quanto da crosta terrestre. Se houver uma aproximação dos valores de referência do ar e da crosta, a fonte dominante de material particulado é de origem natural.

A interpretação do FE proposto por Sutherland (SUTHERLAND, 2000) foi utilizado seguindo:

- EF < 2: depleção para enriquecimento mínimo;
- EF 2 - 5: Enriquecimento moderado;
- EF 5 - 20: Enriquecimento significativo;
- EF 20 - 40: Enriquecimento muito alto;
- EF > 40: Enriquecimento extremamente alto.

Por definição, valores de FE abaixo de 10 são considerados emissões naturais, enquanto valores maiores que 10 são considerados de origem antropogênica (CHIARENZELLI et al., 2001; FREITAS et al., 2007).

2.11. Modelo receptor

Os modelos receptores se baseiam nos elementos químicos do MP para identificação das fontes e verificar as suas contribuições observadas no local do receptor. Estes modelos são importantes para determinação das fontes poluidoras, pois permitem reduzir uma grande quantidade de dados em informações que possam ser interpretados (COMERO; CAPITANI; GAWLIK, 2009).

Para aplicações ambientais, o modelo receptor estima a quantidade de fontes e sua composição, podendo até identificar tendências nas observações realizadas e identificar perfis referentes a determinadas fontes poluidoras (PIROVANO et al., 2015).

Um dos modelos receptores é o *Positive Matrix Factorization* (PMF), um modelo desenvolvido por Paatero e Tapper em 1994, que tem como objetivo resolver algumas limitações da análise de componentes principais e da análise fatorial, como por exemplo, resolver modelos bilineares, modelos aplicados com sucesso nas ciências sociais e psicometria (PAATERO; TAPPER, 1994).

2.11.1. Estimativa da quantidade de fontes emissoras

Para se estimar a quantidade de fontes emissoras do material particulado no filtro de ar, foi utilizada a análise de componentes principais, que é um dos métodos estatísticos que a partir do avanço computacional pode-se analisar múltiplas variáveis para se investigar como por exemplo estudos ambientais (MINGOTI, 2005).

Esta técnica é adequada para explicar por meio de combinações lineares a variabilidade de dados, onde os fatores encontrados são influenciados pelos elementos com maior variabilidade (JOHNSON; WICHERN, 1999).

A estimativa dos fatores são definidos através de alguns critérios, tais como se considerar proporção da variância total de cada autovalor que tem maiores proporções desta variância e a quantidade de fatores por meio do retorno numérico dos autovalores maiores do que um (JOHNSON; WICHERN, 1999; MINGOTI, 2005).

O processo desta análise se constitui na preparação de uma matriz de correlação em um programa estatístico para que seja executado a análise de componentes principais para a determinação dos autovalores e assim definir a quantidade de fatores presentes no estudo realizado (KAC; SICHIERI; GIGANTE, 2007).

2.11.2. *Positive Matrix Factorization*

Segundo Comero, Capitani, Gawlik (2009), o *Positive Matrix Factorization* (PMF) tem como proposta introduzir estimativas de erros dos dados medidos e implementar restrições de não negatividade para os fatores. Assim, o modelo se torna mais adequado para a química, física e ciências ambientais, sendo utilizado com maior sucesso em problemas relacionados a emissões atmosféricas e também fornecendo suporte científico para o desenvolvimento de padrões de exposição forense ambiental e qualidade do ar (PAATERO; TAPPER, 1994; PAATERO, 1997; US-EPA, 2018c).

O PMF é um modelo de análise fatorial multivariado, onde são analisados uma ampla gama de dados amostrais através de uma matriz de dados, que reduzem o grande número de variáveis em um conjunto de dados, gerando espécies de combinações chamadas contribuições de fonte (US-EPA, 2018c). Essa matriz é decomposta em outras duas, onde o usuário precisa interpretar os dados para identificar os tipos de fontes que contribuem para a amostra (US-EPA, 2018c).

A versão mais recente do modelo (PMF 5.0), utiliza dados de concentração e de incerteza das amostras, onde são calculados os perfis de origem ou impressões digitais e apresentadas através de interface gráfica (US-EPA, 2018c).

Recentemente o PMF tornou-se mais aplicável do que a análise de componentes principais em MP devido aos resultados em fatores fisicamente mais realísticos, onde são incorporadas estimativas de erro. Além disso, o modelo resolve a equação de balanço de massa utilizando um método de minimização de mínimos quadrados de ponto a ponto, restritivo e ponderado (ASSAN et al., 2018).

As observações da quantidade de número de fatores provenientes da coleta de dados é obtida através da utilização do modelo bilinear do PMF, onde são expressadas as observações das espécies do material particulado juntamente com o resultado da soma de vários perfis de origem, como apresentado na Equação 17 (REFF; EBERLY; BHAVE, 2007).

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (17)$$

Onde: x_{ij} é a concentração da espécie j na medida na amostra i ;

p é o número de fatores que contribuem para as amostras;

f_{kj} é a concentração da espécie j no perfil do fator k ;

g_{ik} é a contribuição relativa do fator k para a amostra i ;

e_{ij} é o erro do modelo PMF para as espécies j medidas na amostra i .

Em outras palavras, o modelo tem o objetivo de resolver o balanço de massa entre as concentrações das espécies e os perfis das fontes com a quantidade de fatores p , o perfil das espécies f de cada fonte e o percentual de massa g de cada espécie contribuiu para cada fator (COMERO; CAPITANI; GAWLIK, 2009; NORRIS; DUVALL, 2014).

Os fatores apresentados pelo PMF são frequentemente interpretados como fontes, e por isso, o objetivo principal do cálculo do PMF é encontrar os valores de g_{ik} , f_{kj} e de p que melhor apresentem x_{ij} . Estes valores são ajustados para a obtenção da função mínima Q para que um valor de p seja encontrado, além das condições de não negatividade, tais como $g_{ik} \geq 0$ e $f_{kj} \geq 0$ (REFF; EBERLY; BHAVE, 2007; NORRIS; DUVALL, 2014). Q é apresentado na Equação 18:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (18)$$

Onde: σ_{ij} é a incerteza da j-ésima concentração de espécies na amostra i;

n é o número de amostras;

m é o número de espécies;

e são os resíduos.

Os resultados gerados pela função objetiva Q não apresenta nenhuma amostra com valores negativos, pois o PMF utiliza as concentrações das amostras e suas incertezas para ponderar valores individualmente. Entretanto, o valor Q é um parâmetro crítico do PMF, pois ele apresenta duas versões no modelo, o Q (*true*) e o Q (*robust*) (PAATERO; TAPPER, 1994; PAATERO, 1997; NORRIS; DUVALL, 2014).

O Q (*True*), que é um parâmetro de adequação do ajuste calculado, que inclui todos os pontos e o Q (*Robust*) é um parâmetro de adequação que exclui pontos não ajustados no modelo (PAATERO; TAPPER, 1994; PAATERO, 1997; NORRIS; DUVALL, 2014).

O PMF utiliza vários mecanismos multilinerares para identificar as contribuições e perfis mais adequados. Para isto, a melhor solução identificada é encontrar o menor valor Q (*Robust*) em muitas rodadas com diferentes pontos iniciais para se encontrar o menor valor (NORRIS; DUVALL, 2014).

Os dados que não são adequados ao PMF não influenciam o Q (*Robust*), pois ele é utilizado como um parâmetro crítico para execução ideal entre várias execuções, além de fornecer indicações de variabilidade significativa, pois se os dados apresentarem uma distribuição estável para encontrar um valor mínimo, o Q (*Robust*) será pouco afetado na variação entre as execuções (COMERO; CAPITANI; GAWLIK, 2009; NORRIS; DUVALL, 2014).

Os cálculos executados pelo PMF podem assumir uma infinidades de soluções para o valor mínimo do Q (*Robust*), gerando assim erros presentes pela aleatoriedade de dados, erros de medição, entre outros (REFF; EBERLY; BHAVE, 2007; NORRIS; DUVALL, 2014; PAATERO et al., 2014).

Para avaliar a robustez dos resultados apresentados pelo PMF, deve-se avaliar todas as estimativas de erro do PMF para atestar a estabilidade dos resultados do modelo (NORRIS; DUVALL, 2014; PAATERO et al., 2014). Neste trabalho foram

utilizados o *Bootstrap* (BS), *Displacement* (DISP) e BS-DISP, métodos de estimativas de erros presentes no PMF.

2.11.3. *Bootstrap*

A análise *Bootstrap* é utilizada para identificar possíveis influências de observações desproporcionais à solução, isso inclui os efeitos de erros aleatórios e de forma parcial os erros de ambiguidade rotacional, que ocorre por meio das infinitas soluções que são geradas pelo PMF (NORRIS; DUVALL, 2014).

Através do *Bootstrap* são gerados dados através do mapeamento dos dados originais, onde são selecionados blocos de dados não sobrepostos de amostras consecutivas com as mesmas dimensões do conjunto de dados originais. Posteriormente esses novos dados são executados, e cada fator é mapeado e correlacionado no *bootstraps* referente a cada fator de contribuição. A apresentação dos fatores de *bootstraps* é dada pela correlação desses dados, podendo apresentar como “mapeado” e “não mapeado” (PAATERO et al., 2014; BROWN et al., 2015).

Para mapeamentos abaixo de 80% é um indício de que há problemas na escolha do número de fatores, em contrapartida, os valores acima apontam que o número de fatores está adequado. Devido aos cálculos realizados pelo PMF podem ocorrer correlações com mais de fator, devido a alguns ruídos nos dados (BROWN et al., 2015).

2.11.4. *Displacement*

O *displacement* é um método de análise que ajuda no entendimento da solução com mais detalhes, que inclui efeitos de ambiguidade rotacional, sensibilidade em pequenas alterações mas não estão incluídos os efeitos dos erros aleatórios, com isso pode afetar diretamente o resultado do *displacement* nas estimativas de erros das espécies com valores elevados das incertezas (NORRIS; DUVALL, 2014).

Outro método para avaliação da robustez do método é o BS-DISP que incluem os efeitos de erros aleatórios do *Bootstraps* e de ambiguidade de rotação do *Displacement* (NORRIS; DUVALL, 2014).

2.11.5. BS-DISP

Para a execução do BS-DISP, o conjunto de dados é decomposto em matrizes de contribuição e em seguida os elementos ajustados são deslocados, fazendo com que ocorra aproximações das incertezas aleatórias e das incertezas rotacionais dos dados (NORRIS; DUVALL, 2014; MANOUSAKAS et al., 2017).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Área de estudo

A região hoje conhecida como Belo Horizonte foi escolhida em 1897 para ser a sede do Estado de Minas Gerais. O projeto da capital mineira foi idealizado através da inspiração arquitetônica de Paris e Washington, onde na região central possuíam ruas e avenidas largas com traçados geométricos regulares e no restante da cidade a ocupação ocorresse com vias assimétricas (PBH, 2016).

O clima predominante é tropical com chuvas sazonais, com temperatura média anual de 21,1 °C e precipitação média entre novembro a março de 276 milímetros e de 42 milímetros entre abril a outubro (PBH, 2018).

O relevo é composto por rochas cristalinas com ramificações da cordilheira do Espinhaço, que pertence a serra do Itacolomi, tendo como ponto culminante a Serra do Curral, pico mais alto de Belo Horizonte, que atinge 1.395 metros.

Atualmente Belo Horizonte é a sexta maior cidade do País em número de habitantes. A população estimada é de 2.501.576 habitantes, com uma densidade demográfica de 7.167 hab.km⁻² (IBGE, 2020). A frota veicular é a terceira maior do Brasil, correspondendo a 1.998.617 veículos no mês de agosto de 2018, ficando atrás de São Paulo com 8.219.595 veículos e Rio de Janeiro com 2.809.363 veículos (DENATRAN, 2018).

Valores atuais do produto interno bruto per capita em Belo Horizonte gira em torno de 34.910 reais, apresentando como o de número 636 no País e o de número 52 no estado de Minas Gerais (IBGE, 2020).

3.2. Local de coleta

O local selecionado para a coleta de $MP_{2,5}$ foi de acordo com o critério da proximidade de fontes poluidoras, grande densidade demográfica e segurança física do equipamento utilizado no monitoramento. Desta forma, a escolha foi em um local de tráfego intenso de pessoas e de automóveis próximo ao Campus da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Estima-se que mais de 55.000 pessoas transitam diariamente nas proximidades da UFMG, incluindo servidores, discentes e público externo, gerando assim o segundo maior receptor de tráfego de Belo Horizonte (UFMG, 2010). Aproximadamente 2 milhões de veículos transitam por mês na avenida próxima ao local de amostragem, sendo assim um local de grande emissão de poluentes.

O monitoramento do ar foi na portaria principal da UFMG, localizada na avenida Presidente Antônio Carlos, com as coordenadas Universal Transversa de Mercator (UTM), zona 23K, latitude: 609.055 e longitude: 7.803.326.

3.3. Amostragem

Foram realizadas amostragens apenas em um ponto de coleta devido à disponibilidade do amostrador para este projeto e às dificuldades de transporte do equipamento. Não ocorreram amostragens simultâneas devido ao equipamento ser único.

As amostragens foram realizadas em um período de um ano, de maio de 2017 a maio de 2018, com uma duração de 24 horas para cada amostragem, iniciando-se sempre às 23 horas e 59 minutos e finalizando no mesmo horário do dia seguinte.

Foi realizada uma amostragem a cada três dias, perfazendo um total de 112 amostras no período que não tiveram problemas durante a amostragem como, por exemplo, interrupção momentânea ou total de energia elétrica, entre outros. As amostragens durante as quais ocorreram problemas como não ligamento do equipamento, parada repentina por desgaste do motor, entre outras ocorrências, foram descartadas. Foram realizadas amostragens em um ponto de coleta devido à disponibilidade do amostrador para este projeto e às dificuldades de transporte do equipamento.

Ao final de cada amostragem, os filtros eram dobrados ao meio para não haver perda de material particulado e novamente embalados em papel alumínio e levados para o laboratório. Neste local, cada amostra era identificada, pesada e armazenada até o início das análises.

3.4. Preparo dos filtros para a coleta de material particulado

Foram utilizados filtros de quartzo, modelo QMA8X10IN e com dimensões de 203 x 254 mm em um amostrador de grande volume. Sua eficiência de coleta é de 99,95% e suporta uma temperatura máxima de 540 °C (ENERGÉTICA, 2015).

Antes das amostragens, os filtros foram aquecidos a uma temperatura de 400 °C por um período de 4 horas para remoção de impurezas e umidade. Após este processo, os filtros foram empacotados em papel alumínio e acondicionados em um dessecador que continha sílica-gel, por um período mínimo de 24 horas. Antes e após as amostragens, os filtros foram pesados em uma balança de precisão para cálculo da massa do filtro.

3.5. Coleta do material particulado

3.5.1. Equipamento de amostragem

Utilizou-se para a coleta do MP_{2,5}, um amostrador de grande volume com uma vazão média de 1,13 m³ min⁻¹ com separação aerodinâmica menor que 2,5 µm e incerteza menor do que 1% em um período de 24 horas, como apresentado na Figura 7 (ENERGÉTICA, 2017).

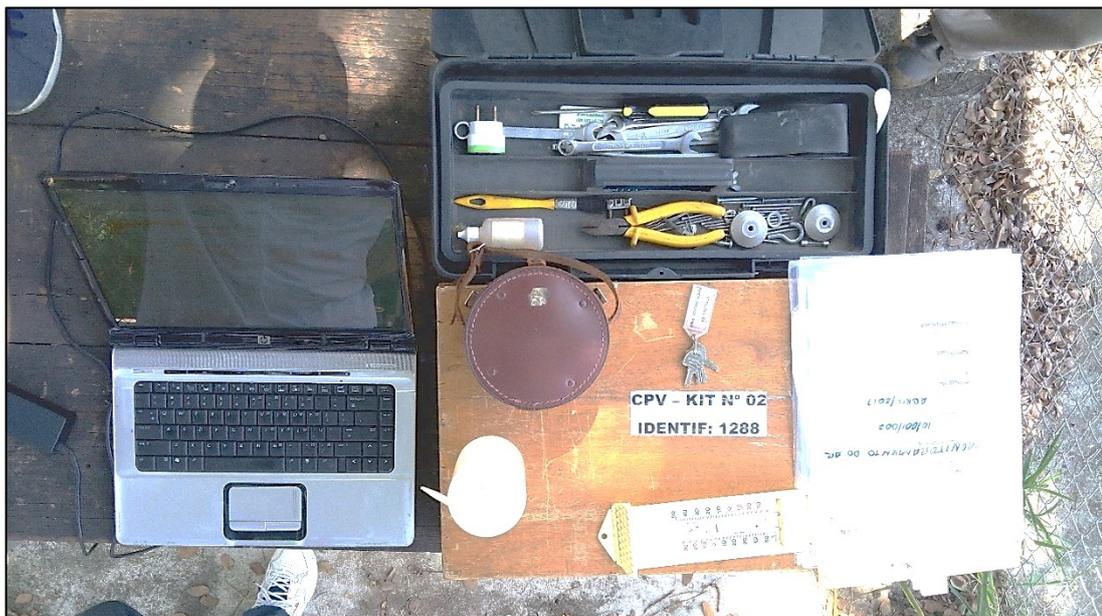
Figura 7: Amostrador de grande volume instalado no local de amostragem



Fonte: Autor.

Para calibração do equipamento, utilizou-se o kit de calibração Graseby-Anderson que inclui um padrão de transferência de vazão (PTV), juntamente com um manômetro de coluna d'água milimetrado. Além do kit de calibração, foi utilizado um termômetro, um barômetro, formulário de registro, filtro limpo e materiais diversos para manutenção e conservação do equipamento, como apresentado na Figura 8.

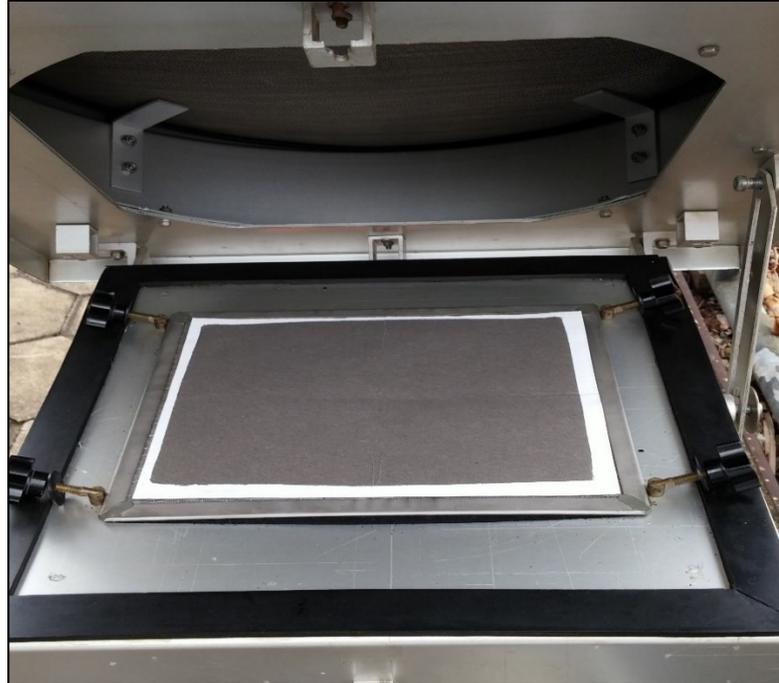
Figura 8: Materiais utilizados para calibração do equipamento.



Fonte: Autor.

A Figura 9 mostra como o filtro era colocado no porta-filtro. Para coleta dos dados da amostragem, eram lidos e registrados os valores do manômetro, temperatura, pressão atmosférica e realização das configurações.

Figura 9: Filtro amostrado de MP_{2,5}



Fonte: Autor.

3.6. Determinação da concentração do material particulado

Esta etapa foi realizada no Laboratório do Serviço de Análise e Meio Ambiente, SEAMA, CDTN. Para o cálculo de concentração do material particulado os seguintes parâmetros foram utilizados: pressão de estagnação diferencial, pressão barométrica, temperatura, registros do horâmetro, local, data, hora e as massas inicial e final.

Os filtros, nos quais foi coletado o material particulado MP_{2,5} e que estavam estocados no freezer, foram retirados da refrigeração para alcançar a temperatura ambiente antes das pesagens e preparo.

3.6.1. Preparo das amostras

O filtro teve a sua massa determinada em uma balança de precisão antes e depois do final de cada amostragem.

3.6.2. Análise por gravimetria

A massa do material particulado foi obtida de acordo com o item 3.11.2., Cálculo de concentração do material particulado.

3.6.3. Avaliação estatística

Com os valores de concentração do material particulado de todos os filtros de ar, foram calculados: média, desvio padrão, valores máximo e mínimo. O objetivo foi verificar a distribuição das concentrações de material particulado durante o período de amostragens.

A média foi calculada para indicar se havia uma constância de valor coletado durante cada mês e foi levado em conta todos os valores. O desvio padrão mostrou a variabilidade dentro do mês. O valor máximo indicou a maior concentração no mês, assim como o valor mínimo mostrou a menor concentração.

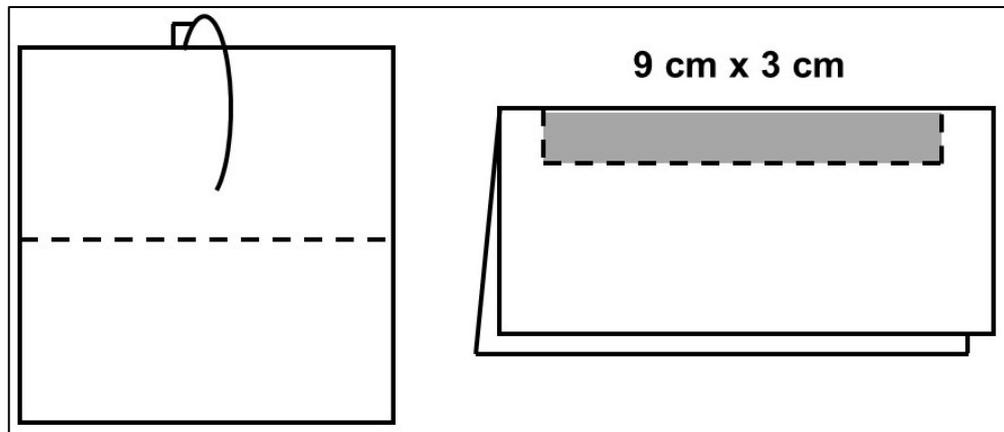
3.7. Determinação da composição elementar do material particulado

Esta etapa foi realizada no Laboratório de Ativação Neutrônica do Serviço de Análise e Meio Ambiente (SEAMA), CDTN.

3.7.1. Preparo das amostras

Os filtros foram levados ao laboratório e de cada um, foi feito o recorte de uma alíquota com área de 27 cm², como apresentado na Figura 10 e inseridos no porta amostra PA3 (um porta amostra de polietileno com formato cilíndrico tendo 23 mm de altura e 11 mm de diâmetro). Os porta amostras de polietileno foram previamente limpos em uma solução nítrica, 0,1 %.

Figura 10: Representação esquemática do recorte realizado no filtro amostrado, PA3



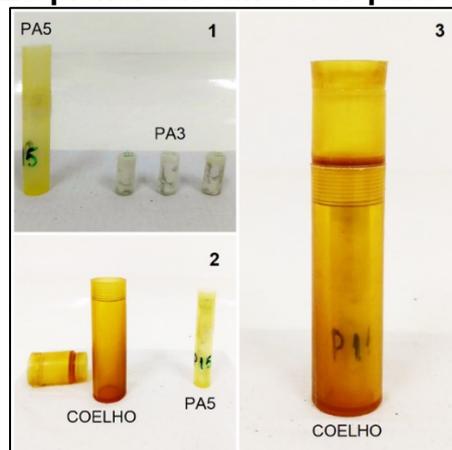
Fonte: Autor.

Também foram recortados filtros não utilizados (branco) com o objetivo de subtrair a influência dos elementos químicos já presentes no filtro, posteriormente nos cálculos da composição química do material particulado.

Para descontar a influência dos elementos químicos presentes no papel de filtro, as amostras de filtro não utilizado foram preparadas da mesma forma que as amostras e submetidas à análise.

Os frascos PA3 com as amostras foram, então, inseridos no porta amostra PA5, de acordo com a Figura 11, empilhadas de forma intercalada com os monitores de fluxos de nêutrons. Esses monitores são discos de uma liga Al-Au (0,1 %) (IRRM, 2002), com 6 mm de diâmetro e 0,1 mm de espessura. Esse porta amostra PA5 foi inserido no “coelho” (porta amostra adequado para inserção no reator) para a irradiação.

Figura 11: Esquema das amostras para a irradiação.



Fonte: Autor.

3.8. Preparo das amostras de material de referência

Para verificar o desempenho do método k_0 , uma amostra de referência certificada em duplicata, BCR – 320R “*Channel Sediment*”, (IRRM, 2009) foi analisada como amostra puntual. O preparo da amostra de referência consistiu em pesar duas alíquotas de aproximadamente 200 mg. A irradiação e espectrometria gama seguiram os mesmos procedimentos na seção anterior.

