



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA – UnB

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA

NICKOLAS VALCARCEL DA SILVA

Análise exploratória da variação de mercúrio e
outros elementos no material particulado
associados à atividade cimenteira na região do DF

Brasília – DF

2019

Nickolas Valcarcel da Silva

**Análise exploratória da variação de mercúrio e
outros elementos no material particulado
associados à atividade cimenteira na região do DF**

Monografia submetida ao curso de
graduação em Química Tecnológica da
Universidade de Brasília como requisito
parcial para obtenção do título de
Bacharel em Química Tecnológica.

Orientador: **Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga**

Brasília - DF

2019

FOLHA DE APROVAÇÃO
Nickolas Valcarcel da Silva

Análise exploratória da variação de mercúrio e
outros elementos no material particulado
associados à atividade cimenteira na região do DF

Monografia submetida ao curso de graduação
em Química Tecnológica da Universidade de
Brasília como requisito parcial para obtenção
do título de Bacharel em Química
Tecnológica.

Aprovada em 04 de julho de 2019

Brasília - DF
2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha família, que mesmo distante nunca saiu do meu lado. Aqueles que me incentivaram mesmo na minha dúvida, que nunca deixaram de acreditar em mim, mesmo nos momentos mais difíceis.

À minha amada Amanda Saraiva Antunes, que nunca deixou de me apoiar.

Ao meu orientador, professor Jez Willian Batista Braga, por toda sua paciência e ajuda, tão fundamentais nesta etapa da minha graduação.

À professora Fernanda Vasconcelos de Almeida, que me acompanhou por muito tempo durante minha iniciação científica, com todas as discussões e puxões de orelha, além das valorosas conversas nas pausas para um café.

Aos demais companheiros de laboratório que me acompanharam, aconselharam e acolheram. Nominalmente agradeço-lhes Gabriel, Hadassa, Damiana, Jackeline, Thiago Lima, Fábio, Guilherme, Thiago Rosa, Arthur, Nancy e Angélica.

Aos demais professores do laboratório, com quem compartilhei projetos e discussões, obrigado professora Valéria Regina Bellotto e professor Fernando Fabríz Sodré.

À Lourdes Martins de Moraes pela atenção e complascência prestadas no decorrer deste trabalho.

À professora Anne Heléne Fostier, da Universidade de Campinas, por sua disponibilidade e paciência durante as análises de mercúrio.

Aos técnicos da Central Analítica do Instituto de Química que me auxiliaram nas etapas de análise e servidores do Instituto por sua valorosa paciência.

Aos amigos com quem compartilho quase todos os meus momentos, sejam bons ou ruins, em especial Felipe, Jone, João, Adaut, Vitória, Thiago, Mateus, Menezes, Alexandre, Bruna, Mariana, Mohn, Letícia e Vinicius, obrigado por tudo.

A todos os professores da Universidade de Brasília, em seus diversos Institutos e Faculdades, sem os quais eu nunca teria alcançado todos os meus objetivos ao longo da graduação.

À Universidade de Brasília e a Universidade de Campinas por manter e disponibilizar os instrumentos necessários para este trabalho.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

EPÍGRAFE

“

Botaram tanto lixo, botaram tanta fumaça

Botaram tanta preocupação

Nos miolos da cidade

Que a cidade

Tá, tá tá tá tá

Está de cuca quente.”

(Tom Zé)

RESUMO

A qualidade do ar em ambientes urbanos e naturais vem se tornando cada vez mais uma preocupação. Poluentes atmosféricos como material particulado (MP) e mercúrio (Hg) estão associados tanto a problemas de saúde quanto problemas ambientais. Neste trabalho buscou-se analisar as composições de material particulado coletado na região do Distrito Federal (Brasil), com um foco nas concentrações de Hg associado a esse material particulado. Buscou-se também associar estes poluentes ao impacto relativo que as plantas produtoras de cimento da região da Fercal (DF) possam ter sobre eles. As amostras foram coletadas na região da Fercal, nos pontos de monitoramento da qualidade do ar do Instituto Brasília Ambiental (IBRAM), estações Fercal e Ciplan, bem como na região central de Brasília, nas estações Rodoviária e Setor Comercial Sul. As amostras coletadas consistem em filtros de fibra de vidro cuja amostragem é realizada por sistemas amostradores de grandes volumes (AGV). Esses filtros foram analisados por métodos espectrométricos de absorção atômica, para definir as concentrações de Hg, e fluorescência de raios-x (EDX), para determinar a composição de outros elementos. Foi encontrado, de maneira geral, concentrações de Hg na faixa de 0,030 a 0,181 ng.m⁻³. Definiu-se também uma composição média de elementos obtidos por EDX para cada amostra e para todo o conjunto. A análise de diferentes frações de diâmetro de partícula nos filtros mostrou semelhanças nas concentrações de Hg para o ponto Fercal. Esta análise para os pontos Fercal e Setor Comercial Sul mostra que as frações total (PTS) e menores que 10 µm (MP10) foram estatisticamente equivalentes somente para o ponto Fercal. Realizou-se também uma análise multivariada dos dados obtidos através de abordagens quimiométricas como análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de agrupamentos (HCA). A partir destes dados testou-se duas hipóteses acerca das composições do material particulado para os pontos amostrados, uma de que as emissões de mercúrio estão atreladas majoritariamente à queima de combustíveis fósseis e outra de que o material particulado produzido nas cimenteiras apresenta grande impacto sobre a composição elementar do material particulado do DF. Descobriu-se indícios de que o mercúrio pode estar mais associado à queima de combustíveis fósseis, tanto da frota automotiva quanto das indústrias que se utilizam da queima destes para a manutenção dos seus processos, através de diferentes tendências nas análises de PCA. Verificou-se também uma similaridade do ponto Fercal geralmente maior com os pontos Rodoviária e Setor Comercial Sul, mais distantes das plantas cimenteiras, do que com o ponto Ciplan, mais próximos das duas indústrias. Os resultados gerais deste trabalho demonstram que as composições elementares e as concentrações de Hg variam nos diferentes anos e localidades amostradas, atentando à importância de manter um monitoramento da qualidade do ar.

Palavras-chave: Material Particulado – Mercúrio – Atividade Cimenteira.

ABSTRACT

Worry with air quality in urban areas has been growth more and more lately. Atmospheric pollutants like particulate matter and mercury (Hg) are likely associated to health issues and environmental problems. This work seeks to analyze the composition of particulate matter sampled in the region of Distrito Federal (Brazil), focused in Hg concentrations that are associated to particulate matter. It was also sought to better understand the impact between local cement production, the Fercal region, and these pollutants concentrations. Samples were collected in the Fercal region, at the local environmental institute's monitoring stations, in the Fercal and Ciplan unities, as well in the center of Brasília, in the Rodoviária and Setor Comercial Sul unities. These samples consist in glass fiber filters that are sampled in High Volume Samplers (Hi-Vol). The Filters were analyzed by atomic absorption spectroscopy, to determine the Hg concentrations, and energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX), for other elements composition. Average concentrations of mercury in these samples were found between 0,030 and 0,181 ng.m⁻³. Average compositions of a few elements in each sample and in all samples were defined by the EDX results. Different particle size fractions were analyzed and interesting information was found about their statistical significance. To the Fercal and Setor Comercial Sul sites the significance test shown that the total (TSP) and the smaller than 10 µm (PM10) fractions were statically equal only for the Fercal site. Multivariate analysis of the obtained data were also done trough chemometric approaches like principal component analysis (PCA) and hierarchical clusters analysis (HCA). Two hypotesis were tested about the data obtained for the sample acquired, one that the Hg is related to the fossil fuels burn mostly, the othe one that the particulate matter emitted by the cement production plants were heavily influencing the other regions of DF particulate matter compositions. Clues that the Hg might be associated with the fossil fuels combustion, coming from traffic and industries that uses the burning of these fuels in their kilns, for the maintenance of their production process, through diferent results in PCA analysis. This data from multivariate analysis showed that the Fercal site were more likely similar to the Setor Comercial Sul and Rodoviária sites, at the center of Brasília, even Fercal site being more close to the cement plant than the other sites. Generaly the results obtained show diferent compositions and concentrations of Hg that vary from a site to another and from an year to another, reasserting the importance in measuring the air quality.

Key-words: Particulate Matter – Mercury – Cement production.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Ciclo do mercúrio na atmosfera	14
Figura 2 Modelo de gerações para o sistema respiratório e deposição de material particulado nas diferentes gerações	16
Figura 3 Esquema simplificado da produção de cimentos Portland	19
Figura 4 Equipamentos usados na produção de cimento	20
Figura 5 Desenvolvimento dos compostos do clínquer dentro de um forno rotativo com pré-aquecedor mas sem pré-calcinador	21
Figura 6 Representação esquemática de uma espectroscopia de absorção	23
Figura 7 Representação de amostradores de grandes volumes	26
Figura 8 Estação de monitoramento da qualidade do ar Fercal	27
Figura 9 Mapa político do DF com representação dos pontos de coleta utilizados no estudo	28
Figura 10 Análise dos filtros de MP	29
Figura 11 Analisador de mercúrio DMA-80 e fração de filtro dentro do forno do equipamento	29
Figura 12 Curvas analíticas para as duas células do DMA-80, no monitor de acompanhamento do equipamento	30
Figura 13 Representação do espectrômetro de fluorescência de raios x por energia dispersiva usado neste estudo	30
Figura 14 Gráfico da variação dos resíduos em função do número de PC's	38
Figura 15 Gráficos da redução dos resíduos nos modelos	40
Figura 16 Gráfico de escores de PC1 vs. escores de PC2	41
Figura 17 Gráfico de pesos de PC1 vs. pesos de PC2	42
Figura 18 Gráfico escores de PC3 vs. escores de PC4	44
Figura 19 Gráfico de pesos de PC3 vs. pesos de PC4	44
Figura 20 Dendrograma de distâncias entre os clusters	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Tempo de queda de 1 km por sedimentação em condições próximas da superfície	17
Tabela 2 Mercúrio nas amostras de PTS	32
Tabela 3 Médias e desvio padrão para amostras de 2016.....	34
Tabela 4 Mercúrio nas amostras de PM10.....	35
Tabela 5 Comparação entre frações de diferentes diâmetros de partícula	36
Tabela 6 Médias dos resultados de todas as análises instrumentais	37
Tabela 7 Resultados iniciais do PCA	39

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	11
1.1	INTRODUÇÃO	11
1.2.1	OBJETIVOS	12
1.2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	MERCÚRIO	13
2.2	MATERIAL PARTICULADO	14
2.3	PRODUÇÃO CIMENTEIRA	19
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
3.1	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO	23
3.2	FLUORESCÊNCIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDX)	24
3.3	QUIMIOMETRIA	24
4	MATERIAIS E MÉTODOS	26
4.1	AMOSTRAGEM	26
4.2	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS	28
4.3	TRATAMENTO DE DADOS	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1	ANALISE DE MERCURIO NO MATERIAL PARTICULADO	33
5.2	ANALISE DAS COMPOSIÇÕES ELEMENTARES POR EDX	36
5.3	ANÁLISE MULTIVARIÁVEIS.....	38
6	CONCLUSÃO	48
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
	ANEXOS	55

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

A qualidade do ar é um parâmetro que influencia a sociedade em diversos aspectos pois seus impactos estão relacionados tanto ao meio ambiente quanto à saúde humana. Tendo em vista esses impactos, o monitoramento da qualidade do ar é imprescindível para a tomada de decisões em políticas públicas. O Ministério do Meio Ambiente (MMA) , através do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama), instituiu o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar (Pronar) na resolução nº5 de 1989, a fim de estabelecer padrões para qualidade do ar.

Objeto deste estudo, material particulado e mercúrio, são dois subprodutos da combustão que podem alterar a qualidade do ar. Estes poluentes apresentam fontes fixas, como indústrias, e fontes móveis, como a frota automotiva, as quais têm seu monitoramento previsto na legislação nacional. Apesar de não serem suas únicas fontes naturais, queimadas também produzem estes tipos de poluentes e alteram a qualidade do ar, um exemplo de fonte não antópica muito importante para a região do cerrado.

Estes agentes, em determinadas quantidades, são nocivos à saúde humana e à manutenção de certos ecossistemas, além de impactar diretamente sobre a qualidade do ar em centros urbanos. Dado o impacto destes poluentes na qualidade do ar é importante manter um monitoramento sobre suas concentrações, distribuições, características e interações.

Para o Distrito Federal (DF), com algumas indústrias dispersas e um intenso tráfego de veículos, a região da Fercal e da Rodoviária do Plano Piloto parecem apresentar uma grande contribuição de poluentes atmosféricos. A região da Fercal é conhecida por ter duas plantas cimenteiras, que envolvem atividades de mineração e processamento em suas localidades.

O monitoramento da qualidade do ar no DF é feito pelo Instituto Brasília Ambiental (IBRAM) e divulgado em seu portal, de acordo com o previsto pelo Pronar. Para algumas regiões monitoradas do DF os resultados desse monitoramento indicam que os padrões de qualidade do ar podem chegar a valores críticos. Dois dos 6 pontos de monitoramento no DF estão situados na região da Fercal com relativa proximidade das duas indústrias cimenteiras no DF e buscam acompanhar seus impactos sobre a qualidade do ar para as populações locais.

Com base nos aspectos relatados acima, este estudo tem como objetivo contribuir para este cenário e ajudar a entender as relações destes poluentes de maneira associada na região do Distrito Federal. Foram analisados filtros obtidos pelo Ibram no monitoramento de qualidade do ar com a finalidade de caracterizar os principais componentes do material particulado utilizando fluorescência por dispersão de raios-x (EDX) e quantificar a concentração obtida para o elemento de mercúrio (Hg). Buscou-se, encontrar uma relação entre os dois poluentes associados e também sua relação com as cimenteiras, fonte desse tipo de poluente.

São hipóteses a serem verificadas neste trabalho: Se as concentrações de mercúrio estão associadas majoritariamente à queima de combustíveis fósseis e se a dispersão das emissões de poluentes atmosféricos da região Fercal afeta a composição elementar do material particulado do centro de Brasília.

1.2.1 Objetivos

Este trabalho tem por objetivo principal estudar a variação na concentração de mercúrio, bem como a proporção de outros metais, associados ao material particulado coletado nos filtros de monitoramento da qualidade do ar do IBRAM.

