

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
AMBIENTAL

ESTUDO DOS AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS BIOGÊNICOS
E DE QUEIMADA

LUCAS CARDOSO RAMOS

ORIENTADOR: PROFº DRº JOÃO BASSO MARQUES
COORIENTADOR: PROFº DRº FLÁVIO CÉSAR VICENTIN

Cuiabá, MT
Fevereiro/2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
AMBIENTAL

ESTUDO DOS AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS BIOGÊNICOS
E DE QUEIMADA

LUCAS CARDOSO RAMOS

*Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-graduação em Física
Ambiental da Universidade Federal
de Mato Grosso, como parte dos
requisitos para qualificação de
mestrado.*

ORIENTADOR: PROFº DRº JOÃO BASSO MARQUES
COORIENTADOR: PROFº DRº FLÁVIO CÉSAR VICENTIN

Cuiabá, MT
Fevereiro/2023

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação à memória de
minha avó, Zany Gonçalves Cardoso.

Por toda sabedoria e amor
compartilhados comigo, sua
existência tornou a vida mais leve e
alegre.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela existência humana, pelas oportunidades e pela força necessária para caminhar em direção aos objetivos.

Aos meus orientadores João Basso Marques e Flavio Cesar Vicentin, pelo apoio, direcionamento e paciência durante a pesquisa de mestrado.

Aos professores Marcelo Biudes, Nadja Machado, Iramaia J. C. de Paulo, Sergio R. de Paulo, Paulo Arruda, Denilton C. Gaio, Carmem Ortiz, Francisco Lobo e José Souza Nogueira (em memória) pela atenção e por todos os conhecimentos compartilhados comigo durante a pós-graduação.

Aos integrantes do Laboratório de Física Atmosférica do Instituto de Física da USP, em especial Paulo Artaxo, Fernando G. Morais e Fábio Jorge pela receptividade e suporte para realização deste trabalho.

Aos integrantes do Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental, entre eles Thais C. Brunelli, Amanda C. Araujo, Martin Kotsis, Rayanna de Oliveira, Thamiris Amorim, Matheus Lima e professor Leone Curado pelo empenho na coleta dos aerossóis atmosféricos e pelas valorosas discussões científicas.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro para realização desta pesquisa, processo nº23108.041402/2021-02.

A Ana Carolina pela companhia, aprendizagem e bons momentos compartilhados.

A família e amigos por me incentivarem nas empreitadas e sempre emanarem bons sentimentos para mim.

EPÍGRAFE

“Jamais perca seu equilíbrio
por mais forte que seja
o vento da tempestade
busque no interior o abrigo”
– Ponto de Equilíbrio

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SIGLAS.....	ix
RESUMO	x
ABSTRACT	x
1. INTRODUÇÃO	9
1.1. PROBLEMÁTICA.....	9
1.2. JUSTIFICATIVA.....	10
1.2.1. Objetivos.....	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	12
2.1. ATMOSFERA TERRESTRE	12
2.1.1. Aerossóis atmosféricos	14
2.1.2. Aerossóis carbonáceos.....	19
2.2. INTERAÇÃO RADIAÇÃO E MATÉRIA	23
2.2.1. Espectro eletromagnético.....	23
2.2.2. Interação entre aerossóis e a radiação.....	27
2.3. ESPECTROSCOPIA.....	32
2.3.1. Fluorescência de Raios X	34
2.3.2. Espectroscopia de fotoelétrons	36
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	43
3.1. MATERIAL	43
3.1.1. Local de estudo	43
3.1.2. Ecossistema do Pantanal.....	44
3.1.3. Medidas de precipitação, umidade relativa e focos de queimadas	46
3.1.4. Equipamentos utilizados na coleta e análise dos aerossóis.....	47
3.2. MÉTODOS.....	50
3.2.1. Sistema de coleta das amostras de aerossóis atmosféricos	50
3.2.2. Análise Gravimétrica	52
3.2.3. Análise de Refletância Óptica.....	54
3.2.3. Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia	56
3.2.4. Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X.....	57

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1. RESULTADOS DA COLETA E CONCENTRAÇÃO EM MASSA DE AEROSSÓIS	61
4.1.1. Resultados relativos as medidas de refletância óptica	65
4.1.2. Regressão linear da concentração de BC e material particulado inalável fino	67
4.4. VARIABILIDADE TEMPORAL NAS CONCENTRAÇÕES DE AEROSSÓIS	68
4.2.1. Influência de fatores naturais	69
4.2.1. Influência antropogênica.....	70
4.3. RESULTADOS DA ANÁLISE DOS ESPECTROS XPS.....	71
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	75
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	77
7. REFERÊNCIAS	78
8. ANEXO.....	86

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Perfil vertical da atmosfera com a variação da média de temperatura e pressão	13
FIGURA 2 – Fontes naturais de emissão de aerossóis atmosféricos. Aerossóis primário - são emitidos diretamente das fontes emissoras. Aerossóis secundários - são formados na atmosfera a partir de precursores gasosos.....	17
FIGURA 3 – Distribuição de tamanho de aerossol e morfologia para vários tipos de aerossóis atmosféricos	18
FIGURA 4 – micrografia eletrônica de varredura e mapeamento de elementos de partículas de <i>Black Carbon</i> (a) na fração argila e (b) na fração de densidade $< 2 \text{ g cm}^{-3}$ (vermelho=carbono, azul=oxigênio).....	21
FIGURA 5 – Ilustração do espectro eletromagnético associado à frequência de oscilação da onda e algumas aplicações.....	25
FIGURA 6 – Mecanismos de interação da radiação com uma partícula de aerossol	28
FIGURA 7 – Esquema representativo da transmissão da luz através de um material, I_0 = radiação incidente, I = radiação transmitida, c = concentração molar, ϵ o coeficiente de extinção molar e L = caminho óptico	30
FIGURA 8 – Interação entre os Raios X e a matéria. As propriedades físicas e estruturais podem ter características diferentes entre a superfície e o <i>bulk</i>	34
FIGURA 9 – Transições que compõe as linhas de emissão da fluorescência de Raios X.....	36
FIGURA 10 – Processo de emissão de fluorescência por Raios X em uma partícula. a) Irradiação incidindo na partícula. b) o elétron é ejetado para fora da amostra. c) Emissão de raios-X secundários quando a vacância é preenchida por outro elétron. Trocar imagem	Erro! Indicador não definido.
FIGURA 11 – Curva universal do caminho livre médio do elétron [$\text{\AA}$] para elementos em função da energia dos elétrons [eV].....	38
FIGURA 12 – Esquema do processo de emissão de fotoelétrons de uma amostra. Um fóton ($h\nu$) provoca a emissão de um elétron com energia de ligação (E_b), Φ_A é a função trabalho do analisador e (E_{kin}) define a energia cinética do elétron emitido	39
FIGURA 13 – Espectro exploratório de XPS para amostra contendo vários componentes sobre alumina	42

FIGURA 14 – Localização da Base Avançada de Pesquisa do Pantanal (BAAP)	43
FIGURA 15 – (A) Distribuição da precipitação média anual no Pantanal (B) Distribuição da precipitação média mensal durante a estação seca no Pantanal a partir da base de dados CHIRPS	45
FIGURA 16 – (A) Foto da base de coleta de aerossóis atmosféricos do BAPP (B) Esquema do funcionamento da coleta de aerossóis	51
FIGURA 17 - Equipamentos utilizados na análise gravimétrica (A) o eliminador de estática (B) filtros de polipropileno (C) conjunto da balança eletrônica	52
FIGURA 18 - Esquema da montagem dos filtros	53
FIGURA 19 – Aparelho utilizado de Refletância Óptica em operação no LFA/ IFUSP	55
FIGURA 20 – Representação do equipamento de Fluorescência de raios X – Epsilon 5 (PANanalytical) em operação no LFA/ IFUSP. (1) Tubo de raios-X de Sc/W de alta voltagem; (2) Trajetória óptica tridimensional; (3) Alvos secundários usados para melhorar a excitação das amostras; (4) Detector de raios-X (PAN-32 Ge)	57
FIGURA 21 – Esquema representativo do experimento de XPS com fonte de raios-X convencional	58
FIGURA 22 – Estação experimental XPS em atividade na Linha de Luz IPÊ/CNPq	59
FIGURA 23 – (A) Fonte de Raios X convencional (B) Bomba iônica acoplados à estação experimental XPS	60
FIGURA 24 – Foto dos filtros amostrados logo após a segunda pesagem	61
FIGURA 25 – Série temporal do material particulado inalável fino na BAPP, entre o período de 25 de agosto a 7 de outubro de 2022 FONTE: elaborado pelo autor	63
FIGURA 26 – Série temporal da concentração de <i>Equivalent Black Carbon</i> na BAPP	67
FIGURA 27 – Gráfico de dispersão dos valores de concentração de EBC e PM fino presentes nos filtros na BAPP	68
FIGURA 28 – Série histórica da umidade relativa em [%] e do acumulado de chuva em [mm] na cidade de Cuiabá	69
FIGURA 29 – Série histórica do número de focos de queimada em regiões próximas ao BAPP	71

FIGURA 30 – (A) Espectro <i>longscan</i> de padrão Au (B) Picos da camada 4f do Au em alta resolução para calibração em energia da técnica XPS	72
FIGURA 31 – Espectro <i>longscan</i> da amostra de aerossóis da Amazônia depositados sobre filtro de teflon	73
FIGURA 32 – Espectro de alta resolução do nível C1s da amostra PS-ATTO-61F	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Medidas de acumulado de chuva (AC) em [mm], umidade relativa (UR) em [%] e o número de FQ obtidos através de bancos de dados eletrônicos	46
TABELA 2 – Equipamentos utilizados para realização da coleta e das análises dos aerossóis atmosféricos do Pantanal.....	47
TABELA 3 – Resultado da análise gravimétrica, sendo a massa acumulada (m_a) dada em [μg], tempo de amostragem [min], volume aspirado (V) em [m^3] e concentração em massa do $\text{PM}_{2,5}$ (C) em [$\mu\text{g m}^{-3}$] *Dados imputados estimados a partir de parâmetros da coleta	62
TABELA 4 – Medidas descritiva das concentrações do material particulado fino na BAPP, o desvio padrão (σ) representa o quanto os valores da série se afastam da média e N é o número de filtros utilizados na contagem. *Foram considerados dados imputados	64
TABELA 5 – Medidas descritiva das concentrações de <i>Black Carbon</i> na BAPP, o desvio padrão (σ) representa o quanto os valores da série se afastam da média e N é o número de filtros utilizados na contagem. *Foram considerados dados imputados	66