Quanto ao controle de qualidade e verificação do desempenho do método k_0 de ativação neutrônica em relação a amostra com formato cilíndrico, foram preparadas amostras de filtro com uma amostra de referência certificada, em duplicata, BCR 176, “*City Incineration Ash*” (IRRM, 1984). Para o preparo dessa amostra de referência, foi recortada uma alíquota de um filtro não utilizado, nas mesmas dimensões da alíquota de filtro amostrada, Figura 10. Neste recorte foi colocada a amostra de referência e o conjunto foi enrolado da mesma forma que as amostras dos filtros em estudo e inserido em um frasco PA3.

3.8.1. Análise por ativação neutrônica

Para a determinação da composição elementar do material particulado $MP_{2,5}$ coletado nas amostras de filtro de ar, foi utilizada a técnica de análise por ativação neutrônica, método k_0 padronizado (DE CORTE, 1987, 2000; DE CORTE et al., 1987; MENEZES et al., 2003; MENEZES; JACIMOVIC, 2006), aplicando a metodologia de amostras cilíndricas (MENEZES; JAĆIMOVIĆ, 2014) (MENEZES; JAĆIMOVIĆ, 2014).

Depois de preparados, os “coelhos” com as amostras de filtro e amostras de material de referência acompanhados pelos monitores de nêutrons foram inseridos na mesa giratória do reator nuclear TRIGA MARK I IPR-R1, localizado na Unidade do Reator Triga, CDTN. A irradiação foi por um período de oito horas no reator, que a 100 kW, apresenta fluxo de nêutrons térmicos médio de $6,35 \times 10^{11}$ nêutrons $cm^{-2} s^{-1}$ e parâmetros espectrais médios f (22,32) e α (-0,0022) (MENEZES; JAĆIMOVIĆ, 2006).

Após um tempo adequado para o decaimento dos radionuclídeos de meias vidas mais curtas e interferentes, em torno de 3 dias, foi executada a espectrometria gama. As medidas foram realizadas em espectrômetro gama constituído de um detector

HPGe, da marca CANBERRA, com 25% de eficiência nominal e resolução de 1,85 keV para energia de 1332 keV do ^{60}Co , eletrônica associada e programa de aquisição de espectros gama Genie 2000, CANBERRA.

As amostras foram medidas três vezes para identificação dos radionuclídeos de meias vidas médias curtas (<15 horas), médias (< 3 dias) e longas (> 10 dias).

O tratamento dos espectros gama foi realizado no programa HyperLab, versão 2009 e calculadas as concentrações elementares no programa Kayzero for Windows®, versão 2.42 (KAYZERO FOR WINDOWS®, 2011; HYPERLAB, 2015).

Nos cálculos, as concentrações elementares no filtro irradiado como “branco” foram subtraídas dos cálculos de concentração elementar dos filtros com o material particulado e com o material de referência certificado.

3.9. Identificação das fontes emissoras de MP

Para estimar os tipos de fontes emissoras de material particulado foi aplicado a análise de componentes principais através do *software* Minitab versão 18, qual se baseou nas concentrações elementares do material particulado coletado em cada amostragem, perfazendo-se assim a aplicação da técnica estatística de análise de componentes principais.

A estimativa dos fatores seguiu alguns critérios, tais como se considerar proporção da variância total de cada autovalor que tem maiores proporções desta variância e a quantidade de fatores por meio do retorno numérico dos autovalores maiores do que 1 (JOHNSON; WICHERN, 1999; MINGOTI, 2005).

Esta análise constitui na preparação de uma matriz de correlação no Minitab para que seja executado os cálculos para a determinação dos autovalores e assim definir a quantidade de fatores (KAC; SICHIERI; GIGANTE, 2007).

Para a identificação e quantificação das fontes emissoras de $\text{MP}_{2,5}$ presentes na área de estudo, utilizou-se o programa *Positive Matrix Factorization* (PMF), versão 5.0. Este é um programa certificado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, (NORRIS; DUVALL, 2014).

Este programa apresenta um modelo matemático que tem como função atuar como um modelo receptor, baseando-se na concentração e incertezas química das amostras.

Para utilização do método, dois arquivos de entrada em formato Excel foram criados, sendo o primeiro com a concentração elementar de cada amostra, e o segundo com as suas incertezas.

Os dois arquivos de entrada foram fornecidos pela análise, onde apresentam uma estimativa de incerteza para cada valor, entretanto, se não estiver disponível, esses valores devem ser estimados pelo usuário (NORRIS; DUVALL, 2014).

Após a inserção dos dados no PMF, é apresentada uma categorização das variáveis, dada pela sigla S/N (soma dos valores de concentração divididos pela soma dos valores de incerteza), onde os valores altos são obtidos a partir de altas concentrações e os valores baixos a partir de baixas concentrações ou concentrações faltantes.

Cada variável apresenta um resultado de S/N. Com base nesta informação, o usuário caracteriza as variáveis como “forte”, “fraco” ou “ruim”. Determina-se de modo conservador, que valores de S/N abaixo de 0,5 são classificados como “ruim” e eliminados do cálculo; entre 0,5 até 1 são classificados como “fraco” e acima de 1 são classificados como “forte”.

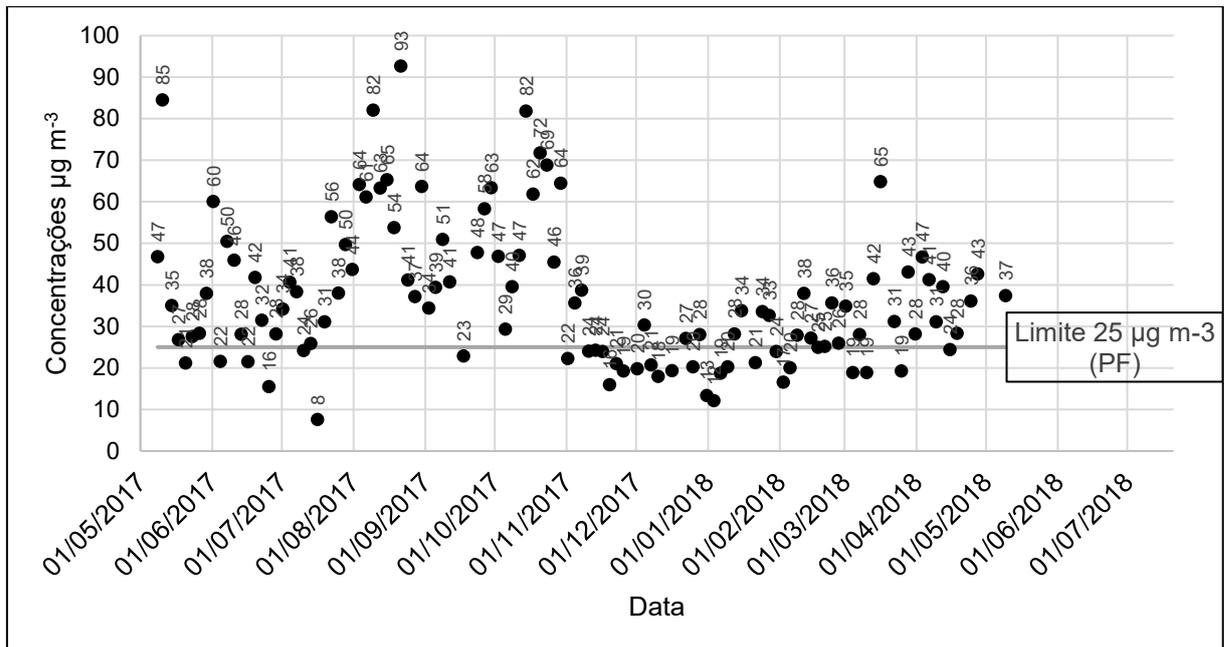
A execução é dada seguindo alguns parâmetros, como o número de execuções e de fatores. A escolha dos fatores depende do entendimento do usuário e das fontes que impactam suas amostras, também podendo ser indicadas pela convergência dos valores apresentados após a execução.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Determinação da concentração do material particulado

A concentração do material particulado foi determinada em cada filtro de ar. A Figura 12 apresenta a variação da concentração de MP_{2,5} realizada em todos os filtros. O **ANEXO 1 – Concentração de MP_{2,5} nos filtros de ar**, traz os valores para cada filtro e seus respectivos dias de coleta.

Figura 12: Variação da concentração de MP_{2,5} coletado no período total



Fonte: Autor.

A Tabela 1 traz os valores calculados de concentração de cada mês do MP_{2,5}, onde são apresentados a média, desvio padrão, valores mínimos e máximo de todos os filtros amostrados, cujos resultados individuais estão no **ANEXO 1**.

Observa-se que a concentração de MP ao longo do tempo se manteve acima dos limites diários estabelecidos pelo padrão final do CONAMA e pela Organização Mundial da saúde (WHO), que é de 25 µg m⁻³. Os resultados mostram que 71% das amostras apresentaram concentrações acima dos valores estabelecidos, tanto pelo CONAMA quanto pelo WHO.

Entre os valores obtidos, o mês de agosto apresentou a maior média de concentração mensal, 62 µg m⁻³ (Tabela 1) e o maior valor de concentração por amostra, 93 µg m⁻³. Os valores indicam que o mês de maior concentração de material particulado no ar foi agosto. Este mês é o auge do período de seca na cidade, coincidindo com o mês de retorno às aulas após as férias de julho.

O menor desvio-padrão, foi em dezembro, 5 µg m⁻³ (Tabela 1), indicando menor variabilidade entre as amostras. O menor valor amostrado foi em julho, 8 µg m⁻³, coincidindo com as férias escolares.

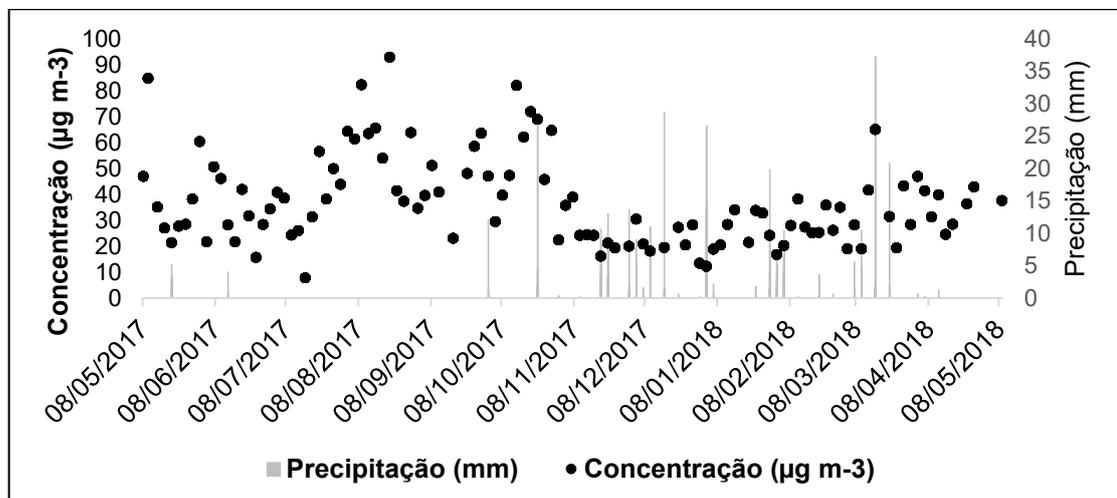
Tabela 1: Estatística dos dados em relação às concentrações de MP_{2,5}

Mês-Ano	N	Média ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Desvio Padrão ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Mínimo ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Máximo ($\mu\text{g m}^{-3}$)
mai-17	8	39	20	21	85
jun-17	10	34	14	16	60
jul-17	11	35	13	8	56
ago-17	10	62	17	37	93
set-17	8	45	13	23	63
out-17	10	56	16	29	82
nov-17	9	25	7	16	39
dez-17	9	22	5	13	30
jan-18	9	25	8	12	34
fev-18	9	27	7	17	38
mar-18	10	33	14	19	65
abr-18	9	36	7	24	47
Total	112	38	12	8 (julho)	93 (agosto)

N, número de filtros amostrados no mês

Na Figura 13 são apresentados os valores de concentração de MP_{2,5} das amostras juntamente com as precipitações pluviométricas ocorridas no mesmo período.

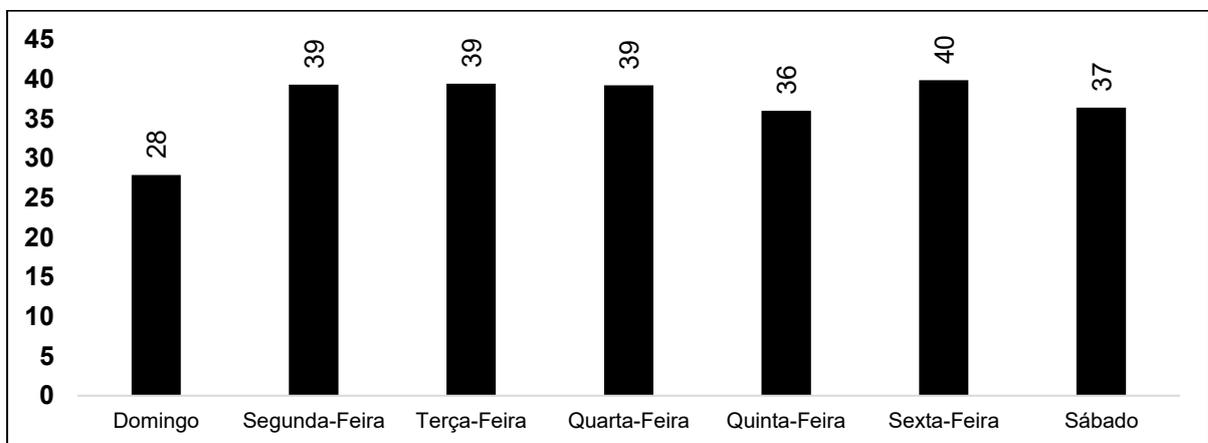
Observa-se que houve períodos de chuva durante as amostragens. Nesses períodos de chuva as concentrações apresentaram ligeira redução em comparação com o período de estiagem. Também se verifica que grande parte do período de chuva se estendeu de outubro de 2017 até o final de março de 2018.

Figura 13: Valores das concentrações dos elementos analisados e de precipitação

Fonte: Autor.

Na Figura 14, verifica-se que os dias da semana em que houve maior concentração de MP foram sexta-feira, segunda-feira, terça-feira, quarta-feira, sábado, quinta-feira e por último o domingo, com 40, 39, 39, 39, 37, 36 e 28 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectivamente. O menor valor no domingo pode ser explicado pelo trânsito menos intenso na avenida. Porém, considerando o desvio da média, as medidas podem ser consideradas iguais. Entretanto, todos os valores de concentração da semana ultrapassam os valores estabelecidos pela CONAMA e Organização Mundial da Saúde, indicando um elevado risco à saúde.

Figura 14: Distribuição da concentração por dia da semana.



Fonte: Autor.

4.2. Determinação da composição elementar do $\text{MP}_{2,5}$

4.2.1. Avaliação do desempenho do método analítico

A Tabela 2 apresenta os resultados de concentração elementar obtidos para o material de referência BCR^{\circledR} -320R, analisado como amostra puntual e os valores certificados. Os valores de E_n -score menores do que 1, indicam que o desempenho do método k_0 foi satisfatório.

Tabela 2: Resultados experimentais e os certificados para o material de referência BCR[®]-320R, amostra puntual, e E_n -score

BCR[®] - 320R			
Elemento	Valor Certificado (mg kg⁻¹) $k=2$	Valor Experimental (mg kg⁻¹) $k=1$	E_n-score
As	21,7 ± 2,0	22,0 ± 1,9	0,09
Co	9,7 ± 0,6	9,6 ± 0,8	0,09
Cr	59 ± 4	60 ± 5	0,11
Fe	25700 ± 1300	24995 ± 2021	0,22
Sc	5,2 ± 0,4	5,2 ± 0,4	0,06
Th	5,3 ± 0,4	5,2 ± 0,5	0,11
U	1,56 ± 0,20	1,54 ± 0,17	0,04
Zn	319 ± 20	315 ± 26	0,10

Fonte: Autor.

A Tabela 3 mostra os resultados de estudo (MOURA, 2016) para verificar se o desempenho do método k_0 aplicado nas amostras de filtro com formato cilíndrico foi satisfatório. Nestas amostras foi adicionado o material de referência certificado BCR 176, “City Incineration Ash”. Esta Tabela mostra os resultados experimentais e os valores certificados assim como o E_n -score para cada valor certificado da amostra de referência. Observa-se que todos os resultados para E_n -score são menores do que 1, indicando que o desempenho do método foi satisfatório para a amostra cilíndrica.

Tabela 3: Resultados experimentais e certificados para BCR 176 e E_n -score, amostra de filtro cilíndrica.

Elemento	BCR 176		E_n-score
	Valor Experimental (mg kg⁻¹), $n=2$, $k=1$	Valor Certificado (mg kg⁻¹) $k=2$	
Cd	491 ± 19	470 ± 9	0,54
Co	31,4 ± 1,1	30,9 ± 1,3	0,19
Cr	883 ± 33	863 ± 30	0,28
Fe	21610 ± 764	21300 ± 1100	0,16
Hg	31,5 ± 1,2	31,4 ± 1,1	0,02
Sb	460 ± 17	412 ± 18	0,59
Se	46,5 ± 2,0	41,2 ± 2,1	0,64
Zn	34990 ± 1305	25770 ± 380	0,69

Fonte: MOURA, 2016.

4.2.2. Composição elementar de MP_{2,5}

As concentrações elementares das 112 amostras de filtro de ar foram determinadas através da análise por ativação neutrônica. O **ANEXO II** traz todos os resultados dos elementos químicos identificados em cada amostra de MP_{2,5} com suas concentrações e incertezas associadas. Observa-se que foram identificados 23 elementos, As, Au, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, La, Mo, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb and Zn.

Na Tabela 4, a seguir, são apresentados os valores de concentração máximos e mínimos de cada elemento determinado nas amostras analisadas pela técnica de ativação neutrônica, método k_0 , amostras cilíndricas. Os resultados estão expressos em mg kg⁻¹, massa do elemento por kg de filtro, que corresponde a ng m⁻³, massa do elemento por volume amostrado.

Tabela 4: Faixa de concentração do elemento no material particulado

Elemento	Valores mínimos e máximos	
	(mg kg ⁻¹) (massa do elemento por massa de filtro)	(ng m ⁻³) (massa do elemento por volume amostrado)
As	0,5 -20	0,003 -1,6
Au	0,003 - 0,01	0,00001 - 0,00098
Ba	15 -14820	0,09 - 1083
Br	0,35 - 11	0,007 - 0,89
Ce	0,46 - 13	0,009 - 1,03
Co	0,04 - 0,5	0,0007 - 0,05
Cr	0,88 - 25	0,009 – 1,48
Cs	0,02 - 3	0,0003 – 0,2
Fe	86 - 4829	0,5 – 447
Hf	0,1 - 7	0,00009 – 0,4
La	0,07 - 8	0,00007 – 0,6
Mo	4 - 43	0,04 – 2,7
Na	1404 - 30380	0,07 - 2669
Rb	3 -75	0,01 – 6,4
Sb	0,17 -16	0,0008 – 0,8
Sc	0,01 - 0,45	0,00008 – 0,04
Sm	0,02 - 1,4	0,0002 – 0,1
Ta	0,1 - 0,6	0,0002 – 0,02
Tb	0,1 - 4	0,0004 – 0,06
Th	0,1 - 2,5	0,00008 – 0,15
U	0,1 - 1,1	0,002 – 0,08
Yb	0,04 - 2	0,0006 – 0,2
Zn	6 - 12260	0,01 - 979

Fonte: Autor.

Não há valores de referência para concentrações elementares na legislação brasileira, exceto para o chumbo, que não apresenta características nucleares adequadas para ser analisado por ativação neutrônica.

4.3. Fator de enriquecimento

Foi utilizado o cálculo de fator de enriquecimento com o intuito de diferenciar elementos originários de atividades antropogênicas no local estudado, para a identificação da variabilidade de elementos contaminantes em relação aos processos naturais.

As concentrações elementares da crosta terrestre em vários artigos (REIMANN; DE CARITAT, 2005; CESARI et al., 2012; ARHIN; MOURI; KAZAPOE, 2017; MEGIDO et al., 2017; BUCK et al., 2019) foram utilizadas para que fosse realizado o cálculo do fator de enriquecimento. Estes valores elementares da crosta terrestre apresentam uma incerteza na sua determinação para uma grande parte das localidades, pois poucos dados da composição elementar terrestre são encontrados para regiões específicas e diferem também da composição do solo devido ao intemperismo (LAWSON; WINCHESTER, 1979).

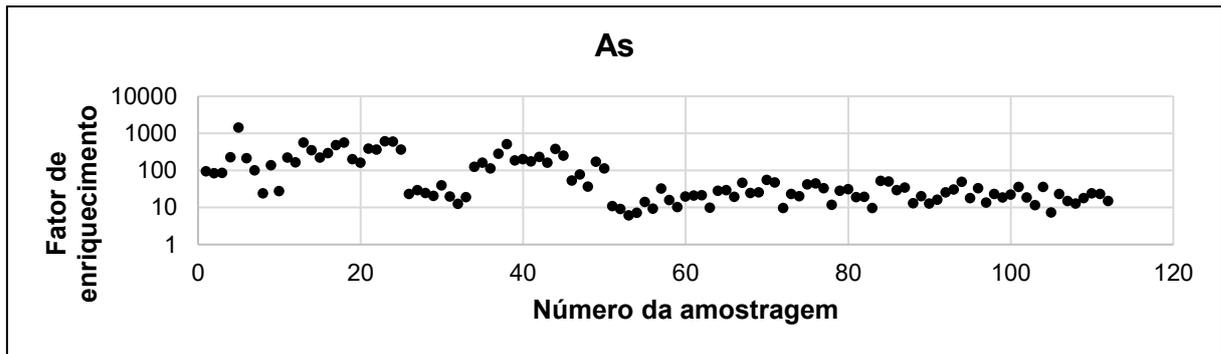
O elemento normalizador utilizado foi o Sc, pois este elemento se destaca pelo fato de que não é nem enriquecido nem esgotado em comparação da crosta com o manto da terra, comportando-se de modo conservador em processos de intemperismo (RANDLE; AL-JUNDI, 2001; RUDNICK; GAO, 2003; DIAS; PRUDÊNCIO, 2008).

Abaixo estão as figuras dos gráficos de fator de enriquecimento de cada elemento identificado pela análise por ativação neutrônica. Os valores de fator de enriquecimento abaixo de 10 são considerados emissões naturais, enquanto valores maiores que 10 são considerados de origem antropogênica (CHIARENZELLI et al., 2001; FREITAS, 2011). Os gráficos foram construídos plotando o Fator de enriquecimento no eixo das ordenadas e o número das amostras, na sequência de amostragem, nas abcissas.

Outro ponto relevante é a interpretação dos valores calculados do fator de enriquecimento de cada elemento, sendo que, valores abaixo de 2 apresenta depleção para enriquecimento mínimo, de 2 a 5, enriquecimento moderado, de 5 a 20, enriquecimento significativo, de 20 a 40, enriquecimento muito alto e acima de 40 enriquecimento extremamente alto (SUTHERLAND, 2000).

Das 112 amostras, a Figura 15 apresenta o fator de enriquecimento do elemento arsênio, As, que apresentou enriquecimento significativo em 32 amostras, muito alto em 33 e extremamente alto em 47. Sendo assim, apresentou uma contribuição antropogênica de 92,86%.

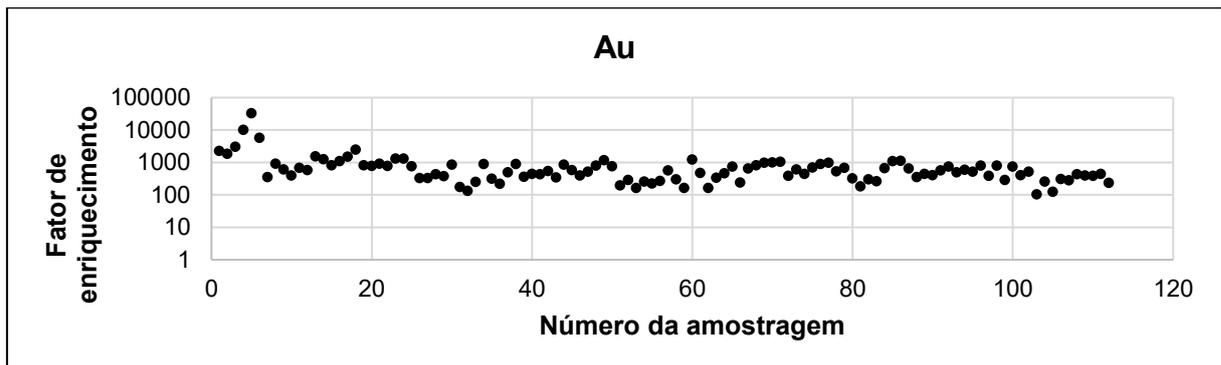
Figura 15: Dados do fator de enriquecimento do arsênio



Fonte: Autor.