1.2.2 Objetivos Específicos

- I. Determinação das concentrações mássicas e volumétricas de mercúrio nos filtros de monitoramento da qualidade do ar;
- II. Determinar as concentrações relativas de elementos presentes nos filtros por meio da técnica de EDX;
- III. Avaliar a variação na composição química dos filtros em relação a locais e diâmetro aerodinâmico para verificação de diferenças significativas;
- IV. Realização de análise exploratória dos dados, verificando a existência de padrões ou correlações entre os pesos e os escores obtidos no conjunto de dados por meio da análise das componentes principais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Mercúrio

Mercúrio é um metal presente na crosta terrestre em formas minerais, podendo ser encontrado também em estruturas organometálicas. Líquido à temperatura ambiente, esse metal está presente em solos, águas e na atmosfera. Como poluente atmosférico mercúrio é encontrado majoritariamente na sua forma elementar (Hg(0)), podendo ser encontrado em sua forma oxidada (Hg(II)), tanto livre (RGM, do inglês *reactive gas phase mercury*) quanto associado a partículas suspensas (Driscoll et al. , 2013). Este elemento tem ainda uma bioafinidade elevada, podendo ser encontrado associado às cadeias de carbono, geralmente na forma de metilmercúrio, uma espécie altamente tóxica que bioacumula e biomagnifica dentro da cadeia alimentar (UNEP, 2008).

O mercúrio, como poluente atmosférico, apresenta fontes antrópicas e naturais. Podendo ser emitido naturalmente por meio de atividade vulcânica, queimadas naturais ou suspensão de partículas das camadas superficiais do solo (Pirrone et al. , 2010). Por fontes humanas este elemento está ligado majoritariamente à mineração artesanal e de pequena escala de ouro, sendo a queima de combustíveis e biomassas a segunda maior fonte. Neste cenário as atividades cimenteiras estão relacionadas a 10,5% de toda a emissão antrópica de Hg atmosférico (UNEP, 2019). Para as frações elementares o mercúrio (Hg(0)) apresenta tempos de residência grandes, de meses a um ano, tendo uma fonte dessa espécie influência sobre grandes áreas. As frações de mercúrio oxidado (Hg(II)), por outro lado, apresentam um tempo de residência menor, de horas a dias, acarretando influência mais local e regional (Driscoll et al. , 2013).

Dentre os efeitos da exposição ao metilmercúrio, como forma organometálica de Hg, temos distúrbios neurológicos, performance motora reduzida, alterações na visão e distúrbios vasculares. Em 1956 a cidade de Minamata no Japão registrou casos de distúrbios mentais e até mortes, causados pelo consumo de peixes contaminados por mercúrio. Outros efeitos observados seriam os ecotoxicológicos, como alteração nas taxas reprodutivas de populações animais, desenvolvimento embrionário prejudicado, alterações em processos bioquímicos e danos a células e tecidos. A concentração de fundo de Hg no ar está na faixa de 1,1 a 1,3 ng.m⁻³ para o hemisfério sul e de 1,3 a 1,7 ng.m⁻³ para o hemisfério norte (Driscoll et al. 2013).

Por outro lado a literatura sugere que o pico de concentração de mercúrio no século XX, por volta de $3-4 \text{ ng.m}^{-3}$, representa 15 vezes a concentração de fundo natural para este elemento em diversas localidades (Obrist et al. , 2018). A Figura 1 mostra, de maneira resumida o ciclo do mercúrio na atmosfera. Este elemento é emitido por fontes naturais e antrópicas nas formas elementar e oxidada, as quais se interconvertem por outros mecanismos. O mercúrio na atmosfera pode ser absorvido por seres vivos através da respiração ou depositado na forma sólida tanto nos solos quanto nas águas, afetando todos os meios e diversos seres vivos.

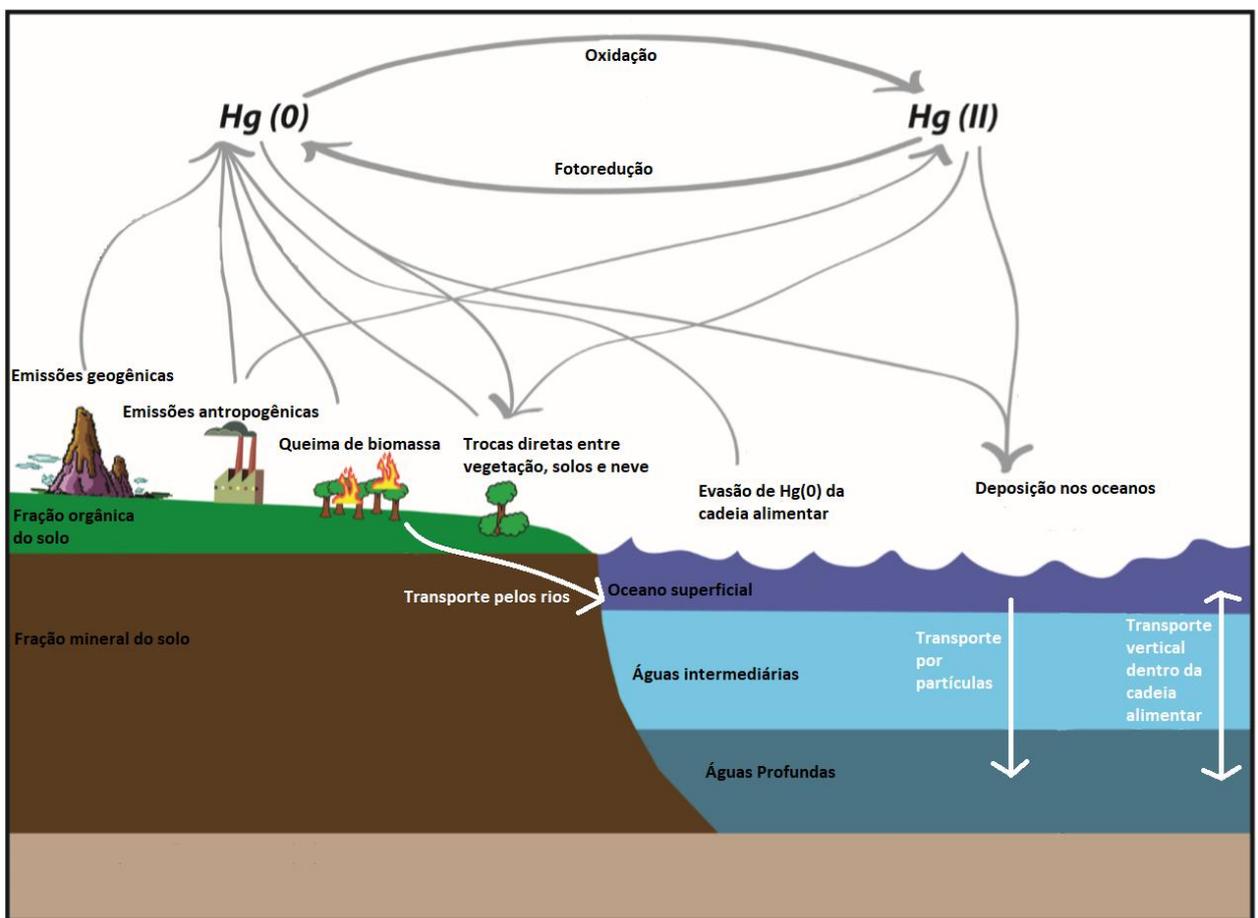


Figura 1 - Ciclo do mercúrio na atmosfera. Adaptado de: Driscoll, 2013

2.2 Material Particulado

O material particulado (MP) é um componente atmosférico que pode ser considerado poluente em certas condições, de composição variada ele é originado por suspensão de aerossóis, combustão de materiais ou a condensação de vapores. Por apresentarem grande diversidade de substâncias orgânicas e inorgânicas os

materiais particulados são classificados pelo seu diâmetro aerodinâmico (WHO, 2003). As frações grossas compreendem as partículas de diâmetro maior que 10 μm , as frações finas abaixo de 10 μm e as ultrafinas abaixo de 2,5 μm . Conforme ilustrado na Figura 2, as partículas grossas são depositadas nas vias aéreas superiores e estão associadas a efeitos agudos na saúde, como asma e infecções das vias superiores (Fundacentro, 2001; Deng et al. , 2018). As frações finas, por sua vez, são depositadas majoritariamente nas vias inferiores, pela sua capacidade de penetrar as regiões alveolares, e estão relacionados a efeitos crônicos na saúde, como doenças pulmonares obstrutivas crônicas, câncer e morte prematura (Deng et al. , 2018).

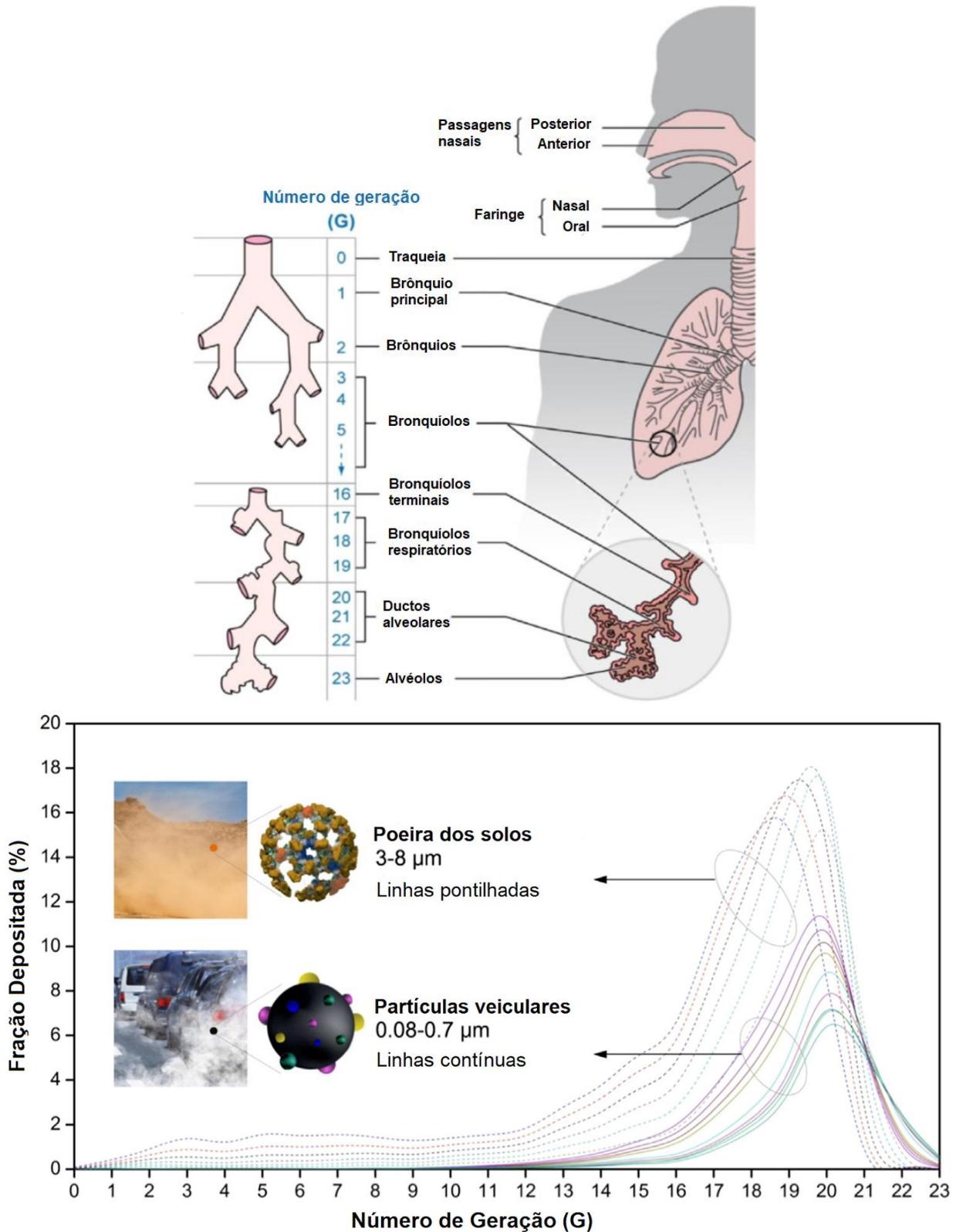


Figura 2 - Modelo de gerações para o sistema respiratório e deposição de material particulado nas diferentes gerações. Adaptado de: Deng, 2018

As frações finas tendem a se acumular na atmosfera, por serem leves demais essas partículas não se sedimentam e por isso alcançam maiores áreas de dispersão e, conseqüentemente maior tempo de residência na atmosfera. Por outro lado, as partículas grossas, por apresentarem maiores densidades, tendem a sedimentar em horas ou dias, tendo menor tempo de residência na atmosfera. A Tabela 1 apresenta exemplos de partículas de diferentes tamanhos com seus respectivos tempos de queda. Frações finas não apresentam condensação em partículas de diâmetro maior que 1,0 μm , o que indica que as frações finas e grossas são fundamentalmente diferentes, independente de suas fontes (Jacobson, 2012).

Importantes fontes, a mineração e a produção de cimento portland estão associadas à emissão de material particulado para a atmosfera. A suspensão de camadas superiores do solo nas atividades mineradoras é tipicamente uma fonte de material particulado grosso. O solo é definido como matéria orgânica e mineral não consolidada acima do manto terrestre e apresenta diversas composições. Dentre as frações suspensas pelo solo a fração grossa, majoritária, com partículas de diâmetro maior que 10 μm sofre sedimentação mantendo as frações de diâmetros entre 1 e 10 μm por mais tempo no ar.

Tabela 1 - Tempo de queda de 1 km por sedimentação em condições próximas da superfície (Adaptado de: Jacobson, 2012)

Diâmetro de partícula (μm)	Tempo de queda para 1km
0,02	228 anos
0,10	36 anos
1	328 dias
10	3,6 dias
100	1,1 horas
1000	4 minutos
5000	0,8 minutos

A produção de cimento portland ainda pode ser atrelada à fração fina de materiais particulados. A queima de combustíveis fósseis está atrelada genericamente à emissão de diversas partículas para a atmosfera, entre elas estão o carbono negro, as matérias orgânicas primárias, sulfatos, metais e cinzas volantes.

Dentre as frações originadas na queima de combustíveis, obtêm-se, em sua maioria, materiais particulados finos, de diâmetro menor que 1 μm . Somadas às especificidades do processo produtivo de cimento, a queima de combustíveis fósseis em fornos de cimenteiras pode apresentar metais característicos de queima de óleos como os elementos Fe, Ni e V (Jacobson, 2012).

Devido à crescente emissão de poluentes na atmosfera no decorrer do século XX e os efeitos destes sobre a saúde das populações as nações passaram a definir padrões de lançamento para diversos poluentes. No Brasil o Conama cria, no ano de 1989, o Pronar estabelecendo padrões de lançamento primário e secundário os quais respectivamente se entendem como limite para danos à saúde e ao bem estar da população (Conama, 2018). Nota-se uma grande influência dos parâmetros usados pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (do inglês USEPA) para o estabelecimento destes padrões estabelecidos no “Clean Air Act” de 1970. O IBRAM, no distrito federal, faz o monitoramento previsto pela resolução do Pronar e emite, para os períodos analisados, um índice da qualidade do ar. Este índice é calculado em valores de 0 a 500 também influenciado pelo modelo de monitoramento da USEPA.