LISTA DE SIGLAS

ATTO -	<i>Amazon Tall Tower Observatory</i>
BAPP -	Base Avançada de Pesquisa do Pantanal
BC -	<i>Black Carbon</i>
BrC -	<i>Brown Carbon</i>
CETESB -	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNPEM -	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CONAMA -	Conselho Nacional do Meio Ambiente
C _{soot} -	Carvão de fuligem
EBC -	<i>Equivalent Black Carbon</i>
EC -	<i>Elementar Carbon</i>
EDXRF -	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>
GC -	<i>Graphitic Carbon</i>
IC -	<i>Inorganic Carbon</i>
IMFP	<i>Inelastic Mean Free Path</i>
INPE -	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LASA -	Laboratório de Aplicações de Satélites Ambientais
LFA-IFUSP -	Laboratório de Física Atmosférica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo
LNLS -	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
OC -	<i>Organic Carbon</i>
ppm -	partículas por milhão
PM -	<i>Particulate Matter</i>
PM ₁₀ -	Partículas inaláveis, entre 10 µm e 2,5 µm
PM _{2,5} -	Partículas inaláveis finas, menores que 2,5 µm
PPGFA -	Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental da
UFMT -	Universidade Federal do Mato Grosso
RX -	Raios X
TC -	<i>Total Carbon</i>
TEY -	<i>Total Electron Yield</i>
UFMT -	Universidade Federal do Mato Grosso
VOC -	<i>Volatile Organic Carbon</i>
WHO -	<i>World Health Organization</i>
XPS -	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

RESUMO

Os aerossóis atmosféricos são partículas sólidas ou líquidas que permanecem suspensas na atmosfera, são agentes fundamentais para a dinâmica da atmosfera terrestre. A queima de biomassa é um fator que contribui para o aumento na concentração de aerossóis em regiões próximas, provocando também um aumento na concentração de *Black Carbon* (BC). As técnicas de Gravimetria e Refletância Óptica foram utilizadas, respectivamente, para determinar a concentração em massa e concentração de BC dos aerossóis depositados no filtro. A presença de elementos químicos presentes na amostra pode ser determinados através das técnicas de Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF) e Espectroscopia de Fotoelétrons por excitação de Raios X (XPS), respectivamente, elas são utilizadas para determinar a composição elementar no volume da amostra e a qualidade e quantidade de elementos presentes em sua superfície. As amostras de aerossóis depositados em filtros de polipropileno foram coletadas na Região Pantaneira Mato-Grossense dentro da Base Avançada de Pesquisa do Pantanal entre o período 25 de agosto de 2022 e 14 de setembro de 2022. A caracterização das amostras identificou um valor máximo de $83,66 \pm 10,99 \mu \text{ m}^{-3}$ para concentração de PM fino (diâmetro $< 2,5 \mu \text{ m}$), o valor médio de concentração em massa para o período foi de $36,62 \pm 11,98 \mu \text{ g m}^{-3}$. Houve indícios de aumento na concentração em massa dos aerossóis atrelados a quantidade de focos de queimadas próximos a região de estudo, de modo que, os períodos com maior número de focos de queimada também registraram maior concentração no PM. A concentração média de BC durante o período de análise foi de

palavras chave: aerossóis, , EDXRF, XPS

ABSTRACT

Atmospheric aerosols are important agents that act in the dynamics of the Earth's atmosphere. Techniques for collecting and analyzing these particulates are of great scientific interest, as they provide information about the atmospheric conditions in a given region. The intense picture of climate change suffered in the 21st century also requires a greater understanding of aerosols. This work was developed with the aim of analyzing the atmospheric composition of the Mato-Grossense Pantanal Region, a unique biome with an incomparable natural wealth. We used the techniques of X-Ray Fluorescence Spectrometry by Energy Dispersion and

Photoelectron Spectroscopy by X-Ray Excitation in line with other techniques of analysis and collection of aerosols to identify which elements and their respective concentration in samples from the Pantanal.

keywords: atmospheric aerosols, particulate matter, XPS, EDXRF

1. INTRODUÇÃO

1.1. PROBLEMÁTICA

A fragrância de um perfume, o cheiro de terra úmida após a chuva e até mesmo o odor do abastecimento de um carro, são um alerta do nosso olfato de que algo diferente está presente na composição do ar. Ao subirmos em um lugar alto e olhar para o horizonte, é possível notar que além de nuvens existe algo a mais na atmosfera, em grandes centros urbanos ou em áreas rurais com queimadas intensas fica ainda mais evidente a existência desses materiais na atmosfera, devido a perceptível diminuição da visibilidade propiciada por eles. O que há em comum nas diferentes situações apresentadas é a presença dos aerossóis atmosféricos, pequenas partículas sólidas ou líquidas - com diâmetros de alguns nanômetros até $100\text{ }\mu\text{m}$ - que permanecem em suspensão na atmosfera, eles são agentes atmosféricos que influenciam nas condições climatológicas locais e até globais. São indispensáveis para a atmosfera e para que exista vida no planeta, como no caso da Floresta Amazônica, que anualmente recebe toneladas de poeira do Deserto do Saara em um carregamento que fornece o fósforo necessário para a manutenção das plantas na região. Apesar disso, as altas taxas de emissões antropogênicas tem modificado rapidamente a estabilidade do clima mundial em um curto período de tempo.

Os aerossóis atmosféricos são formados por um conjunto de muitas partículas, com diferentes tamanhos e composições, basicamente as fontes emissoras determinam o tipo de particulado. Suas propriedades peculiares dão a eles papel fundamental na dinâmica atmosférica, algumas dessas particularidades são: transporte de substâncias, grande tensão superficial, higroscopicidade, propriedades ópticas e térmicas, reações químicas com outras substâncias da atmosfera, atuação como núcleos de condensação de nuvens (NCN), além disso, possuem grande variabilidade espacial e temporal, cada uma dessas propriedades gera consequências na dinâmica da atmosfera local. Sobre os diferentes tamanhos de aerossóis, é denominado material particulado inalável os que apresentam diâmetro entre $10\text{ }\mu\text{m}$ e $2,5\text{ }\mu\text{m}$ (PM_{10}), enquanto o material particulado inalável fino tem diâmetro inferior a $2,5\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$).

O conhecimento empírico da existência dos aerossóis pela humanidade remonta os tempos da Idade Média, cujos registros mostram termos como “miasma” e “ar empestado” para descrever uma atmosfera poluída e repleta desses particulados. Entretanto, as influências de altas concentrações de material particulado (PM, do inglês *Particulate Matter*) vão além da diminuição na visibilidade e da absorção e espalhamento da radiação solar que chega ao planeta. Por exemplo, o particulado inalável fino é absorvido pelo organismo e se aloja em diferentes partes do corpo, podendo causar problemas respiratórios e alergias. O século XX trouxe à ciência e tecnologia dos aerossóis atmosféricos um avanço significativo, no que diz respeito a evolução de técnicas para caracterização da composição elementar e da compreensão da estrutura eletrônica de partículas, como as que foram utilizadas neste trabalho.

A região do Pantanal possui uma grande importância socioeconômica e ecológica que muitas vezes é negligenciada pelo país. As intensas atividades humanas têm gerado consequências para o ecossistema como um todo, o grande volume de emissões pelo uso da terra e a utilização de fogo para eliminar matéria orgânica, resultam em perda da biomassa e aumento nas concentrações de carbono na atmosfera do ecossistema. Além disso, a região Pantaneira Mato-Grossense carece de análises relacionadas à caracterização das propriedades físicas e químicas dos aerossóis atmosférico e da superfície dessas amostras, pois essa camada dos particulados é a que mais interage com o ambiente, modificando e afetando a dinâmica da atmosfera local.

1.2. JUSTIFICATIVA

A região do Pantanal Mato-Grossense é privilegiada e constitui um ecossistema único no mundo, que detém uma fauna e flora riquíssima. Além disso, o clima apresenta variações sazonais o período seco e frio compreende os meses de abril a setembro, enquanto o período quente e chuvoso inicia-se em outubro e se encerra em março. Em decorrência da duração, intensidade e distribuição da precipitação surgem inundações nem algumas partes da planície do Pantanal. Nas últimas décadas o ecossistema tem sofrido transformações, tanto pelas intensas queimadas que castigam

o bioma no período seco, quanto pelo uso excessivo da terra pelo agronegócio que promove grandes emissões de PM.

O mundo sofre uma realidade de mudanças climáticas cada vez mais intensas e há um crescente interesse pelo estudo do Meio Ambiente tanto pelo Brasil, quanto pela comunidade internacional. Nesse sentido, é importante promover estudos que determinam a concentração dos particulados e os caracterize física e quimicamente, estudos desse tipo auxiliam na compreensão da dinâmica atmosférica. E também podem contribuir para boas tomadas decisões em questões técnicas e políticas, permitindo uma atuação mais assertiva para mitigar os problemas gerados pela poluição e pelas mudanças climáticas.

Além das alterações na paisagem sofridas pelo Pantanal, também há alterações nas espécies de aerossóis atmosféricos que circulam na região, o que impacta nas condições climáticas e nas interações que ocorrem entre a biota, a atmosfera e os seres humanos. Cabe à comunidade científica estudar e manter registros atualizados e confiáveis das condições atmosféricas e da composição elementar do PM dessa região estrategicamente importante para o país.

Outro aspecto importante da caracterização dos aerossóis atmosféricos do Pantanal é permitir uma melhor compreensão dos impactos humanos ao bioma e as consequências desastrosas que isso pode acarretar, como acidificação da atmosfera por ácidos orgânicos, contaminação das bacias hidrográficas pela deposição de espécies de aerossóis produzidas durante a aplicação de agrotóxicos e por consequência, a extinção de espécies animais e vegetais por conta de ações antrópicas.

Portanto, a realização de um estudo que caracterize físico-quimicamente o material particulado do Pantanal Mato-Grossense, analise sua variação ao longo do tempo em decorrência de condições meteorológicas e antropogênicas e além disso, que permita uma compreensão da estrutura eletrônica desses aerossóis é importante e produz uma série de dados que também pode beneficiar outros estudos científicos.

1.2.1. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é **caracterizar o material particulado** de amostras de aerossóis atmosféricos coletados na região do Pantanal Mato-Grossense e Amazônia.