A Figura 16 mostra o fator de enriquecimento do elemento Au, que apresentou enriquecimento extremamente alto nas 112 amostras, o que significa uma contribuição antropogênica de 100%.

Figura 16: Dados do fator de enriquecimento do ouro

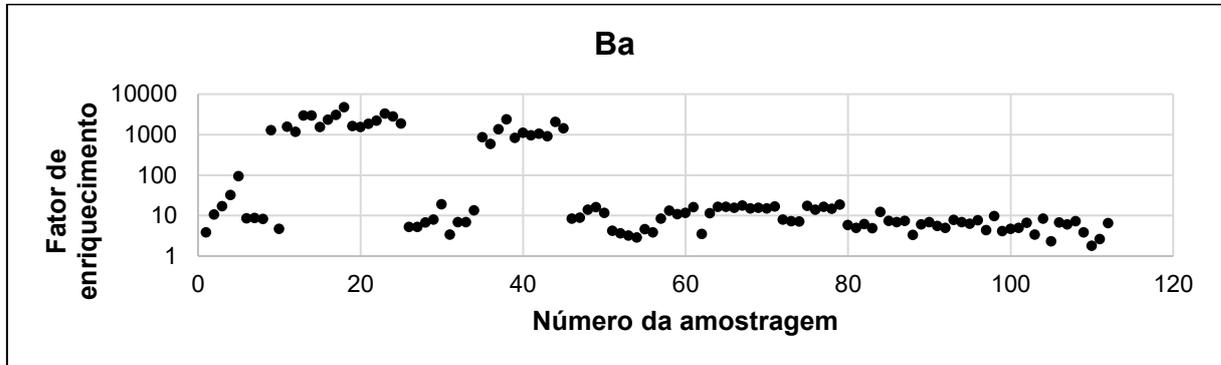


Fonte: Autor.

A Figura 17 apresenta o fator de enriquecimento do elemento Ba, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em uma amostra, enriquecimento moderado em 21, enriquecimento significativo em 61, enriquecimento muito alto em

uma amostra e enriquecimento extremamente alto em 28. Desta forma, apresentou uma contribuição antropogênica de 49,11%.

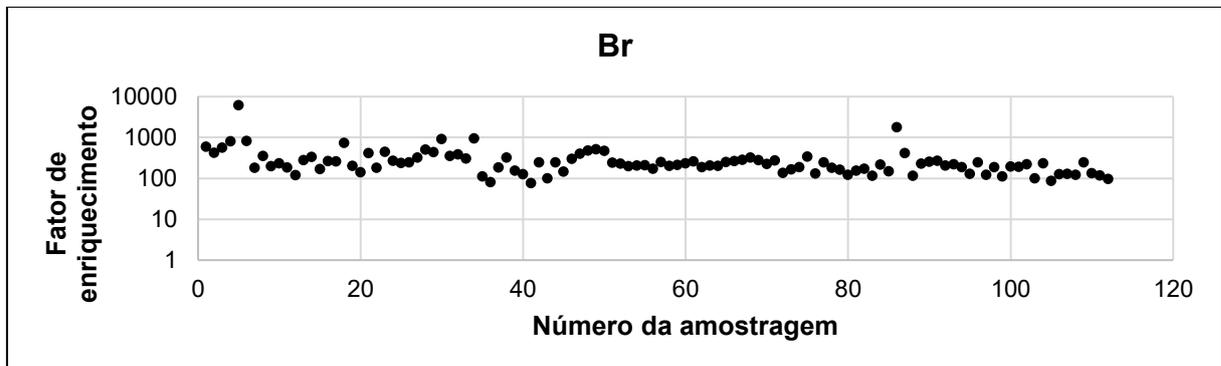
Figura 17: Dados do fator de enriquecimento do bário



Fonte: Autor.

A Figura 18 apresenta o fator de enriquecimento do elemento Br, que apresentou enriquecimento extremamente alto em 112 amostras, que significa uma contribuição antropogênica de 100%.

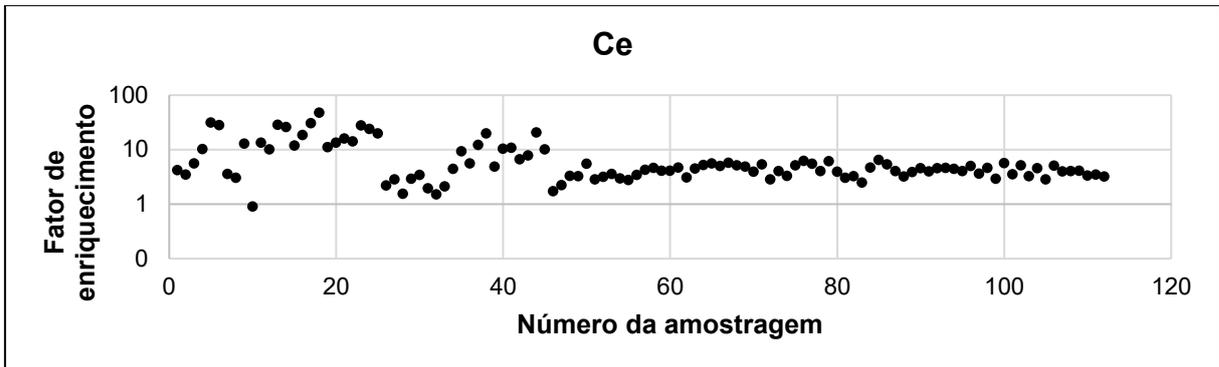
Figura 18: Dados do fator de enriquecimento do bromo



Fonte: Autor.

A Figura 19 mostra o fator de enriquecimento do elemento Ce, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em 5 amostras, enriquecimento moderado em 62, significativo em 36, enriquecimento muito alto em 8 e extremamente alto em uma amostra. Assim, apresentou uma contribuição antropogênica de 21,43%.

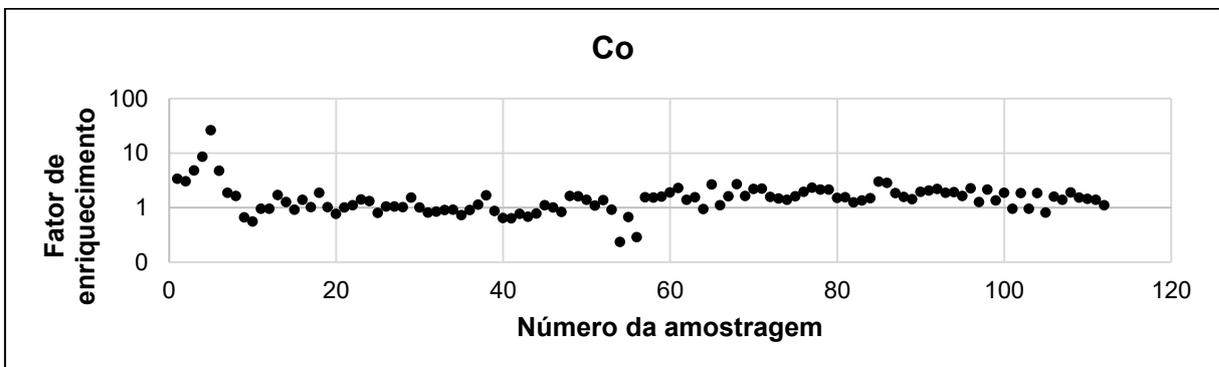
Figura 19: Dados fator de enriquecimento do cério



Fonte: Autor.

A Figura 20 mostra o fator de enriquecimento do elemento Co, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em 92 amostras, enriquecimento moderado em 18, significativo em uma amostra e muito alto em uma amostra. Isto significa uma contribuição antropogênica de 0,89%.

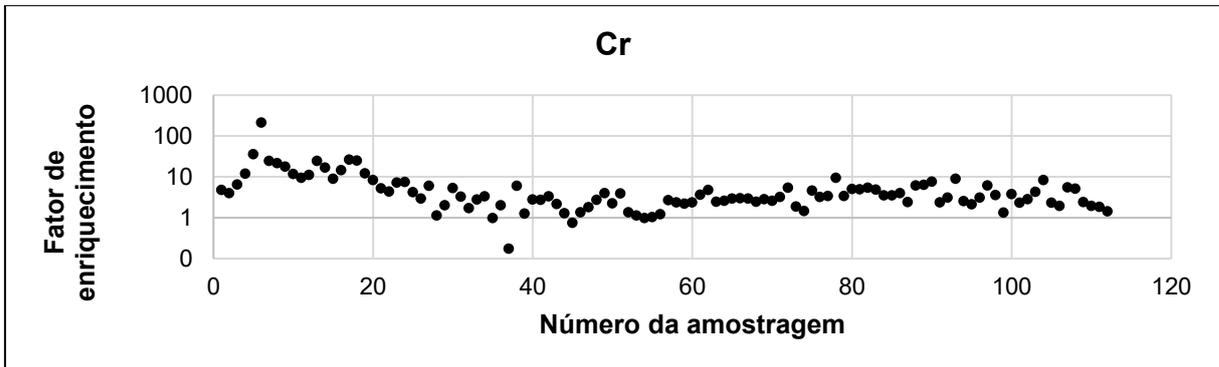
Figura 20: Dados do fator de enriquecimento do cobalto



Fonte: Autor.

A Figura 21 mostra o fator de enriquecimento do elemento Cr, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em 23 amostras, enriquecimento moderado em 54, significativo em 28, muito alto em 6 e enriquecimento extremamente alto em uma amostra. Isto significa uma contribuição antropogênica de 12,5%.

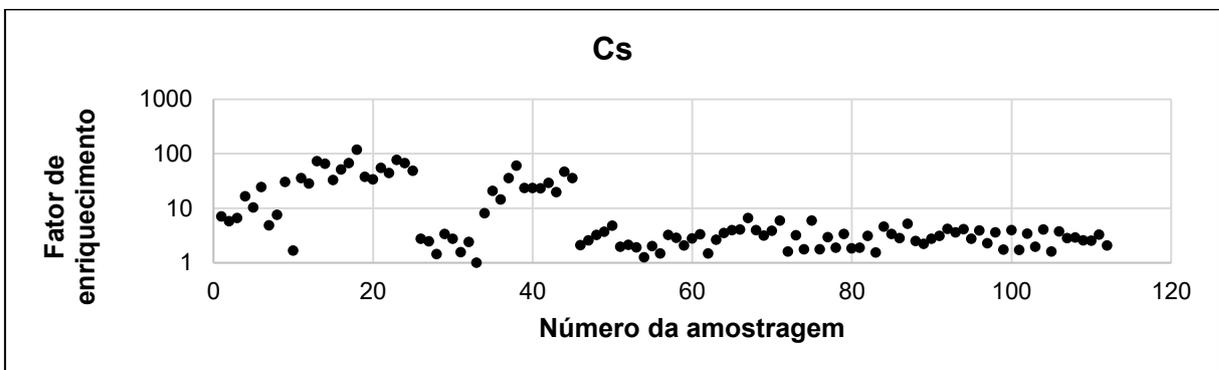
Figura 21: Dados do fator de enriquecimento do cromo



Fonte: Autor.

A Figura 22 mostra o fator de enriquecimento do elemento Cs, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em 20 amostras, enriquecimento moderado em 53, significativo em 13, enriquecimento muito alto em 14 e extremamente alto em 12. Isto significa uma contribuição antropogênica de 26,79%.

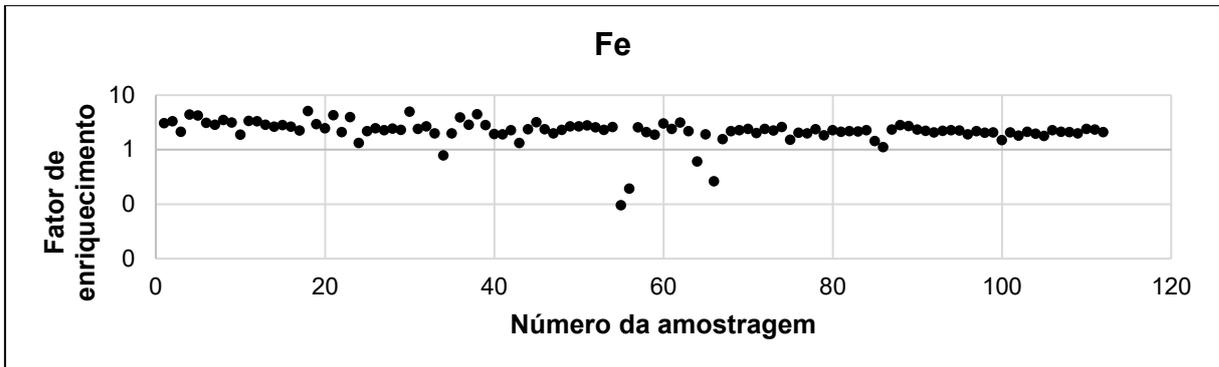
Figura 22: Dados do fator de enriquecimento do céσιο



Fonte: Autor.

A Figura 23 mostra o fator de enriquecimento do elemento Fe, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em 28 amostras, enriquecimento moderado em 83 e enriquecimento significativo em uma amostra. Isto significa nenhuma contribuição antropogênica.

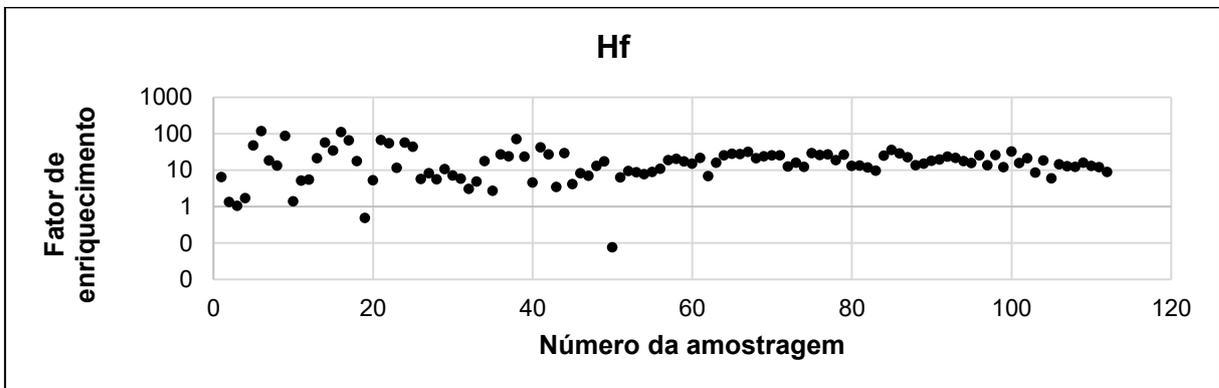
Figura 23: Dados do fator de enriquecimento do ferro



Fonte: Autor.

A Figura 24 mostra o fator de enriquecimento do elemento Hf, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em 6 amostras, enriquecimento moderado em 6, significativo em 57, muito alto em 31 e enriquecimento extremamente alto em 12 amostras. Isto significa uma contribuição antropogênica de 70,54%.

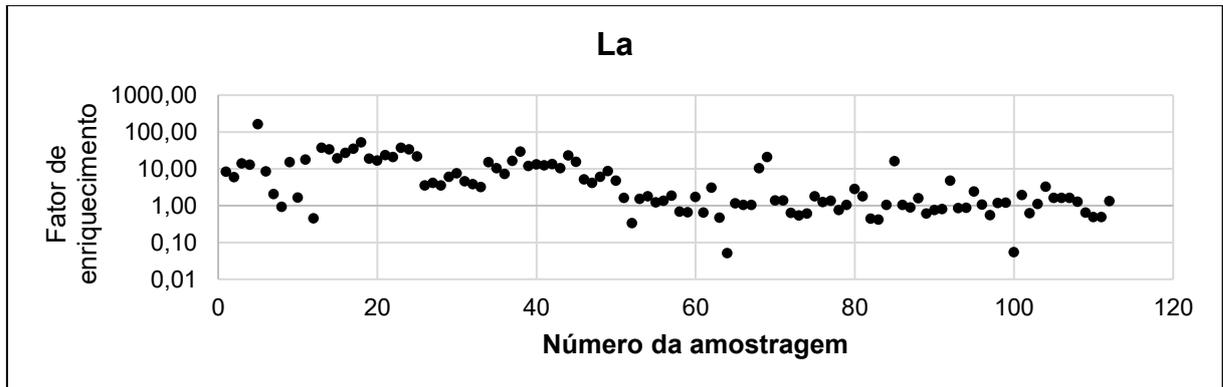
Figura 24: Dados do fator de enriquecimento do háfnio



Fonte: Autor.

A Figura 25 mostra o fator de enriquecimento do elemento La, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em 57 amostras, enriquecimento moderado em 14, significativo em 27, muito alto em 12 e extremamente alto em 2. Isto significa uma contribuição antropogênica de 28,57%.

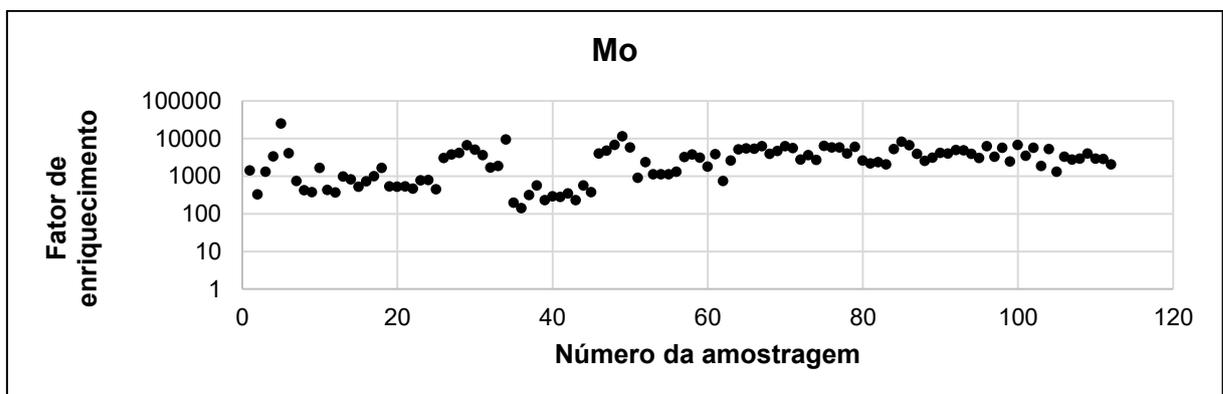
Figura 25: Dados do fator de enriquecimento do lantânio



Fonte: Autor.

A Figura 26 mostra o fator de enriquecimento do elemento Mo, que apresentou enriquecimento extremamente alto em 112 amostras, o que significa que apresentou uma contribuição antropogênica de 100%.

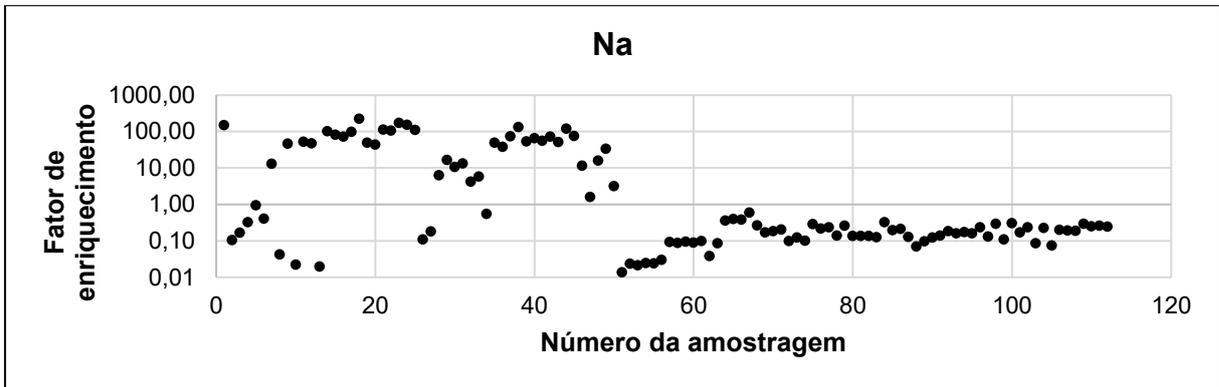
Figura 26: Dados do fator de enriquecimento do molibdênio



Fonte: Autor.

A Figura 27 mostra o fator de enriquecimento do elemento Na, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em 74 amostras, enriquecimento moderado em 2, significativo em 8, muito alto em 2 e extremamente alto em 26. Isto significa uma contribuição antropogênica de 30,36%.

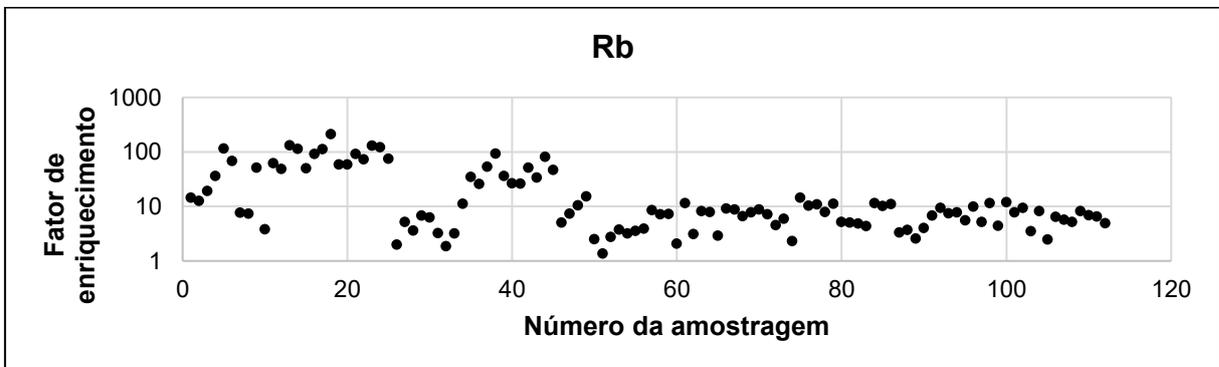
Figura 27: Dados fator de enriquecimento do sódio



Fonte: Autor.

A Figura 28 mostra o fator de enriquecimento do Rb, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em 2 amostras, enriquecimento moderado em 26, significativo em 54, enriquecimento muito alto em 7 e extremamente alto em 23. Isto significa uma contribuição antropogênica de 41,07%.

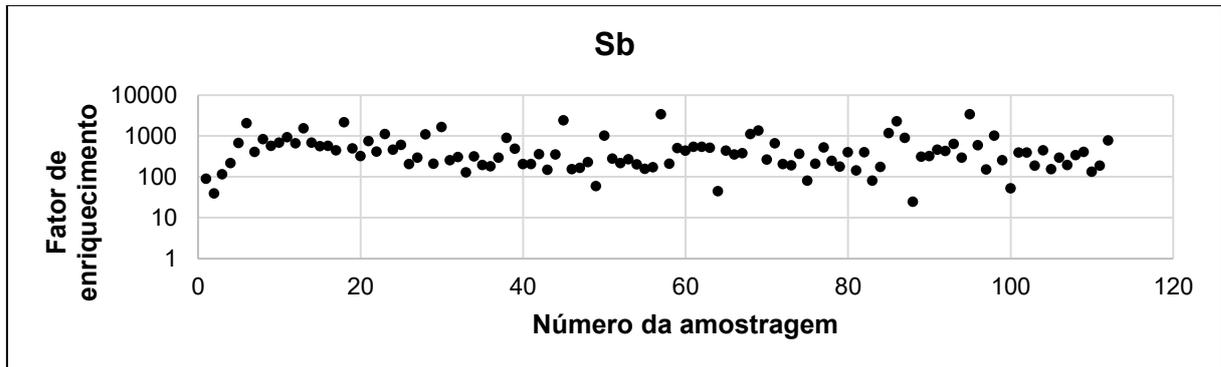
Figura 28: Dados do fator de enriquecimento do rubídio



Fonte: Autor.

A Figura 29 mostra o fator de enriquecimento do elemento Sb, que apresentou enriquecimento muito alto em 2 amostras e extremamente alto em 110 amostras. Isto significa uma contribuição antropogênica de 100%.

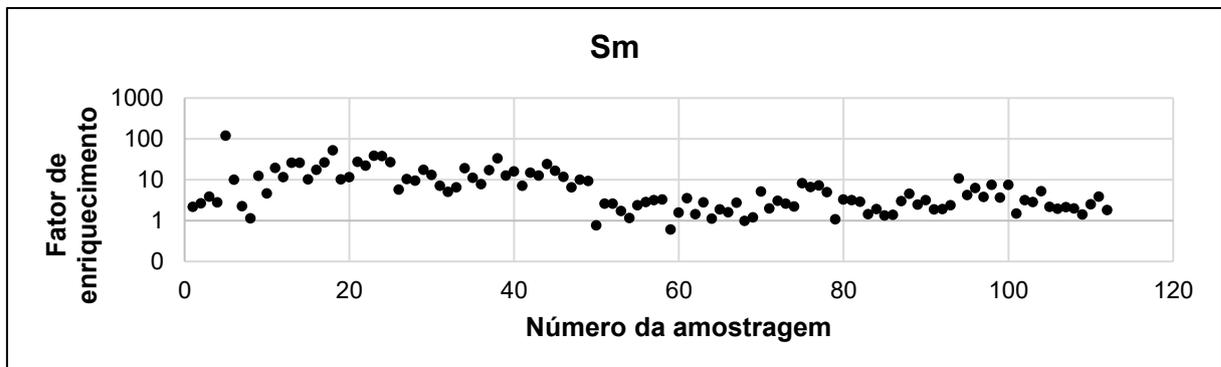
Figura 29: Dados fator de enriquecimento do antimônio



Fonte: Autor.