Dois estudos anteriores analisaram o cenário da qualidade do ar no Distrito Federal, através da quantificação de espécies em material particulado. Ferreira (2016) determinou as concentrações de material particulado em diferentes frações, obtendo uma faixa de concentração média entre 6,1-22,93 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para PTS, 4,76-20,01 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para MP grosso e 0,91-2,92 $\mu\text{g.m}^{-3}$ para MP fino. Segundo o estudo, que quantificou uma série de ânions e cátions no MP, é possível notar nas concentrações dos íons diferenças significativas entre as diferentes regiões do DF, ainda que essas concentrações possam variar sazonalmente. Ferreira (2016) também foi capaz de indicar, pela natureza catiônica das amostras majoritariamente com espécies de cálcio, uma forte influência das atividades cimenteiras da região da Fercal sobre a composição de todos os pontos observados no estudo. Moraes (2016) determinou concentrações mais altas para o particulado total, os valores médios obtidos foram entre 71,78 - 802,63 $\mu\text{g.m}^{-3}$, e para o mercúrio concentrações entre 0,0466 - 0,1761 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Tanto Ferreira (2016) quanto Moraes (2016) apresentam as direções primordiais para os ventos no DF como vindos majoritariamente do Leste,

seguidos por Norte, Nordeste e em menor escala Noroeste através de dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

2.3 Produção cimenteira

Cimento é o nome dado a um material que agrega sólidos quando passa de uma fase plástica para uma fase sólida rígida. O cimento Portland, cujo nome vem das pedras de Portland, uma ilha ao sul do Reino Unido, é formado a partir de minerais calcários combinados com argilas. O cimento é industrialmente formado a partir do clínquer, uma mistura de calcário calcinado ou giz com aluminossilicatos. O clínquer é então moído e misturado com gipsita (gesso) e outros aditivos (Bye, 2011). Por vezes o Clínquer pode ainda ser substituído por escória de alto forno e cinzas volantes, coprodutos de outras indústrias, e. g. siderúrgicas e termelétricas respectivamente (Maringolo, 2001). A Figura 3, abaixo, mostra uma representação esquemática da produção de cimentos.

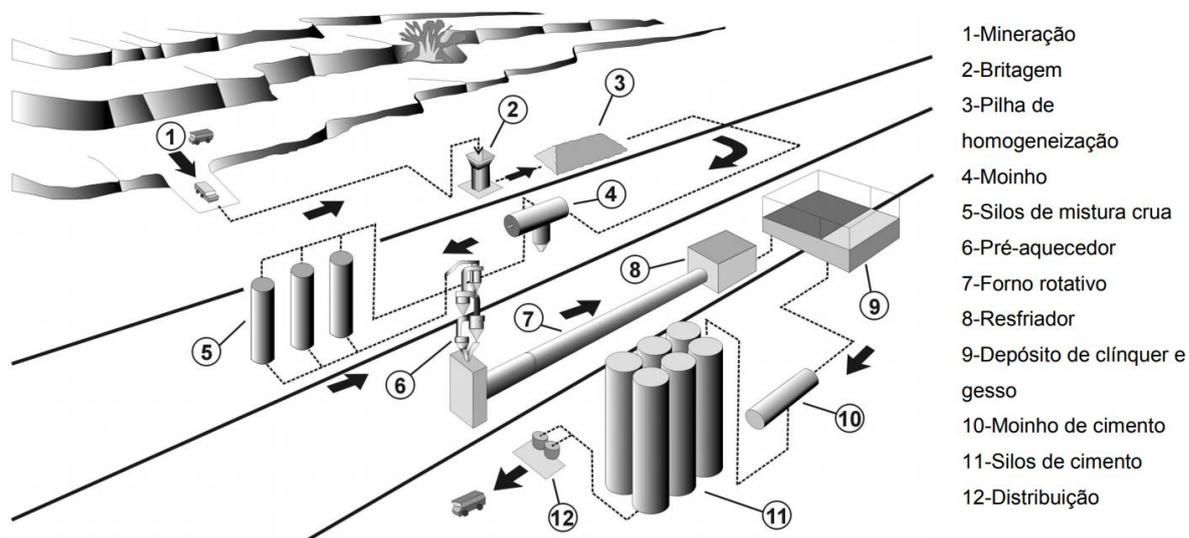


Figura 3 - Esquema simplificado da produção de cimentos Portland, Fonte: Gobbo, 2003

A produção de cimentos Portland envolve uma série de etapas de redução de tamanho das frações minerais, armazenamento de materiais sólidos em pilhas, depósitos e silos e processos termoquímicos, ilustradas na figura acima. Mineradas as matérias primas são levadas até a planta industrial passando por um processo de britagem, na primeira redução de tamanho. Este material é então homogeneizado e

armazenado em pilhas em preparação para uma segunda redução de tamanho em um moinho. O produto do moinho, chamado de mistura crua, é então armazenado em silos para ser levado ao módulo que antecede a transformação térmica do material. A etapa de processamento principal para essa indústria acontece no forno rotativo, onde a matéria prima pré-aquecida ou pré calcinada sofre transformações químicas para a formação do clínquer. O forno rotativo consiste em um sistema fechado que proporciona um ambiente oxidante para os materiais, os quais são submetidos a um gradiente de temperatura que chega a 1450 °C (Costa, 2013). Por ser um sistema fechado o forno permite uma recirculação de parte do material não cristalizado no forno rotativo de volta para os pré-aquecedores de suspensão. O clínquer segue para a última etapa do processamento onde é misturado com gesso e passa por uma nova etapa de redução de tamanho em um segundo moinho, para então ser ensacado e distribuído. Algumas destas operações tem seus equipamentos representados na Figura 4.



Figura 4 - Equipamentos usados na produção de cimento, respectivamente, britador, moinho, pré aquecedor e forno rotativo. (Fontes: SNIC, Ferrari et al e MS Ambiental)

As transformações dentro do forno rotativo acontecem em diversas etapas, descritas por Centurione (1993) em 6 faixas de temperaturas, como mostra a Figura 5. Entre 100 e 200 °C acontece a perda de água livre nas matérias primas, em seguida de 500 a 700 °C ocorre desidroxilação dos argilominerais e reconfiguração cristalina para o Quartzo. A decomposição dos carbonatos e início da formação de belita (Ca_2SiO_4) acontece na faixa de 700 a 900 °C e a uma outra taxa os demais cristais de sílica e cal formam as demais frações de belita ao mesmo tempo que os ferro-aluminatos e aluminatos formam seus respectivos cálcicos de 900 a 1200 °C. A partir de 1200 até 1350°C os aluminatos e ferro-aluminatos cálcicos formam uma fase líquida e os cristais de belita passam a formar de fato a alita (Ca_3SiO_5), principal cristal para a atividade do cimento Portland. Após os 1350°C ocorre o desenvolvimento dos cristais de alita, que dependente do combustível usado assimila diferentes compostos das cinzas.

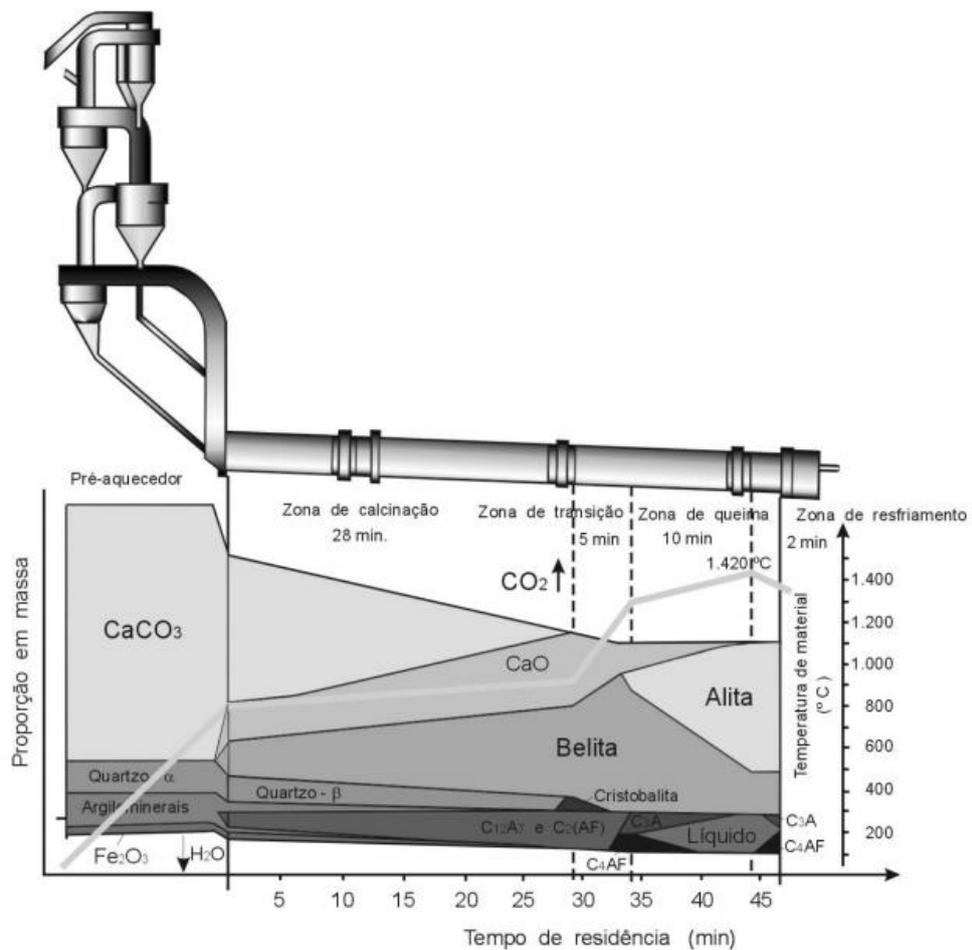


Figura 5 - Desenvolvimento dos compostos do clínquer dentro de um forno rotativo com pré-aquecedor mas sem pré-calcinador (Gobbo, 2003)

O coprocessamento está relacionado ao acoplamento de processos industriais diferentes, como proveito das especificidades de cada um. Para o caso das indústrias de cimento o termo coprocessamento indica que a produção de clínquer é atrelada à queima de outros resíduos industriais. Os fornos rotativos de indústrias cimenteiras de fato funcionam como bons incineradores pelo fato de alcançarem temperaturas acima de 1400 °C. Desde a década de 1970 a indústria de cimento vem coprocessando resíduos diariamente, além de ser alvo de estudos diversos em processamento de resíduos perigosos ou não. Há registros de países queimando milhares e até milhões de toneladas de resíduo por ano através do coprocessamento das indústrias de cimento (Maringolo, 2001).

Para o controle das emissões em uma planta produtora de cimento existem duas opções de aparelhos classicamente usados, dependentes das condições de cada etapa. Particulados de frações com maiores tamanhos podem ter suas emissões controladas através de filtros manga e precipitadores eletrostáticos, ambos reduzindo emissões abaixo de 20 mg/m³ (Bye, 2011). Os filtros manga tem uma estabilidade maior dadas variações nos sistemas empregados, podendo até controlar os fluxos de cada manga, para versões mais modernas, quando ela apresenta falhas na filtração. Por outro lado estes aparelhos não trabalham em temperaturas acima de 250 °C, o que para o cenário cimenteiro pode significar a dependência de etapas de resfriamento das emissões com trocadores de calor com correntes de água ou gases frios (Bye, 2011).

Segundo dados do Sindicato Nacional das Indústrias Cimenteira (SNIC) o Brasil produziu, no ano de 2017 o equivalente a 54 milhões de toneladas de cimento. Destes, 2.620.265 toneladas foram produzidas no Distrito Federal, o que representa aproximadamente 5% da produção nacional para as duas unidades fabris da região (SNIC, 2017).

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Espectroscopia de Absorção

A técnica de espectroscopia de absorção, seja atômica ou molecular se baseia em incidir uma radiação luminosa sobre o analito a fim de medir a razão entre a radiação incidida e a radiação transmitida, conforme ilustrado na Figura 6. A interação entre o analito e a radiação é sensível aos comprimentos de onda que de fato interagem com os elétrons da matéria sobre a qual se irradia. De acordo com a absorbância observada é possível inferir informações sobre a concentração da espécie analisada, uma vez que a absorbância, seguindo a lei de Beer-Lambert, é proporcional à concentração do analito. Sabendo a quantidade transmitida de luz e que a absorbância representa o negativo do logaritmo da transmitância é possível calcular a concentração de um dado material cuja absorvidade molar é conhecida através da chamada lei de Beer-Lambert (Skoog, 2006).

$$A = \epsilon l C \quad (1)$$

onde o ϵ representa a absorvidade molar e l representa o percurso óptico na qual a radiação atravessa a amostra. Contudo, na prática, essas determinações são realizadas através de um procedimento de calibração do equipamento utilizando padrões de concentração conhecida.

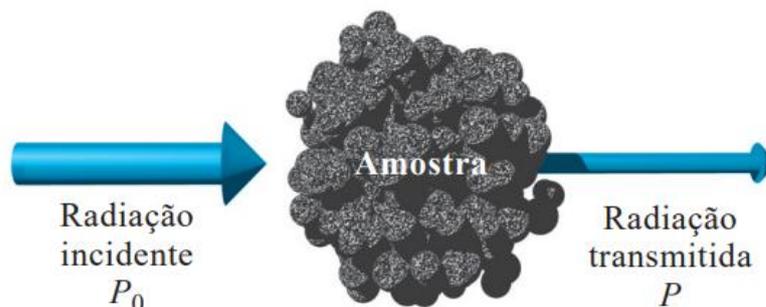


Figura 6 - Representação esquemática de uma espectroscopia de absorção. fonte: Skoog, 2006

3.2 Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX)

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) se baseia na excitação de materiais sólidos que fluorescem de maneira sensível ao comprimento de onda da radiação incidente. A absorção desta radiação sobre os elementos gera íons excitados, que ao retornar ao seu estado fundamental emite radiação devido a transições eletrônicas de níveis de alta energia para os níveis originais (Skoog, 2016).

Os instrumentos de espectroscopia de energia dispersiva contêm informações espectrais que relacionam os sinais emitidos por vários elementos em uma biblioteca. A partir disto o instrumento, automaticamente, relaciona os sinais registrados para uma dada amostra com a composição elementar da mesma, de maneira sensível à concentração relativa destes elementos (Stefaniak, 2009).

3.3 Quimiometria

A análise simultânea de muitas variáveis é uma das estratégias na avaliação de dados que agregam diversas informações para uma mesma amostra. A partir deste tipo de abordagem é possível fazer comparações entre os pesos e escores que modelam as diferenças que as amostras e as variáveis (Bro, 2014). Na análise de componentes principais são definidos escores como projeção das amostras no espaço das componentes principais, o que contém a informação referente a variação entre as diversas amostras. Estes escores representarão, em cada componente principal, as coordenadas do sistema de eixos das componentes principais (Souza, 2012). Por sua vez, os pesos definem a importância das variáveis originais para definir as componentes principais. A implicação matemática direta disso é que os pesos são calculados com dependência do ângulo gerado entre as variáveis que compõe cada componente principal. As componentes principais são ranqueadas de acordo com a magnitude da variância que estas explicam, desta forma são definidos hierarquicamente as componentes principais que melhor representam, como por exemplo percentualmente, o conjunto de dados (Trygg, 2003). As principais informações obtidas por esse método são representadas por gráficos entre as componentes principais para as amostras e as variáveis, indicando

suas similaridades, além dos gráficos de resíduos indicando os erros implicados sobre cada variável ao assumir as componentes principais como descrições do conjunto de dados.