Objetivos específicos:

1. Determinar a concentração em massa total do $PM_{2,5}$ de aerossóis coletados durante o período de estudo;
2. Caracterizar o $PM_{2,5}$ para determinar o teor de *Black Carbon* e quantificar a presença de elementos no volume da amostra durante o período;
3. Analisar a variação temporal nas concentrações e comparar com dados de focos de queimada e precipitação na região, para identificar a influência desses fenômenos na concentração e composição do $PM_{2,5}$;
4. Interpretar o espectro de fotoelétrons de amostras de aerossóis coletados e estimar as concentração relativas de elementos químicos presentes na superfície da amostra.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. ATMOSFERA TERRESTRE

A estrutura da atmosfera em perfil vertical apresenta 4 camadas principais – definidas a partir de uma faixa de altitude – com características distintas uma das outras, essas camadas são: a troposfera, a estratosfera, a mesosfera e a termosfera, como pode ser observado na Figura 1. A massa total da atmosfera se concentra nas altitudes mais baixas, cerca 99% da massa total que a compõe está nos 30 primeiros quilômetros de altitude, para fins de comparação, essa faixa de 30 km representa somente 0,5% do diâmetro terrestre. A troposfera é de grande interesse desse estudo, pois detém sozinha cerca de 80% da massa total da atmosfera, por estar situada próxima ao solo a maior parte dos aerossóis atmosférico permanecem suspensos nessa camada. (IPCC, 2021; REICHARDT; TIMM, 2004; SANTOS JUNIOR, 2015; SEINFELD; PANDIS, 2006).

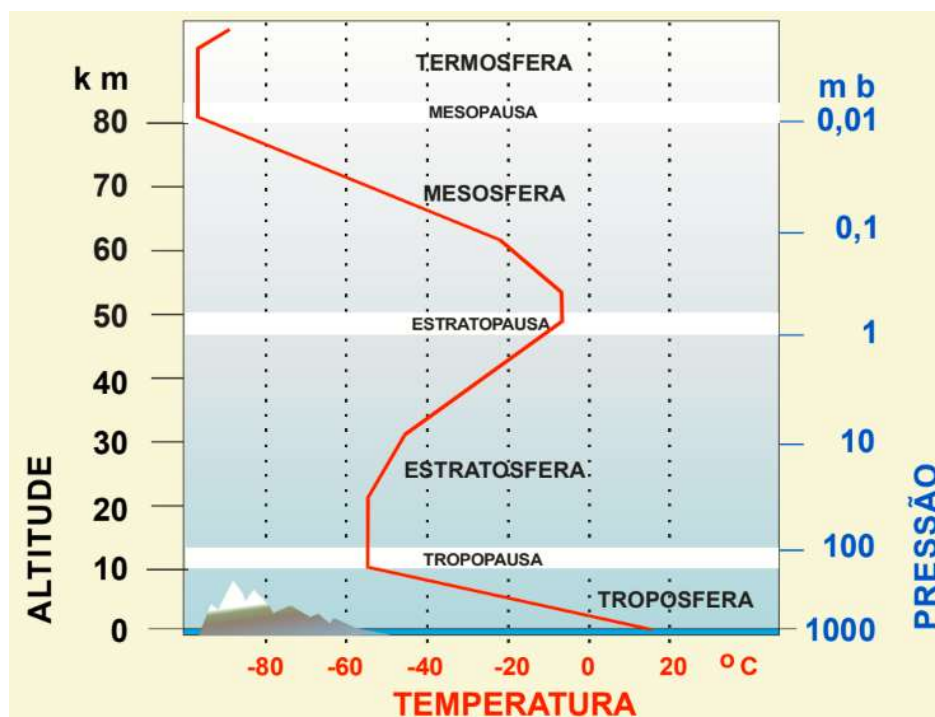


FIGURA 1 – Perfil vertical da atmosfera com a variação da média de temperatura e pressão
FONTE: VAREJÃO-SILVA, 2006

A composição geral da atmosfera seca é bem conhecida, sendo ela composta de 78% nitrogênio diatômico, aproximadamente 21% oxigênio diatômico, cerca de 1% de argônio e por volta de 1% de outros constituintes, ela se mantém quase constante durante ao longo do tempo (REICHARDT; TIMM, 2004). Entretanto, ela não é homogênea e dependendo da localidade e principalmente, das emissões realizadas naquela região, podemos ter uma variação na composição da atmosfera local. Outro fato de destaque da atmosfera, no aspecto das mudanças climáticas, é a grande elevação na concentração de dióxido de carbono desde o fim do período pré-industrial até os dias atuais, entre o ano de 1800 e 2005, a concentração aumentou de 280 ppm (partículas por milhão) para quase 400 ppm, um aumento de aproximadamente 40% (IPCC, 2013).

O Brasil conta com um importante órgão regulador o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), cuja resolução nº491/2018 (CONAMA, 2018), define os poluentes atmosféricos como sendo “qualquer forma de matéria em quantidade, concentração, tempo ou outras características, que tornem ou possam tornar o ar impróprio ou nocivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos

materiais, à fauna e flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade ou às atividades normais da comunidade”. O Relatório de Qualidade do Ar do Estado de São Paulo de 2020, elaborado pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo) (CETESB, 2020), apresenta o grupo de poluentes conhecidos como indicadores da qualidade do ar, neste seletivo grupo está incluso: o PM, o monóxido de carbono (CO), o dióxido de enxofre (SO₂), dióxido de nitrogênio (NO₂) e ozônio (O₃), a razão deles serem escolhidos como parâmetro é por conta de sua frequência de aparição na atmosfera e por causar efeitos negativos à saúde humana e danos ao meio ambiente.

2.1.1. Aerossóis atmosféricos

Os aerossóis atmosféricos, são um conjunto de diferentes partículas que permanecem suspensas na atmosfera, até que a precipitação ou outros mecanismos como a vegetação os depositam na superfície da terra (ZHANG *et al.*, 2001). Eles pertencem a fração de 1% de outros constituintes da composição atmosférica, e apesar da concentração relativamente baixa realizam papéis fundamental na manutenção da dinâmica atmosférica (SEINFELD; PANDIS, 2006). Figuras célebres da história se voltaram a problemática dos aerossóis, como Leonardo da Vinci, que realizou a primeira produção de aerossóis em laboratório e Sir Francis Bacon, que em 1600 relatou queixas ao Rei da Inglaterra da destruição da colheita de uvas por conta da queima de algas marinhas (COLBECK; LAZARIDIS, 2014).

Eventos naturais são emissores importantes de aerossóis, podemos destacar algumas partículas emitidas por esses eventos como a poeira do solo, o sal marinho – esses particulados apresentam diâmetro entre 1 - 10 µm –, o material expelido por uma erupção vulcânica e os compostos orgânicos voláteis (VOC, do inglês *Volatile Organic Compound*) entre outros. Outro grupo de destaque desses particulados emitidos pela natureza são os chamados aerossóis biogênicos, eles são emitidos a partir de processos realizados por seres biológicos, incluindo os pólenes (com diâmetro entre 1 - 10 µm) e agregados moleculares contendo bactérias. Ao longo de sua história os seres humanos desenvolveram suas indústrias e sociedades ao ponto de se tornarem grandes fontes emissoras de aerossóis atmosféricos, essas partículas são classificadas como aerossóis

antropogênicos e incluem as emissões veiculares e industriais, o PM produzido pela queima de matéria orgânica (biomassa) e de combustíveis fósseis, majoritariamente o diâmetro dos aerossóis antropogênicos tem diâmetro inferior a 1 μm . Apesar de todo conhecimento acumulado sobre os aerossóis atmosféricos, ainda existem grandes questões a serem respondidas sobre os mecanismos e consequência da interação dos aerossóis com a atmosfera e dos impactos que a presença de altas concentrações de PM causam no meio ambiente e saúde humana (ALVES, 2005; BZDEK; REID; COTTERELL, 2020; SEINFELD; PANDIS, 2006).

A concentração em massa de aerossóis atmosféricos é um parâmetro importante, pois determina a massa dessas partículas presentes em uma unidade de volume. De modo que, altos valores de concentração em massa indicam grande quantidade de particulados na atmosfera (CETESB, 2020). Grandes polos industriais e zonas com intensas emissões veiculares como na cidade de Cubatão/SP registra altos níveis de poluição atmosférica por conta das emissões e condições do relevo, em estudos realizados entre 2003 e 2008 a concentração média de PM_{10} foi de $33 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto o valor máximo atingiu $187,65 \mu\text{g m}^{-3}$ (NARDOCCI *et al.*, 2013). Os particulados atmosféricos podem interagir com o nosso organismo, pois possuem dimensões compatíveis com as do trato respiratório humano. Estudos anteriores relacionaram o aumento de doenças respiratórias e transmissão viral ao PM e parâmetros ambientais (BRUNELLI *et al.*, 2021; NARDOCCI *et al.*, 2013; SETTI *et al.*, 2020).

A maior parte das diretrizes internacionais para manutenção e melhora na qualidade do ar, vem de publicações realizadas pela Organização Mundial da Saúde (WHO, do inglês *World Health Organization*), que estipula as principais metas para uma emissão em níveis seguros de particulados atmosféricos. Em 2021 foi definido pela instituição que a média de concentração após uma exposição de 24 horas para $\text{PM}_{2,5}$ deve ser inferior a $15 \mu\text{g m}^{-3}$ e para o PM_{10} essa concentração também precisa ser inferior a $15 \mu\text{g m}^{-3}$, para garantir que o ar possui uma boa qualidade (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2021). O Relatório de Qualidade do Ar produzido pela CETESB estipula valores padrões para discriminar episódios de poluição atmosférica aguda, esses valores são referentes as concentrações de PM depositados em um filtro

exposto à atmosfera durante 24h. Para o $PM_{2,5}$, uma concentração de $125 \mu g m^{-3}$ é considerado um estado de alerta e $250 \mu g m^{-3}$ um estado de emergência. Enquanto, para o PM_{10} a concentração de $250 \mu g m^{-3}$ é considerado um estado alerta e $500 \mu g m^{-3}$ sinaliza um estado de emergência (CETESB, 2020).

O tipo de aerossol atmosférico depende basicamente da fonte emissora (Figura 2), o tamanho da partícula é o descritor mais importante para a previsão do comportamento de um aerossol atmosférico (COLBECK; LAZARIDIS, 2014). São classificados como primários, quando são emitidos diretamente das fontes emissoras, como é o caso do sal marinho, poeira do solo, fumaça e partículas biogênicas, partículas orgânicas que são lançadas diretamente na atmosfera são denominadas aerossóis orgânicos primários (POA, *Primary Organic Aerosol*). E secundários, quando surgem na atmosfera através de reação química entre poluentes e/ou constituintes naturais, dependem de precursores gasosos, e são formados por processos de coagulação ou conversão gás-partícula como no caso do aerossol orgânico secundário (SOA, do inglês *Secondary Organic Aerosol*), formados a partir de VOC. Entre os aerossóis secundários ainda existe o aerossol inorgânico secundário (SIA, do inglês *Secondary Inorganic Aerosol*) (HUANG *et al.*, 2021).