A Figura 30 mostra o fator de enriquecimento do elemento Sm, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em 24 amostras, enriquecimento moderado em 36, significativo em 40, muito alto em 10 e enriquecimento extremamente alto em 2 amostras. Isto significa uma contribuição antropogênica de 30,36%.

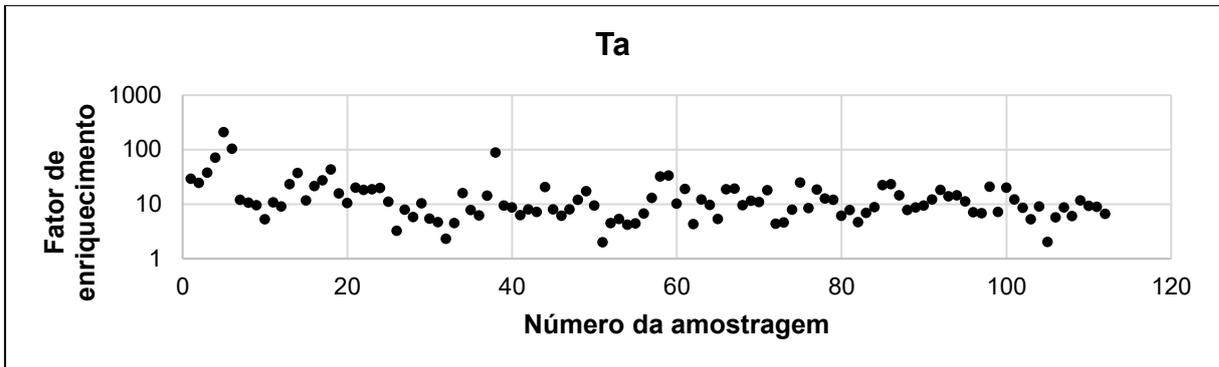
Figura 30: Dados do fator de enriquecimento do samário



Fonte: Autor.

A Figura 31 mostra o fator de enriquecimento do elemento Ta, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em 2 amostras, enriquecimento moderado em 11, significativo em 80, muito alto em 14 e enriquecimento extremamente alto em 5. Isto significa uma contribuição antropogênica de 50%.

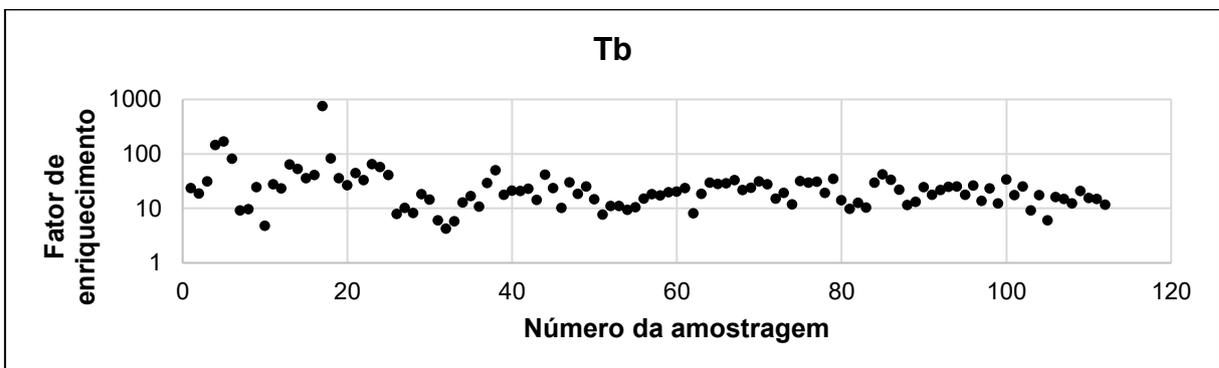
Figura 31: Dados do fator de enriquecimento do tântalo



Fonte: Autor.

A Figura 32 mostra o fator de enriquecimento do elemento Tb, que apresentou enriquecimento moderado em 2 amostras, significativo em 53, muito alto em 42 e extremamente alto em 15. Isto significa uma contribuição antropogênica de 87,50%.

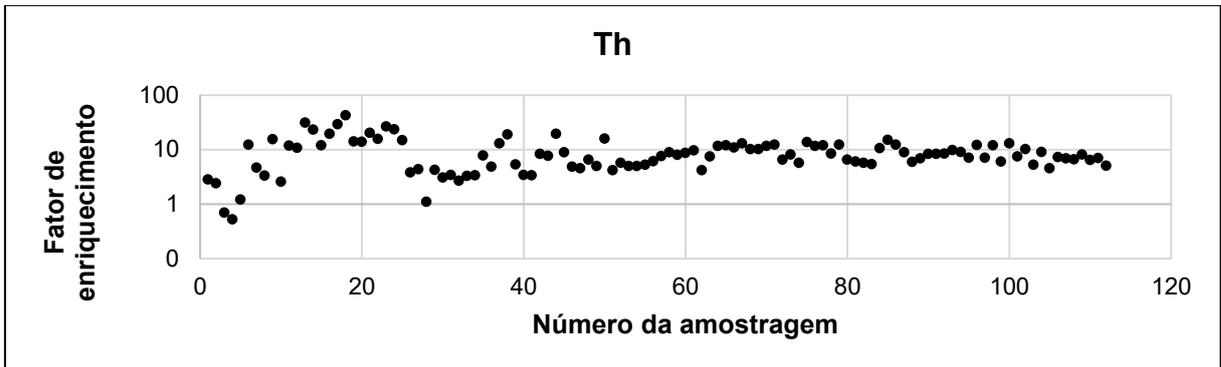
Figura 32: Dados fator de enriquecimento do térbio



Fonte: Autor.

A Figura 33 mostra o fator de enriquecimento do elemento Th, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em 4 amostras, enriquecimento moderado em 24, significativo em 77, muito alto em 6 e enriquecimento extremamente alto em uma. Isto significa uma contribuição antropogênica de 35,71%.

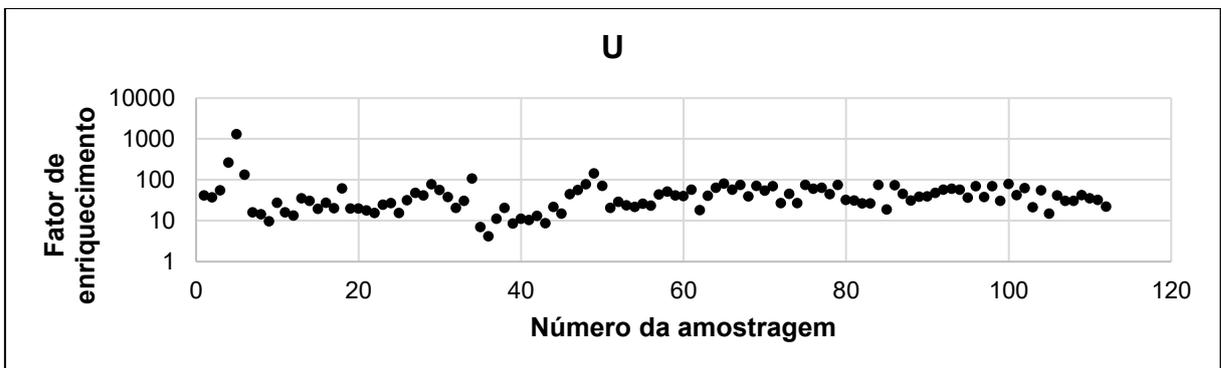
Figura 33: Dados do fator de enriquecimento do tório



Fonte: Autor.

A Figura 34 mostra o fator de enriquecimento do elemento U, que apresentou enriquecimento moderado em uma amostra, significativo em 22, muito alto em 40 e extremamente alto em 49. Isto significa uma contribuição antropogênica de 95,54%.

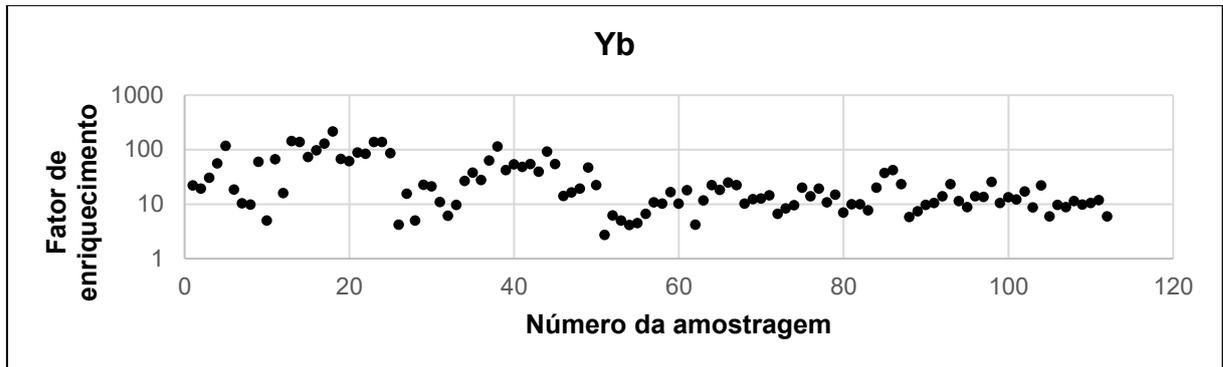
Figura 34: Dados do fator de enriquecimento do urânio



Fonte: Autor.

A Figura 35 mostra o fator de enriquecimento do elemento Yb, que apresentou enriquecimento moderado em 8 amostras, significativo em 60, muito alto em 17 e enriquecimento extremamente alto em 27. Isto significa uma contribuição antropogênica de 73,21%.

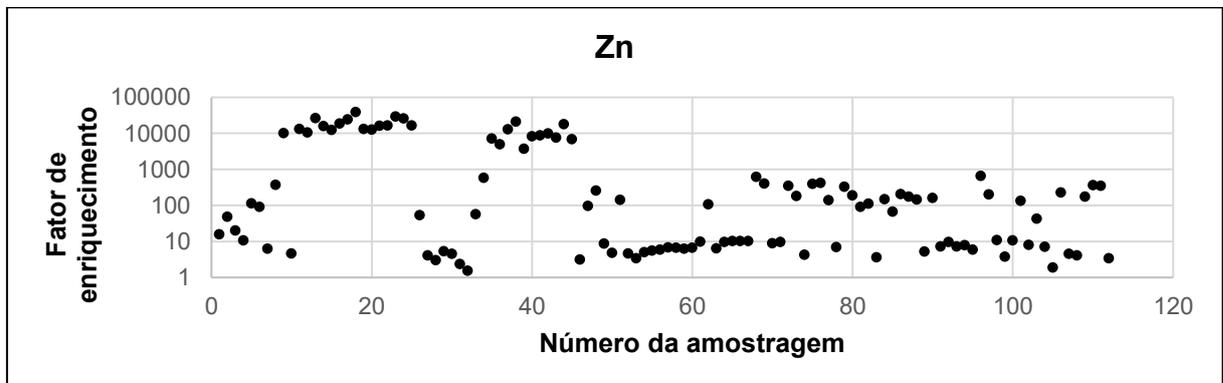
Figura 35: Dados do fator de enriquecimento do itérbio



Fonte: Autor.

A Figura 36 mostra o fator de enriquecimento do elemento Zn, que apresentou depleção para enriquecimento mínimo em 2 amostras, enriquecimento moderado em 16, significativo em 30, muito alto em uma amostra e extremamente alto em 63. Isto significa uma contribuição antropogênica de 63,39%.

Figura 36: Dados fator de enriquecimento do zinco



Fonte: Autor.

Entre os elementos analisados, apenas o Fe indicou origem natural; entretanto o Au, Br, Mo e Sb apresentaram origem totalmente antropogênica.

4.4. Comparação entre MP₁₀ e MP_{2,5} no mesmo local de amostragem em períodos distintos

Nos anos de 2014 a 2015 foram realizadas 19 amostragens de MP₁₀ no mesmo local deste estudo (MOURA et al., 2015; MOURA, 2016). Devido a isso, está-se

fazendo uma comparação entre os resultados obtidos em amostragens de anos anteriores e os obtidos neste estudo, que foi desenvolvido entre os anos de 2017 e 2018, porém coletados o MP_{2,5}.

A Quadro 5 mostra o número de filtros de ar amostrados no local selecionado para a coleta, MP₁₀ e MP_{2,5}.

Quadro 5: Filtros de ar amostrados no local de coleta

Local amostrado	Período	Número de Filtros amostrados	Fração de Material Particulado coletado
Campus Universitário UFMG Pampulha	2014 - 2015	19	MP ₁₀
	2017 - 2018	112	MP _{2,5}

Fonte: Autor.

Comparando a concentração do material particulado coletado de MP₁₀ e MP_{2,5}, em relação à legislação vigente, tem-se os seguintes resultados na Tabela 5.

Tabela 5: Concentrações de material particulado coletados correspondentes a MP₁₀ e MP_{2,5}, comparados a valores estabelecidos pelo CONAMA (2018) em 24 horas de coleta

Fração de Material Particulado	Concentração máxima considerada índice bom (CONAMA) ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Faixa de concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Concentração média ($\mu\text{g m}^{-3}$)
MP ₁₀	50	29 – 68	48
MP _{2,5}	25	8 – 93	38

Fonte: Autor.

Observa-se que a concentração média de MP_{2,5} apresenta valores acima dos limites máximos estabelecidos em amostragens de 24 horas estabelecidos pelo

CONAMA (2018), que é de $25 \mu\text{g.m}^{-3}$. Em contrapartida, os valores médios apresentados de MP_{10} está um pouco abaixo do padrão final em amostragens de 24 horas estabelecido pela CONAMA, que é de $50 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Segundo o CONAMA (2018), o índice considerado bom para um período de amostragem de 24 horas de $\text{MP}_{2,5}$ é de 0 a $25 \mu\text{g.m}^{-3}$, passa a ser de “atenção”, de $26 \mu\text{g.m}^{-3}$ a $125 \mu\text{g.m}^{-3}$, “alerta”, de $126 \mu\text{g.m}^{-3}$ a $210 \mu\text{g.m}^{-3}$, e “emergência”, a partir de $211 \mu\text{g.m}^{-3}$. Para o MP_{10} , o índice considerado “bom” para um período de amostragem de 24 horas é de 0 a $50 \mu\text{g.m}^{-3}$, “atenção”, de $51 \mu\text{g.m}^{-3}$ a $250 \mu\text{g.m}^{-3}$, “alerta”, de $251 \mu\text{g.m}^{-3}$ a $420 \mu\text{g.m}^{-3}$, e “emergência”, a partir de $421 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Em relação aos elementos químicos presentes no material particulado, a Tabela 6 abaixo apresenta as faixas dos valores de concentrações elementares determinados nas amostras de MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$.

Tabela 6: Faixas de concentrações elementares determinadas nas amostras de $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10}

Elemento	MP_{10} (ng m⁻³) (MOURA, 2016)	$\text{MP}_{2,5}$ (ng m⁻³) (Este estudo)
Ag	<0,01	< 2
As	0,023 - 0,039	0,003 - 1,6
Au	<0,0001 – 0,00023	0,00001 - 0,00098
Ba	77,3 - 209	0,09 - 1083
Br	0,012 – 0,053	0,007 - 0,89
Ca	29,4 – 83,6	< 23
Cd	<0,2	< 26
Ce	0,13 – 0,23	0,009 - 1,03
Co	0,0008 – 0,0039	0,0007 - 0,05
Cr	0,059 – 0,25	0,009 – 1,48
Cs	0,0015 – 0,0033	0,0003 – 0,2
Eu	0,00097 – 0,012	< 0,01
Fe	0,23 - 3,82	0,5 – 447
Hf	0,012 – 0,093	0,00009 – 0,4
Hg	<2	< 2
K	61 - 308	< 2
La	0,008 – 0,12	0,00007 – 0,6
Mo	< 2	0,04 – 2,7
Na	91,9 - 358	0,07 - 2669

Continua.

<i>Continuação da Tabela 6.</i>		
Nd	0,059 – 0,089	< 0,01
Rb	0,042 – 0,097	0,01 – 6,4
Sb	0,011 – 0,053	0,0008 – 0,8
Sc	0,0009 – 0,0038	0,00008 – 0,04
Se	0,029 – 0,73	< 0,01
Sm	0,0012 – 0,017	0,0002 – 0,1
Sr	2,85 - 8,13	< 2
Ta	0,00039 – 0,057	0,0002 – 0,02
Tb	0,00047 – 0,0051	0,0004 – 0,06
Th	0,004 – 0,030	0,00008 – 0,15
U	0,0075 – 0,013	0,002 – 0,08
W	1,58 - 4,21	< 1
Yb	0,0034 – 0,034	0,0006 – 0,2
Zn	57 - 168	0,01 - 979
Zr	1,65 - 2,48	< 1

Fonte: o Autor.

No total foram determinados 34 elementos. Destes, 30 elementos, 88,24% do total (As, Au, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hf, K, La, Na, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, U, W, Yb, Zn, Zr) ocorreram na fração PM₁₀, e 23 elementos, 67,65% (As, Au, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, La, Mo, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn), ocorreram na fração MP_{2,5}. Isto significa um risco maior à saúde.

Em ambas frações foram determinados 61,77% dos elementos (As, Au, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, La, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn). No MP₁₀, 26,47% dos elementos (Ca, Cd, Eu, K, Nd, Se, Sr, W, Zr) apresentaram concentrações menores do que seus respectivos limites de detecção. No MP_{2,5}, apenas o Mo, correspondente a 2,94% dos elementos, apresentou valor menor do que o limite de detecção. Apenas os elementos Ag, Cd, Hg (8,82%) apresentaram concentrações menores do que os limites de detecção em ambas as frações.

Não há valores previstos na legislação brasileira para elementos químicos presentes no material particulado, exceto para o chumbo, que pode ser monitorado em locais específicos a critério do órgão ambiental competente (CONAMA, 2018). Entretanto, Santana et al., (2011), reportam valores de limites de concentração para arsênio, cromo, chumbo, mercúrio e níquel na legislação de diversos países. O Quadro 6 apresenta os países em que são monitorados esses elementos.

Quadro 6: Elementos monitorados por país

Elemento ($\mu\text{g m}^{-3}$)	País					
	Brasil	Reino Unido	Nova Zelândia	Japão	Coréia do Sul	Índia
Arsênio	-	-	$5,5 \cdot 10^{-6}$	-	-	$6 \cdot 10^{-6}$
Cromo	-	-	0,11	-	-	-
Chumbo	500	0,25	-	0,5	0,5	0,5
Mercúrio	-	-	0,33	-	-	-
Níquel	-	-	-	-	-	0,2

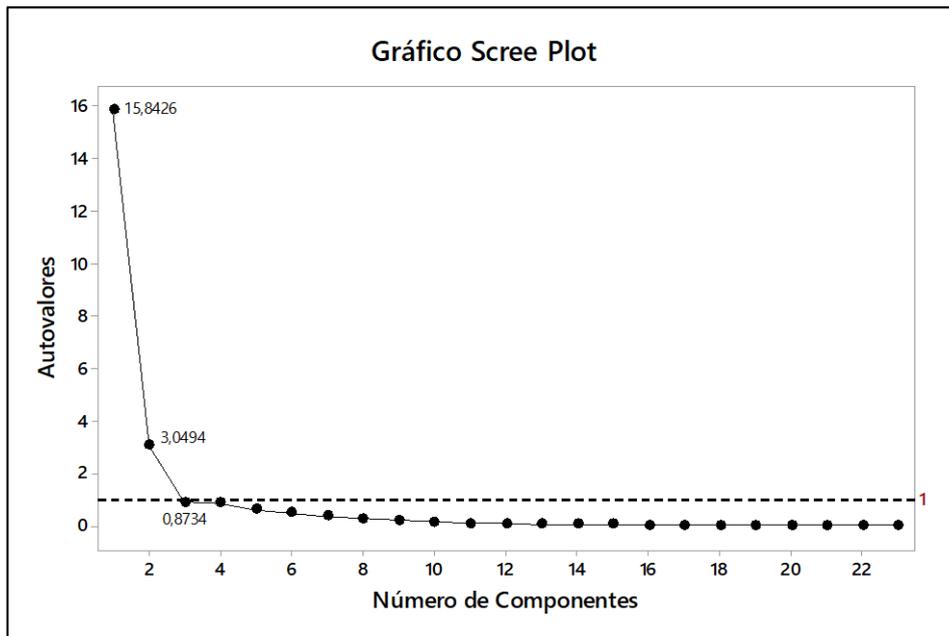
Fonte: (SANTANA et al., 2011; CONAMA, 2018)

Observa-se que o Brasil apresenta apenas o elemento chumbo na legislação e com um limite superior aos limites estipulados nos demais países. Infelizmente, o chumbo não apresenta características nucleares adequadas para ser determinado por ativação neutrônica.

4.5. Determinação da quantidade de fontes emissoras

Para determinar a quantidade de fontes poluidoras que influenciam na composição e concentração do $\text{MP}_{2,5}$ no local de amostragem, foi aplicada a técnica estatística de análise de componentes principais (MINGOTI, 2005). Para a realização da análise de componentes principais com os valores dos dados amostrados, foram utilizadas 23 variáveis que se referem aos elementos presentes nas amostras (As, Au, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, La, Mo, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn) e 112 dados em cada variável referentes às amostragens realizadas em um ano.

Abaixo está a Figura 37 que apresenta o gráfico *Scree Plot*. Este gráfico demonstra que são dois fatores para este estudo, seguindo a metodologia utilizada por Johnson, Wichern, 1999 e Mingoti, 2005, devendo ser considerados a quantidade de fatores com autovalores maiores que 1. O processo dessa análise consiste na preparação de uma matriz de correlação para que seja executada a análise de componentes principais para a determinação dos autovalores e, assim, definir a quantidade de fatores (KAC; SICHIERI; GIGANTE, 2007).

Figura 37: Scree Plot para determinação da quantidade de fatores.

Fonte: Autor.

A Figura 37 juntamente com a Tabela 7 apresentam todos os resultados dos autovalores, suas proporções e seus resultados acumulados. Observa-se que os resultados dos dois fatores encontrados apresentam uma variação acumulada que explica 82,1% dos dados.

Tabela 7: Apresentação do autovalor, variância e variância acumulada.

Autovalor	Variância (%)	Variância Acumulada (%)
15,843	68,9%	68,9%
3,049	13,3%	82,1%
0,873	3,8%	85,9%
0,848	3,7%	89,6%
0,606	2,6%	92,3%
0,49	2,1%	94,4%
0,344	1,5%	95,9%
0,264	1,1%	97,0%
0,193	0,8%	97,9%
0,135	0,6%	98,5%
0,084	0,4%	98,8%
0,064	0,3%	99,1%
0,048	0,2%	99,3%
0,046	0,2%	99,5%
0,03	0,1%	99,6%

Continua

<i>Continuação da Tabela 7.</i>		
0,022	0,1%	99,7%
0,02	0,1%	99,8%
0,014	0,1%	99,9%
0,01	0,0%	99,9%
0,009	0,0%	100%
0,004	0,0%	100%
0,003	0,0%	100%
0,002	0,0%	100%

Fonte: Autor.

4.6. Positive Matrix Factorization (PMF)

Foi utilizado o *Positive Matrix Factorization* (PMF), após a quantificação do número de fatores através da análise de componentes principais, com o objetivo de identificar as contribuições das principais fontes emissoras do material particulado.

Primeiramente foi adicionado ao programa os dados de concentração elementar juntamente com suas incertezas. Após a inserção dos dados, o PMF apresenta a relação sinal/ruído (S/N), indicando a variabilidade nas medições. O PMF apresenta ao usuário três classificações para determinar a espécie, o “forte”, “fraco” e o “ruim”, como padrão, todos são classificados como “forte”, mas o usuário pode alterar para “fraco”, fazendo com que a incerteza seja triplicada e por fim o “ruim”, em que a espécie é excluída da análise (NORRIS; DUVALL, 2014).

Para se ter uma análise de maneira conservadora a relação S/N “ruim” o valor apresentado deve ser menor que 0,5, “fraco” o valor deve ser maior que 0,5 e menor do que 1, e por fim, “forte”, valor maior que 1. Na Tabela 7 são apresentados os dados das espécies, a categoria em que cada espécie foi enquadrada, o valor de S/N, concentração mínima da espécie, mediana, concentração máxima e porcentagem das amostras modeladas. Observa-se na Tabela 8 que apenas dois elementos foram classificados com S/N “fraco”, o Au, com 0,6 e o Ta com 0,9, juntamente com o MP_{2,5} que é definido como “fraco” de acordo com o manual do *Positive Matrix Factorization*. Todos os outros foram classificados como “forte”.