Outra análise multivariada importante para o estudo de um determinado conjunto de dados é a análise hierárquica de agrupamentos (*clusters*). Neste método são calculadas as distâncias euclidianas entre as amostras nos espaços multidimensionais das variáveis originais ou obtidos a partir das relações entre os escores e pesos do conjunto de dados. A partir desta análise é possível obter informações além das obtidas da comparação das componentes principais que descrevem as amostras e variáveis registradas (Miller, 2010). As principais informações obtidas pela distância entre os clusters são representadas por um gráfico de dendrograma para as diversas amostras em hierarquia de semelhanças.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostragem

As amostragens foram feitas pelo IBRAM através das suas estações de monitoramento da qualidade do ar. Estas estações consistem em um amostrador de grandes volumes (do inglês Hi-Vol sampler), que mantém o fluxo de ar através de uma bomba de ar passando por um filtro de fibra de vidro e um medidor de fluxo para registrar o volume amostrado, como é representado na Figura 7 (Dias, 2016). Para a amostragem das frações menores que 10 micrômetros (MP10) o equipamento apresenta ainda uma cabeça armadilha para retirar partículas de diâmetro maior que 10 μm . Esse aparelho é classicamente utilizado no método de amostragem para grandes volumes da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Rogers, 1974).

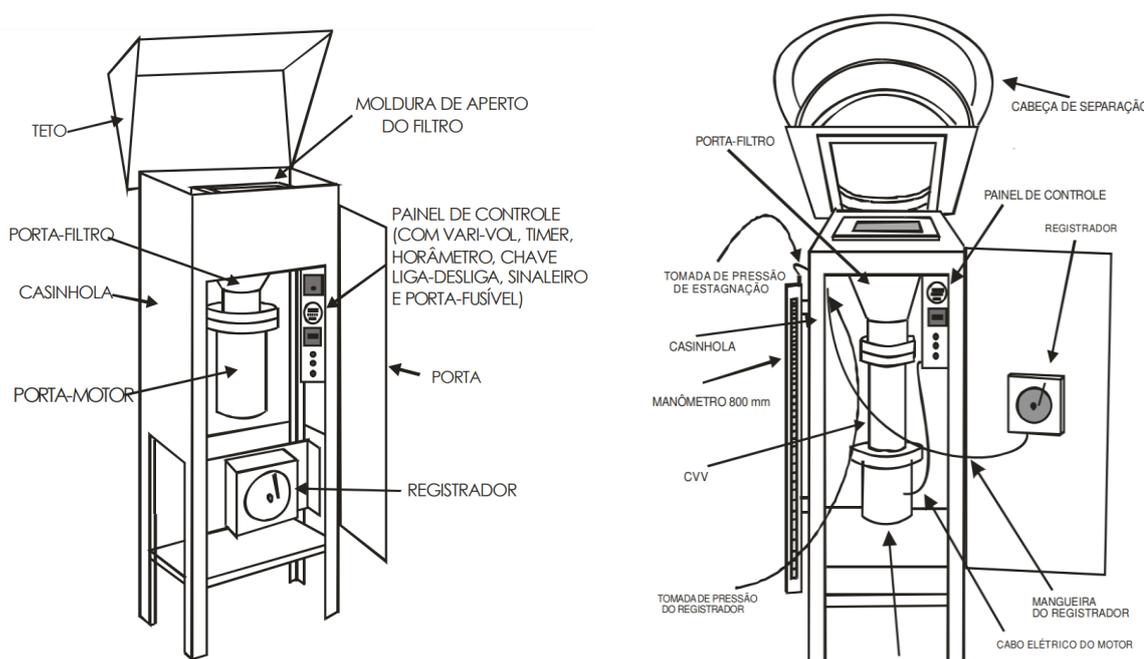


Figura 7 - Representação de amostradores de grandes volumes. PTS, à esquerda, e MP10, à direita. Fonte: Dias, 2016.

Os filtros selecionados para este trabalho foram coletados durante o período de um ano entre os meses de maio de 2016 e abril de 2017. As amostras representam o período da seca de 2016 e o início deste período em 2017. Estes

filtros foram coletados nas estações Rodoviária, Setor Comercial Sul, Ciplan e Fercal, a qual é apresentada na Figura 8. As estações Rodoviária (-15.793632, -47.882703) e Setor Comercial Sul (-15.798336, -47.889834) se encontram no centro do plano piloto e representam, em grande parte, as fontes móveis que compõem a frota de veículos do distrito federal. As estações Ciplan (-15.572683, -47.854217) e Fercal (-15.600953, -47.871755) estão situadas na região administrativa da Fercal e representam as duas plantas produtoras de cimento da unidade federativa, como fontes fixas de poluentes atmosféricos. A disposição das estações de coleta no Distrito Federal é representada abaixo, na Figura 9.



Figura 8 - Estação de monitoramento da qualidade do ar Fercal. Disponível em: <http://www.ibram.df.gov.br/conheca-os-locais-de-monitoramento-da-qualidade-do-ar/> Acesso em jun. 2019.

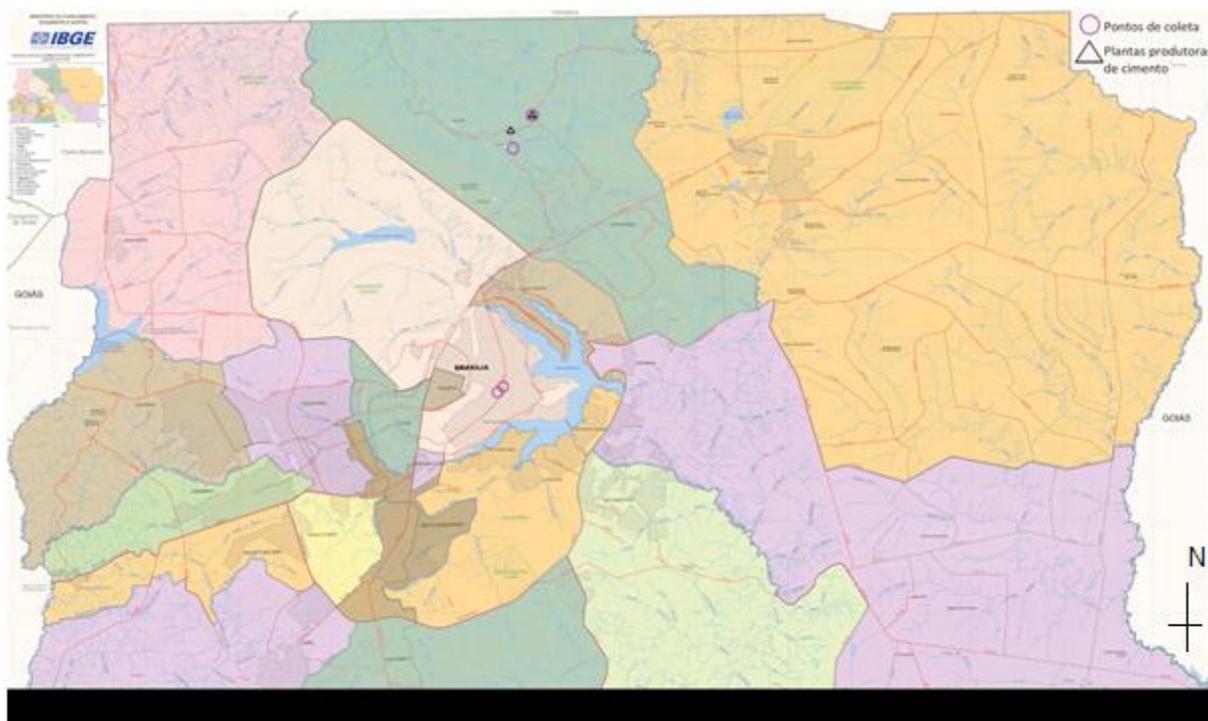


Figura 9 - Mapa político do DF com representação dos pontos de coleta utilizados no estudo.
Fonte: Adaptado de IBGE (2010)

4.2 Preparação de amostras

As amostras foram acondicionadas individualmente em sacos plásticos com fecho Zip Lock e mantidas longe da exposição à luz. O manuseio das amostras foi feito sempre com luvas descartáveis e o destaque de frações analisadas foi feito com superfícies de teflon a fim de evitar a contaminação das mesmas, como é mostrado na Figura 10. Nestas etapas buscou-se atender as prerrogativas de metodologia própria para mercúrio atmosférico (EPA, 1999).



Figura 10 - Análise dos filtros de MP. Pinças e molde de Teflon à esquerda. Filtro aberto com corte de fração retirada para determinação de mercúrio à direita.

Analisou-se as amostras em um espectrômetro de absorção atômica próprio para mercúrio DMA-80, da Milestone, apresentado na Figura 11, em parceria com o Grupo de Química Ambiental da Universidade de Campinas (Unicamp). Como o analisador opera de maneira a decompor termicamente a amostra a mesma não precisa de nenhuma etapa de preparação e é introduzida diretamente no equipamento (Ferlin et al. , 2014).



Figura 11 - Analisador de mercúrio DMA-80 e fração de filtro dentro do forno do equipamento.

Os parâmetros usados no equipamento foram estabelecidos por Ferlin et al. (2014) e podem ser encontrados no anexo I. O equipamento apresenta 3 células que podem ser usadas para diferentes faixas de concentração. Apenas as duas primeiras células foram utilizadas, uma para a menor faixa de massa de mercúrio, entre 0,2 ng e 4,0 ng, e uma para maior faixa de massa de mercúrio, entre 0,2 ng e 10,0 ng. As curvas analíticas para a calibração das duas células, obtidas pelo próprio equipamento, podem ser observadas no monitor do mesmo na Figura 12.



Figura 12 - Curvas analíticas para as duas células do DMA-80, no monitor de acompanhamento do equipamento.

Posteriormente foram realizadas as análises de EDX das amostras, a fim de encontrar a composição do material particulado em cada filtro. Para estas análises foi usado o espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva EDX-720 da Shimadzu, representado na Figura 13, na Central Analítica do Instituto de Química (IQ/UnB).

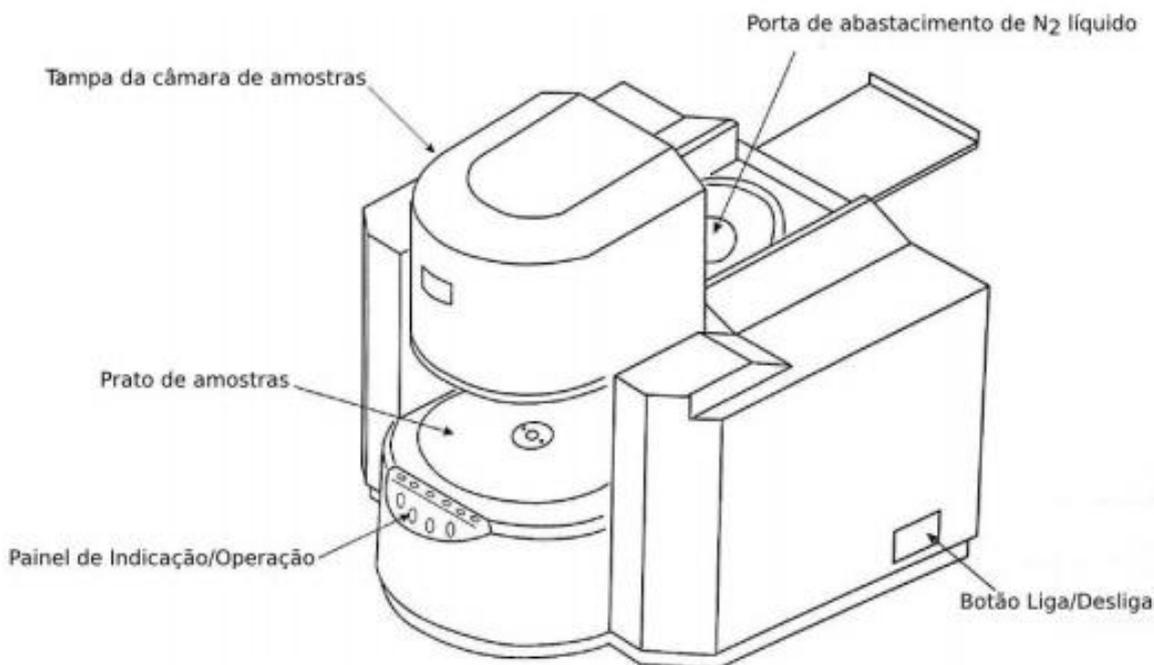


Figura 13 - Representação do espectrômetro de fluorescência de raios x por energia dispersiva usado neste estudo. Fonte: Central Analítica (IQ/UnB).

4.3 Tratamento de dados

Os resultados espectrométricos foram comparados entre si dado suas diferenças de frações, datas ou pontos de amostragem. Para isso usou-se o teste-t para obter a constatação ou não de semelhança estatística entre diferentes amostras. O teste-t é calculado da seguinte maneira:

$$t = \frac{\bar{x}_T - \bar{x}_F}{s \sqrt{\frac{1}{n_T} + \frac{1}{n_F}}} \quad (2)$$

Onde x_T e x_F representam as concentrações médias das frações total e fina, respectivamente, e n_T e n_F seus graus de liberdade. Sendo o desvio padrão combinado, calculado da seguinte maneira:

$$s = \frac{(n_T - 1)s_T^2 + (n_F - 1)s_F^2}{(n_T + n_F - 2)} \quad (3)$$

Os valores obtidos de t são comparados com os valores tabelados para indicar ou não a semelhança entre as amostras testadas.

Em seguida, a análise exploratória dos dados foi realizada por meio de cálculos quimiométricos utilizando o modelo de Análise de Componentes Principais (PCA) no programa MatLab (R2012b) e pacote PLS_Toolbox (versão 7.03). Nesta abordagem foram determinados as componentes principais (PC's, do inglês *Principal Components*), definidas pelos pesos e escores do conjunto de dados. As PC's permitem representar a variação dos dados de forma mais simples, facilitando sua interpretação. Esse cálculo foi realizado pelo algoritmo de decomposição em valores singulares (SVD) (Bro, 2014). O mesmo pacote é capaz de fazer os cálculos para a análise hierárquica dos agrupamentos (HCA). Nesta análise são agrupadas todas as amostras de acordo com a sua semelhança até encontrar a relação de semelhança entre todas as amostras. O resultado desta análise é um dendrograma que

representa os principais agrupamentos obtidos no conjunto de amostras e a distância entre eles (Miller, 2010).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análise de mercúrio no material particulado

As amostras analisadas por espectroscopia de absorção atômica, no aparelho DMA-80 da Milestone geraram valores brutos de massa de Hg para as frações de filtro inseridas no amostrador, as quais tinham uma área efetiva de 18,096 cm². O cálculo empregado nesta etapa leva em conta os valores obtidos de massa de mercúrio por área total do filtro, para a área efetiva de 414 cm². Os dados de massa de material particulado coletada e volume amostrado foram fornecidos pelo IBRAM e os cálculos de concentrações mássicas e volumétricas deram origem às tabelas 2 e 4, para os filtros de particulado total (PTS) e de diâmetros menores que 10 µm (MP10), respectivamente. Para as amostras de PTS (Tabela 2 abaixo) há ausência de amostras na estação Ciplan para os dias 20 e 28 de abril de 2017, além de um problema no registro do volume no amostrador na estação Fercal no dia primeiro de outubro de 2016.