Os sulfatos também se formam através de precursores gasoso formados a partir de dióxido de enxofre vulcânico e o aerossol biogênico dimetil sulfeto é formado por processos realizados por micro-organismos presentes na água marinha e toma forma de aerossol a partir da espuma gerada pela arrebentação das ondas (BROOKS; THORNTON, 2018). A própria dinâmica de interação entre diferentes tipos de aerossóis presentes na atmosfera, com outros gases, a água e até mesmo o solo quando são depositados, induz a formação de aglomerados com características próprias em decorrência dos elementos presentes na composição da amostra (SEINFELD; PANDIS, 2006).



FIGURA 2 – Fontes naturais de emissão de aerossóis atmosféricos. Aerossóis primário - são emitidos diretamente das fontes emissoras. Aerossóis secundários - são formados na atmosfera a partir de precursores gasosos

FONTE: MEINRAT O. ANDREAE, 2007

É importante conhecermos também as dimensões e os tipos de PM em questão, nesse sentido, a Figura 3 apresenta exemplos de alguns tipos de aerossóis atmosféricos com diâmetros em um intervalo de 1 nm à 10 µm, as imagens foram obtidas através de microscopia eletrônica. Nela é possível observar que os respectivos tipos de aerossóis são divididos em classes diferentes, consideramos partículas inaláveis finas (PM_{2,5}) as que têm diâmetro inferior a 2,5 µm. A repartição de tamanho dos aerossóis se divide em diferentes modas (COLBECK; LAZARIDIS, 2014; SEINFELD; PANDIS, 2006) moda de nucleação e a moda de Aitken, contém os aerossóis de menores dimensões, enquanto encontramos na moda de Acumulação e na fração Grosseira, aerossóis considerados grandes possuem dimensão entre 2,5 µm e 10 µm, essas ultimas são consideradas partículas inaláveis (PM₁₀). O número e a distribuição do tamanho do volume são geralmente descritos em conjunto com a composição química.

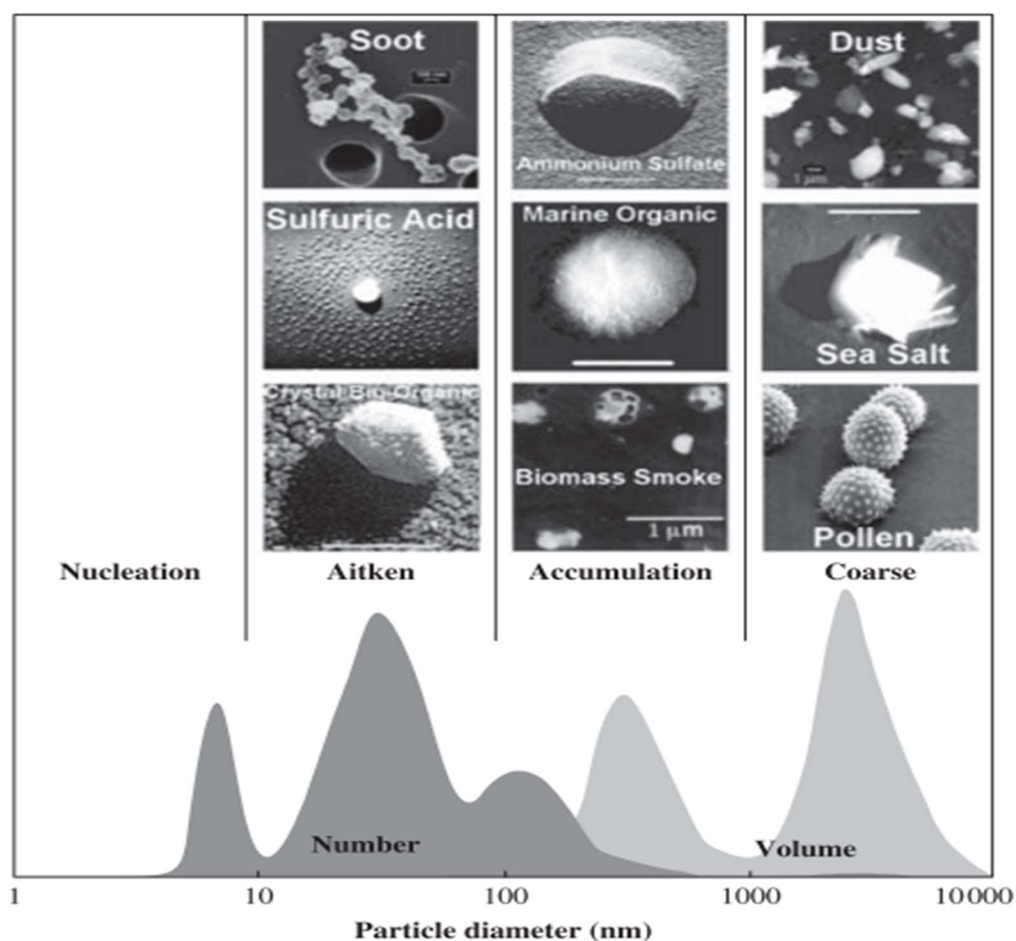


FIGURA 3 – Distribuição de tamanho de aerossol e morfologia para vários tipos de aerossóis atmosféricos

FONTE: COLBECK; LAZARIDIS, 2014

Um dos papéis executados pelos aerossóis atmosféricos é a atuação no transporte de substâncias ao longo do globo. Devido à grande tensão superficial propiciada pelos aerossóis e a porosidade dos aglomerados moleculares formados por eles, há um processo de adsorção de outras substâncias que começam a ser transportadas por longas distâncias através do planeta. A porosidade também influencia na reatividade do aerossol com outras substâncias, o produto disso são aerossóis atmosféricos secundários, como no caso de ácidos orgânicos com precedentes de carbono orgânico encontrados na atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo/SP (MONTEIRO DOS SANTOS *et al.*, 2021).

Outra propriedade importante desses intrigantes agentes atmosféricos é a higroscopicidade, característica que permite a absorção de água da atmosfera pelo

particulado em decorrência da umidade do ar e pressão do vapor de água, isso torna os aerossóis atmosféricos a atuarem como NCN, o que interfere diretamente na precipitação de uma região (RIZZO; ARTAXO, 2002). Além disso, os aerossóis atmosféricos interagem com a radiação solar, promovendo em maior ou menor grau o espalhamento ou absorção dependendo da sua composição. Estudos anteriores atribuem um processo de resfriamento da atmosfera à aerossóis que em grande parte são espalhadores de radiação e um processo de aquecimento da atmosfera à aerossóis que são mais absorvedores de radiação (BRUNELLI, 2020; RABHA; SAIKIA, 2019), isto pode acarretar mudanças locais significativas nas condições do clima, bem como influenciar em processos meteorológicos da região. Os aerossóis atmosféricos possuem variações sazonais de concentração na atmosfera e usualmente em períodos de seca apresentam uma maior concentração em comparação com períodos chuvosos, pois processos de deposição úmidos como gotas e gotículas de chuva ajudam na retirada do PM da atmosfera (SEINFELD; PANDIS, 2006)

2.1.2. Aerossóis carbonáceos

O material carbonáceo presente nos aerossóis atmosférico não é homogêneo, isso significa que existe uma variedade nas espécies de carbono nas amostras de PM. É possível detectar frações de Carbono Negro (BC do inglês *Black Carbon*) e Carbono Orgânico (OC, do inglês *Organic Carbon*) em uma mesma amostra (MORAIS; LANDULFO, 2022; SANTOS JUNIOR, 2015; OUF *et al.*, 2016), enquanto na forma de carbono orgânico, os átomos de carbono estão ligados de modo a produzem moléculas orgânicas. A queima de biomassa produz e inclui CO₂, CO, NO_x, CH₄ e hidrocarbonetos não metanosos, carbono na forma elementar e material particulado orgânico. O PM desse tipo de emissão não depende somente do tipo de vegetação, mas também da umidade do solo, temperatura ambiente, umidade atmosférica e condições de vento no local (SEINFELD; PANDIS, 2006). Os aerossóis carbonáceos são compostos principalmente de partículas pertencentes ao PM_{2,5}, em regiões tropicais, essa parcela tem contribuição da massa total igual a 90% para partículas finas, sendo que em médias latitudes esse percentual fica entre 20 e 80% (MONKS *et al.*, 2009).

Na forma de partículas individuais de carbono, possuem características fortemente absorvedoras de luz no comprimento de onda entre 514,5 nm à 633 nm. Na forma de grafite o carbono tende a apresentar três elétrons de valência híbridos sp^2 que combinam 1 orbital s e 2 orbitais p , fazendo o quarto elétron de valência esteja normal ao plano em um orbital π que não participa de ligações e é vagamente mantido (BOND; BERGSTROM, 2006).

Nas últimas décadas a rápida ascensão da economia global e desenvolvimento industrial acarretou um aumento significativo na queima de biomassa e de combustíveis fósseis. Isso fez com que os aerossóis carbonáceos absorvedores de luz se tornasse o principal componente dos aerossóis atmosféricos (YAN *et al.*, 2018). O fator dado pela relação entre oxigênio e carbono presente na amostra (Razão O/C) é útil para identificar as espécies de carbono e depende da fonte do material e do quanto a temperatura foi alterada para que houvesse combustão do material, amostras com alto teor de carbono elementar apresentam baixa Razão O/C (BRODOWSKI *et al.*, 2005; SIGNORELL; REID, 2011). O estudo de (BRODOWSKI *et al.*, 2005) atribuiu a Razão O/C certas características principais da morfologia do BC em aspectos como: tamanho, forma, textura da superfície (áspero, irregular, sem caroço carbonizado, rugosa ou suave), o tipo (resíduo ou fuligem) e possível fonte emissora (queima de biomassa, combustão de combustível fóssil ou combustão de carvão). Recentemente, demonstrou-se que aerossóis formados por POA, SOA e SIA podem formar três fases líquidas distintas quando submetidos a uma umidade relativa entre 90 – 20%, desde que o SOA tenha Razão O/C $< 0,43$ e que não é possível formar três fases quando essa razão é maior que 0,8 (HUANG *et al.*, 2021). As imagens apresentadas na Figura 4, mostram a morfologia de partículas de BC depositadas sobre solo e foram feitas através de micrografia eletrônica de varredura em diferentes escalas (3 μm e 50 μm), em azul é possível ver o oxigênio presente ao redor delas.