Tabela 8: Espécies da amostra e seus resultados

Espécie	Categoria	S/N	Min (ng m ⁻³)	Mediana (ng m ⁻³)	Max (ng m ⁻³)	% Amostras Modeladas
2	Fraca	10,0	7643	33719	92654	100%
As	Forte	2,9	0,003	0,024	1,597	100%
Au	Fraca	0,6	0,000	0,000	0,001	100%
Ba	Forte	4,2	0,092	0,814	1083,13	100%
Br	Forte	8,3	0,007	0,062	0,888	100%
Ce	Forte	7,3	0,009	0,044	1,027	100%
Co	Forte	4,0	0,001	0,004	0,046	100%
Cr	Forte	1,7	0,009	0,054	1,480	100%
Cs	Forte	3,7	0,000	0,003	0,209	100%
Fe	Forte	8,8	0,519	16,574	447,43	100%
Hf	Forte	6,9	0,000	0,012	0,425	100%
La	Forte	4,7	0,000	0,015	0,648	100%
Mo	Forte	6,7	0,042	0,338	2,690	100%
Na	Forte	2,9	0,079	0,646	2669,38	100%
Rb	Forte	2,6	0,013	0,099	6,414	100%
Sb	Forte	8,2	0,001	0,028	0,760	100%
Sc	Forte	9,1	0,000	0,002	0,041	100%
Sm	Forte	7,0	0,000	0,003	0,110	100%
Ta	Fraca	0,9	0,000	0,002	0,024	100%
Tb	Forte	6,5	0,000	0,002	0,056	100%
Th	Forte	9,1	0,000	0,012	0,150	100%
U	Forte	5,5	0,002	0,016	0,080	100%
Yb	Forte	3,5	0,001	0,004	0,162	100%
Zn	Forte	5,4	0,014	0,635	979,36	100%

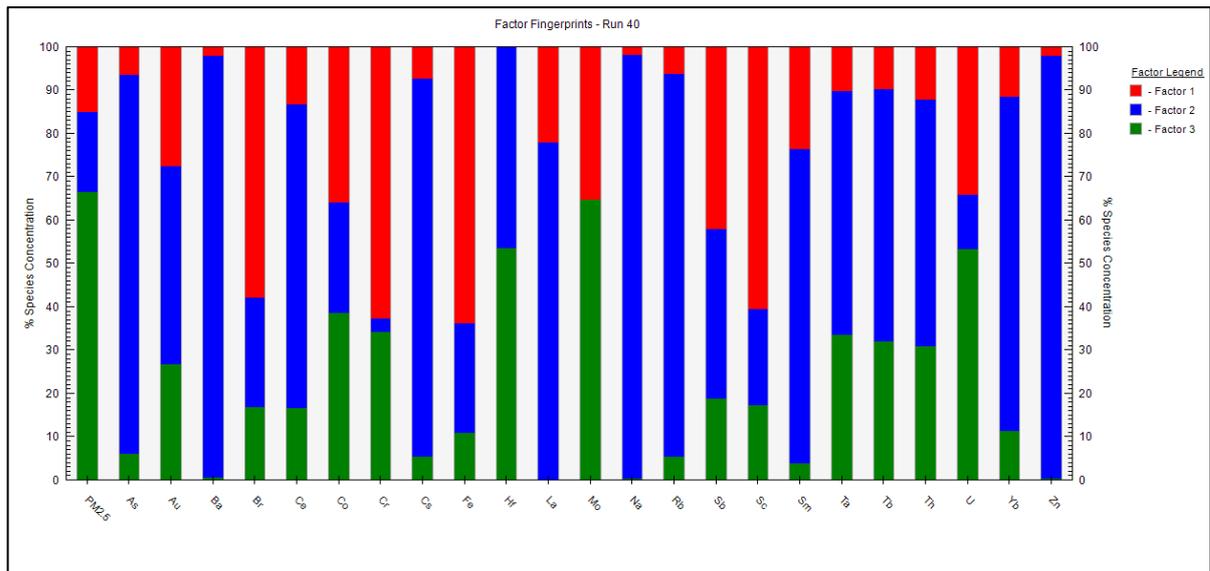
Fonte: Autor.

Após esta etapa, o programa apresenta a execução do modelo base, em que produz a saída principal dos perfis e das contribuições do PMF além de analisar se os valores apresentados são estáveis (NORRIS; DUVALL, 2014).

Para maximizar a chance de atingir o valor ideal o modelo deve ser executado por cerca de 20 vezes no desenvolvimento e 100 vezes para uma solução final. Este trabalho foi executado 100 vezes para se determinar uma solução final juntamente com o número de fatores igual a dois, valor encontrado pela análise de componentes principais.

Posteriormente a execução do modelo, o PMF apresenta os resultados das contribuições de cada espécie em cada fator como apresentado na Figura 38.

Figura 38: Impressão digital dos fatores por elemento.



Fonte: Autor

Verificou-se que após o fator de enriquecimento, apenas o ferro tinha uma origem geogênica, portanto, os demais elementos apresentaram origens antropogênicas. O Fator 2 apresentou uma maior predominância de variáveis, sendo composto por 14 elementos neste fator, sendo assim, o fator 1 apresentou 5 elementos e o fator 3 apresentou 4 elementos juntamente com o MP_{2,5}.

O Fator 1, identificado pela cor vermelha, obteve uma porcentagem mais elevada principalmente dos elementos bromo (Br), 57,9%, cromo (Cr), 62,8%, ferro (Fe), 63,8%, antimônio (Sb), 42%, escândio (Sc), 60,6%.

Já o Fator 2, identificado pela cor azul, obteve uma porcentagem mais elevada dos elementos arsênio (As), 87,4%, ouro (Au), 45,7%, bário (Ba), 97,2%, cério (Ce), 70,1%, césio (Cs), 87,1%, lantânio (La), 77,8%, sódio (Na), 97,8%, rubídio (Rb), 88,3%, samário (Sm), 72,5%, tântalo (Ta), 56,2%, térbio (Tb), 58,2%, tório (Th), 56,9%, itérbio (Yb), 77,1% e zinco (Zn), 97,6%.

Por fim, o Fator 3, identificado pela cor verde, obteve uma porcentagem mais elevada dos elementos MP_{2,5}, 66,4%, cobalto (Co), 38,6%, háfnio (Hf), 53,4%, molibdênio (Mo), 64,7% e urânio (U), 53,3%.

O primeiro fator indica queima de combustível. Este fator é composto pelo cromo que é um dos elementos emitidos na queima do combustível no Brasil e também emitido por indústrias, que dependendo da sua oxidação pode apresentar características cancerígenas (NORDBERG et al., 2007; HETEM; ANDRADE, 2016).

Além do cromo, há emissões gasosas de um veículo automotor que emitem partículas carbonáceas devido a queima incompleta de combustível no motor juntamente com outros elementos, tais como por exemplo o ferro e o bromo (RISTOVSKI et al., 2005).

O antimônio pode ser proveniente de lubrificantes, aditivos e do combustível emitido pelos automóveis que trafegam em meio urbano (THORPE; HARRISON, 2008; HAYS et al., 2011)

O escândio, que é um elemento das terras raras possui características de origem geogênica (MORENO et al., 2017).

O segundo fator refere-se à composição de aditivos utilizados nos automóveis. Esses elementos são provenientes do desgaste dos freios, de lubrificantes, aditivos, combustível e desgaste dos pneus dos automóveis como o arsênio, bário, cobalto, cério, ferro, háfnio, sódio, antimônio, tântalo, tório, rubídio e zinco, indicando assim um emissor proveniente dos automóveis (THORPE; HARRISON, 2008; HAYS et al., 2011; MOURA et al., 2018).

Muitos desses elementos apresentam uma toxicidade capaz de reagir biologicamente no corpo humano (HETEM; ANDRADE, 2016).

Os elementos terras raras - lantânio, cério, samário, térbio e itérbio - presentes no segundo fator também podem ser identificados em catalizadores veiculares e refinaria de petróleo (KULKARNI et al., 2007; HAYS et al., 2011).

Outro elemento presente nos catalizadores veiculares é o ouro, que em temperaturas baixas do motor apresenta uma boa eficiência (BOCCUZZI; CHIORINO; MANZOLI, 2003).

Por fim, o terceiro fator que apresenta elementos que também se referem emissões veiculares (NORDBERG et al., 2007; HETEM; ANDRADE, 2016). Entretanto, neste grupo também está o urânio que é proveniente de fonte geogênica (MORENO et al., 2017).

O cobalto e o zinco também se apresentam na forma de material particulado devido ao desgaste veicular (HETEM; ANDRADE, 2016).

Já o háfnio é encontrado no conversor catalítico e das peças pertencentes dos motores dos carros (ALVES et al., 2015).

O molibdênio é um caso extremo em vias urbanas, pois está presente em ligas que contém ferro e cromo e são utilizados nos sistemas de escape. E quanto mais

aceleração e desaceleração nas vias urbanas, maiores são as emissões desse elemento (ALVES et al., 2015).

A Tabela 9 apresenta os valores do *Displacement* (DISP) dos dados inseridos no PMF com o número base do cálculo, que foi 40. O Teste do *Displacement* é um método analítico que inclui efeitos de ambiguidade rotacional, mas não inclui efeitos de erros aleatórios de dados. Na primeira linha, o valor apresentado a esquerda é um código. Se o valor for zero, significa que não há erros de execução, se houver qualquer outro valor os resultados da análise são considerados inválidos. O valor apresentado na primeira linha a direita refere-se ao menor valor encontrado durante a execução do *displacement*.

Após a verificação do código de erro e do menor valor encontrado, são apresentados quatro linhas abaixo, que correspondem a diferentes níveis de troca de fatores. Neste estudo, o *displacement* não apresentou troca de fatores, se houvesse qualquer tipo de troca de fatores, principalmente no primeiro nível, o resultado apresentaria uma grande quantidade de ambiguidade de rotação, gerando uma grande incerteza na interpretação do resultado.

Tabela 9: Resultados do *Displacement* (DISP)

0	-0,663	
0	0	0
0	0	0
0	0	0
0	0	0

Fonte: Autor.

A Tabela 10 apresenta o mapeamento dos fatores encontrados pelo *Bootstraps* (BS), onde apresentou nos três fatores alto grau de reprodutibilidade, isso quer dizer que 100% dos dados foram mapeados (BROWN et al., 2015). Foram utilizados para a análise o número base do cálculo, que foi 40, o tamanho do bloco que foi sugerido pelo programa, que foi 12, a quantidade de *bootstraps*, que foi de 100, e a correlação mínima sugerida pelo manual, que é de 60%.

Tabela 10: Resultados do *Bootstraps* (BS)

	Fator base 1	Fator base 2	Fator base 3	Valores não mapeados
Fator boot 1	93	6	1	0
Fator boot 2	0	100	0	0
Fator boot 3	0	0	100	0

Fonte: Autor.

Os fatores apresentados pelo *Bootstraps* apresentaram um bom mapeamento, apresentando baixa troca de fatores entre as bases, mostrando que o método de solução com 3 fatores calculado no PMF apresenta uma solução robusta e os dados inseridos não possuem erros.

O BS-DISP é uma análise mais robusta em que incluem os efeitos de erros aleatórios dos dados e efeitos de ambiguidade rotacional. Abaixo está a Tabela 11 que apresenta na primeira linha valores da quantidade de dados utilizados e não rejeitados, o menor valor encontrado na análise, valor da queda do parâmetro de adequação, troca do melhor ajuste e troca na fase do *displacement*. Posteriormente, são apresentados quatro linhas abaixo, que correspondem a diferentes níveis de troca de fatores, sendo que, se indicar alguma alteração no primeiro nível é necessário cuidado na interpretação dos dados. Com isso, os dados apresentados não apresentaram alterações, apresentando assim uma análise robusta sem efeitos de erros aleatórios e sem ambiguidade rotacional.

Tabela 11: Resultados do BS-DISP

98	-75,606	3	0	0
0	0	0		
0	0	0		
0	0	0		
0	0	0		

Fonte: Autor.

5. CONCLUSÕES

Neste estudo foram realizadas coletas de MP_{2,5} por 24 horas com um amostrador semiautomático de grande volume, com separação aerodinâmica de 2,5 µm e incerteza menor do que 1%. As coletas foram realizadas na portaria principal do Campus da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Esta portaria está

localizada na avenida presidente Antônio Carlos onde o trânsito é intenso, tanto de pessoas quanto de veículos. No período de maio de 2017 a maio de 2018, foram coletadas 112 amostras de material particulado de até 2,5 μm .

Comparando os resultados de concentração de material particulado com os valores previstos pela legislação brasileira que regulamenta as emissões de $\text{MP}_{2,5}$, das 112 amostras coletadas, 80 ultrapassaram o limite diário máximo previsto que é de 25 $\mu\text{g m}^{-3}$. Isto significa que em um ano de amostragem, 71% dos dias de coleta estavam com o ar atmosférico insalubre para a população, em relação à concentração de material particulado de até 2,5 μm .

O material particulado amostrado foi analisado pela técnica nuclear de ativação neutrônica, método k_0 aplicado a amostras cilíndricas, que determinou a composição química elementar do $\text{MP}_{2,5}$. Não há valores máximos previstos pela legislação de concentração elementar no material particulado, excetuando o chumbo que não apresenta características nucleares adequadas para ser analisado por ativação neutrônica. Entretanto, a presença de vários elementos potencialmente tóxicos (As, Au, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, La, Mo, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb, Zn) sugere que a legislação deveria ampliar o elenco de elementos com valores máximos de concentração permitidos.

Ao se comparar os resultados de concentração elementar determinados em outro estudo na fração MP_{10} , com os resultados obtidos neste estudo, $\text{MP}_{2,5}$, verificou-se que diversos elementos potencialmente tóxicos foram determinados em ambas frações. A presença desses elementos químicos na fração $\text{MP}_{2,5}$ oferece riscos maiores à saúde.

O fator de enriquecimento foi utilizado na identificação de elementos que são antropogenicamente inseridos no meio ambiente, tais como o As, Au, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cs, Hf, La, Mo, Na, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Yb e Zn.

Para verificar as possíveis fontes emissoras de material particulado e as suas contribuições, utilizou-se o programa *Positive Matrix Factorization* (PMF), que decompõe os dados da composição química e os retorna com as fontes contribuintes. Avaliando os resultados, foram gerados 3 fatores, que indicaram a influência da queima de combustível e desgaste do automóvel como um todo.

Pode-se concluir que as fontes que mais contribuem na emissão de material particulado de até 2,5 μm , são referentes a composição e aditivos utilizados nos automóveis (As, Au, Ba, Ce, Cs, La, Na, Rb, Sm, Ta, Tb, Th, Yb, Zn), à queima de

combustível (Br, Cr, Fe, Sb, Sc) e às emissões veiculares (Co, Hf, Mo). A presença do U indica a contribuição de fonte geogênica.

6. DIFICULDADES ENCONTRADAS

Uma das principais dificuldades encontradas para o desenvolvimento do estudo foi o monitoramento do material particulado, que está associada ao transporte frequente entre o local de coleta e o CDTN, que também realiza monitoramento do material particulado nas suas dependências.

Outra dificuldade foi a frequência e horário para realização das amostragens, pois foi realizado monitoramento de três em três dias, exceto em casos de manutenção corretiva e queda da eletricidade.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O crescimento e o consumo principalmente em grandes cidades levam a uma maior elevação do material particulado emitido para a atmosfera. Com isso, torna-se necessário desenvolver estudos de dispersão, avaliar os impactos causados por esse poluente, tanto na saúde quanto nos materiais.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHRENS, C. D. **Essentials of Meteorology: An Invitation to the Atmosphere**. 6. ed. Cengage Learning, 2011.

ALLABY, M. **Fog, Smog, and Poisoned Rain**. New York: Facts On File, Inc., 2003.

ALVES, C. A.; BARBOSA, C.; ROCHA, S.; CALVO, A.; NUNES, T.; CERQUEIRA, M.; PIO, C.; KARANASIOU, A.; QUEROL, X. **Elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in exhaust particles emitted by light-duty vehicles**. Environmental Science and Pollution Research, 2015.

ANDRADE, M. de F.; DE MIRANDA, R. M.; FORNARO, A.; KERR, A.; OYAMA, B.; DE ANDRE, P. A.; SALDIVA, P. **Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities**. Air Quality, Atmosphere & Health, 2010.

ANDREÃO, W. L.; ALBUQUERQUE, T. T. A.; KUMAR, P. **Excess deaths associated with fine particulate matter in Brazilian cities**. Atmospheric Environment, 2018.

ARAUJO, R. G. O.; VIGNOLA, F.; CASTILHO, I. N. B.; BORGES, D. L. G.; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; SMICHOWSKI, P.; FERREIRA, S. L. C.; BECKER-ROSS, H. **Determination of mercury in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sampling**. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2011.

ARHIN, E.; MOURI, H.; KAZAPOE, R. **Inherent Errors in Using Continental Crustal Averages and Legislated Accepted Values in the Determination of Enrichment Factors (EFs): A Case Study in Northern Ghana in Developing Environmental Policies**. Journal of Geography & Natural Disasters, 2017.

ASSAN, S.; VOGEL, F. R.; GROS, V.; BAUDIC, A.; STAUFER, J.; CIAIS, P. **Can we separate industrial CH₄ emission sources from atmospheric observations? - A test case for carbon isotopes, PMF and enhanced APCA**. Atmospheric Environment, v. 187, 2018.

AVINO, P.; CAPANNESI, G.; ROSADA, A. **Heavy metal determination in atmospheric particulate matter by Instrumental Neutron Activation Analysis**.

Microchemical Journal, 2008.

BELL, M. L.; DAVIS, D. L. **Reassessment of the lethal London fog of 1952: novel indicators of acute and chronic consequences of acute exposure to air pollution.**

Environmental health perspectives, 2001.

BOCCUZZI, F.; CHIORINO, A.; MANZOLI, M. **FTIR study of methanol decomposition on gold catalyst for fuel cells.** Journal of Power Sources, 2003.

BOUBEL, R. W.; FOX, D. L.; TURNER, D. B.; STERN, A. C. **Fundamentals of Air Pollution.** Third ed. Orlando - Flórida: Academic Press, 1994.

BROWN, S. G.; EBERLY, S.; PAATERO, P.; NORRIS, G. A. **Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results.** Science of The Total Environment, 2015.

BUCK, C. S.; AGUILAR-ISLAS, A.; MARSAY, C.; KADKO, D.; LANDING, W. M. **Trace element concentrations, elemental ratios, and enrichment factors observed in aerosol samples collected during the US GEOTRACES eastern Pacific Ocean transect (GP16).** Chemical Geology, 2019.

CALHOUN, Y. **Air Quality: Environment Issues.** New York: Chelsea House Publishers, 2005.

CARNESECA, E. C.; ACHCAR, J. A.; MARTINEZ, E. Z. **Association between particulate matter air pollution and monthly inhalation and nebulization procedures in Ribeirão Preto, São Paulo State, Brazil.** Cadernos de Saúde Pública, 2012.

CARVALHO JÚNIOR, J. A. de; LACAVA, P. T. **Emissões em processos de combustão.** São Paulo: Editora UNESP, 2003.

CESARI, D.; CONTINI, D.; GENGA, A.; SICILIANO, M.; ELEFANTE, C.; BAGLIVI, F.; DANIELE, L. **Analysis of raw soils and their re-suspended PM10 fractions: Characterisation of source profiles and enrichment factors.** Applied Geochemistry, 2012.

CHEN, M.; LI, B.; SANG, N. **Particulate matter (PM2.5) exposure season-dependently induces neuronal apoptosis and synaptic injuries.** Journal of Environmental Sciences, 2017.

CHIARENZELLI, J.; ASPLER, L.; DUNNC, C.; COUSENS, B.; OZARKOE, D.; POWISF, K. **Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada.** Applied Geochemistry, 2001.

COMERO, S.; CAPITANI, L.; GAWLIK, B. M. **Positive Matrix Factorisation (PMF) - An Introduction to the Chemometric Evaluation of Environmental Monitoring Data Using PMF**, 2009.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente: RESOLUÇÃO Nº 491**, 2018.

DANADURAI, K. S. K.; CHELLAM, S.; LEE, C.-T.; FRASER, M. P. **Trace elemental analysis of airborne particulate matter using dynamic reaction cell inductively coupled plasma – mass spectrometry: Application to monitoring episodic industrial emission events.** Analytica Chimica Acta, 2011.

DE CORTE, F. **The k0-standardization method: A move to the optimization of NAA.** 1987. University of Gent., 1987.

DE CORTE, F. **k0 and Comparator NAA: Influences and Interactions.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2000.

DE CORTE, F.; SIMONITS, A. **Recommended nuclear data for use in the k0 standardization of neutron activation analysis.** Atomic Data and Nuclear Data Tables, 2003.

DE CORTE, F.; SIMONITS, A.; WISPELAERE, A.; DE HOSTE, J. **Accuracy and Applicability of the k0-Standardization Method.** Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1987.

DE SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. **Neutron Activation Analysis.** New York: John Wiley and Sons, 1972.

DEGOBBI, C.; LOPES, F. D. T. Q. S.; CARVALHO-OLIVEIRA, R.; MUÑOZ, J. E.; SALDIVA, P. H. N. **Correlation of fungi and endotoxin with PM2.5 and meteorological parameters in atmosphere of Sao Paulo, Brazil.** Atmospheric Environment, 2011.

DENATRAN. **Departamento Nacional de Trânsito - Frota municipal**, 2018.

DIAS, M. I.; PRUDÊNCIO, M. I. **On the importance of using scandium to normalize geochemical data preceding multivariate analyses applied to archaeometric pottery studies**. *Microchemical Journal*, 2008.

ENERGÉTICA. **Energética - Qualidade do ar**, 2015.

ENERGÉTICA. **Manual de operação amostrador de grande volume (AGV) MP2,5**, 2016.

FANG, G.-C.; HUANG, C.-Y.; ZHUANG, Y.-J.; HUANG, W.-C.; TSAI, K.-H.; XIAO, Y.-F. **Ambient air particulates-bound metallic elements sources identifications during winter and summer at a Science Park**. *Environmental Geochemistry and Health*, 2018.

FREITAS, C. M. de. **Um equilíbrio delicado: crise ambiental e a saúde no planeta**. Rio de Janeiro: Garamond, 2011.

FREITAS, M. C.; ALMEIDA, S. M.; REIS, M. A.; VENTURA, M. G. **Neutron activation analysis: Still a reference method for air particulate matter measurements**. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004.

FREITAS, M. do C.; PACHECO, A. M. G.; BAPTISTA, M. S.; DIONÍSIO, I.; VASCONCELOS, M. T. S. D.; CABRAL, J. P. **Response of exposed detached lichens to atmospheric elemental deposition**. *Proceedings of ECOpole*, 2007.

FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J. W.; MACIAS, E. S.; MILLER, J. M. **Nuclear and Radiochemistry**. third ed. John Wiley and Sons, 1981.

FRONDIZI, C. A. **Monitoramento da qualidade do ar: teoria e prática**, 2008.

GALVÃO, E. S.; SANTOS, J. M.; LIMA, A. T.; REIS, N. C.; ORLANDO, M. T. D.; STUETZ, R. M. **Trends in analytical techniques applied to particulate matter characterization: A critical review of fundamentals and applications**. *Chemosphere*, 2018.

GREENBERG, R. R.; BODE, P.; DE NADAI FERNANDES, E. A. **Neutron activation analysis: A primary method of measurement**. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011.

HAYS, M. D.; CHO, S.-H.; BALDAUF, R.; SCHAUER, J. J.; SHAFER, M. **Particle size**

distributions of metal and non-metal elements in an urban near-highway environment. Atmospheric Environment, 2011.

HETEM, I. G.; ANDRADE, M. de F. **Characterization of Fine Particulate Matter Emitted from the Resuspension of Road and Pavement Dust in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil.** Atmosphere, 2016.

HUNT, A.; ABRAHAM, J. L.; JUDSON, B.; BERRY, C. L. **Toxicologic and Epidemiologic Clues from the Characterization of the 1952 London Smog Fine Particulate Matter in Archival Autopsy Lung Tissues.** Environmental Health Perspectives, 2003.

HYPERLAB. **HyperLab Software**, 2015.

IAEA. **Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory (TECDOC-564)**, 1990.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística - IBGE Cidades - Belo Horizonte**, 2020.

IRRM. **Institute for reference materials and measurements - BCR 176, "City incineration Ash"**, 1984.

IRRM. **Certificate of analysis, Gold mass fraction in Al-(0.1%)Au Alloy:** Certified reference material IRMM-530R, 2002.

IRRM. **Certified Reference Material BCR - 320R**, 2009.

ISO 13528. **Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons**, 2005.

JACOB, D. J. **Introduction to atmospheric chemistry.** Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1999.