Tabela 2 - Concentrações de Mercúrio estimadas nas amostras de PTS.

Data	Local	Concentração de material particulado (µgMP/m ³)	[Hg] em massa (ug/gMP)	Desvio padrão	[Hg] em volume (ng/m ³)	Desvio Padrão
18/05/2016	Ciplan	434,6	0,188	0,111	0,082	0,048
	Fercal	109,65	0,275	0,012	0,030	0,001
	Rodoviária	101,14	0,379	0,039	0,038	0,004
	SCS	75,49	0,457	0,086	0,035	0,006
24/06/2016	Ciplan	805,4	0,079	0,019	0,064	0,015
	Fercal	186,71	0,248	0,009	0,045	0,002
	Rodoviária	182	0,288	0,048	0,054	0,009
	SCS	131,08	0,359	0,062	0,047	0,008
01/10/2016	Ciplan	832,31	0,146	0,030	0,121	0,025
	Fercal	-*	0,170	0,023	-*	-*
	Rodoviária	168,17	0,351	0,039	0,059	0,007
	SCS	43,37	0,813	0,086	0,035	0,004
20/04/2017	Fercal	108,65	1,012	0,350	0,110	0,038
	Rodoviária	116,03	1,282	0,368	0,149	0,043
	SCS	57,87	2,187	0,838	0,127	0,049
28/04/2017	Fercal	53,09	0,864	0,351	0,133	0,054
	Rodoviária	84,22	2,150	0,542	0,181	0,046
	SCS	49,38	3,193	1,021	0,158	0,050

*** Amostra sem dado de volume amostrado**

Observando as concentrações mássicas de mercúrio é possível notar que, para os pontos amostrados no ano de 2016 o ponto Setor Comercial Sul (SCS) apresenta os maiores valores em ng/m³. Concomitante, as concentrações de material particulado encontram valores mínimos de concentração volumétrica, pelos dados do IBRAM, também para o ponto SCS. Essa relação indica que as emissões veiculares no Setor Comercial Sul, mesmo gerando menores concentrações de particulados totais, apresentam um grande impacto para a concentração de Hg no ar local. Este resultado condiz com baixo grau de mistura do ar da região, dado sua alta densidade de edificações e intenso tráfego. Analisando todos os valores médios em PTS para esse período temos a Tabela 3 com as médias das concentrações mássicas e volumétricas.

Tabela 3 - Médias e desvios padrão das concentrações de Mercúrio para amostras coletadas no ano de 2016

Ponto de amostragem	Concentração	Média	Desvio padrão
Ciplan	Hg (µg/gMP)	0,094	0,071
	Hg (ng/m ³)	0,089	0,024
Fercal	Hg (µg/gMP)	0,231	0,055
	Hg (ng/m ³)	0,038	0,011
Rodoviária	Hg (µg/gMP)	0,339	0,047
	Hg (ng/m ³)	0,046	0,011
SCS	Hg (µg/gMP)	0,543	0,239
	Hg (ng/m ³)	0,041	0,008

Pelos valores médios podemos perceber que apesar de o ponto SCS apresentar grandes valores de concentração de Hg por grama de material particulado o ponto que mais contribui para elevar a concentração deste metal por volume de ar é o ponto Ciplan. Este efeito ocorre pelo ponto Ciplan registrar valores de concentração de µg de MP por m³ aproximadamente 4 vezes maiores que os registrados pelos outros pontos.

As amostras coletadas nos dias 20 e 28 de abril de 2017 (Tabela 2), por outro lado, apresentam os maiores desvios padrões e para os valores obtidos de concentração de Hg em PTS. Neste período é possível observar os maiores valores de concentração para o mercúrio tanto por grama de material particulado quanto por

volume de ar amostrado. As concentrações de MP no ar são mais baixas que as demais amostragens obtidas para PTS e os valores de concentração de Hg por grama de MP passam a ser quase 10 vezes os valores obtidos para o ano anterior. Este aumento pode estar relacionado ao aumento de queimadas para esse período, onde o ano de 2017 apresentou 25% mais focos de queimadas naturais. (INPE) Outra variação possível para o aumento das concentrações em todos os pontos seriam as condições meteorológicas, cada vez mais imprevisíveis com as mudanças climáticas globais. Tais variações corroboram com a importância deste tipo de monitoramento para o real conhecimento da qualidade do ar no Distrito Federal, por apresentar uma variação tão grande no espaço de tempo de um ano.

As amostras de material particulado de diâmetros menores que 10 µm somente foram obtidas para dois dias, separados por uma semana, no ano de 2017 em dois pontos de coleta e os resultados de suas análises deram origem à Tabela 4.

Tabela 4 - Mercúrio nas amostras de MP10

Data		Concentração de material particulado (µgMP/m ³)	[Hg] em massa (ug/gMP)	Desvio padrão	[Hg] em volume (ng/m ³)	Desvio Padrão
20/04/2017	Fercal	41,6	2,199	0,170	0,091	0,007
	SCS	13,53	4,907	0,908	0,066	0,012
28/04/2017	Fercal	53,09	1,789	0,328	0,095	0,017
	SCS	12,78	6,449	1,549	0,083	0,020

Para o MP10 os dias 20 e 28 também apresentam concentrações superiores a 1 ug/gMP, com valores de MP por m³ levemente abaixo dos valores registrados para PTS nos mesmos dias. Nota-se que para o particulado fino o Hg apresenta valores aproximadamente duas vezes maiores para concentração mássica, porém valores muito próximos para concentração volumétrica dos mesmos pontos.

Comparando os resultados para os pontos com amostragem tanto nas frações totais quanto nas frações menores que 10 µm, pode-se observar que eles apresentam semelhanças entre si de maneira independente do local de coleta da amostra. Considerando a média das concentrações para cada ponto temos:

Tabela 5 - Comparação entre frações de diferentes diâmetros de partícula

Local		[Hg] no dia 20 (ng.m-3)	Desvio padrão	[Hg] no dia 28 (ng.m-3)	Desvio padrão	[Hg] média (ng/m-3)	Desvio padrão
Fercal	Total	0,110	0,038	0,133	0,054	0,121	0,045
	MP10	0,091	0,007	0,095	0,017	0,093	0,012
SCS	Total	0,127	0,049	0,158	0,050	0,142	0,050
	MP10	0,066	0,012	0,083	0,020	0,074	0,016

N=5

Estes valores de concentração média em volume foram submetidos a um teste t para comparação de médias a fim de confirmar a hipótese de que as frações finas representam a maior parte do Hg em PTS. O resultado deste teste, para o ponto Fercal, apresenta um t calculado de 1,34 sendo o valor tabelado 2,31 (95%,8 g.l.). O valor calculado de t é menor que o tabelado i. e. há uma igualdade estatística entre os valores de Hg em MP10 e em PTS, de maneira que o Hg teria maior influência das frações finas, portanto menor impacto das emissões de particulado grosso das cimenteiras, corroborando com a hipótese de que o mercúrio atmosférico em MP vem de queima de combustíveis fósseis. Para o ponto SCS o teste representou um t calculado de 2,90, i. e. não apresentou significância estatística, não permitindo que se assuma a mesma hipótese como verdadeira.

5.2 Análises da composição elementar por EDX

Os resultados obtidos no espectrômetro de fluorescência de raios X, contidos no anexo III, tiveram suas médias agrupadas na Tabela 6 abaixo, mostrando o padrão médio entre todas as amostras. Através desta tabela é possível notar que os elementos mais presentes nas amostras de material particulado são Si, Ca, Ba, Al e K. As classes mineralógicas mais comuns no solo são os Silicatos, seguido dos aluminatos, aluminossilicatos e carbonatos. Juntos Si, Al e O representam, em massa, 82% dos elementos presentes na crosta terrestre. (Mason, 1971) Para as classes mineralógicas citadas, e. g. silicatos, Ca, Ba e K representam substitutos isomórficos entre si muito comuns. (Biondi, 2011) Esse resultado pode demonstrar parte da influência do solo do DF como fonte de material particulado. Observando as composições mais comuns para materiais particulados, dadas as suas fontes, Jacobson (2012) indica uma maior relação entre MP com origem na crosta e matéria

orgânica para os seguintes elementos: Na, Ca, Mg, K, SO₄²⁻, Si, Al e Fe. Para emissões de origem veicular, com combustíveis fósseis, a maior relação seria com carbono negro, matéria orgânica, SO₄²⁻, Si, Al e Fe. Desta forma, analisar a presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos na composição do MP do DF pode ser uma ferramenta para se inferir sobre a influência do solo nas emissões de particulados. Em relação direta com os materiais particulados os elementos Na, Al, Fe, Mn, Mo, e Ba estão associados mais às frações grossas, Zn, As, Cd, e Pb às finas e Mg, V, Ni, Sb, Ca, Cr, e Cu são, na literatura, associados às duas frações (Jandacka et al. , 2016).

Tabela 6 - Médias das estimativas de concentração para todos os metais determinados por EDX, considerando todos os pontos de coleta.

Amos.\Var.	Valor médio	Desvio padrão	Min	Max
Hg (µg/gMP)*	1,348	1,628	0,015	6,449
Hg (ng/m3)*	0,086	0,044	0,030	0,181
Si (%)	51,862	5,639	35,942	58,463
Ba (%)	13,745	1,539	9,910	16,862
Al (%)	10,314	1,495	9,038	15,348
Ca (%)	9,885	6,083	3,838	28,347
K (%)	6,730	0,903	4,831	7,891
Zn (%)	4,118	0,474	2,460	4,913
Fe (%)	1,661	0,908	0,472	3,673
S (%)	1,077	0,394	0,475	2,233
Cr (%)	0,024	0,037	0,000	0,106
Cu (%)	0,032	0,020	0,000	0,068
Rb (%)	0,002	0,002	0,000	0,007
Mg (%)	0,408	0,531	0,000	1,853
Sr (%)	0,019	0,009	0,000	0,042
Zr (%)	0,002	0,002	0,000	0,008
P (%)	0,055	0,156	0,000	0,672
Nd (%)	0,003	0,015	0,000	0,073
Br (%)	0,000	0,001	0,000	0,003

* Valores obtidos pelo método de espectrometria de absorção. N=3

5.3 Análises multivariáveis

Com o auxílio do programa MatLab (R2012b) e pacote PLS_Toolbox (versão 7.03) foram calculadas as componentes principais dos dados de EDX somados aos dados das concentrações de mercúrio normalizadas. A matriz de dados foi autoescalada antes da análise por PCA. Desta forma encontrou-se a variação dos resíduos em função do número de PC's. Primariamente, os resultados foram avaliados para definir o número de componentes principais necessário a descrever o conjunto de dados. A figura 14 apresenta a variação dos resíduos em função do número de PC's empregados.

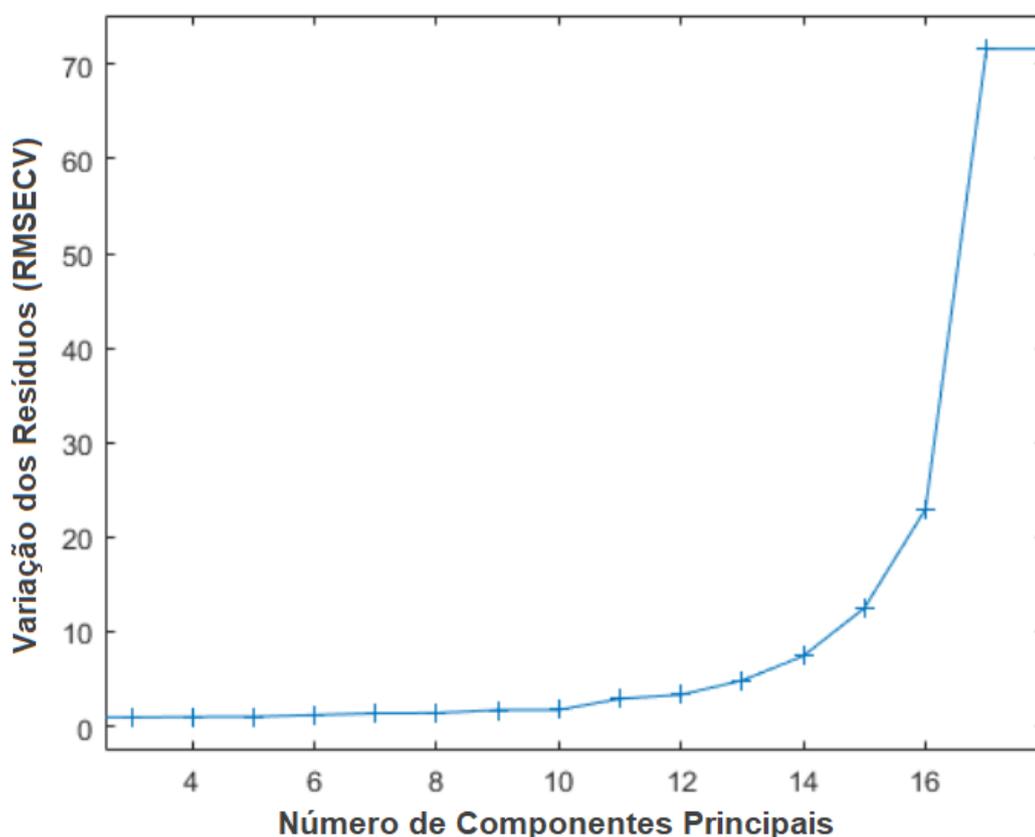


Figura 14 - Gráfico da variação dos resíduos em função do número de PC's

Nota-se que até 5 componentes principais os resíduos praticamente não mudam de inclinação, sendo portanto o máximo de PC's indicados para descrever o conjunto de dados. De maneira mais específica observou-se que os cinco primeiros componentes explicam 82,49% da amostra, como mostra a tabela 7.

Tabela 7 - Resultados de variância explicada em cada componente principal do modelo PCA.