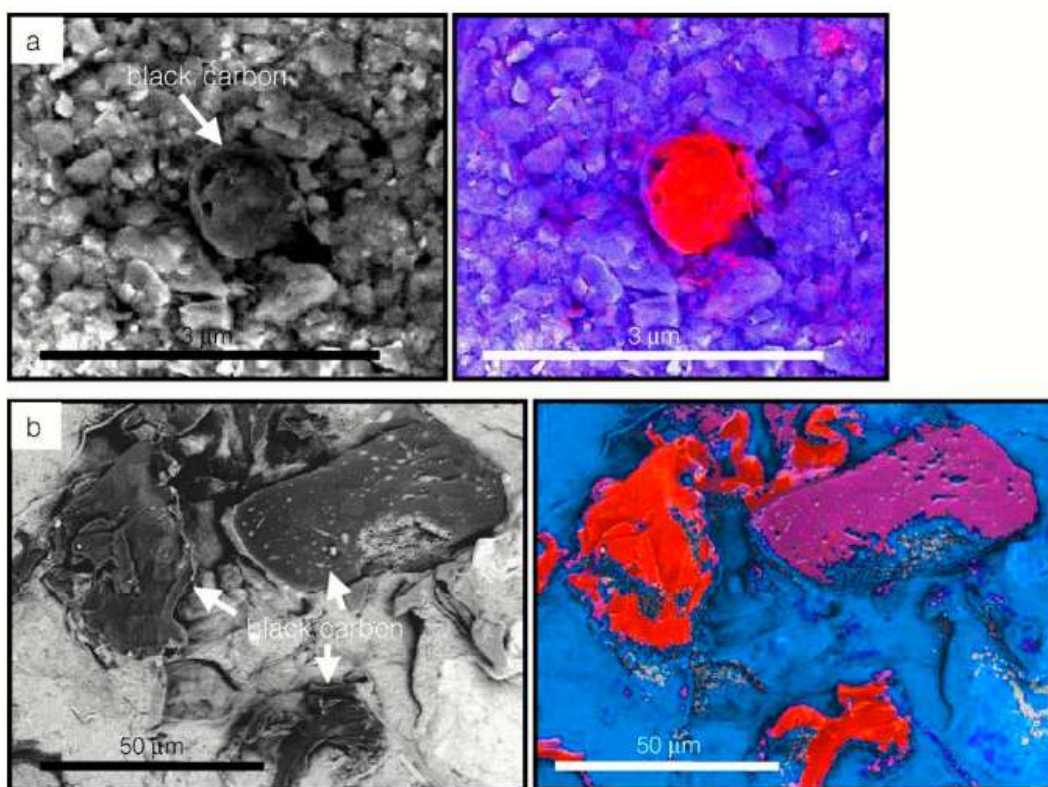


FIGURA 4 – micrografia eletrônica de varredura e mapeamento de elementos de partículas de *Black Carbon* (a) na fração argila e (b) na fração de densidade $< 2 \text{ g cm}^{-3}$ (vermelho=carbono, azul=oxigênio)

FONTE: (BRODOWSKI *et al.*, 2005)

Uma vez que o PM pode apresentar diferentes componentes carbonáceas é recomendado o uso de uma nomenclatura específica que atribua significado específico a cada parcela carbônica desse material, evitando a ambiguidade em relação às suas características e técnicas de quantificação. Por conta disso, o trabalho de (PETZOLD *et al.*, 2013) sugere uma nomenclatura padronizada que leve em consideração as propriedades físico-químicas da fração carbonácea dos aerossóis, bem como nos métodos de medidas. Para que haja mais clareza na terminologia, é necessário definir os seguintes termos:

- “Carvão de fuligem” ou “fuligem” em inglês, *soot* (C_{soot}): são aquelas advindas da queima de combustíveis fósseis e possuem carbono com propriedades morfológicas e químicas típicas deste combustível. Essas partículas de carbono de fuligem se formam em aglomerados de esférulas compostas por microestruturas semelhantes ao do grafite. São quase exclusivamente formados por carbono com pequenas quantias de oxigênio e hidrogênio. Dependendo da fonte de combustão

possuem caracterização de sua área superficial acima de $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e valores máximos acima de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Essa definição exclui qualquer parcela orgânica que possa estar revestindo os aglomerados de esférulas.

- Carbono Total (TC, do inglês *Total Carbon*): massa usada para descrever a massa de toda a matéria carbonácea do aerossol atmosférico.

- Carbono Grafítico (GC, do inglês *Graphitic Carbon*): este particulado de carbono possui uma microestrutura semelhante à do grafite, portanto, com átomos de carbono com ligações sp^2 .

- Carbono Elementar (EC, do inglês *Elementar Carbon*): em atmosfera inerte é termicamente estável em altas temperaturas, cerca de 4000 K de temperatura e pode ser gaseificado por oxidação a partir de temperaturas acima dos 340°C . Supõe-se que seja inerte e não volátil sob condições atmosféricas e insolúvel em qualquer solvente.

- Carbono Carbonato ou carbono inorgânico (IC, do inglês *Inorganic Carbon*): sais de carbonato inorgânicos.

- *Black Carbon*: possui algumas características distintas (1) absorve fortemente a luz visível em comprimento de onda $\lambda = 550 \text{ nm}$ para partículas recém emitidas; (2) é refratário, com temperatura de volatilização próxima de 4000 K; (3) é insolúvel tanto em água como em solventes orgânicos, incluindo metanol e acetona, e nos demais componentes do aerossol atmosférico; (4) estrutura formada por aglomerados de pequenas esférulas de carbono de diâmetros menor que 10 nm a até aproximadamente 50 nm; (5) contém alta fração de carbonos do tipo grafite com átomos de carbono em ligações sp^2 .

- Carbono Negro Equivalente (EBC, do inglês *Equivalent Black Carbon*): teor de BC presente na amostra determinado por técnica de absorção na faixa do visível. É uma forma de expressar a concentração da componente BC em termos da absorção óptica equivalente.

- *Organic Carbon* (OC, carbono orgânico): ele se refere a todo carbono presente nos compostos orgânicos e está associado a elementos como hidrogênio e oxigênio.

Para determiná-lo é possível utilizar técnicas semelhantes as utilizadas para determinar o EC, e possui baixa temperatura de vaporização.

- Carbono Marrom (BrC do inglês, *Brown Carbon*): matéria orgânica absorvente de luz em aerossóis atmosféricos de várias origens, como, substâncias húmicas do solo, materiais de alcatrão de combustão, aerossóis biogênicos, etc. Possuem aparência acastanhada que ocorre pela absorção não uniforme na faixa do visível – essa absorção cresce à medida que o comprimento de onda diminui na faixa do visível do espectro solar –. Para a queima de biomassa como fonte primária o BrC tem marcador molecular cadeias nitroaromáticas e polifenóis e para fontes secundárias de BrC como marcador molecular metil-nitrocatecol (YAN *et al.*, 2018).

Portanto, os aerossóis carbonáceos emitidos pela queima de biomassa devem possuir altas concentrações de carbono principalmente no PM_{2,5}. O carbono se apresenta de diferentes formas na amostra, e essas espécies podem ser estudados a partir de métodos ópticos e/ou emissões características do material que compõe os particulados (SANTOS JUNIOR, 2015).

2.2. INTERAÇÃO RADIAÇÃO E MATÉRIA

A interação entre radiação e matéria é de suma importância para este trabalho, pois através desta interação é possível determinar aspectos característicos do PM que são invisíveis a olho nu. Vale salientar que existe uma variedade imensa de técnicas de análise, baseadas em fenômenos de interação radiação/matéria que podem ser aplicadas para extrair informações a nível macroscópico e microscópico dos aerossóis atmosféricos. Assim, pretende-se além de elucidar as técnicas e fenômenos utilizados neste trabalho, também apresentar uma visão ampla ao leitor dos fenômenos, técnicas e informações que podem ser obtidas do PM que podem servir como futura fonte de consulta.

2.2.1. Espectro eletromagnético

Onda e matéria são definições em princípio diferentes, pois enquanto a matéria pode ser definida como toda e qualquer coisa que tem massa e ocupa espaço, independente do estado da matéria no qual ela se encontra (sólido, líquido ou gasoso)

(ATKINS; JONES, 2006). Já as ondas não possuem massa e se caracterizam como uma perturbação se propagando no espaço, sem necessariamente mover partículas de lugar, as ondas eletromagnéticas inclusive não necessitam de um meio material para se propagar. As ondas eletromagnéticas possuem uma velocidade de propagação constante ao percorrer o vácuo, sendo essa a velocidade da luz, cuja velocidade de aproximadamente $2,997.10^8$ m/s para a luz percorrendo o vácuo (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2016). A velocidade de propagação da luz no vácuo (c) é determinada pelo produto entre o comprimento de onda (λ) e a frequência de oscilação (ν) dado em [Hz], de forma matemática:

$$c = \lambda \nu \quad (1)$$

É possível variar infinitamente os valores assumidos pelo comprimento de onda e frequência, desde que o resultado deste produto não altere a velocidade com que a onda eletromagnética se propaga. Os diferentes valores assumidos pelo conjunto de valores de comprimento de onda e frequência é denominado espectro eletromagnético. Frequências mais altas indicam radiações com maiores intensidades, enquanto ondas com maior o comprimento de onda, possuem menos intensidade e podem percorrer maiores distâncias (YOUNG; FREEDMAN, 2016).

A *ciência* do espectro eletromagnético é de grande valor, pois ampliou a concepção de mundo da humanidade, uma vez que permitiu uma compreensão além dos próprios sentidos humanos. Além disso, permitiu atingir o nível científico e tecnológico da sociedade como é nos dias de hoje, impactando aspectos da vida humana e a forma como a ciência é produzida. Ele é dividido em várias faixas distintas, o espectro visível é a faixa do espectro que contempla todas as cores que existem, abaixo dele temos a radiação infravermelho esta faixa atua em processos térmicos e também é a faixa de energia na qual o calor é transmitido. Logo abaixo está o micro-ondas, no cotidiano ele é utilizado para esquentar a água presente nas refeições, uma vez que ambas as frequências estão em ressonância, fazem com que a água vibre e aumente sua energia interna. As frequências de baixas energias são amplamente utilizadas pelo setor de comunicação, por conta do grande comprimento de onda que permite percorrer longas distâncias. Acima da frequência de radiação visível encontramos radiações mais energéticas, a faixa do ultravioleta é comumente

conhecida, por conta da radiação solar em certos horários do dia cuja exposição prolongada pode causar mutações na pele e gerar um câncer (GRUIJL, 2009). A partir do ultravioleta também se iniciam as radiações ionizantes, elas possuem energia suficiente para excitar os átomos e arrancar elétrons deles (YOUNG; FREEDMAN, 2016).