JACOBSON, M. Z. **Atmospheric Pollution: History, Science and Regulation.** Cambridge, New York, Melbourne, Madrid, Cape Town, Singapore, São Paulo: Cambridge University Press, 2002.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied Multivariate Statistical Analysis.** New Jersey: Prentice-Hall, 1999.

JÚNIOR, J. A. de C.; LACAVALA, P. T. **Emissões em processos de combustão.** São

Paulo: Editora UNESP, 2003.

KAC, G.; SICHIERI, R.; GIGANTE, D. P. **Epidemiologia nutricional**, 2007.

KAYZERO FOR WINDOWS®. **User's Manual for reactor neutron activation analysis (NAA) using the k0 standardization method**, 2011.

KESSEL, A. **Air, the environment and public health**. New York: Cambridge University Press, 2006.

KIM, Y.; PLATT, U.; GU, M. B.; IWAHASHI, H. **Atmospheric and Biological Environmental Monitoring**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009.

KLAASSEN, C. D.; WATKINS, J. **Fundamentos em toxicologia de Casarett e Doull**. Second ed. Porto Alegre: AMGH, 2012.

KOSOBUD, R. F.; STOKES, H. H.; TALLARICO, C. D.; SCOTT, B. L. **Cost-effective control of urban smog: The significance of the Chicago cap-and-trade approach**. New York: Routledge, 2006.

KULKARNI, P.; CHELLAM, S.; FLANAGAN, J. B.; JAYANTY, R. K. M. **Microwave digestion—ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate matter: Rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material**. *Analytica Chimica Acta*, 2007.

LAWSON, D. R.; WINCHESTER, J. W. **A standard crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factors**. *Atmospheric Environment* (1967), 1979.

LESTIANI, D. D.; SANTOSO, M. **Analytical Methods INAA and PIXE Applied to Characterization of Airborne Particulate Matter in Bandung, Indonesia**. Atom Indonesia, 2011.

LIESEL, K. H. **Nuclear and Radiochemistry: Fundamentals and Applications**. second ed. WILEY-VCH, 2008.

LIM; THURSTON; SHAMY; ALGHAMDI; KHODER; MOHORJY; ALKHALAF; BROCATO; CHEN; COSTA. **Temporal variations of fine and coarse particulate matter sources in Jeddah, Saudi Arabia**. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2018.

LIMA, Y. da L.; FARIAS, F. F.; LIMA, A. de M. da L.; ELISA, M. **Poluição atmosférica**

e clima: refletindo sobre os padrões de qualidade do ar no Brasil. Revista Geonorte, 2012.

LONDON. 50 years on: The struggle for air quality in London since the great smog of December 1952: Greater London Authority, 1954.

LOPES, M. M. D. Gerenciamento Ambiental Como Instrumento Preventivo de Defesa Do Meio Ambiente. São Paulo: Mageart, 2009.

LUTGENS, F. K.; TARBUCK, E. J. Atmosphere: An Introduction to Meteorology. 12 Edition ed. Pearson, 2012.

MAJEROVÁ, L.; BÁBEK, O.; NAVRÁTIL, T.; NOVÁKOVÁ, T.; ŠTOJDL, J.; ELZNICOVÁ, J.; HRON, K.; MATYS GRYGAR, T. Dam reservoirs as an efficient trap for historical pollution: the passage of Hg and Pb through the Ohře River, Czech Republic. Environmental Earth Sciences, 2018.

MANAHAN, S. E. Química Ambiental. 9th Editio ed. Bookman, 2012.

MANOUSAKAS, M.; PAPAETHYMIIOU, H.; DIAPOULI, E.; MIGLIORI, A.; KARYDAS, A. G.; BOGDANOVIC-RADOVIC, I.; ELEFThERiADIS, K. Assessment of PM2.5 sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnostics. Science of The Total Environment, 2017.

MEGIDO, L.; NEGRAL, L.; CASTRILLÓN, L.; SUÁREZ-PEÑA, B.; FERNÁNDEZ-NAVA, Y.; MARAÑÓN, E. Enrichment factors to assess the anthropogenic influence on PM10 in Gijón (Spain). Environmental Science and Pollution Research, 2017.

MENEZES, M. Â. B. C.; JACIMOVIC, R. Optimised k0-instrumental neutron activation method using the TRIGA MARK I IPR-R1 reactor at CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Brazil. Nuclear Instruments and Methods Physics Research, 2006.

MENEZES, M. Â. B. C.; JACIMOVIC, R. An Overview of the Establishment of Methodology to Analyse up to 5g-Sample by k0-Instrumental Neutron Activation Analysis, at CDTN, Brazil, 2019.

MENEZES, M. Â. B. C.; JAĆIMOVIĆ, R. Implementation of a methodology to analyse cylindrical 5-g sample by neutron activation technique, k 0 method, at CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Brazil. Journal of Radioanalytical and Nuclear

Chemistry, 2014.

MENEZES, M. Â. B. C.; SABINO, C. V. S.; FRANCO, M. B.; KASTNER, G. F.; ROSSI, E. H. M. **k0-Instrumental Neutron Activation Analysis Establishment at CDTN, Brazil: A successful story**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2003.

MÉSZÁROS, E. **Atmospheric Chemistry - Fundamental Aspects**. Budapest, Hungary: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada**, 2005.

MORENO, J.; FATELA, F.; LEORRI, E.; MORENO, F.; FREITAS, M. C.; VALENTE, T.; ARAÚJO, M. F.; GÓMEZ-NAVARRO, J. J.; GUISE, L.; BLAKE, W. H. **Bromine soil/sediment enrichment in tidal salt marshes as a potential indicator of climate changes driven by solar activity: New insights from W coast Portuguese estuaries**. Science of the Total Environment, 2017.

MOURA, I. F. S. **Avaliação de MP 10 na Região Metropolitana de Belo Horizonte**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

MOURA, I. F. S.; BARRETO, A. A.; CESAR, R. H. S.; CRUZ, A. B.; MENEZES, M. Â. B. C. **Use of statistical multivariate analysis to identify sources emitting particulate matter in Belo Horizonte, Brazil**. Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science, 2018.

MOURA, I. F. S.; CRUZ, A. B.; FONSECA, R. L. M.; BARRETO, A. A.; MENEZES, M. Â. de B. C. **EVALUATION OF THE AIR QUALITY IN THE METROPOLITAN REGION OF BELO HORIZONTE, MINAS GERAIS: FIRST RESULTS**, 2015.

NOGUEIRA, H. **Os lugares e a saúde**. Coimbra: Imprensa da Universidade de Coimbra, 2008.

NORDBERG, G. F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. **Handbook on the toxicology of metals**. third ed. Academic Press, 2007.

NORRIS, G. A.; DUVALL, R. M. **Positive Matrix Factorization Model for environmental data analyses**, 2014.

OKUDA, T. .; FUJIMORI, E. .; HATOYA, K. .; TAKADA, H. .; KUMATA, H. .;

NAKAJIMA, F. .; HATAKEYAMA, S. .; UCHIDA, M. .; TANAKA, S. .; HE, K. .; MA, Y. .; HARAGUCHI, H. **Rapid and Simple Determination of Multi-Elements in Aerosol Samples Collected on Quartz Fiber Filters by Using EDXRF Coupled with Fundamental Parameter Quantification Technique.** *Aerosol and Air Quality Research*, 2013.

OLIVEIRA, B. F. A. de; IGNOTTI, E.; HACON, S. S. **A systematic review of the physical and chemical characteristics of pollutants from biomass burning and combustion of fossil fuels and health effects in Brazil.** *Cadernos de Saúde Pública*, 2011.

OLIVEIRA, R. L.; LOYOLA, J.; MINHO, A. S.; QUITERIO, S. L.; DE ALMEIDA AZEVEDO, D.; ARBILLA, G. **PM_{2.5}-Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Area of Rio de Janeiro, Brazil Impacted by Emissions of Light-Duty Vehicles Fueled by Ethanol-Blended Gasoline.** *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014.

PAATERO, P. **Least squares formulation of robust non-negative factor analysis.** *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 1997.

PAATERO, P.; EBERLY, S.; BROWN, S. G.; NORRIS, G. A. **Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions.** *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014.

PAATERO, P.; TAPPER, U. **Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values.** *Environmetrics*, 1994.

PACHECO, M. T.; PARMIGIANI, M. M. M.; DE FATIMA ANDRADE, M.; MORAWSKA, L.; KUMAR, P. **A review of emissions and concentrations of particulate matter in the three major metropolitan areas of Brazil.** *Journal of Transport & Health*, 2017.

PBH. **Prefeitura Municipal de Belo Horizonte - Qualidade do ar**, 2016.

PBH. **Prefeitura Municipal de Belo Horizonte - Síntese de indicadores**, 2018.

PHALEN, R. F.; PHALEN, R. N. **Introduction to Air Pollution Science: A Public Health Perspective.** New York: Jones & Bartlett Learning, 2013.

PIRES, A.; DE MELO, E. N.; MAUAD, T.; NASCIMENTO SALDIVA, P. H.; DE

SIQUEIRA BUENO, H. M. **Pre- and postnatal exposure to ambient levels of urban particulate matter (PM 2.5) affects mice spermatogenesis**. Inhalation Toxicology, 2011.

PIROVANO, G.; COLOMBI, C.; BALZARINI, A.; RIVA, G. M.; GIANELLE, V.; LONATI, G. **PM2.5 source apportionment in Lombardy (Italy): Comparison of receptor and chemistry-transport modelling results**. Atmospheric Environment, 2015.

PITTS, B. J. F.; PITTS, J. N. J. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications**. Academic P ed., 2000.

PRADA, D.; ZHONG, J.; COLICINO, E.; ZANOBETTI, A.; SCHWARTZ, J.; DAGINCOURT, N.; FANG, S. C.; KLOOG, I.; ZMUDA, J. M.; HOLICK, M.; HERRERA, L. A.; HOU, L.; DOMINICI, F.; BARTALI, B.; BACCARELLI, A. A. **Association of air particulate pollution with bone loss over time and bone fracture risk: analysis of data from two independent studies**. The Lancet Planetary Health, 2017.

QUIJANO, M. F. C.; MATEUS, V. L.; SAINT'PIERRE, T. D.; BOTT, I. S.; GIODA, A. **Exploratory and comparative analysis of the morphology and chemical composition of PM2.5 from regions with different socioeconomic characteristics**. Microchemical Journal, 2019.

RAJPUT, R. **Understanding Hair Loss due to Air Pollution and the Approach to Management**. Hair : Therapy & Transplantation, 2015.

RANDLE, K.; AL-JUNDI, J. **Instrumental neutron activation analysis (INAA) of estuarine sediments**. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001.

REDDINGTON, C. L.; BUTT, E. W.; RIDLEY, D. A.; ARTAXO, P.; MORGAN, W. T.; COE, H.; SPRACKLEN, D. V. **Air quality and human health improvements from reductions in deforestation-related fire in Brazil**. Nature Geoscience, 2015.

REFF, A.; EBERLY, S. I.; BHAVE, P. V. **Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods**. Journal of the Air & Waste Management Association, 2007.

REIMANN, C.; DE CARITAT, P. **Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors**. Science of The Total Environment, 2005.

- RISTOVSKI, Z. D.; JAYARATNE, E. R.; MORAWSKA, L.; AYOKO, G. A.; LIM, M. **Particle and carbon dioxide emissions from passenger vehicles operating on unleaded petrol and LPG fuel**. Science of The Total Environment, 2005.
- RODRIGUES, P. C. de O.; PINHEIRO, S. D. L.; JUNGER, W.; IGNOTTI, E.; HACON, S. D. S. **Variabilidade climática aumenta a morbimortalidade associada ao material particulado**. Revista de Saúde Pública, 2017.
- RUDNICK, R. L.; GAO, S. Composition of the Continental Crust. In: Treatise on Geochemistry. Elsevier, 2003.
- SANTANA, E.; CUNHA, K. B. da; FERREIRA, A. L.; ZAMBONI, A. **Padrões de qualidade do ar Experiência comparada Brasil, EUA e União Europeia**, 2011.
- SANTANNA, F. B.; FILHOA, E. O. de A.; VOURLITIS, G. L.; ARRUDA, P. H. Z. de; PALÁCIOS, R. da S.; NOGUEIRA, J. de S. **Elemental composition of PM10 and PM2.5 for a savanna (cerrado) region of southern amazonia**. Quimica Nova, 2016.
- SATHLER, M. M.; SALLES, P. M. B.; MENEZES, M. B. C. **Trace elements detection in whole food samples by neutron activation analysis, k0-method**. Brazilian Journal of Radiation Sciences, 2019.
- SCHWANKE, C. **Ambiente: Tecnologias**. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- SEINFELD, J. H. .; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics**, 2006.
- SEVERINI, M. D. F.; CARBONE, M. E.; VILLAGRAN, D. M.; MARCOVECCHIO, J. E. **Toxic metals in a highly urbanized industry-impacted estuary (Bahia Blanca Estuary, Argentina): spatio-temporal analysis based on GIS**. Environmental Earth Sciences, 2018.
- SILVA, A. M. C. da; MATTOS, I. E.; FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; HACON, S. S. **Material particulado (PM2.5) de queima de biomassa e doenças respiratórias no sul da Amazônia brasileira**. Revista Brasileira de Epidemiologia, 2010.
- SILVA, A. M. C. da; MATTOS, I. E.; IGNOTTI, E.; HACON, S. de S. **Material particulado originario de queimadas e doencas respiratorias**. Revista de Saúde Pública, 2013.
- STERN, A. C. **Air Pollution**. Second ed. New York: Academic Press, 1968.

STERN, A. C.; BOUBEL, R. W.; TURNER, D. B.; FOX, D. L. **Fundamentals of Air Pollution**. Second ed. Orlando - Flórida: Academic Press, 1984.

STOCK, J. **Gut microbiota: An environmental risk factor for cardiovascular disease**. Atherosclerosis, 2013.

SUN, L.; LIN, Z.; LIAO, K.; XI, Z.; WANG, D. **Adverse effects of coal combustion related fine particulate matter (PM 2.5) on nematode Caenorhabditis elegans**. Science of The Total Environment, 2015.

SUSTAINABILITY. **The effects of air pollution on human health**. Disponível em: <<https://www.activesustainability.com/environment/effects-air-pollution-human-health/>>, 2018.

SUTHERLAND, R. A. **Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii**. Environmental Geology, 2000.

TAHRI, M.; BOUNAKHLA, M.; ZGHAÏD, M.; NOACK, Y.; BENYAÏCH, F.; BENCHRIF, A. **Evaluation of airborne particulate matter pollution in Kenitra City, Morocco**. Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science, 2013.

TAYLOR, S. R. **Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table**. Geochem and Cosmochem Acta, 1964.

THORPE, A.; HARRISON, R. M. **Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review**. Science of The Total Environment, 2008.

UFMG. **Diretrizes gerais para questões de trânsito, transporte e estacionamento no Campus da Pampulha - Documento para discussão com a comunidade**. Disponível em: <https://www.ufmg.br/online/arquivos/anexos/Diretrizes_Gerais_para_as_questoes_de_transito_transporte_e_estacionamentos_no_Campus_da_Pampulha.pdf>, 2010.

US-EPA. **United States Environmental Protection Agency - Evolution of the Clean Air Act**, 2018.

US-EPA. **United States Environmental Protection Agency - Health and Environmental Effects of Particulate Matter (PM)**, 2018.

US-EPA. **United States Environmental Protection Agency - Positive Matrix Factorization Model for environmental data analyses**, 2018.

VALLERO, D. **Fundamentals of air pollution**. Fifth ed. San Diego: Elsevier, 2014.

VIEIRA, N. R. **Poluição do ar: indicadores ambientais**. Rio de Janeiro: E-papers, 2009.

WANG, L.; LIANG, T. **Geochemical fractions of rare earth elements in soil around a mine tailing in Baotou, China**. Scientific Reports, 2015.

WERNICK, E. **Rochas magmáticas: conceitos fundamentais e classificação modal, química, termodinâmica e tectônica**, 2004.

WHO. **World Health Organization - WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide - Global Update 2005 - Summary of Risk assessment**WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2005.

WHO. **World Health Organization - Air Pollution**, 2018.

WILKINS, E. T. **Air Pollution and the London Fog of December, 1952**. Journal of the Royal Sanitary Institute, 1954.

XING, Y.-F.; XU, Y.-H.; SHI, M.-H.; LIAN, Y.-X. **The impact of PM_{2.5} on the human respiratory system**. Journal of Thoracic Disease, 2016.

YU, M.-H. **Environmental toxicology: impacts of environmental toxicants on living systems**. Boca Raton: Lewis Publishers, 2000.

ZAMBONI, C. B. **Fundamentos da física de nêutrons**. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.

ZHANG, J.; WU, L.; FANG, X.; LI, F.; YANG, Z.; WANG, T.; MAO, H.; WEI, E. **Elemental Composition and Health Risk Assessment of PM₁₀ and PM_{2.5} in the Roadside Microenvironment in Tianjin, China**. Aerosol and Air Quality Research, 2018a.

ZHANG, X.; KANG, J.; CHEN, H.; YAO, M.; WANG, J. **PM_{2.5} Meets Blood: In vivo Damages and Immune Defense**. Aerosol and Air Quality Research, 2018b.

ANEXO I

CONCENTRAÇÃO DE MP_{2,5} NOS FILTROS DE AR

Número do Filtro	Data	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)
1	08/05/2017	47
2	10/05/2017	85
3	14/05/2017	35
4	17/05/2017	27
5	20/05/2017	21
6	23/05/2017	28
7	26/05/2017	28
8	29/05/2017	38
9	01/06/2017	60
10	04/06/2017	22
11	07/06/2017	50
12	10/06/2017	46
13	13/06/2017	28
14	16/06/2017	22
15	19/06/2017	42
16	22/06/2017	32
17	25/06/2017	16
18	28/06/2017	28
19	01/07/2017	34
20	04/07/2017	41
21	07/07/2017	38
22	10/07/2017	24
23	13/07/2017	26
24	16/07/2017	8
25	19/07/2017	31
26	22/07/2017	56
27	25/07/2017	38
28	28/07/2017	50

<i>Continuação</i>		
Número do Filtro	Data	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)
29	31/07/2017	44
30	03/08/2017	64
31	06/08/2017	61
32	09/08/2017	82
33	12/08/2017	63
34	15/08/2017	65
35	18/08/2017	54
36	21/08/2017	93
37	24/08/2017	41
38	27/08/2017	37
39	30/08/2017	64
40	02/09/2017	34
41	05/09/2017	39
42	08/09/2017	51
43	11/09/2017	41
44	17/09/2017	23
45	23/09/2017	48
46	26/09/2017	58
47	29/09/2017	63
48	02/10/2017	47
49	05/10/2017	29
50	08/10/2017	40
51	11/10/2017	47
52	14/10/2017	82
53	17/10/2017	62
54	20/10/2017	72
55	23/10/2017	69
56	26/10/2017	46
57	29/10/2017	64
58	01/11/2017	22

<i>Continuação</i>		
Número do Filtro	Data	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)
59	04/11/2017	36
60	07/11/2017	39
61	10/11/2017	24
62	13/11/2017	24
63	16/11/2017	24
64	19/11/2017	16
65	22/11/2017	21
66	25/11/2017	19
67	01/12/2017	20
68	04/12/2017	30
69	07/12/2017	21
70	10/12/2017	18
71	16/12/2017	19
72	22/12/2017	27
73	25/12/2017	20
74	28/12/2017	28
75	31/12/2017	13
76	03/01/2018	12
77	06/01/2018	18
78	09/01/2018	20
79	12/01/2018	28
80	15/01/2018	34
81	21/01/2018	21
82	24/01/2018	34
83	27/01/2018	33
84	30/01/2018	24
85	02/02/2018	17
86	05/02/2018	20
87	08/02/2018	28
88	11/02/2018	38

<i>Continuação</i>		
Número do Filtro	Data	Concentração ($\mu\text{g m}^{-3}$)
89	14/02/2018	27
90	17/02/2018	25
91	20/02/2018	25
92	23/02/2018	36
93	26/02/2018	26
94	01/03/2018	35
95	04/03/2018	19
96	07/03/2018	28
97	10/03/2018	19
98	13/03/2018	42
99	16/03/2018	65
100	22/03/2018	31
101	25/03/2018	19
102	28/03/2018	43
103	31/03/2018	28
104	03/04/2018	47
105	06/04/2018	41
106	09/04/2018	31
107	12/04/2018	40
108	15/04/2018	24
109	18/04/2018	28
110	24/04/2018	36
111	27/04/2018	43
112	09/05/2018	37

ANEXO II
VALORES DE CONCENTRAÇÃO ELEMENTAR DETERMINADOS NO MP_{2,5},
TENDO JÁ SIDO DESCONTADO O “FILTRO BRANCO”.

Amostra de filtro nº 1			Amostra de filtro nº 2			Amostra de filtro nº 3		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	0,9	0,21	As	0,92	0,21	As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	< 155		Ba	< 155	
Br	1,87	0,15	Br	1,51	0,14	Br	1,29	0,15
Ce	< 3		Ce	< 3		Ce	< 3	
Co	< 0,2		Co	< 0,2		Co	< 0,2	
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	< 0,4		Cs	< 0,4		Cs	< 0,4	
Fe	238	17	Fe	292	19	Fe	120	14
Hf	< 2,5		Hf	< 2,5		Hf	< 2,5	
La	0,51	0,08	La	0,40	0,07	La	0,62	0,09
Mo	< 8		Mo	< 8		Mo	< 8	
Na	7203	281	Na	< 492		Na	< 492	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	< 0,3		Sb	< 0,3		Sb	< 0,3	
Sc	0,021	0,001	Sc	0,031	0,001	Sc	0,021	0,001
Sm	< 0,2		Sm	< 0,2		Sm	< 0,2	
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	< 0,2		Tb	< 0,2		Tb	< 0,2	
Th	< 0,5		Th	< 0,5		Th	< 0,5	
U	< 1,0		U	< 1,0		U	< 1,0	
Yb	< 0,5		Yb	< 0,5		Yb	< 0,5	
Zn	< 9		Zn	7	1	Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 4			Amostra de filtro nº 5			Amostra de filtro nº 6		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	< 6	
Au	0,011	0,001	Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	< 155		Ba	< 155	
Br	0,92	0,15	Br	< 3		Br	< 3	
Ce	< 3		Ce	< 3		Ce	1,09	0,18
Co	< 0,2		Co	< 0,2		Co	< 0,2	
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	12	2
Cs	< 0,4		Cs	< 0,4		Cs	< 0,4	
Fe	123	13	Fe	< 180		Fe	< 180	
Hf	< 2,5		Hf	< 2,5		Hf	0,39	0,04
La	0,28	0,08	La	< 1,4		La	< 1,4	
Mo	< 8		Mo	< 8		Mo	< 8	
Na	< 492		Na	< 492		Na	< 492	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	< 0,3		Sb	< 0,3		Sb	0,5	0,1
Sc	0,01	0,001	Sc	< 0,02		Sc	< 0,02	
Sm	< 0,2		Sm	< 0,2		Sm	< 0,2	
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,07	0,02	Tb	< 0,2		Tb	< 0,2	
Th	< 0,5		Th	< 0,5		Th	< 0,5	
U	0,51	0,13	U	< 1,0		U	< 1,0	
Yb	< 0,5		Yb	< 0,5		Yb	< 0,5	
Zn	< 9		Zn	< 9		Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 7			Amostra de filtro nº 8			Amostra de filtro nº 9		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	2,25	0,43	As	< 6		As	10	2
Au	< 0,02		Au	0,001	0,001	Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	< 155		Ba	1224	624
Br	1,34	0,15	Br	3,35	0,21	Br	4,73	0,48
Ce	1,04	0,15	Ce	1,14	0,18	Ce	12,2	0,8
Co	0,15	0,02	Co	0,17	0,03	Co	< 0,2	
Cr	10,5	0,82	Cr	11,9	0,92	Cr	24,6	1,9
Cs	0,11	0,01	Cs	0,22	0,02	Cs	2,25	0,13
Fe	519	25	Fe	820	37	Fe	1851	198
Hf	0,45	0,04	Hf	0,42	0,04	Hf	6,97	0,3
La	0,29	0,08	La	< 1,4		La	7,06	0,36
Mo	4	1	Mo	< 8		Mo	< 8	
Na	1467	349	Na	< 492		Na	1671	915
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	65	5
Sb	0,76	0,06	Sb	1,99	0,12	Sb	3,42	0,28
Sc	0,061	0,001	Sc	0,081	0,001	Sc	0,21	0,01
Sm	0,04	0,01	Sm	< 0,2		Sm	0,88	0,41
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	< 0,2		Tb	< 0,2		Tb	0,25	0,03
Th	0,22	0,02	Th	0,21	0,03	Th	2,45	0,14
U	< 1,0		U	< 1,0		U	< 1,0	
Yb	< 0,5		Yb	< 0,5		Yb	1,79	0,14
Zn	< 9		Zn	150	6	Zn	1015	421