Componentes Principais	Variância individual (%)	Variância cumulativa (%)	Varição dos resíduos
1	42,75	42,75	0,9071
2	15,90	58,65	0,9399
3	11,12	69,77	0,9481
4	7,01	76,78	0,9947
5	5,71	82,49	1,0100
6	4,26	86,75	1,1900
7	3,56	90,31	1,3700
8	3,02	93,33	1,4070
9	2,18	95,51	1,7180
10	1,69	97,19	1,7320

Os testes progressivos no número de componentes principais demonstraram que os resíduos de modelagem das amostras a partir de 4 componentes principais já se apresentavam abaixo dos limites de 95 % de confiança. Para isso analisou-se os gráficos de resíduos (Q) versus o parâmetro T^2 de *Hotelling* dispostos na Figura 15, onde os valores foram todos inferiores aos valores limites de resíduos a partir de 4 PC's, com apenas duas amostras excedendo levemente o limite de T^2 de *Hotteling*. Desta maneira concluiu-se que o modelo com 4 PCs explicaria de maneira adequada o conjunto de dados.

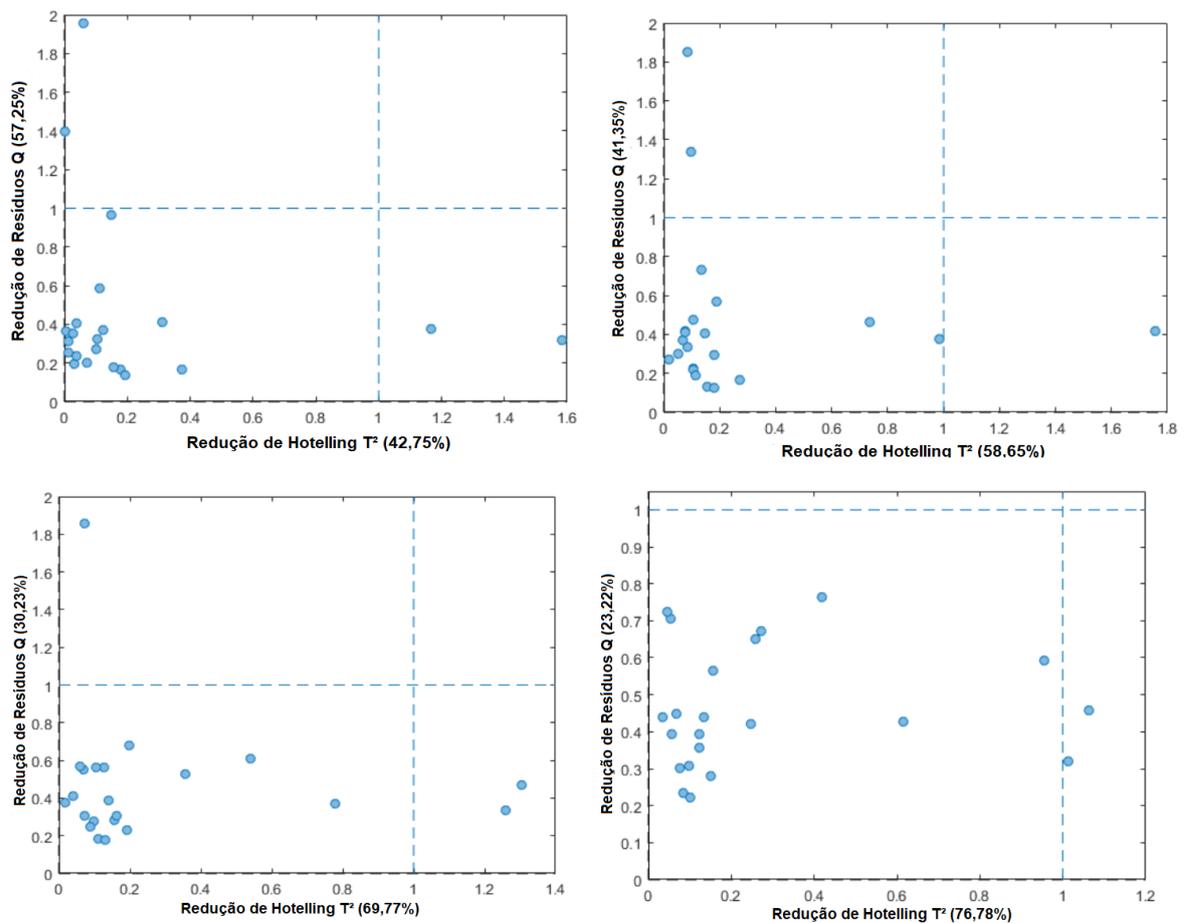


Figura 15 - Gráficos da redução dos resíduos nos modelos, contendo 1(gráfico superior à esquerda), 2(superior direita), 3 (inferior esquerda) e 4 (inferior direita) componentes principais.

Para a identificação das amostras, nesta etapa, os pontos de amostragem foram abreviados em siglas e a natureza do material particulado, como fino ou total, também é representado nas novas legendas. O ponto Ciplan foi representado por “C”, assim como Fercal por “F”, Rodoviária por “R” e Setor Comercial Sul por “S”. As frações finas, neste caso MP10 são representadas pela letra “M” e as amostras que representam o total de partículas em suspensão são representadas por “T”.

As duas primeiras componentes representam 58,65% da variação dos dados, sendo o gráfico de escores apresentado na Figura 16. Pela relação entre a primeira e a segunda componente principal observa-se que as amostragens do dia 24/06/2016, nos pontos Ciplan (CT e CM) e Rodoviária (RT e RM), bem como o ponto Ciplan no dia 01/10/2016, estão bem distantes de todas as outras amostras. Essa característica para PC1 vs. PC2, aliada às amostras para o ponto Fercal (F), no ano de 2016, serem muito mais próximas da amostra do ponto Ciplan no dia

18/05/2016, i.e. para valores positivos de PC1 e negativos de PC2, mostram uma particularidade para as amostras do ponto Ciplan (CT240616 e CT011016). Isso pode indicar que as amostras do ponto Fercal no ano de 2016 apresentam, a princípio, composições semelhantes ao ponto de coleta da Ciplan, descritas pelos valores negativos de PC2. Neste caso todos os pontos que representam amostras coletadas na região mais próxima das cimenteiras apresentam elementos característicos de PC1 positivos.

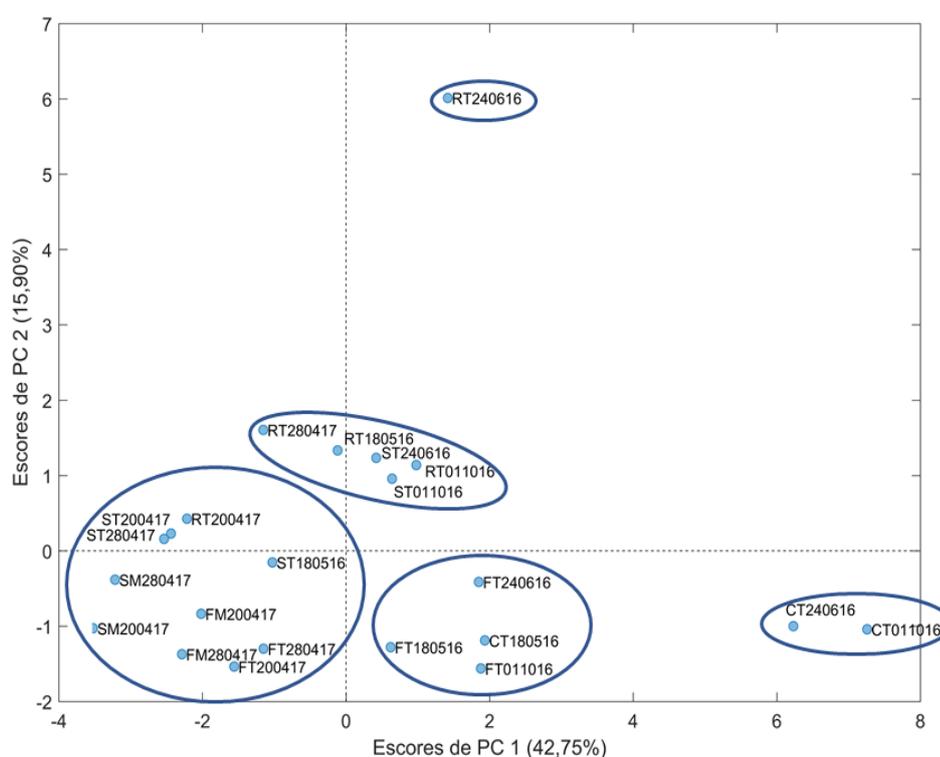


Figura 16 - Gráfico de escores de PC1 vs. escores de PC2, destacados os clusters identificáveis. Onde: R=Rodoviária, S=Setor Comercial Sul, F=Fercal, C=Ciplan, T=Partículas Totais e M = Partículas MP10.

Para valores negativos tanto de PC1 quanto de PC2 é possível observar semelhanças entre todas amostras de MP10 e algumas amostras dos pontos Rodoviária, Fercal e Setor Comercial Sul. As amostras da Fercal para 2016 mostram primariamente uma diferença das demais amostras para esse ponto em 2017, com valores positivos em PC1 e negativos em PC2, tal como todas as amostras do ponto Ciplan. Outro cluster apresentado é um pequeno grupo, neutro em PC1 porém

levemente positivo em PC2 com amostras dos pontos Rodoviária (RT) e Setor Comercial Sul (ST) em diferentes anos. Com exceção da amostra para o ponto Rodoviária no dia 24/06/2016, os pontos Setor Comercial Sul e Rodoviária parecem estar sempre associados, reforçando a semelhança na composição dos dois pontos, o que se espera dada a proximidade entre eles ser a maior observada dentre os pontos deste trabalho e ambos terem a característica de maior tráfego de veículos.

Para inferir melhor sobre o agrupamento observado no gráfico de PC1 vs. PC2 é necessário observar os pesos das variáveis, apresentado na Figura 17.

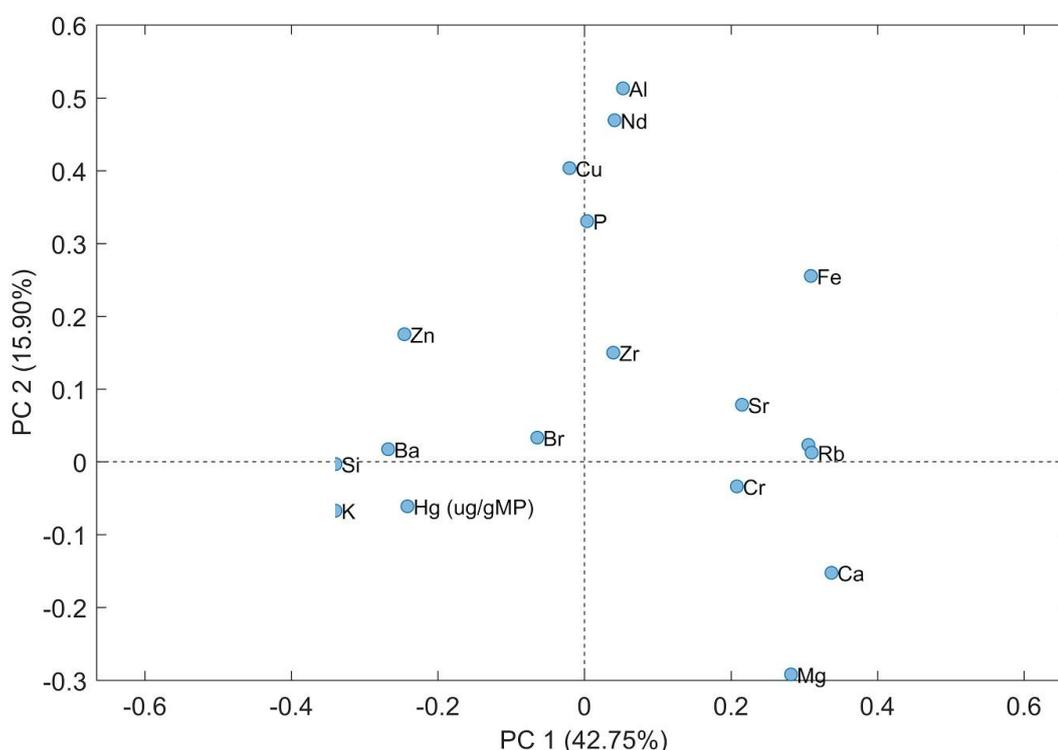


Figura 17 - Gráfico de pesos de PC1 vs. pesos de PC2

Pode-se observar que o peso positivo de PC2, está relacionado a concentrações maiores de Al, Nd, Cu e P. Pode-se associar à amostra RT240616 uma maior influência na variação positiva destes elementos por ser a amostra que mais apresenta escores positivos em PC2.

Valores negativos de PC1 estão associados principalmente a maiores concentrações dos elementos K, Si, Ba e Hg, bem como menores concentrações de Fe, Sr, Cr, Rb, Ca, Mg Al, Nd, Cu e P. Essa região pode ser associada a um cluster

onde se concentraram os materiais particulados finos (MP10) e alguns totais referentes à Fercal, Setor comercial Sul (SCS) e Rodoviária do ano de 2017. Para as amostras negativas em PC1 e levemente negativas em PC2 observa-se K, Si, Ba e Hg como metais mais importantes, dado que Ba e K são substitutos isomórficos de Ca, um dos principais elementos de interesse nos minérios extraídos e usados em plantas cimenteiras. Isto posto, há uma diferença entre as amostras dos pontos Fercal e SCS com MP10 e as demais amostras para estes pontos, mostrando uma maior relação entre o material particulado fino e as concentrações de mercúrio. Se espera que o ponto SCS esteja mais influenciado por emissões veiculares e que o ponto Ciplan esteja influenciado pelas queimas nos fornos e pela mineração. Por outro lado, o ponto Fercal, que se encontra ao lado de uma rodovia, provavelmente é influenciado tanto por automóveis quanto pelas mineradoras da região, estes dois últimos (Fercal e Ciplan) com mais semelhanças. Como o observado para o gráfico das duas primeiras componentes principais é que as amostras do ponto Fercal (MP10 e total), no ano de 2017, apresentam mais semelhanças com as amostras de MP10 para o ponto Setor Comercial Sul, em valores negativos de PC1 e PC2, estas amostras podem ser mais associadas às altas concentrações de mercúrio que as outras, reforçando a hipótese de associação de Hg com particulados finos.

Passando à análise do gráfico de escores de PC3 e PC4 (Figura 18), observa-se que PC3 e PC4 parecem explicar majoritariamente as diferenças entre as amostras de material particulado total dos pontos Rodoviária nos dias 18/05/2016 e 20/04/2017 e Ciplan total de 18/05/2016 em relação às demais amostras. Para inferir sobre essas diferenças é importante a análise dos pesos que cada elemento tem sobre estas componentes principais, apresentado na Figura 19.