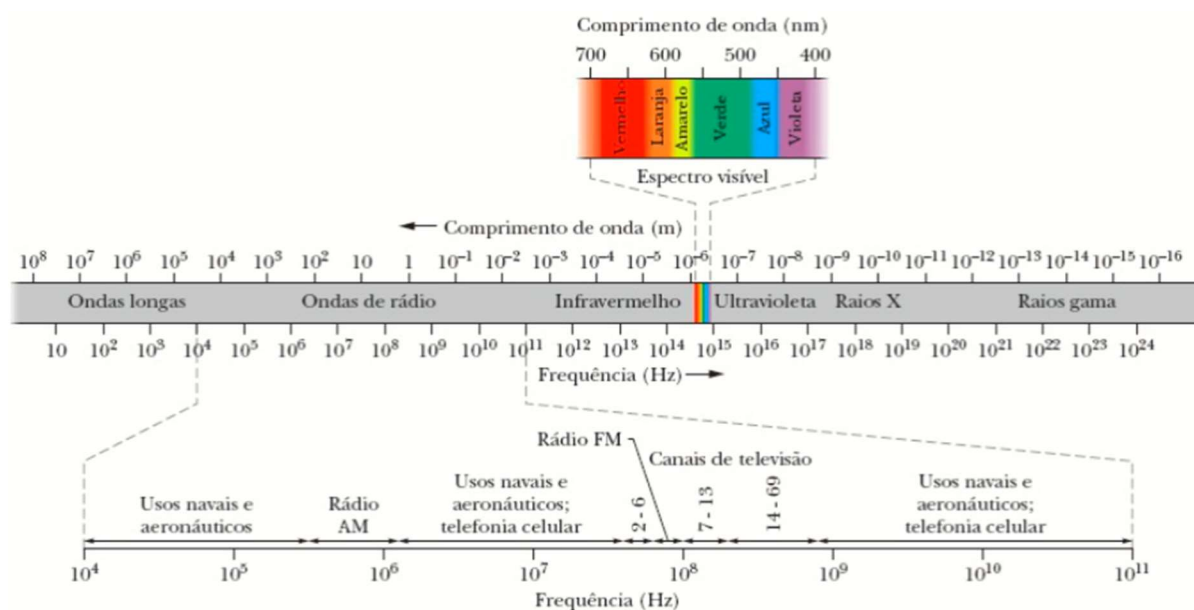


FIGURA 5 – Ilustração do espectro eletromagnético associada à frequência de oscilação da onda e algumas aplicações

FONTE: HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2016

O espectro dos Raios X (RX) é caracterizado por altos valores de frequência (entre $3 \cdot 10^{16} - 3 \cdot 10^{19}$ Hz e $10^2 - 10^5$ eV de energia), por conta disso, possui um comprimento de onda pequeno, cujas dimensões atingem a ordem de micrometros à nanômetros e permitem atingir alvos específicos dentro da amostra (SIGNORELL; REID, 2011).

Além disso, a natureza da radiação eletromagnética permite que a luz se comporte como uma partícula de energia quantizada chamada fóton. De forma geral, a energia de um fóton pode ser descrita como (WILLMOTT, 2011):

$$E_{\text{photon}} = h\nu = hc/\lambda \quad (2)$$

Sendo, a constante de Planck ($h = 6,626 \times 10^{-34}$) na unidade [J s], a velocidade da luz no vácuo (c) e o comprimento de onda da luz no vácuo (λ).

Outra forma conveniente de descrever a Equação 2 para determinar o comprimento de onda em Ångström [Å] (10^{-10} metros) por um fóton de RX, é:

$$\lambda = \frac{12,3984}{E} \quad (3)$$

Onde, E é a energia do fóton na unidade [keV], dessa forma, um fóton de RX com 1 Å possui uma energia de 12398,4 eV.

A radiação monocromática é aquela caracterizada por uma única frequência, portanto também possui uma única energia característica. Os RX foram utilizados nesse trabalho para irradiar as amostras de aerossóis e aplicar as técnicas de fluorescência e emissão de fotoelétrons. A dimensão e energia dessa faixa de radiação é adequada para extrair informações importantes da composição química e estrutura atômica do PM (RABHA; SAIKIA, 2019). A caracterização de aerossóis pode ser feita utilizando a região do visível, porém algumas técnicas mais específicas também utilizam o ultravioleta e até mesmo os RX (SIGNORELL; REID, 2011).

Um espectro contínuo de RX pode ser produzido em tubos de raios X convencionais, os fótons são emitidos com um comprimento de onda característico do ânodo bombardeado pelos elétrons produzidos por um filamento metálico. Levando em consideração a energia máxima fornecida pelo tubo para os elétrons. Matematicamente o limite de comprimento de ondas curtas $\lambda_{\min}$ pode ser dado por (STEPHENS, 2001):

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV_0} \quad (3)$$

Onde a carga elementar dos elétrons (e), e a diferença de potencial aplicada ao tubo (V_0). A relação entre o potencial aplicado e o limite de comprimento de onda curta do elétron é chamada de Lei de Duane-Hunt.

Também há a possibilidade de que a fonte de radiação seja a luz síncrotron – a qual pretendemos utilizar em futuros trabalhos –, para produzir essa luz é necessário que um feixe de elétrons seja acelerado até uma velocidade muito próxima à velocidade

da luz e então sofre uma alteração na sua trajetória, isso faz com que uma luz altamente brilhante seja emitida pelo feixe de elétrons. A radiação emitida contempla uma ampla faixa de energia do espectro eletromagnético (1 eV – 150 keV), além disso, a luz passa por vários processos que possibilitam a formação de um feixe monocromático com dimensões nanoscópicas. A utilização dessa fonte de luz e da diversidade de técnicas de análise que ela permite, promove a oportunidade de responder grandes questões no campo dos aerossóis atmosféricos (RABHA; SAIKIA, 2019; WILLMOTT, 2011).

2.2.2. Interação entre aerossóis e a radiação

Quando há interação entre radiação eletromagnética e matéria, é possível detectar emissões secundárias do material ou até mesmo medir a atenuação que a radiação incidente sofreu após atravessar a amostra (WILLMOTT, 2011). Existem vários fenômenos decorrentes da interação matéria e radiação (Figura 6), esses fenômenos dependem de diversas características físico-químicas do material e sua natureza é complexa (SANTOS JUNIOR, 2015). Existem fenômenos marcantes gerados a partir da interação entre matéria e radiação eletromagnética, como: absorção, espalhamento, difração, emissão de elétrons e reemissão de ondas eletromagnéticas. Dentro da amostra, cada elemento químico e/ou alvo específico responde de forma diferente após ser excitado por uma radiação eletromagnética (ou por um fóton dependendo do efeito desejado) (STEPHENS, 2001; WAGNER *et al.*, 1979). Controlando a radiação incidente, e conhecendo os efeitos da interação radiação/matéria, é possível irradiar os aerossóis atmosféricos afim de obter entre outras coisas quais são os elementos químicos em espécie e quantidade presentes na sua composição e o modo como esses elementos estão ligados entre si (BZDEK; REID; COTTERELL, 2020).

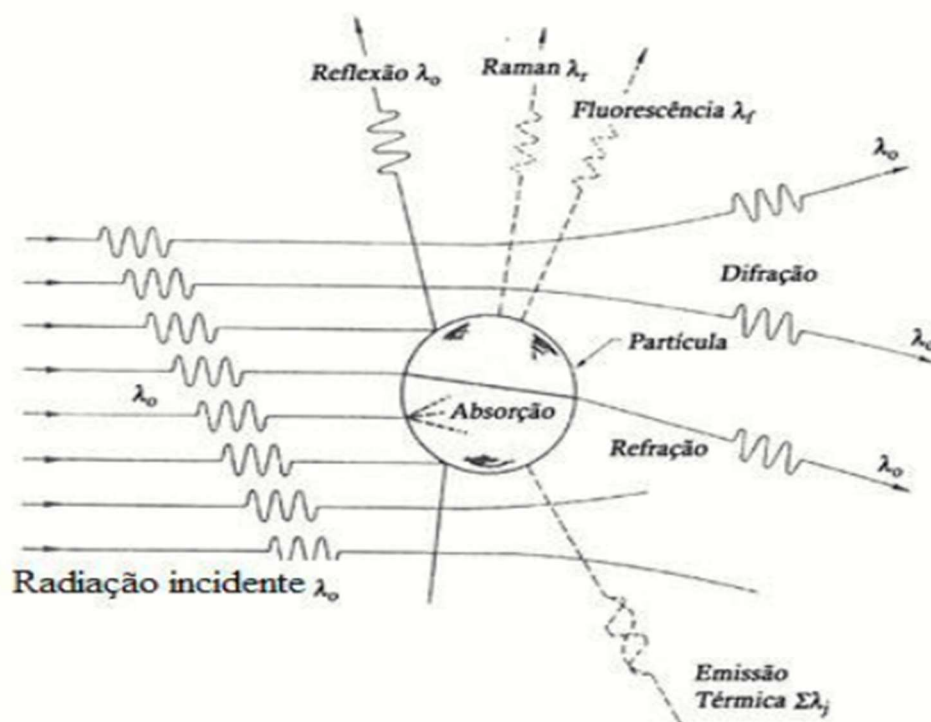


FIGURA 6 – Mecanismos de interação da radiação com uma partícula de aerossol
FONTE: adaptado de SEINFELD; PANDIS, 2006

O fenômeno de reflexão ocorre quando a radiação interage com a interface meio/partícula e muda de direção, sendo a refletância a quantificação da porção de radiação incidente na superfície e o fluxo que é refletido, esse princípio pode ser utilizado para determinar, por exemplo, a concentração de espécies de carbono específicas no interior dos aerossóis (MORAIS; LANDULFO, 2022). Já o fenômeno de refração é a alteração na trajetória da radiação, quando esta atravessa a partícula – ocorre por conta da diminuição da velocidade de propagação da luz quando há mudança de meio –. Quando a radiação incidente encontra uma fenda ou obstáculo com dimensões compatíveis com seu comprimento de onda ocorre a difração que faz a trajetória da onda ou fóton se alterar (ATKINS; JONES, 2006; SEINFELD; PANDIS, 2006).

Os fenômenos de espalhamento (*scattering*, em inglês) e absorção são um dos mais importantes efeitos da interação entre radiação e matéria. Quando a radiação é espalhada, há uma probabilidade finita de que os fótons sejam difundidos pela partícula e alterem sua trajetória. O espalhamento pode ocorrer de forma elástica, onde não há

troca de energia entre fótons e matéria, resultando em fótons difusos com mesma energia de entrada quanto inelástica. E também pode ser inelástica, resultando em fótons com energias diferentes daquelas que chegam. Técnicas de difração se baseiam no espalhamento elástico e podem ser úteis para extrair informações sobre as propriedades estruturais. Enquanto, por haver troca de energia no espalhamento inelástico e essa troca de energia ser igual à um estado excitado da amostra, esse tipo de espalhamento é útil para estudar o espectro de excitação da amostra (STEPHENS, 2001; WAGNER *et al.*, 1979; WILLMOTT, 2011).