Amostra de filtro nº 10			Amostra de filtro nº 11			Amostra de filtro nº 12		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	14,6	1,75	As	12,8	1,74
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	1351	735	Ba	1195	613
Br	4,21	0,26	Br	4,05	0,49	Br	< 3	
Ce	< 3		Ce	11,5	0,8	Ce	10,4	0,78
Co	< 0,2		Co	0,22	0,04	Co	0,27	0,05
Cr	12,1	0,9	Cr	11,9	1,8	Cr	16,6	1,9
Cs	< 0,4		Cs	2,41	0,13	Cs	2,28	0,13
Fe	825	134	Fe	1805	85	Fe	2114	94
Hf	< 2,5		Hf	< 2,5		Hf	< 2,5	
La	0,6	0,1	La	7,5	0,37	La	< 1,4	
Mo	21	1	Mo	< 7,7		Mo	< 7,7	
Na	< 500		Na	1718	935	Na	1864	954
Rb	< 17		Rb	72	5	Rb	68	5
Sb	3,05	0,26	Sb	5,1	0,24	Sb	4,31	0,31
Sc	0,15	0,02	Sc	0,19	0,01	Sc	0,23	0,01
Sm	0,24	0,02	Sm	1,27	0,05	Sm	0,9	0,13
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	< 0,2		Tb	0,26	0,03	Tb	0,26	0,04
Th	0,3	0,03	Th	1,7	0,13	Th	1,84	0,14
U	0,83	0,16	U	< 1,0		U	< 1,0	
Yb	< 0,5		Yb	1,82	0,14	Yb	< 0,5	
Zn	< 9		Zn	1204	480	Zn	1152	461

Amostra de filtro nº 13			Amostra de filtro nº 14			Amostra de filtro nº 15		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	16	1	As	10,9	1,7	As	12,9	1,8
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	1097	601	Ba	1207	632	Ba	1189	616
Br	2,63	0,48	Br	3,42	0,45	Br	3,28	0,56
Ce	10,5	0,8	Ce	10,5	2,02	Ce	9,08	0,77
Co	< 0,2		Co	< 0,2		Co	< 0,2	
Cr	13,2	1,7	Cr	10	2	Cr	10	2
Cs	2,1	0,2	Cs	2,07	0,12	Cs	1,98	0,14
Fe	660	52	Fe	660	54	Fe	1343	72
Hf	0,66	0,29	Hf	1,94	0,17	Hf	2,23	0,64
La	6,78	0,36	La	6,66	0,34	La	7,16	0,37
Mo	< 8		Mo	< 8		Mo	< 8	
Na	< 500		Na	1570	919	Na	2383	1091
Rb	66	5	Rb	63	5	Rb	52	5
Sb	3,6	0,2	Sb	1,77	0,17	Sb	2,7	0,25
Sc	0,08	0,01	Sc	0,09	0,01	Sc	0,17	0,01
Sm	0,72	0,03	Sm	0,79	0,31	Sm	0,58	0,13
Ta	< 0,1		Ta	0,21	0,04	Ta	< 0,1	
Tb	0,26	0,03	Tb	0,24	0,03	Tb	0,3	0,05
Th	1,93	0,13	Th	1,57	0,13	Th	1,54	0,13
U	< 1,0		U	< 1,0		U	< 1,0	
Yb	1,67	0,15	Yb	1,76	0,12	Yb	1,76	0,14
Zn	1042	433	Zn	6866	337	Zn	1025	424

Amostra de filtro nº 16			Amostra de filtro nº 17			Amostra de filtro nº 18		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	12	2	As	15,5	1,8	As	11,3	1,9
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	1268	632	Ba	1306	661	Ba	1254	637
Br	3,6	0,6	Br	< 3		Br	4,97	0,65
Ce	9,98	0,75	Ce	12,9	0,86	Ce	12,4	0,8
Co	0,20	0,03	Co	< 0,2		Co	< 0,2	
Cr	11,3	1,7	Cr	16,2	1,92	Cr	9,67	1,87
Cs	2,16	0,17	Cs	2,23	0,41	Cs	2,43	0,13
Fe	881	57	Fe	588	53	Fe	828	81
Hf	5,0	0,2	Hf	2,33	1,05	Hf	< 2,5	
La	7,07	0,37	La	7,24	0,39	La	6,78	0,37
Mo	<8		Mo	< 8		Mo	< 8	
Na	1493	874	Na	1595	929	Na	2258	1066
Rb	66	5	Rb	64	5	Rb	75	5
Sb	1,93	0,16	Sb	1,2	0,2	Sb	3,62	0,28
Sc	0,12	0,01	Sc	0,09	0,01	Sc	0,05	0,01
Sm	0,7	0,1	Sm	0,84	0,12	Sm	1,04	0,13
Ta	0,16	0,03	Ta	0,16	0,04	Ta	0,16	0,04
Tb	0,24	0,03	Tb	3,59	3,82	Tb	0,24	0,03
Th	1,76	0,13	Th	2,06	0,15	Th	1,87	0,14
U	< 1		U	< 1		U	< 1	
Yb	1,64	0,13	Yb	1,73	0,14	Yb	1,79	0,15
Zn	1069	437	Zn	1109	456	Zn	1087	445

Amostra de filtro nº 19			Amostra de filtro nº 20			Amostra de filtro nº 21		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	12,1	1,7	As	10,3	1,6	As	15,8	0,8
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	1259	639	Ba	1280	642	Ba	1000	577
Br	4,0	0,7	Br	< 3		Br	5,6	0,4
Ce	8,6	0,8	Ce	11,1	0,8	Ce	8,58	0,64
Co	0,22	0,03	Co	< 0,2		Co	< 0,2	
Cr	13,7	1,8	Cr	10,1	1,8	Cr	< 7	
Cs	2,29	0,12	Cs	2,2	0,1	Cs	2,32	0,12
Fe	1416	72	Fe	1286	73	Fe	1421	228
Hf	< 2,5		Hf	< 2,5		Hf	3,04	0,19
La	7,13	0,38	La	6,84	0,37	La	6,11	0,32
Mo	< 8		Mo	< 8		Mo	< 8	
Na	1481	886	Na	1404	867	Na	2332	1090
Rb	62	5	Rb	67	5	Rb	66	4
Sb	2,45	0,18	Sb	1,69	0,16	Sb	2,53	0,17
Sc	0,17	0,01	Sc	0,18	0,01	Sc	0,12	0,01
Sm	0,59	0,11	Sm	0,72	0,11	Sm	1,11	0,04
Ta	0,17	0,03	Ta	< 0,1		Ta	0,15	0,03
Tb	0,31	0,03	Tb	0,24	0,04	Tb	0,26	0,03
Th	1,83	0,14	Th	1,93	0,14	Th	1,81	0,11
U	< 1		U	< 1		U	< 1	
Yb	1,66	0,13	Yb	1,63	0,14	Yb	1,50	0,11
Zn	1090	446	Zn	1127	3058	Zn	9380	401

Amostra de filtro nº 22			Amostra de filtro nº 23			Amostra de filtro nº 24		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	18,1	0,9	As	18,2	0,9	As	17,7	0,9
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	1433	696	Ba	1277	643	Ba	1088	610
Br	2,96	0,35	Br	4,39	0,37	Br	2,68	0,36
Ce	9,15	0,65	Ce	10,7	0,7	Ce	9,36	0,68
Co	0,19	0,03	Co	< 0,2		Co	< 0,2	
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	2,24	0,12	Cs	2,35	0,12	Cs	2,06	0,12
Fe	838	51	Fe	959	53	Fe	321	41
Hf	3,0	0,2	Hf	< 2,5		Hf	1,87	0,71
La	6,61	0,34	La	7,01	0,41	La	6,44	0,34
Mo	< 8		Mo	< 8		Mo	< 8	
Na	2635	1196	Na	2575	1160	Na	2264	1094
Rb	63	4	Rb	68	4	Rb	64	4
Sb	1,68	0,16	Sb	2,76	0,3	Sb	1,13	0,15
Sc	0,14	0,02	Sc	0,08	0,01	Sc	0,08	0,01
Sm	1,08	0,04	Sm	1,12	0,04	Sm	1,11	0,05
Ta	0,16	0,02	Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,24	0,03	Tb	0,28	0,03	Tb	0,24	0,03
Th	1,7	0,1	Th	1,72	0,11	Th	1,54	0,11
U	< 1,0		U	< 1,0		U	< 1,0	
Yb	1,72	0,13	Yb	1,69	0,13	Yb	1,69	0,13
Zn	1145	468	Zn	1226	488	Zn	1085	449

Amostra de filtro nº 25			Amostra de filtro nº 26			Amostra de filtro nº 27		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	18,8	0,97	As	1,17	0,24	As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	1266	655	Ba	34	6	Ba	< 155	
Br	4,01	0,38	Br	4,13	0,21	Br	3,6	0,2
Ce	13,2	0,75	Ce	1,44	0,15	Ce	1,24	0,15
Co	< 0,2		Co	0,19	0,02	Co	0,12	0,02
Cr	< 7		Cr	2,8	0,8	Cr	3,8	0,8
Cs	2,57	0,13	Cs	0,14	0,03	Cs	0,08	0,01
Fe	911	53	Fe	1013	41	Fe	612	28
Hf	2,5	1,1	Hf	0,31	0,03	Hf	0,3	0,04
La	7,16	0,43	La	1,14	0,09	La	0,88	0,09
Mo	< 8		Mo	35	2	Mo	29	2
Na	2834	1253	Na	< 492		Na	< 492	
Rb	68	4	Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	2,57	0,18	Sb	0,85	0,06	Sb	0,81	0,06
Sc	0,15	0,01	Sc	0,14	0,01	Sc	0,09	0,01
Sm	1,35	0,07	Sm	0,28	0,01	Sm	0,34	0,02
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,30	0,03	Tb	0,05	0,01	Tb	0,04	0,01
Th	1,67	0,11	Th	0,42	0,03	Th	0,31	0,03
U	< 1		U	0,89	0,09	U	0,89	0,11
Yb	1,83	0,13	Yb	< 0,5		Yb	< 0,5	
Zn	1187	481	Zn	38	2	Zn	< 9,1	

Amostra de filtro nº 28			Amostra de filtro nº 29			Amostra de filtro nº 30		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	0,001	0,001
Ba	39	6	Ba	< 155		Ba	75	19
Br	7,42	0,32	Br	3,35	0,19	Br	9,12	0,4
Ce	0,88	0,14	Ce	0,87	0,14	Ce	1,35	0,16
Co	0,16	0,02	Co	0,12	0,02	Co	< 0,2	
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	3,06	0,78
Cs	< 0,4		Cs	< 0,4		Cs	< 0,4	
Fe	867	39	Fe	429	44	Fe	1222	52
Hf	0,27	0,04	Hf	0,27	0,03	Hf	0,23	0,08
La	1	0,1	La	0,88	0,09	La	1,44	0,18
Mo	42	2	Mo	35	2	Mo	35	2
Na	1404	402	Na	1933	385	Na	1605	385
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	4,02	0,15	Sb	0,39	0,05	Sb	4,16	0,19
Sc	0,12	0,01	Sc	0,06	0,01	Sc	0,08	0,07
Sm	0,41	0,02	Sm	0,39	0,02	Sm	0,39	0,02
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,06	0,01	Tb	0,06	0,01
Th	0,1	0,02	Th	0,21	0,02	Th	0,2	0,02
U	1,02	0,11	U	0,99	0,09	U	0,95	0,11
Yb	< 0,5		Yb	0,21	0,05	Yb	< 0,5	
Zn	< 9		Zn	< 9		Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 31			Amostra de filtro nº 32			Amostra de filtro nº 33		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	1,09	0,27
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	76	15	Ba	52	13
Br	5,93	0,26	Br	10,8	0,4	Br	5,82	0,26
Ce	1,3	0,1	Ce	1,65	0,16	Ce	1,6	0,16
Co	0,15	0,02	Co	0,26	0,02	Co	0,18	0,04
Cr	3,17	0,77	Cr	2,77	0,75	Cr	3,06	0,76
Cs	< 0,4		Cs	0,2	0,07	Cs	< 0,4	
Fe	998	40	Fe	1833	74	Fe	926	39
Hf	0,32	0,03	Hf	0,28	0,07	Hf	0,30	0,03
La	1,49	0,15	La	2,04	0,12	La	1,18	0,09
Mo	43	2	Mo	33	2	Mo	25	1
Na	3430	402	Na	1781	376	Na	1702	383
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	1,07	0,06	Sb	2,13	0,1	Sb	0,61	0,06
Sc	0,15	0,01	Sc	0,24	0,01	Sc	0,16	0,01
Sm	0,35	0,02	Sm	0,42	0,02	Sm	0,36	0,02
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,04	0,01	Tb	0,05	0,01	Tb	0,04	0,01
Th	0,38	0,03	Th	0,49	0,03	Th	0,41	0,03
U	1,09	0,17	U	0,97	0,09	U	0,98	0,1
Yb	0,23	0,05	Yb	0,21	0,05	Yb	0,23	0,05
Zn	< 9		Zn	< 9		Zn	46	3

Amostra de filtro nº 34			Amostra de filtro nº 35			Amostra de filtro nº 36		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	1,95	0,29	As	17,6	1,05	As	17,2	1,04
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	1230	649	Ba	1169	608
Br	4,9	0,2	Br	4,0	0,4	Br	4,08	0,39
Ce	0,91	0,14	Ce	13,3	0,8	Ce	11	1
Co	< 0,2		Co	0,29	0,03	Co	0,49	0,04
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	0,13	0,02	Cs	2,33	0,12	Cs	2,26	0,12
Fe	99	17	Fe	1767	179	Fe	4829	181
Hf	0,30	0,04	Hf	< 2,5		Hf	4,59	0,23
La	1,5	0,1	La	7,2	0,35	La	6,98	0,34
Mo	34	2	Mo	< 8		Mo	< 8	
Na	< 500		Na	2726	1240	Na	2881	1251
Rb	< 17		Rb	67	4	Rb	69	4
Sb	0,40	0,05	Sb	1,77	0,17	Sb	2,29	0,17
Sc	0,04	0,01	Sc	0,32	0,02	Sc	0,44	0,09
Sm	0,29	0,01	Sm	1,21	0,06	Sm	1,18	0,05
Ta	< 0,1		Ta	0,15	0,02	Ta	0,17	0,04
Tb	< 0,2		Tb	0,26	0,03	Tb	0,24	0,04
Th	0,11	0,02	Th	1,85	0,12	Th	1,62	0,12
U	0,93	0,08	U	< 1,0		U	< 1,0	
Yb	0,17	0,04	Yb	1,7	0,1	Yb	1,74	0,11
Zn	127	10	Zn	1104	458	Zn	1057	434

Amostra de filtro nº 37			Amostra de filtro nº 38			Amostra de filtro nº 39		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	18,4	1,1	As	19,8	1,2	As	18,4	1,2
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	1166	615	Ba	1204	622	Ba	1064	593
Br	4,04	0,39	Br	4,14	0,42	Br	5,0	0,5
Ce	10,4	0,7	Ce	10,0	0,7	Ce	6,25	0,66
Co	0,27	0,03	Co	0,23	0,03	Co	0,30	0,03
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	2,41	0,12	Cs	2,4	0,3	Cs	2,35	0,26
Fe	1524	71	Fe	1404	68	Fe	2239	107
Hf	1,72	0,54	Hf	3,03	0,19	Hf	< 2,5	
La	6,84	0,35	La	7,23	0,35	La	7,42	0,42
Mo	< 8		Mo	< 8		Mo	< 8	
Na	2427	1138	Na	2560	1175	Na	2641	1207
Rb	62	4	Rb	63	4	Rb	62	5
Sb	1,61	0,16	Sb	2,87	0,18	Sb	3,93	0,21
Sc	0,19	0,01	Sc	0,11	0,01	Sc	0,28	0,01
Sm	1,11	0,04	Sm	1,28	0,07	Sm	1,23	0,05
Ta	0,17	0,02	Ta	0,64	0,47	Ta	0,17	0,03
Tb	0,28	0,03	Tb	0,28	0,03	Tb	0,25	0,03
Th	1,87	0,12	Th	1,6	0,1	Th	1,15	0,11
U	< 1		U	< 1		U	< 1	
Yb	1,71	0,11	Yb	1,82	0,11	Yb	1,71	0,11
Zn	1196	479	Zn	1155	466	Zn	5075	293

Amostra de filtro nº 40			Amostra de filtro nº 41			Amostra de filtro nº 42		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	16,8	1,3	As	15,5	1,3	As	17	1
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	1201	629	Ba	1108	604	Ba	1023	645
Br	3,49	0,48	Br	< 3		Br	6,07	0,57
Ce	11,3	0,7	Ce	12,3	0,9	Ce	6,44	0,67
Co	0,19	0,03	Co	0,2	0,03	Co	0,20	0,03
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	2,0	0,1	Cs	2,08	0,11	Cs	2,2	0,1
Fe	1296	64	Fe	1355	66	Fe	1358	68
Hf	< 2,5		Hf	4,06	0,22	Hf	2,21	0,2
La	7,0	0,4	La	7,0	0,4	La	6,35	0,34
Mo	< 8		Mo	< 8		Mo	< 8	
Na	2732	1255	Na	2479	1190	Na	2693	1264
Rb	39	4	Rb	41	4	Rb	67	5
Sb	1,40	0,15	Sb	1,48	0,16	Sb	2,21	0,17
Sc	0,24	0,02	Sc	0,25	0,02	Sc	0,21	0,01
Sm	1,30	0,06	Sm	0,61	0,03	Sm	1,08	0,05
Ta	0,13	0,03	Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,25	0,03	Tb	0,27	0,03	Tb	0,24	0,03
Th	0,6	0,1	Th	0,64	0,11	Th	1,34	0,12
U	< 1		U	< 1		U	< 1	
Yb	1,83	0,11	Yb	1,76	0,11	Yb	1,65	0,12
Zn	9610	411	Zn	1080	445	Zn	1034	432

Amostra de filtro nº 43			Amostra de filtro nº 44			Amostra de filtro nº 45		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	18,7	1,5	As	17,8	1,6	As	19,8	1,8
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	1371	673	Ba	1273	646	Ba	1482	707
Br	3,85	0,56	Br	3,88	0,58	Br	3,86	0,81
Ce	11,6	0,7	Ce	12,7	0,8	Ce	10,5	0,8
Co	0,28	0,03	Co	< 0,2		Co	0,32	0,04
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	2,32	0,12	Cs	2,25	0,12	Cs	2,91	0,47
Fe	1240	64	Fe	912	56	Fe	2061	225
Hf	< 2,5		Hf	1,52	0,39	Hf	< 2,5	
La	7,54	0,37	La	6,92	0,35	La	7,84	0,58
Mo	< 8		Mo	< 8		Mo	< 8	
Na	2961	1345	Na	2848	1323	Na	3038	1407
Rb	69	5	Rb	68	5	Rb	66	5
Sb	1,41	0,16	Sb	1,37	0,16	Sb	15,8	0,7
Sc	0,33	0,16	Sc	0,13	0,01	Sc	0,23	0,01
Sm	1,43	0,07	Sm	1,13	0,05	Sm	1,31	0,06
Ta	0,15	0,03	Ta	0,18	0,02	Ta	< 0,1	
Tb	0,24	0,03	Tb	0,28	0,03	Tb	0,27	0,05
Th	1,94	0,13	Th	2,02	0,13	Th	1,54	0,13
U	< 1		U	< 1		U	< 1	
Yb	1,86	0,12	Yb	1,80	0,12	Yb	1,78	0,14
Zn	1226	491	Zn	1181	476	Zn	7586	359

Amostra de filtro nº 46			Amostra de filtro nº 47			Amostra de filtro nº 48		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	43	10	Ba	< 155		Ba	< 155	
Br	3,9	0,3	Br	4,1	0,3	Br	3,45	0,3
Ce	0,88	0,15	Ce	0,90	0,16	Ce	0,93	0,17
Co	0,14	0,02	Co	< 0,2		Co	0,12	0,02
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	0,08	0,01	Cs	< 0,4		Cs	0,07	0,01
Fe	757	33	Fe	497	36	Fe	403	29
Hf	0,35	0,04	Hf	0,24	0,03	Hf	0,31	0,04
La	1,29	0,11	La	0,81	0,11	La	0,83	0,11
Mo	36	2	Mo	34	2	Mo	34	2
Na	2281	451	Na	< 492		Na	1740	467
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,50	0,05	Sb	0,42	0,05	Sb	0,40	0,05
Sc	0,11	0,01	Sc	0,09	0,01	Sc	0,06	0,01
Sm	0,46	0,02	Sm	0,20	0,01	Sm	0,21	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,13	0,03	Tb	0,05	0,01
Th	0,41	0,03	Th	0,30	0,03	Th	0,30	0,03
U	0,97	0,11	U	0,97	0,11	U	0,94	0,11
Yb	0,23	0,04	Yb	0,21	0,04	Yb	< 0,5	
Zn	< 9		Zn	42	3	Zn	77	4

Amostra de filtro nº 49			Amostra de filtro nº 50			Amostra de filtro nº 51		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	0,53	0,08
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	< 155		Ba	27	3
Br	2,23	0,23	Br	4,1	0,3	Br	3,9	0,2
Ce	< 3		Ce	1,87	0,46	Ce	1,78	0,11
Co	< 0,2		Co	0,13	0,02	Co	0,19	0,03
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	3,59	0,71
Cs	< 0,4		Cs	0,12	0,03	Cs	0,09	0,01
Fe	285	18	Fe	562	37	Fe	1088	41
Hf	0,24	0,03	Hf	< 2,5		Hf	0,33	0,03
La	0,72	0,1	La	0,79	0,12	La	0,49	0,05
Mo	35	2	Mo	35	2	Mo	10	1
Na	2215	474	Na	< 492		Na	< 492	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	< 0,3		Sb	2,2	0,1	Sb	1,12	0,05
Sc	0,03	0,01	Sc	0,07	0,01	Sc	0,14	0,01
Sm	0,12	0,01	Sm	< 0,2		Sm	0,12	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,04	0,01	Tb	0,05	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,14	0,02	Th	0,91	0,08	Th	0,44	0,02
U	1,06	0,11	U	1,04	0,12	U	0,55	0,05
Yb	0,25	0,04	Yb	0,24	0,05	Yb	< 0,5	
Zn	< 9		Zn	< 9		Zn	95	4