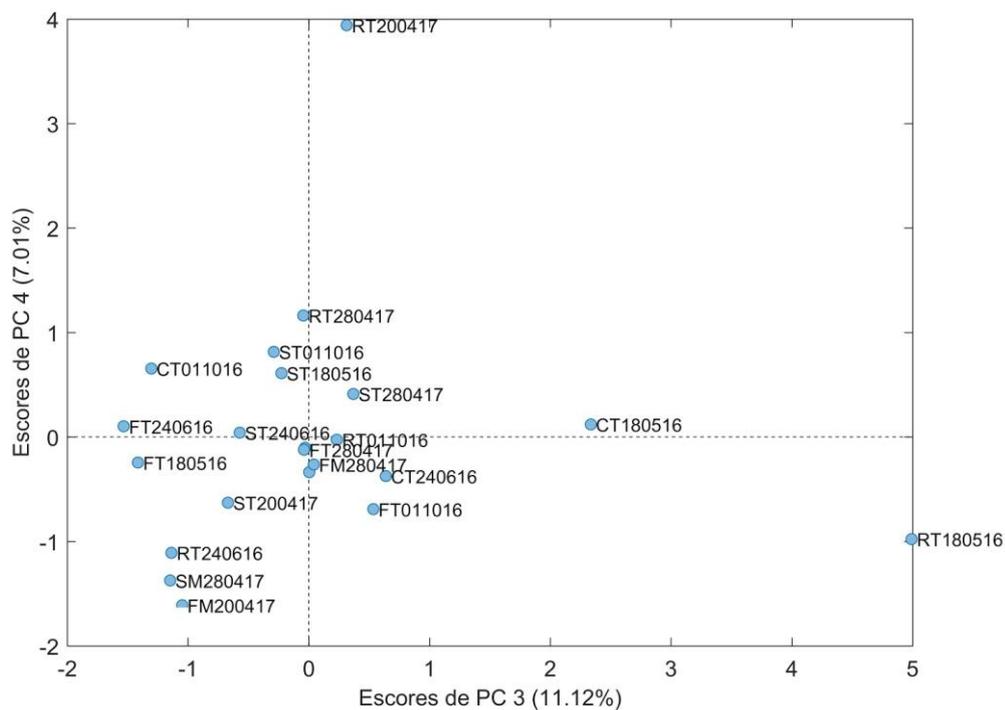


Figura 18 - Gráfico de escores de PC3 vs. escores de PC4. Onde: R=Rodoviária, S=Setor Comercial Sul, F=Fercal, C=Ciplan, T=Partículas Totais e M = Partículas MP10.

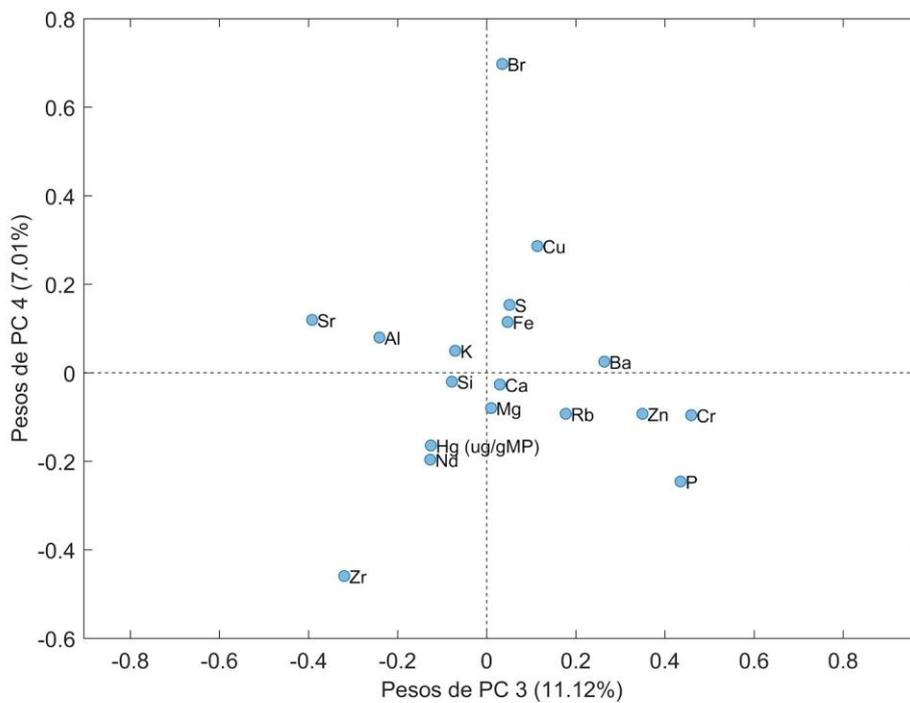


Figura 19 - Gráfico de pesos de PC3 vs. pesos de PC4

A partir do gráfico de pesos é possível notar que a principal variável para a PC4 é o Br, que aparece nos resultados de EDX como o elemento menos abundante registrado. A amostra do ponto Rodoviária do dia 20/04/2016 é a única amostra que apresenta concentrações não nulas de Br, como pode ser visto no anexo III. Para as amostras dos pontos Rodoviária e Ciplan do dia 18/05/2016 é possível ligar suas composições a maiores concentrações de Cr, Zn, Rb, P e Ba, sendo estes metais pouco associáveis a emissões provenientes do solo e mais à queima e partículas finas, com exceção do Ba. O Bário, como citado anteriormente, é um substituto isomórfico do Ca e pode indicar fontes de emissão de MP por solos não calcários comuns aos dois pontos do DF o que dificulta a identificação da hipótese da influência das cimenteiras sobre a região do Plano Piloto. Por fim, Zr é o elemento que mais contribui para escores negativos em PC3 e PC4, sendo que as amostras que mais se distinguem nessa região são RT240616, SM280417, FM200417...

Numa análise complementar, onde as distâncias euclidianas entre os clusters são comparadas entre si obteve-se um dendrograma, apresentado na Figura 20. Nesse gráfico é possível observar de forma conjunta a informação das 4 primeiras componentes principais, indicando que existe uma segregação dos pontos em 4 principais clusters, representados por diferentes colorações, onde as amostras podem ser correlacionadas entre si antes de sua caracterização mais específica.

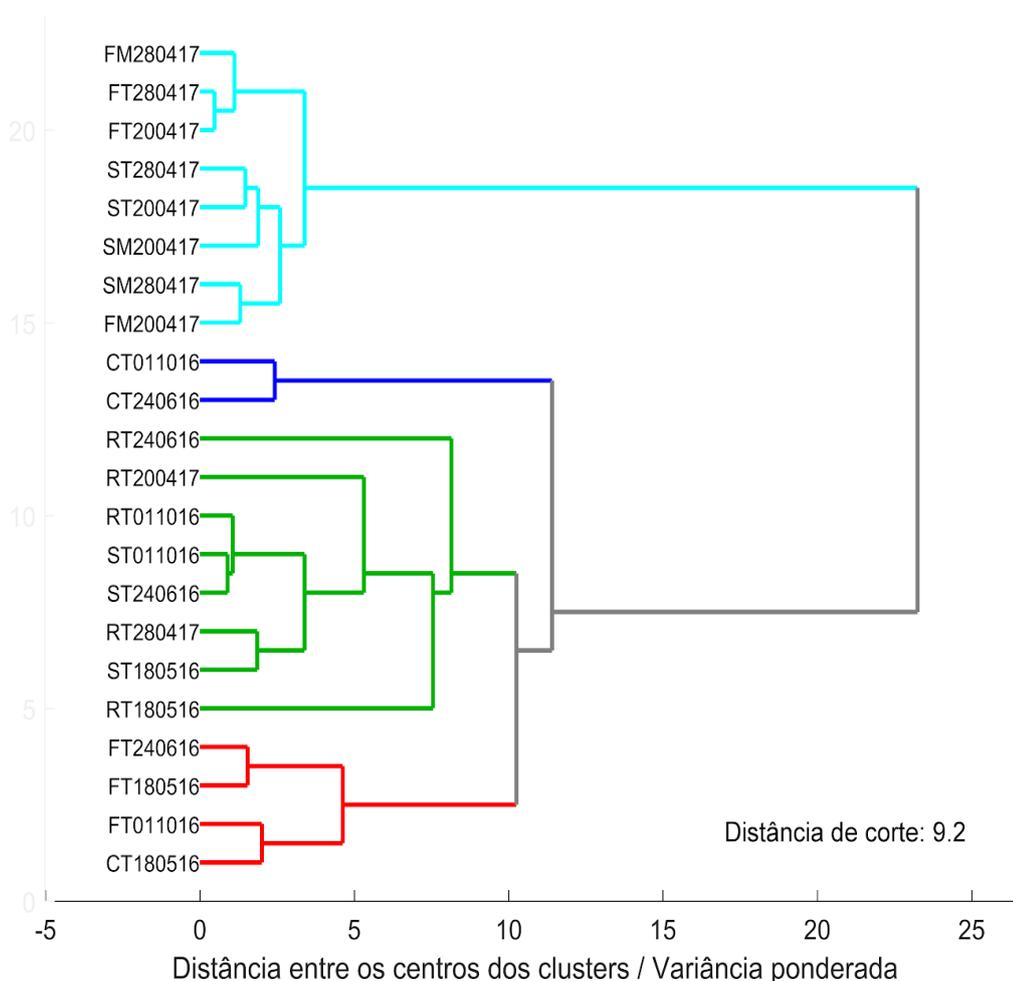


Figura 20 - Dendrograma de distâncias entre os clusters

Analisando o dendrograma foi possível perceber que as amostras do ano de 2017 estão quase todas juntas com exceção das amostras coletadas no ponto Rodoviária, que tem maior relação com os pontos localizados na região de Brasília para o ano de 2016. É interessante notar que essa distinção não é observada quando as componentes principais são analisadas duas a duas (e.g. PC1xPC2 e PC3xPC4). Observa-se ainda dois grupos bem concisos, os pontos Ciplan no auge da seca CT011016 e CT240616, bem como o grupo que engloba as amostras do ponto Fercal no ano de 2016 e a amostra Ciplan total 18/05/16 (CT180516).

Olhando para as diferenças dos três últimos clusters é possível notar uma diferença significativa entre os pontos da região da Fercal e do centro de Brasília, diminuindo a força da hipótese de que as emissões de MP na região da Fercal influenciam sobre a composição do MP coletado em outros pontos do DF. Neste

caso é possível inferir também que as emissões das mineradoras, representadas pelo ponto Ciplan, nem sempre são semelhantes às amostras obtidas na estação Fercal, o que pode ser associado a variáveis meteorológicas ou de cronogramas das atividades mineradoras. Neste último caso a hipótese de que o material particulado fino, com maiores concentrações de mercúrio, está associado à queima de combustíveis fósseis e seria mais importante para pontos com distâncias maiores, onde as frações mais pesadas de material particulado não alcançariam por não terem tanta capacidade dispersiva.

As amostras do ano de 2017, com exceção das amostras do ponto Rodoviária agregadas no primeiro cluster, mostram uma grande diferença entre as amostras do ano de 2016, mostrando que elas são mais confiáveis para inferir diferenças entre as frações de material particulado que para testar hipóteses sobre a influência das emissões da região Fercal sobre o MP no DF.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho demonstra parte da complexidade de se correlacionar os diferentes pontos de amostragem de MP no Distrito Federal. Com apenas 4 pontos este trabalho foi capaz de traçar hipóteses e verificar seus indícios através de análises elementares e testes estatísticos com uma variável e análise multivariada através de PCA e análise hierárquica. Encontrou-se indícios que corroboram com a primeira hipótese proposta no início deste trabalho, de que as concentrações de mercúrio em material particulado estariam majoritariamente associadas à queima de combustíveis fósseis que podem estar relacionados tanto às emissões veiculares quanto aos combustíveis queimados nos fornos das indústrias cimenteiras, sendo encontradas nas frações mais finas. Observou-se também tendências nas composições dos materiais particulado, pelas análises multivariadas, que oferecem um contraponto às hipóteses de trabalhos anteriores, a segunda hipótese proposta neste trabalho, na qual o DF seria fortemente influenciado pelas emissões das indústrias cimenteiras. Porém, os resultados obtidos não são suficientes para comprovar ou rejeitar qualquer uma das hipóteses. O que as análises de fato mostram é que a composição do ponto Ciplan é normalmente bem diferente dos demais pontos analisados nas amostras de PTS.

É importante destacar que o trabalho também proporcionou um primeiro contato com ferramentas quimiométricas para a análise multivariada de dados, as quais são conteúdos que não são vistos nos cursos de graduação em Química da UnB. Essas ferramentas proporcionaram uma mais fácil e melhor interpretação dos dados. Da mesma forma, pode-se ter contato com técnicas instrumentais pouco abordadas durante o curso.

Dada a simplicidade de se trabalhar com as técnicas instrumentais empregadas neste estudo, bem como a acessibilidade de se trabalhar com softwares matemáticos em quimiometria, este trabalho oferece um panorama inicial para a avaliação das composições elementares e das concentrações de mercúrio. Estudos sobre estes temas podem ser expandidos na região do DF para diversos pontos, principalmente com o uso de caixas amostradoras móveis como as usadas por Ferreira (2016). Este trabalho corrobora também com a importância do monitoramento da qualidade do ar no Distrito Federal, onde foi possível constatar

uma enorme variação nas concentrações de Hg e composições de outros elementos para amostras de diferentes localidades e amostras coletadas em diferentes anos. Apesar de realizar coletas destes materiais particulados e determinar sua concentração, o IBRAM poderia, com a inserção de análises simples como as empregadas neste trabalho para gerar dados ainda mais importantes para o monitoramento da qualidade do ar na região.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BELDOWSKA, M.; Saniewska, D.; Falkowska, L.; Lewandowska, A.; Mercury in particulate matter over Polish zone of the southern Baltic Sea. *Atmospheric Environment* 46, 2012.
- BIONDI, C. M.; Nascimento, C. W. A.; Neta, A. B. F.; Teores Naturais de Bário em Solos de Referência do Estado de Pernambuco. *R. Bras. Ci. Solo*, 35:1819-1826, 2011.
- BRO, R.; Smilde, A. K.; Principal component analysis. *Anal. Methods*, 2014,6, 2812.
- BYE, G.; Portland Cement. Third ed. ICE publishing. Londres, 2011.
- CAIQ, UnB. Procedimento Operacional Padrão Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva EDX-720 Shimadzu
- CENTURIONE, S. L.; Influência das Características das Matérias-Primas no Processo de Sinterização do Clínquer Portland. Dissertação de Mestrado. 1993.
- COSTA, E. B.; Nobre, T. R. S.; Guerreiro, A. Q.; Mancio, M.; Kirchheim, A. P.; Clínquer Portland com reduzido impacto ambiental. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 13, n. 2, p. 75-86, abr./jun. 2013.
- DENG, Q.; Particle deposition in the human lung: Health implications of particulate matter from different sources. *Environ Res.* 2019.
- DIAS, J. W. C. D.; AGV PTS (Amostrador de Grandes Volumes para Partículas Totais em Suspensão) Manual de Operação. ENERGÉTICA – Rio de Janeiro, 2016.
- DIAS, J. W. C. D.; AGV MP10 (Amostrador de Grandes Volumes para Partículas menores que 10 μm) Manual de Operação. ENERGÉTICA – Rio de Janeiro, 2016.
- Conama, Resolução CONAMA nº 491, de 19 de Novembro de 2018. D.O.U., Ed. 223, Pg. 155. 2018.