O fenômeno de absorção mede a capacidade de um feixe de fótons ser absorvida pela amostra, isso fornece informações sobre propriedades vibracionais e da distribuição dos níveis de energia da amostra. A excitação provocada no sistema pela absorção de um fóton, pode resultar na emissão de um ou mais fotoelétrons, estudar as propriedades desses fotoelétrons dá origem à espectroscopia de fotoemissão (HÜFNER, 2003). Caso a absorção seja de um fóton com energia do ultravioleta ou RX, o sistema pode sofrer processos de decaimento, fótons de fluorescência ou elétrons de Auger que podem ser usados para determinar o elemento químico emissor daquela energia (ASSIS; SENA, 2018). Os coeficientes de espalhamento e absorção definem quantitativamente a intensidade de energia do feixe atenuada por cada um dos fenômenos (WILLMOTT, 2011).

Os aerossóis assim como outros materiais possuem propriedades óticas intrínsecas, a transmitância determina qual a fração de luz que foi transmitida, comparando a intensidade transmitida com a intensidade inicial do feixe luminoso (DAEMME *et al.*, 2021). A absorbância é a medida de quanta energia luminosa o material tem capacidade de absorver. Portanto, transmitância (T) e absorbância (A) são grandezas inversas e matematicamente são descritas, respectivamente como (HARDESTY; ATTILI, 2010):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4)$$

$$A = -\log_{10} \frac{I}{I_0} \quad (5)$$

Onde, I_0 é a radiação incidente e I a radiação transmitida.

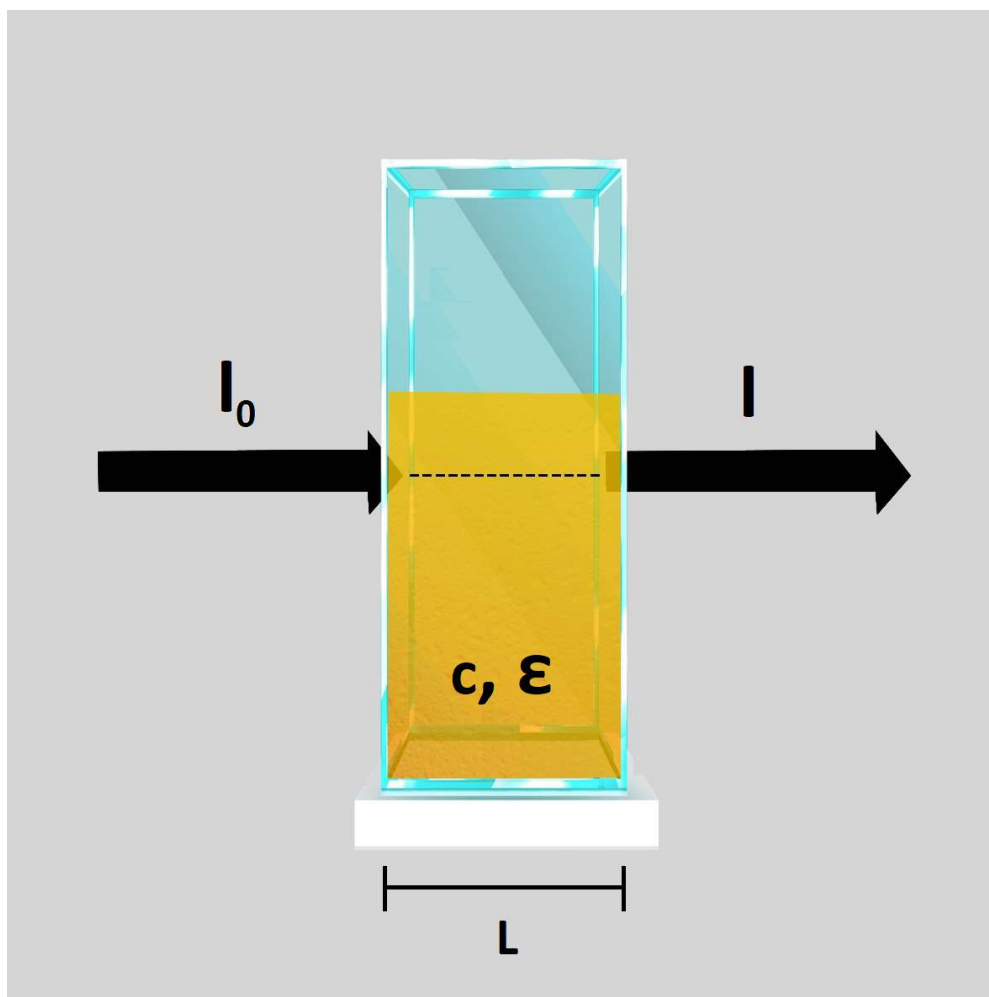


FIGURA 7 – Esquema representativo da transmissão da luz através de um material, I_0 = radiação incidente, I = radiação transmitida, c = concentração molar, ϵ o coeficiente de extinção molar e L = caminho óptico

FONTE: elaborado pelo autor

Qualitativamente a atenuação de uma radiação incidente pela interação com um material pode ser compreendida na Figura 8 que mostra um feixe luminoso sendo transmitido, após atravessar uma certa espessura do material que contém características intrínsecas. A Lei de Beer-Lambert é importante para compreender quantitativamente essa interação, ela expressa a absorbância em função da concentração molar, coeficiente de extinção e caminho óptico (BRAGA *et al.*, 2019), de modo que:

$$A = \epsilon L c \quad (6)$$

Cada partícula única também pode espalhar ou absorver a radiação emitida em sua direção, segundo a descrição de (SEINFELD; PANDIS, 2006) ao considerar um feixe luminoso de intensidade $[W\ m^{-2}]$ de uma dada radiação atravessando um detector em posição perpendicular a sua propagação. A energia espalhada por uma partícula única (F_{scat}) é proporcional a intensidade da radiação incidente (F_0), como na equação:

$$F_{scat} = C_{scat} F_0 \quad (7)$$

De modo que, C_{scat} em $[m^2]$ é a seção transversal de espalhamento de uma partícula individual, ou seja, uma área bidimensional onde ocorre a interação entre radiação incidente e a partícula única. A energia absorvida possui uma descrição semelhante:

$$F_{abs} = C_{abs} F_0 \quad (8)$$

Onde, C_{abs} em $[m^2]$ representa a seção transversal de absorção da partícula.

A soma entre a seção transversal de espalhamento e a seção transversal de absorção, é equivalente a seção de extinção total (C_{ext}) dada em unidades de área, uma vez que a perda de energia do raio de luz incidente é provocada pelas energias espalhadas e absorvidas, matematicamente:

$$C_{ext} = C_{scat} + C_{abs} \quad (9)$$

A óptica geométrica de uma partícula única pode formar um tipo de “sombra” na área C_{ext} durante a passagem da radiação. É possível definir de forma adimensional a *eficiência de extinção* da partícula (Q_{ext}), apenas dividindo a seção de extinção total pela área da seção transversal da partícula C_{ext}/A . Uma vez que Q_{scat} e Q_{abs} são definidos de mesma forma, obtemos:

$$Q_{ext} = Q_{scat} + Q_{abs} \quad (10)$$

A razão Q_{scat} e Q_{ext} é chamado de *albedo de espalhamento único* (ω) e expressa a fração de luz extinta pelo espalhamento:

$$\omega = Q_{scat}/Q_{ext} = C_{scat}/C_{ext} \quad (11)$$

A fração de luz extinta através da absorção da partícula pode ser expressa por $1 - \omega$.

A secção transversal de absorção de massa para partículas de carbono recém emitidas tem valor de $7.5 \pm 1,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e pode aumentar por conta de um incremento no revestimento de carbono, essa secção transversal de absorção também pode diminuir devido a coagulação de partículas e quebra dos agregados (BOND; BERGSTROM, 2006).

Nesta secção foram apresentados os principais fenômenos de interação entre radiação e a matéria e de forma ampla informações possíveis de serem obtidas a partir dessa interação. Também foram descritos os efeitos gerados pelo RX ao penetrar diferentes camadas da amostra e como se dá quantitativamente a transmissão e absorção de um feixe luminoso por uma parcela do material e por partículas únicas.

2.3. ESPECTROSCOPIA

A espectroscopia é o estudo da interação entre radiação eletromagnética e matéria, sendo composta por um amplo conjunto de fenômenos, efeitos e técnicas baseadas nessa interação. Através dela é possível gerar espectros que contém informações sobre os diferentes elementos químicos compõe a amostra, seus estados químicos, as propriedades físicas e estruturais dos átomos. A partir da espectroscopia surgem múltiplas formas de analisar uma amostra – que neste trabalho foram os aerossóis atmosféricos coletados da Região do Pantanal Mato-Grossense depositados em filtros de polipropileno –. Técnicas como a Espectrometria de Massa, Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersada ou Reflexão Total, Espectroscopia de Fotoelétrons por excitação de Raios X, Espectroscopia de Absorção de Raios X são apenas alguns exemplos de onde o conceito de espectroscopia é usado (HÜFNER, 2003; PAVIA *et al.*, 2010; RASHID *et al.*, 2022; SIGNORELL; REID, 2011).

As características físico-químicas presentes na amostra surgem através de fenômenos – descritos na secção 2.2.2 – ou alterações no nível molecular e atômico,

por exemplo: em uma espectroscopia na faixa do RX podemos analisar a energia espalhada a fim de verificar as propriedades físicas e a estrutura dentro do material (WILLMOTT, 2011), já em uma espectroscopia no infravermelho altera o estiramento e dobramento das ligações de moléculas mais covalentes, a energia absorvida aumenta a amplitude dos movimentos vibracionais e a partir da análise do espectro é possível definir a formula molecular, uma vez que, duas moléculas de estruturas diferentes nunca são exatamente iguais (PAVIA *et al.*, 2010). Segundo (STEPHENS, 2001) as interações dessa natureza devem ser classificadas de acordo:

Ao **tipo de alvo**, como elétrons, átomos ou núcleos, com os quais a radiação interage;

E em relação ao **tipo de evento**, como absorção, espalhamento ou produção de pares, ao qual dará origem.