Amostra de filtro nº 52			Amostra de filtro nº 53			Amostra de filtro nº 54		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	< 155		Ba	< 155	
Br	2,3	0,1	Br	2,4	0,1	Br	2,73	0,12
Ce	1,28	0,13	Ce	1,69	0,14	Ce	1,55	0,12
Co	0,15	0,02	Co	0,12	0,02	Co	< 0,2	
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	< 0,4		Cs	0,07	0,02	Cs	< 0,4	
Fe	646	40	Fe	681	50	Fe	842	203
Hf	0,32	0,04	Hf	0,34	0,04	Hf	0,33	0,03
La	< 1		La	0,35	0,06	La	0,45	0,06
Mo	17	7	Mo	9	1	Mo	10	1
Na	< 492		Na	< 492		Na	< 492	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,55	0,04	Sb	0,80	0,05	Sb	0,66	0,04
Sc	0,09	0,01	Sc	0,10	0,01	Sc	0,11	0,02
Sm	0,07	0,01	Sm	0,06	0,01	Sm	0,04	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,05	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,38	0,03	Th	0,39	0,03	Th	0,43	0,03
U	0,50	0,06	U	0,48	0,06	U	0,48	0,06
Yb	< 0,5		Yb	< 0,5		Yb	< 0,5	
Zn	< 9		Zn	< 9		Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 55			Amostra de filtro nº 56			Amostra de filtro nº 57		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	0,47	0,08	As	< 6		As	0,61	0,11
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	20	4	Ba	< 155		Ba	< 155	
Br	2,3	0,1	Br	1,62	0,08	Br	1,55	0,09
Ce	1,2	0,11	Ce	1,26	0,11	Ce	1,05	0,13
Co	< 0,2		Co	< 0,2		Co	< 0,2	
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	0,06	0,01	Cs	< 0,4		Cs	< 0,4	
Fe	< 179		Fe	< 179		Fe	392	22
Hf	0,32	0,03	Hf	0,34	0,03	Hf	0,39	0,04
La	0,26	0,06	La	0,24	0,05	La	0,22	0,06
Mo	9	1	Mo	9	1	Mo	14	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,42	0,04	Sb	0,40	0,05	Sb	5,24	0,26
Sc	0,09	0,01	Sc	0,08	0,01	Sc	0,05	0
Sm	0,07	0,01	Sm	0,07	0,01	Sm	0,05	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,06	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,38	0,02	Th	0,37	0,02	Th	0,31	0,03
U	0,48	0,05	U	0,36	0,06	U	0,46	0,05
Yb	< 0,5		Yb	< 0,5		Yb	< 0,5	
Zn	< 9		Zn	< 9		Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 58			Amostra de filtro nº 59			Amostra de filtro nº 60		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	0,001	0,001
Ba	30	4	Ba	28	5	Ba	28	5
Br	1,15	0,08	Br	1,41	0,09	Br	1,41	0,08
Ce	1,04	0,12	Ce	1,06	0,13	Ce	0,96	0,13
Co	0,09	0,02	Co	0,11	0,02	Co	0,12	0,02
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	0,05	0,01	Cs	< 0,4		Cs	< 0,4	
Fe	290	19	Fe	304	18	Fe	443	22
Hf	0,38	0,04	Hf	0,38	0,04	Hf	0,29	0,03
La	< 1		La	< 1		La	0,19	0,06
Mo	15	1	Mo	15	1	Mo	8	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,29	0,04	Sb	0,82	0,05	Sb	0,65	0,04
Sc	0,05	0,01	Sc	0,05	0,01	Sc	0,05	0
Sm	0,05	0,01	Sm	< 0,2		Sm	0,02	0,01
Ta	0,10	0,01	Ta	0,12	0,02	Ta	< 0,1	
Tb	0,04	0,01	Tb	0,05	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,33	0,02	Th	0,35	0,03	Th	0,34	0,02
U	0,49	0,04	U	0,46	0,05	U	0,4	0,04
Yb	< 0,5		Yb	0,13	0,03	Yb	< 0,5	
Zn	< 9		Zn	< 9		Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 61			Amostra de filtro nº 62			Amostra de filtro nº 63		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	1,01	0,11	As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	32	5	Ba	< 155		Ba	32	8
Br	1,31	0,07	Br	2,94	0,12	Br	1,43	0,08
Ce	0,94	0,16	Ce	1,9	0,15	Ce	1,23	0,15
Co	0,12	0,03	Co	0,23	0,02	Co	0,11	0,03
Cr	< 7		Cr	4,3	0,7	Cr	< 7	
Cs	< 0,4		Cs	0,07	0,01	Cs	< 0,4	
Fe	300	21	Fe	1201	70	Fe	370	35
Hf	0,36	0,04	Hf	0,35	0,03	Hf	0,36	0,04
La	< 1,4		La	0,92	0,07	La	< 1,4	
Mo	14	1	Mo	8	1	Mo	13	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,69	0,05	Sb	2,11	0,11	Sb	0,89	0,05
Sc	0,04	0	Sc	0,13	0,01	Sc	0,06	0,01
Sm	0,05	0,01	Sm	0,06	0,01	Sm	0,05	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,05	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,32	0,03	Th	0,43	0,03	Th	0,34	0,03
U	0,49	0,04	U	0,47	0,04	U	0,48	0,04
Yb	0,11	0,03	Yb	< 0,5		Yb	0,1	0,02
Zn	< 9		Zn	70	3	Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 64			Amostra de filtro nº 65			Amostra de filtro nº 66		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	27	3	Ba	25	3	Ba	25	3
Br	0,85	0,09	Br	0,98	0,09	Br	1,10	0,09
Ce	0,86	0,1	Ce	0,85	0,11	Ce	0,82	0,12
Co	< 0,2		Co	0,11	0,02	Co	< 0,2	
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	< 0,4		Cs	< 0,4		Cs	< 0,4	
Fe	< 179		Fe	180	13	Fe	< 179	
Hf	0,35	0,04	Hf	0,36	0,04	Hf	0,38	0,04
La	< 1,4		La	< 1,4		La	< 1,4	
Mo	15	1	Mo	15	1	Mo	16	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	< 0,3		Sb	0,42	0,04	Sb	0,36	0,04
Sc	0,03	0,01	Sc	0,030	0,001	Sc	0,030	0,001
Sm	< 0,2		Sm	0,02	0,01	Sm	0,01	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,04	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,32	0,02	Th	0,30	0,02	Th	0,30	0,02
U	0,45	0,05	U	0,53	0,05	U	0,40	0,05
Yb	0,11	0,03	Yb	0,08	0,02	Yb	0,13	0,03
Zn	< 9		Zn	< 9		Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 67			Amostra de filtro nº 68			Amostra de filtro nº 69		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	25	3	Ba	31	3	Ba	29	3
Br	1,02	0,09	Br	1,72	0,12	Br	1,30	0,13
Ce	0,8	0,1	Ce	1,07	0,12	Ce	0,9	0,1
Co	< 0,2		Co	0,15	0,03	Co	< 0,2	
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	0,07	0,02	Cs	0,06	0,02	Cs	< 0,4	
Fe	136	16	Fe	283	16	Fe	261	16
Hf	0,37	0,04	Hf	0,37	0,04	Hf	0,37	0,04
La	< 1,4		La	1,06	0,27	La	1,9	0,3
Mo	15	1	Mo	15	1	Mo	15	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,34	0,04	Sb	1,47	0,07	Sb	1,58	0,09
Sc	0,030	0,001	Sc	0,040	0,001	Sc	0,040	0,001
Sm	0,02	0,01	Sm	< 0,2		Sm	< 0,2	
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,05	0,01	Tb	0,04	0,01
Th	0,30	0,02	Th	0,35	0,02	Th	0,31	0,02
U	0,45	0,04	U	0,35	0,09	U	0,56	0,07
Yb	0,09	0,02	Yb	< 0,5		Yb	< 0,5	
Zn	< 9		Zn	137	5	Zn	79	5

Amostra de filtro nº 70			Amostra de filtro nº 71			Amostra de filtro nº 72		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	0,7	0,2	As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	25	4	Ba	26	4	Ba	29	5
Br	0,94	0,11	Br	1,10	0,13	Br	1,26	0,12
Ce	0,65	0,11	Ce	0,84	0,12	Ce	1,04	0,13
Co	0,10	0,02	Co	0,09	0,02	Co	0,16	0,02
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	2,9	0,8
Cs	0,05	0,01	Cs	0,07	0,01	Cs	< 0,4	
Fe	246	26	Fe	198	14	Fe	545	25
Hf	0,35	0,04	Hf	0,34	0,04	Hf	0,39	0,04
La	< 1		La	< 1		La	< 1	
Mo	18	5	Mo	15	1	Mo	18	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,28	0,04	Sb	0,65	0,05	Sb	0,47	0,04
Sc	0,030	0,001	Sc	0,030	0,001	Sc	0,08	0,001
Sm	0,06	0,01	Sm	0,02	0,01	Sm	0,08	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,04	0,01	Tb	0,06	0,01
Th	0,32	0,02	Th	0,32	0,02	Th	0,4	0,03
U	0,38	0,06	U	0,46	0,06	U	0,42	0,06
Yb	< 0,5		Yb	< 0,5		Yb	< 0,5	
Zn	< 9		Zn	< 9		Zn	136	5

Amostra de filtro nº 73			Amostra de filtro nº 74			Amostra de filtro nº 75		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	18	4	Ba	25	4	Ba	28	5
Br	1,0	0,1	Br	1,7	0,1	Br	1,14	0,13
Ce	0,99	0,11	Ce	1,18	0,12	Ce	0,68	0,13
Co	0,10	0,02	Co	0,13	0,02	Co	< 0,2	
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	0,06	0,01	Cs	< 0,4		Cs	< 0,4	
Fe	343	25	Fe	576	25	Fe	124	14
Hf	0,32	0,03	Hf	0,36	0,04	Hf	0,32	0,04
La	< 1		La	< 1		La	< 1	
Mo	15	1	Mo	17	1	Mo	15	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,29	0,04	Sb	0,83	0,05	Sb	< 0,3	
Sc	0,050	0,001	Sc	0,080	0,001	Sc	0,020	0,001
Sm	0,04	0,01	Sm	0,05	0,01	Sm	0,08	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,04	0,01	Tb	0,04	0,01
Th	0,33	0,02	Th	0,34	0,02	Th	0,30	0,03
U	0,47	0,06	U	0,40	0,06	U	0,42	0,06
Yb	< 0,5		Yb	< 0,5		Yb	< 0,5	
Zn	48	3	Zn	< 9		Zn	56	3

Amostra de filtro nº 76			Amostra de filtro nº 77			Amostra de filtro nº 78		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	23	4	Ba	27	5	Ba	35	5
Br	0,54	0,12	Br	1,05	0,11	Br	1,09	0,12
Ce	1,02	0,12	Ce	0,92	0,13	Ce	0,95	0,13
Co	< 0,2		Co	0,10	0,03	Co	0,14	0,02
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	3,3	0,8
Cs	< 0,4		Cs	< 0,4		Cs	< 0,4	
Fe	207	14	Fe	206	45	Fe	348	20
Hf	0,35	0,04	Hf	0,37	0,04	Hf	0,37	0,04
La	< 1		La	< 1		La	< 1	
Mo	17	1	Mo	17	1	Mo	16	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,21	0,04	Sb	0,55	0,04	Sb	0,37	0,04
Sc	0,030	0,001	Sc	0,030	0,001	Sc	0,050	0,001
Sm	0,08	0,01	Sm	0,09	0,01	Sm	0,08	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,05	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,32	0,02	Th	0,33	0,02	Th	0,33	0,02
U	0,42	0,06	U	0,45	0,06	U	0,45	0,06
Yb	< 0,5		Yb	< 0,5		Yb	< 0,5	
Zn	74	4	Zn	25	2	Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 79			Amostra de filtro nº 80			Amostra de filtro nº 81		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	0,85	0,16	As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	28	4	Ba	21	5	Ba	< 155	
Br	0,63	0,08	Br	1,1	0,1	Br	1,63	0,11
Ce	0,92	0,12	Ce	1,4	0,1	Ce	1,26	0,14
Co	0,09	0,02	Co	0,14	0,02	Co	0,17	0,03
Cr	< 7		Cr	2,63	0,78	Cr	2,97	0,81
Cs	< 0,4		Cs	< 0,4		Cs	< 0,4	
Fe	173	13	Fe	506	24	Fe	546	25
Hf	0,34	0,04	Hf	0,39	0,04	Hf	0,46	0,04
La	< 1		La	0,49	0,07	La	0,36	0,07
Mo	16	1	Mo	16	1	Mo	16	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,17	0,05	Sb	0,9	0,05	Sb	0,37	0,04
Sc	0,03	0,001	Sc	0,08	0,001	Sc	0,09	0,001
Sm	< 0,2		Sm	0,08	0,01	Sm	0,09	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,05	0,01	Tb	0,04	0,01
Th	0,31	0,02	Th	0,39	0,03	Th	0,41	0,03
U	0,48	0,04	U	0,49	0,05	U	0,54	0,05
Yb	< 0,5		Yb	< 0,5		Yb	0,13	0,03
Zn	54	3	Zn	73	3	Zn	40	3

Amostra de filtro nº 82			Amostra de filtro nº 83			Amostra de filtro nº 84		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	0,67	0,16
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	23	5	Ba	20	5	Ba	< 155	
Br	1,61	0,1	Br	1,23	0,21	Br	0,93	0,09
Ce	1,21	0,13	Ce	1,04	0,13	Ce	0,79	0,14
Co	0,12	0,02	Co	0,15	0,02	Co	< 0,2	
Cr	2,93	0,79	Cr	2,99	0,78	Cr	< 7	
Cs	0,08	0,02	Cs	< 0,4		Cs	0,06	0,01
Fe	505	23	Fe	565	26	Fe	240	16
Hf	0,36	0,04	Hf	0,34	0,04	Hf	0,36	0,04
La	< 1		La	< 1		La	< 1	
Mo	15	1	Mo	15	1	Mo	16	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,93	0,05	Sb	0,21	0,04	Sb	0,18	0,04
Sc	0,08	0,001	Sc	0,090	0,001	Sc	0,030	0,001
Sm	0,08	0,01	Sm	0,04	0,01	Sm	0,02	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,04	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,35	0,02	Th	0,38	0,03	Th	0,30	0,02
U	0,41	0,04	U	0,48	0,05	U	0,55	0,05
Yb	0,11	0,03	Yb	< 0,5		Yb	0,10	0,03
Zn	44	23	Zn	< 9		Zn	26,8	2,27

Amostra de filtro nº 85			Amostra de filtro nº 86			Amostra de filtro nº 87		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	0,61	0,14
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	< 155		Ba	17	3
Br	< 3		Br	5,66	0,22	Br	2,44	0,13
Ce	0,8	0,1	Ce	0,67	0,11	Ce	0,93	0,12
Co	0,09	0,02	Co	< 0,2		Co	0,11	0,03
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	< 0,4		Cs	< 0,4		Cs	0,09	0,02
Fe	106	10	Fe	86	11	Fe	336	20
Hf	0,35	0,03	Hf	0,30	0,03	Hf	0,44	0,04
La	0,94	0,21	La	< 1,4		La	< 1,4	
Mo	17	1	Mo	14	1	Mo	16	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,88	0,06	Sb	1,79	0,07	Sb	1,31	0,06
Sc	0,02	0,001	Sc	0,02	0,01	Sc	0,05	0,01
Sm	< 0,2		Sm	< 0,2		Sm	0,05	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,001	Tb	0,04	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,29	0,02	Th	0,25	0,02	Th	0,34	0,02
U	< 1,0		U	0,39	0,05	U	0,44	0,07
Yb	0,14	0,03	Yb	0,16	0,04	Yb	0,17	0,04
Zn	8,5	0,7	Zn	27	2	Zn	43	7

Amostra de filtro nº 88			Amostra de filtro nº 89			Amostra de filtro nº 90		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	17	3	Ba	17	4
Br	1,06	0,09	Br	1,68	0,15	Br	1,64	0,11
Ce	1,14	0,11	Ce	1,11	0,11	Ce	1,15	0,13
Co	0,15	0,02	Co	0,11	0,02	Co	0,13	0,03
Cr	3,22	0,78	Cr	2,69	0,74	Cr	2,85	0,78
Cs	0,07	0,01	Cs	0,05	0,01	Cs	< 0,4	
Fe	633	27	Fe	481	22	Fe	370	20
Hf	0,41	0,04	Hf	0,36	0,03	Hf	0,38	0,04
La	0,28	0,06	La	< 1,4		La	< 1,4	
Mo	16	1	Mo	15	1	Mo	19	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	< 0,3		Sb	0,56	0,04	Sb	0,52	0,04
Sc	0,080	0,001	Sc	0,06	0,01	Sc	0,050	0,001
Sm	0,12	0,03	Sm	0,05	0,01	Sm	0,06	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,04	0,01	Tb	0,04	0,01	Tb	0,07	0,01
Th	0,35	0,02	Th	0,33	0,02	Th	0,35	0,02
U	0,47	0,06	U	0,47	0,05	U	0,43	0,05
Yb	< 0,5		Yb	< 0,5		Yb	< 0,5	
Zn	56	3	Zn	< 9		Zn	44	3

Amostra de filtro nº 91			Amostra de filtro nº 92			Amostra de filtro nº 93		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	< 155		Ba	15,3	3,3
Br	1,5	0,1	Br	1,	0,1	Br	1,10	0,09
Ce	0,87	0,12	Ce	0,89	0,14	Ce	0,9	0,11
Co	0,12	0,02	Co	0,12	0,03	Co	0,1	0,02
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	2,58	0,76
Cs	< 0,4		Cs	< 0,4		Cs	0,05	0,01
Fe	305	17	Fe	252	17	Fe	269	16
Hf	0,36	0,04	Hf	0,39	0,04	Hf	0,35	0,03
La	< 1		La	0,45	0,07	La	< 1	
Mo	16	1	Mo	17	1	Mo	17	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,64	0,04	Sb	0,52	0,04	Sb	0,78	0,05
Sc	0,040	0,001	Sc	0,04	0,01	Sc	0,040	0,001
Sm	0,03	0,01	Sm	0,02	0,01	Sm	0,03	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,04	0,01	Tb	0,04	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,30	0,02	Th	0,27	0,02	Th	0,32	0,02
U	0,45	0,05	U	0,48	0,06	U	0,51	0,05
Yb	< 0,5		Yb	< 0,5		Yb	0,10	0,03
Zn	< 9		Zn	< 9		Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 94			Amostra de filtro nº 95			Amostra de filtro nº 96		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	0,78	0,14	As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	0,0010	0,0001
Ba	< 155		Ba	20	5	Ba	< 155	
Br	0,99	0,09	Br	1,05	0,1	Br	0,98	0,09
Ce	0,92	0,12	Ce	1,3	0,1	Ce	0,79	0,11
Co	0,11	0,02	Co	0,14	0,02	Co	0,09	0,02
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	0,06	0,02	Cs	< 0,4		Cs	< 0,4	
Fe	295	42	Fe	448	24	Fe	187	14
Hf	0,31	0,04	Hf	0,42	0,04	Hf	0,33	0,03
La	< 1		La	0,38	0,07	La	< 1	
Mo	14	1	Mo	17	1	Mo	17	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,38	0,04	Sb	6,9	0,3	Sb	0,59	0,04
Sc	0,040	0,001	Sc	0,070	0,001	Sc	0,03	0
Sm	< 0,2		Sm	0,10	0,01	Sm	0,07	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,06	0,01	Tb	0,04	0,01
Th	0,31	0,02	Th	0,38	0,03	Th	0,31	0,02
U	0,51	0,05	U	0,50	0,06	U	0,47	0,05
Yb	< 0,5		Yb	< 0,5		Yb	< 0,5	
Zn	< 9		Zn	< 9		Zn	111	5

Amostra de filtro nº 97			Amostra de filtro nº 98			Amostra de filtro nº 99		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	0,57	0,13
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	< 155		Ba	< 155	
Br	0,94	0,09	Br	0,77	0,09	Br	1,12	0,09
Ce	1,1	0,12	Ce	0,74	0,13	Ce	1,15	0,13
Co	0,10	0,02	Co	< 0,2		Co	0,14	0,02
Cr	2,7	0,7	Cr	< 7,2		Cr	< 7,2	
Cs	< 0,4		Cs	< 0,4		Cs	< 0,4	
Fe	410	20	Fe	205	16	Fe	510	29
Hf	0,34	0,03	Hf	0,35	0,04	Hf	0,40	0,04
La	< 1,4		La	< 1,4		La	0,23	0,06
Mo	18	1	Mo	16	1	Mo	17	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,29	0,04	Sb	1,04	0,05	Sb	0,63	0,04
Sc	0,060	0,001	Sc	0,03	0	Sc	0,080	0,001
Sm	0,08	0,01	Sm	0,09	0,01	Sm	0,10	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,04	0,01	Tb	0,04	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,36	0,02	Th	0,32	0,02	Th	0,39	0,02
U	0,49	0,06	U	0,48	0,05	U	0,51	0,05
Yb	0,13	0,03	Yb	0,13	0,03	Yb	0,13	0,03
Zn	66	3	Zn	< 9		Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 100			Amostra de filtro nº 101			Amostra de filtro nº 102		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	0,78	0,15	As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	< 155		Ba	< 155	
Br	0,71	0,08	Br	1,4	0,1	Br	0,98	0,08
Ce	0,81	0,12	Ce	1,01	0,15	Ce	0,9	0,1
Co	< 0,2		Co	< 0,2		Co	0,09	0,02
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	< 0,4		Cs	< 0,4		Cs	< 0,4	
Fe	134	8	Fe	368	21	Fe	197	14
Hf	0,39	0,04	Hf	0,37	0,04	Hf	0,31	0,03
La	< 1		La	0,27	0,06	La	< 1	
Mo	17	1	Mo	17	1	Mo	18	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	< 0,3		Sb	0,71	0,05	Sb	0,44	0,04
Sc	0,03	0,01	Sc	0,06	0,001	Sc	0,03	0,01
Sm	0,08	0,01	Sm	0,03	0,01	Sm	0,04	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,05	0,01	Tb	0,04	0,01
Th	0,31	0,02	Th	0,35	0,03	Th	0,29	0,02
U	0,48	0,07	U	0,51	0,05	U	0,47	0,05
Yb	< 0,5		Yb	< 0,5		Yb	0,09	0,02
Zn	< 9		Zn	41	3	Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 103			Amostra de filtro nº 104			Amostra de filtro nº 105		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	0,66	0,15	As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	< 0,02	
Ba	< 155		Ba	< 155		Ba	< 155	
Br	0,35	0,02	Br	1,4	0,1	Br	1,73	0,1
Ce	0,45	0,04	Ce	1,11	0,14	Ce	2,22	0,15
Co	0,03	0,001	Co	0,12	0,02	Co	0,17	0,02
Cr	0,87	0,19	Cr	2,97	0,76	Cr	2,66	0,74
Cs	0,02	0,001	Cs	0,07	0,02	Cs	0,09	0,01
Fe	184	8	Fe	293	60	Fe	863	35
Hf	0,10	0,01	Hf	0,37	0,04	Hf	0,39	0,03
La	0,07	0,01	La	0,38	0,06	La	0,61	0,06
Mo	4,6	0,25	Mo	23	1	Mo	18	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	2,62	0,61
Sb	0,16	0,01	Sb	0,68	0,05	Sb	0,77	0,04
Sc	0,030	0,001	Sc	0,05	0,001	Sc	0,17	0,01
Sm	0,030	0,001	Sm	0,09	0,01	Sm	0,12	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,010	0,001	Tb	0,04	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,12	0,01	Th	0,36	0,03	Th	0,59	0,03
U	0,12	0,01	U	0,57	0,05	U	0,50	0,04
Yb	0,03	0,01	Yb	0,17	0,03	Yb	0,14	0,02
Zn	6,38	0,54	Zn	< 9		Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 106			Amostra de filtro nº 107			Amostra de filtro nº 108		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	< 0,02		Au	0,001	0,001
Ba	< 155		Ba	< 155		Ba	26	5
Br	0,99	0,09	Br	1,3	0,1	Br	1,11	0,08
Ce	1,56	0,14	Ce	1,52	0,16	Ce	1,45	0,13
Co	0,13	0,02	Co	0,14	0,02	Co	0,19	0,02
Cr	< 7		Cr	3,11	0,81	Cr	2,7	0,8
Cs	0,09	0,02	Cs	0,08	0,02	Cs	0,08	0,01
Fe	434	22	Fe	511	25	Fe	472	22
Hf	0,37	0,04	Hf	0,41	0,04	Hf	0,37	0,04
La	0,24	0,06	La	0,30	0,06	La	0,22	0,06
Mo	18	1	Mo	19	1	Mo	18	1
Na	< 500		Na	< 500		Na	<< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,56	0,04	Sb	0,47	0,04	Sb	0,77	0,04
Sc	0,060	0,001	Sc	0,08	0	Sc	0,081	0,001
Sm	0,04	0,01	Sm	0,06	0,01	Sm	0,05	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,06	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,37	0,03	Th	0,44	0,03	Th	0,4	0,03
U	0,54	0,04	U	0,5	0,07	U	0,47	0,04
Yb	0,09	0,02	Yb	0,1	0,03	Yb	0,13	0,02
Zn	74	4	Zn	< 9		Zn	< 9	

Amostra de filtro nº 109			Amostra de filtro nº 110			Amostra de filtro nº 111		
Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)	Ele m.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6		As	< 6		As	< 6	
Au	< 0,02		Au	0,001	0,001	Au	0,001	0,001
Ba	< 155		Ba	< 155		Ba	< 155	
Br	1,6	0,1	Br	1,26	0,19	Br	0,99	0,09
Ce	1,04	0,14	Ce	1,24	0,16	Ce	1,15	0,14
Co	0,10	0,02	Co	0,14	0,02	Co	0,12	0,02
Cr	< 7		Cr	< 7		Cr	< 7	
Cs	< 0,4		Cs	0,07	0,02	Cs	0,08	0,01
Fe	315	18	Fe	557	60	Fe	481	23
Hf	0,34	0,04	Hf	0,41	0,04	Hf	0,34	0,04
La	< 1		La	< 1		La	< 1	
Mo	18	1	Mo	19	1	Mo	17	1
Na	<500		Na	< 500		Na	< 500	
Rb	< 17		Rb	< 17		Rb	< 17	
Sb	0,66	0,04	Sb	0,31	0,04	Sb	0,39	0,04
Sc	0,050	0,001	Sc	0,08	0,001	Sc	0,07	0,01
Sm	0,02	0,01	Sm	0,07	0,01	Sm	0,09	0,01
Ta	< 0,1		Ta	< 0,1		Ta	< 0,1	
Tb	0,05	0,01	Tb	0,06	0,01	Tb	0,05	0,01
Th	0,34	0,03	Th	0,4	0,03	Th	0,39	0,03
U	0,46	0,07	U	0,55	0,05	U	0,46	0,04
Yb	< 0,5		Yb	0,12	0,03	Yb	0,12	0,02
Zn	48,2	2,8	Zn	145	6	Zn	125	5

Amostra de filtro nº 112		
Elem.	Concentração (mg/kg)	Incerteza (mg/kg)
As	< 6	
Au	< 0,02	
Ba	30,1	6,5
Br	1,13	0,09
Ce	1,48	0,15
Co	0,14	0,02
Cr	< 7	
Cs	0,07	0,02
Fe	602	28
Hf	0,34	0,04
La	0,3	0,06
Mo	17	1
Na	< 500	
Rb	< 17	
Sb	2,29	0,09
Sc	0,100	0,001
Sm	0,06	0,01
Ta	< 0,1	
Tb	0,06	0,01
Th	0,39	0,03
U	0,43	0,05
Yb	< 0,5	
Zn	< 9	