DRISCOLL, C. T.; Mason, R. P.; Chan, H. M.; Jacob, D. J.; Pirrone, N.; Mercury as a Global Pollutant: Sources, Pathways, and Effects. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47, 4967–4983

FERLIN, S.; Fostier, A.H.; Melendez-Perez, J.J.; A very simple and fast analytical method for atmospheric particulate-bound mercury determination. *Analytical Methods*, 2014;

FERRARI, R. Coprocessamento de Resíduos Industriais em Fornos de Clínquer. Cia de Cimento Itambé, 2014.

FERREIRA, V. H. C.; Identificação das fontes de material particulado atmosférico fino e grosso no Distrito Federal empregando marcadores iônicos solúveis em água. Dissertação de Mestrado, 2016.

FUNDACENTRO, O Tamanho das Partículas de Poeira Suspensas no Ar Ambientes de Trabalho. 2001

GOBBO, L. A.; Os compostos do clínquer Portland: sua caracterização por difração de raios-X e quantificação por refinamento de Rietveld. Tese de Mestrado

INPE, http://www.inpe.br/queimadas/portal/estatistica_estados
<acessado12/06/2019>

JACOBSON, M. Z.; Air pollution and global warming : history, science, and solutions; 2nd ed. Cambridge University Press, 2012.

JANDACKA, D. ; Durcanska, D.; Bujdos, M. The contribution of road traffic to particulate matter and metals in air pollution in the vicinity of an urban road. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, Vol. 50, 2017.

KULKARNI, P.; Chellam, S. Flanagan, J. B.; Jayantyc, R.K.; 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. Anal Chim Acta. 2007.

MARINGOLO, V.; Clínquer Co-Processado: Produto de Tecnologia Integrada para Sustentabilidade e Competitividade da Indústria de Cimento. Tese de Doutorado. 2001.

MASON, B.H. Princípios de geoquímica. Polígono Editora e Edusp, São Paulo, 1971. 403p.

MASON, J. R.; Mukherjee, A. B.; Stracher, G. B.; Streets, D. G.; Telmer, K. Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. Atmos. Chem. Phys., 10, 5951–5964, 2010.

MILLER, J. N.; Miller, J. C.; Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry. Sixth ed. Pearson, 2010.

MORAIS, L. M.; Determinação de mercúrio total no material particulado atmosférico do Distrito Federal, Brasil. Dissertação de Mestrado, 2016.

MSAMBIENTAL, <https://www.msambiental.com/cooprocessamento.php> <Acessado em 12/06/2019>

OBRIST, D.; Kirk, J. L.; Zhang, L.; Sunderland, E. M.; Jiskra, M.; Selin, N. E.; A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use. Ambio 2018, 47:116–140

PIRRONE, N.; Cinnirella, S.; Feng, X.; Finkelman, R. B.; Friedli, Leaner, H. R.; ROGERS, R.S.C.; Smith, F. An Evaluation of the high-volume method for determining suspended particles over short sampling times. EPA, 1974]

SKOOG, West, Holler, Crouch. Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

SKOOG, D. A.; West, D. M.; Principles of Instrumental Analysis, 7th ed. Cengage Learning, 2016.

SNIC, Relatório de Produção Nacional de Cimento por Regiões e Estados. Disponível em: <<http://snic.org.br/numeros-industria.php>> <Acessado em 12/06/2019>

SOUZA, A. M.; Poppi, R. J.; Experimento Didático de Quimiometria para Análise Exploratória de Óleos Vegetais Comestíveis por Espectroscopia no Infravermelho Médio e Análise de Componentes Principais: Um Tutorial, Parte I. Quim. Nova, Vol. 35, No. 1, 223-229, 2012.

STEFANIAK, E. A.; Alsecz, A.; Frost, R.; Máthé, Z.; Sajó, I.E.; Török, S.; Worobiec, A.; VanGrieken, R.; Combined SEM/EDX and micro-Raman spectroscopy analysis of uranium minerals from a former uranium mine. J. Hazard Mater, 2009.

TRYGG, J.; Chemometrics made easy. Umeå University, Sweden. 2003.

UNEP, Global Mercury Assessment 2018. UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch Geneva, Switzerland, 2019.

UNEP, Chemicals Branch, 2008. The Global Atmospheric Mercury Assessment: Sources, Emissions and Transport. UNEP-Chemicals, Geneva. 2009

USEPA; Compendium of Methods for Inorganic Air Pollutants. Chapter IO-5, Sampling and Analysis for Atmospheric Mercury , U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, 1999

USEPA; National Ambient Air Quality Standards (NAAQS), 2014 (Ou <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table> <Acessado 12/06/2019>

WANG, F; Wang, S.; Zhang, Lei; Yang, H.; Wu, Q.; Hao, J.; Characteristics of mercury cycling in the cement production process. Journal of Hazardous Materials 302. 2016.

WHO, Health Aspects of Pollution with Particulate Matter, Ozone and Nitrogen
Dioxide. 2003

ANEXOS

Anexo I - Condições analíticas para filtros de fibra de vidro no DMA-80

Adaptado de Ferlin, 2014.

Condição	Configuração
Temperaturas e tempos de secagem	25 a 200 °C por 50 s
	200 °C por 40 s
Temperaturas e tempos de queima	200 a 650 °C por 90 s
	650 °C por 90 s
Tempo de purga	30 s
Temperatura e tempo no amalgamador	850 °C por 12s
Temperatura da cubeta	125 °C
Tempo de registro do sinal	24 s
Pressão do ar	31 bar
Vazão do ar	100 mL/min

Anexo II - Resultados da análise de Hg nos filtros de MP

Amostras	Massa da alíquota (ng)	Massa média na alíquota (ng)	Desvio padrão	Coefficiente de Variação (CV)	Massa no filtro (ng)	Desvio	Intervalo de confiança (a =0,05)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Volume amostrado (m³)	Concentração (ugHg/gMP)	Concentração (ngHg/m³)	Concentração de MP (ug/m³)
Branco	0,731	0,524	0,160	30,425	12,062	3,670	4,563	-	-	-	-	-	-
	0,396												
	0,444												
	0,660												
	0,391												
CT180516	4,083	7,360	4,329	58,816	169,291	99,570	247,193	2,870	3,769	2068,34	0,188	0,082	434,60
	12,268												
	5,730												
FT180516	2,176	2,187	0,098	4,467	50,300	2,247	5,578	2,873	3,056	1669,00	0,275	0,030	109,65
	2,095												
	2,290												
RT180516	2,660	2,857	0,291	10,181	65,714	6,690	16,609	2,856	3,029	1712,56	0,379	0,038	101,14
	3,191												
	2,719												
ST180516	1,899	2,197	0,411	18,711	50,529	9,454	23,472	2,858	2,969	1463,17	0,457	0,035	75,49
	2,666												
	2,026												
CT240616	6,011	5,652	1,327	23,471	130,007	30,514	37,937	2,879	4,521	2039,61	0,079	0,064	805,40
	3,388												
	6,836												
	6,263												
	5,764												

Amostras	Massa da alíquota (ng)	Massa média na alíquota (ng)	Desvio padrão	Coefficiente de Variação (CV)	Massa no filtro (ng)	Desvio	Intervalo de confiança (a =0,05)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Volume amostrado (m³)	Concentração (ugHg/gMP)	Concentração (ngHg/m³)	Concentração de MP (ug/m³)
RT240616	3,343	3,939	0,653	16,574	90,605	15,016	18,669	2,878	3,113	1291,19	0,288	0,054	182,00
	3,387												
	4,454												
	3,718												
	4,794												
FT240616	2,638	2,537	0,089	3,5090	58,340	2,047	5,082	2,877	3,191	1685,00	0,248	0,045	186,71
	2,474												
	2,497												
ST240616	4,144	3,634	0,623	17,145	83,582	14,330	35,576	2,865	3,097	1773,73	0,359	0,047	131,08
	3,819												
	2,939												
CT011016	11,302	10,962	2,254	20,566	252,129	51,853	41,057	2,932	4,660	2075,78	0,146	0,121	832,31
	13,566												
	12,604												
	8,339												
	8,999												
RT011016	3,552	3,985	0,439	11,022	91,665	10,103	111,879	2,900	3,161	1553,16	0,351	0,059	168,17
	4,222												
	4,265												
	3,471												
	4,416												
FT011016	1,567	1,845	0,251	13,609	42,444	5,776	14,340	2,895	3,145	-	0,170	-	-
	2,056												
	1,913												
ST011016	2,409	2,235	0,237	10,626	51,401	5,462	13,559	2,982	3,045	1457,23	0,813	0,035	43,37
	2,331												
	1,964												

Amostras	Massa da alíquota (ng)	Massa média na alíquota (ng)	Desvio padrão	Coefficiente de Variação (CV)	Massa no filtro (ng)	Desvio	Intervalo de confiança (a =0,05)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Volume amostrado (m³)	Concentração (ugHg/gMP)	Concentração (ngHg/m³)	Concentração de MP (ug/m³)
FM200417	6,712	7,315	0,564	7,713	168,234	12,976	32,213	2,650	2,727	1838,88	2,199	0,091	41,60
	7,401												
	7,830												
FT200417	11,068	7,955	2,755	34,630	182,963	63,359	157,296	2,684	2,864	1664,00	1,012	0,110	108,65
	5,834												
	6,962												
SM200417	6,658	6,784	1,255	18,496	156,037	28,860	71,649	2,666	2,698	2349,57	4,907	0,066	13,53
	5,597												
	8,097												
ST200417	8,283	7,958	3,051	38,340	183,036	70,175	174,217	2,685	2,768	1446,32	2,187	0,127	57,87
	4,758												
	10,834												
RT200417	8,715	9,347	2,682	28,689	214,984	61,678	153,122	2,663	2,831	1445,36	1,282	0,149	116,03
	7,038												
	12,288												
FM280417	7,709	7,827	1,436	18,344	180,021	33,024	81,985	2,686	2,787	1895,02	1,789	0,095	53,09
	6,454												
	9,318												
FT280417	8,851	9,633	3,913	40,616	221,559	89,989	223,407	2,689	2,946	1663,00	0,864	0,133	154,24
	6,171												
	13,878												
SM280417	9,789	8,440	2,027	24,022	194,125	46,632	115,770	2,686	2,716	2338,83	6,449	0,083	12,78
	6,109												
	9,423												

Amostras	Massa da alíquota (ng)	Massa média na alíquota (ng)	Desvio padrão	Coeficiente de Variação (CV)	Massa no filtro (ng)	Desvio	Intervalo de confiança (a =0,05)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Volume amostrado (m³)	Concentração (ugHg/gMP)	Concentração (ngHg/m³)	Concentração de MP (ug/m³)
ST280417	9,081	9,926	3,173	31,963	228,298	72,971	181,158	2,708	2,779	1447,93	3,193	0,158	49,38
	7,261												
	13,436												
RT280417	10,625	11,647	2,936	25,208	267,878	67,526	167,641	2,695	2,819	1479,45	2,150	0,181	84,22
	9,358												
	14,957												

Anexo III - Resultados das análises por EDX

Amos.\Var.	Si	Ba	Ca	Al	K	Zn	Fe	S	Cr	Cu	Rb	Mg	Sr	Zr	P	Nd	Br
CT180216	45,324	16,862	14,214	9,045	5,572	4,101	2,093	1,598	0,084	0,021	0,004	0,969	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000
FT180516	53,476	12,133	11,655	9,640	6,297	3,735	1,320	1,177	0,000	0,000	0,000	0,539	0,026	0,002	0,000	0,000	0,000
RT180516	52,050	14,434	9,199	9,038	6,430	4,913	1,915	1,193	0,106	0,047	0,004	0,000	0,000	0,000	0,672	0,000	0,000
ST180516	55,151	14,159	8,527	9,400	6,530	4,211	1,080	0,840	0,000	0,042	0,000	0,000	0,027	0,000	0,034	0,000	0,000
CT240616	35,942	9,910	28,347	9,858	4,831	3,854	3,673	1,618	0,060	0,029	0,007	1,853	0,016	0,003	0,000	0,000	0,000
FT240616	51,819	11,410	12,297	11,365	6,069	3,371	1,903	1,356	0,000	0,009	0,004	0,372	0,024	0,002	0,000	0,000	0,000
RT240616	48,167	13,247	8,147	15,348	5,883	4,290	3,348	1,034	0,000	0,053	0,002	0,000	0,028	0,005	0,377	0,073	0,000
ST240616	52,268	13,999	7,233	12,218	6,355	4,563	2,214	0,886	0,000	0,036	0,006	0,189	0,029	0,003	0,000	0,000	0,000
CT011016	37,861	10,399	25,585	9,894	5,131	2,460	3,380	2,233	0,065	0,034	0,007	1,578	0,042	0,003	0,000	0,000	0,000
FT011016	50,392	13,285	13,135	9,131	6,220	4,061	1,596	0,972	0,085	0,004	0,005	1,086	0,027	0,002	0,000	0,000	0,000
RT011016	50,857	14,007	9,486	11,026	6,420	4,336	2,179	1,278	0,086	0,059	0,002	0,231	0,028	0,005	0,000	0,000	0,000
ST011016	53,657	13,145	8,472	11,393	6,200	3,864	1,686	1,447	0,047	0,062	0,002	0,000	0,025	0,002	0,000	0,000	0,000
FM200417	55,737	14,579	6,669	9,398	7,560	4,204	0,652	0,865	0,000	0,012	0,000	0,306	0,012	0,008	0,000	0,000	0,000
FT200417	54,772	14,345	7,786	9,245	7,456	4,131	0,822	0,751	0,000	0,011	0,000	0,669	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000
SM200417	58,463	14,956	3,838	9,063	7,891	4,567	0,472	0,716	0,000	0,022	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000
ST200417	57,752	14,313	4,232	9,967	7,797	4,164	0,789	0,879	0,000	0,048	0,000	0,000	0,012	0,005	0,040	0,000	0,000
RT200417	55,175	14,661	5,047	10,419	7,655	4,382	1,664	0,935	0,000	0,045	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,003
FM280417	54,778	14,775	7,533	9,290	7,648	4,322	0,744	0,475	0,000	0,011	0,000	0,410	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000
FT280417	52,047	14,272	9,871	9,880	7,230	4,176	1,182	0,553	0,000	0,011	0,000	0,766	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000
SM280417	57,811	14,386	4,650	9,728	7,741	4,236	0,690	0,708	0,000	0,033	0,000	0,000	0,012	0,006	0,000	0,000	0,000
ST280417	55,960	14,801	5,262	9,866	7,799	4,296	0,846	1,009	0,000	0,057	0,000	0,000	0,013	0,000	0,090	0,000	0,000
RT280417	51,495	14,307	6,273	12,696	7,344	4,354	2,284	1,167	0,000	0,068	0,000	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000