Os RX penetram em diferentes profundidades a matéria dando origem a diferentes fenômenos (Figura 7), dependendo da energia do fóton de RX e das características da estrutura dos sólidos e líquidos naquela região há uma certa probabilidade de que ocorra um ou outro fenômeno, que podem ser complementares para caracterizar as propriedades físicas e estruturais nas camadas mais externas ou internas dos aerossóis (SIGNORELL; REID, 2011). Quando um fóton é absorvido na região da superfície e interface da amostra pode ocorrer a emissão de um fotoelétron ou um elétron de Auger, já na interface entre a superfície e o *bulk* (volume da amostra) os principais fenômenos são o espalhamento inelástico através do efeito Compton e o espalhamento elástico de Thompson. Quando a radiação de RX é absorvida no *bulk* ocorre o fenômeno de fluorescência que consiste na emissão de uma onda eletromagnética, além disso, existe a probabilidade de o fóton não ser absorvido nem espalhado e simplesmente transmitido através da amostra (WILLMOTT, 2011). Neste trabalho as técnicas de espectroscopia na faixa do RX utilizadas para extrair informações dos aerossóis foram fluorescência e emissão de fotoelétrons.

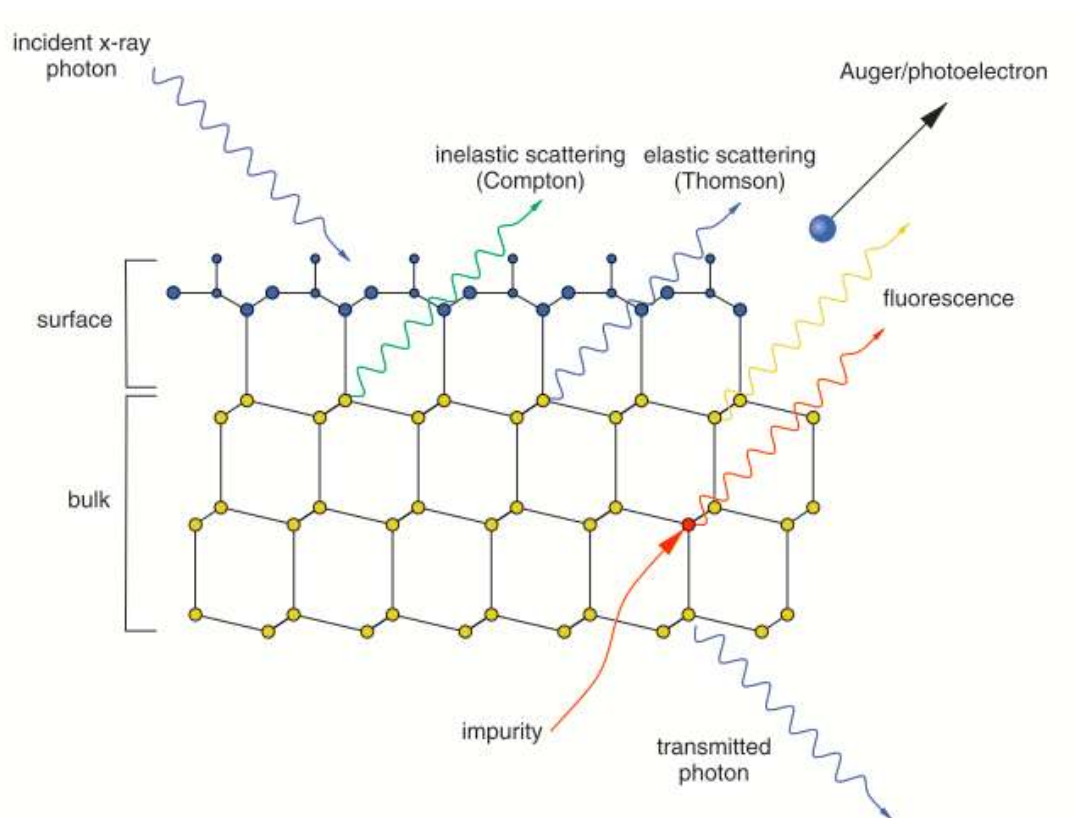


FIGURA 8 – Interação entre os Raios X e a matéria. As propriedades físicas e estruturais podem ter características diferentes entre a superfície e o *bulk*
FONTE: WILLMOTT, 2011

Sempre que uma radiação com alta energia acima do ultravioleta irradia uma amostra existe a probabilidade de que elétrons sejam arrancados dos átomos. A energia necessária para arrancar um desses elétrons é chamada de energia de ligação do elétron, no caso de um átomo de hidrogênio com somente um elétron essa energia de ligação é equivalente a 13.6 eV (WILLMOTT, 2011). Quando mais próximos do núcleo do átomo maior é a força de interação entre o elétron e o núcleo, portanto, maior é a energia de ligação dos elétrons.

2.3.1. Fluorescência de Raios X

Qualquer material pode emitir fluorescência sendo bombardeado por RX ou elétrons de alta energia, quando o RX ou elétron é absorvido pela matéria, esta entra em um estado de excitação e os processos de decaimento produzem a fluorescência (WILLMOTT, 2011). Uma vez que a energia é absorvida pode ocorrer a retirada de

um elétron do átomo, a partir disso, outro elétron é forçado a ocupar posição do anterior, transitando de um estado de energia para outro mais estado menos energético, para que o sistema retorne à estabilidade. Assim, para que um elétron preencha a vacância formada pela interação – que sempre se encontra em uma camada menos energética – é necessário que haja uma perda de energia por parte do elétron, o efeito disto é a emissão de uma radiação característica emitida pelo *bulk* do material (SIGNORELL; REID, 2011). As emissões secundárias de radiação pela interação podem servir de método analítico para identificação e quantificação dos elementos químicos (STEPHENS, 2001).

A diferença entre dois níveis de energia distintos é nítida e bem definida, e depende do elemento e da transição. Embora haja uma imprecisão, atribuída ao Princípio da Incerteza de Heisenberg, $\Delta E \Delta t \sim \hbar$, a precisão dos valores para as energias características são dadas com uma precisão de 0,1 eV (WILLMOTT, 2011). A Lei de Moseley descreve a relação sistemática entre a radiação característica das linhas de energia de maior intensidade e o número atômico (Z), como sendo (WILLMOTT, 2011):

$$\nu = K (Z-1)^2 \quad (12)$$

Onde $K = 2,47 \times 10^{15}$ Hz, a Lei de Moseley é baseada no modelo atômico de Bohr e as linhas tem energia correspondente a diferença de energia de orbitais discretos.

A nomenclatura da fluorescência de RX tem uma certa complexidade por envolver dois orbitais. As camadas K, L e M comportam as principais emissões características, o trabalho de (THOMPSON *et al.*, 2001) apresenta os valores característicos de emissão para os elementos com $3 \leq Z \leq 95$ para as linhas mais maior fortes: $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$, $L\alpha_1$, $L\alpha_2$, $L\beta_1$, $L\beta_2$, $L\gamma_1$, e $M\alpha_1$. A Figura 9 mostra as transições que dão origem a várias linhas de energia que compõe a nomenclatura das linhas de fluorescência de RX.

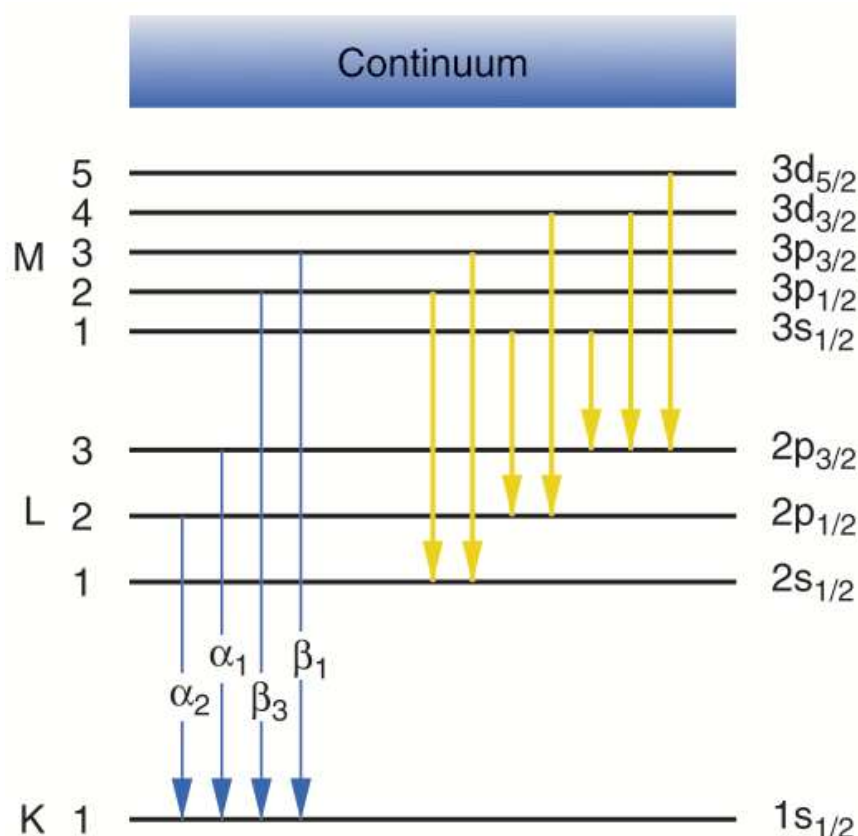


FIGURA 9 – Transições que compõe as linhas de emissão da fluorescência de Raios X
FONTE: WILLMOTT, 2011

2.3.2. Espectroscopia de fotoelétrons

O fenômeno de foto-emissão foi observado pela primeira vez por Hertz em 1887 (HÜFNER, 2003), e após a explicação da teoria quântica do efeito fotoelétrico por Albert Einstein em 1905, ficou claro que a emissão de fotoelétrons continha informações sobre os sólidos emissores (HOFMANN, 2013) este efeito caracteriza o princípio básico de funcionamento da técnica de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS, do inglês *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) (RIBEIRO *et al.*, 2018). Em 1914 o trabalho de Rutherford com colaboradores identificou que a energia cinética dos fotoelétrons emitidos é diferente considerando a energia da fonte de RX e a energia de ligação dos elétrons (HOFMANN, 2013).

Em geral, a utilização de técnicas que fazem uso de espectroscopia de elétrons fornece informações da especiação superficial da amostra na profundidade de alguns

nanômetros. A razão disso é que as informações são determinadas pelo caminho livre inelástico dos elétrons (IMFP, do inglês *Inelastic Mean Free Path*) com energia tipicamente entre 40 e 2500 eV (HOFMANN, 2013). Em XPS, os fotoelétrons emitidos pela amostra possuem energia na faixa de 100 a 1400 eV e uma vez que a radiação a ser detectada não penetra mais do que algumas camadas atômicas (0,5 a 3 nm) os elétrons emitidos estão próximos a superfície, e por conta disso são adequados para o estudo da superfície de sólidos (RIBEIRO *et al.*, 2018). Os elétrons possuem uma grande tendência de perder energia ao interagir com a matéria, o IMFP pode ser definido como a distância média percorrida através de um sólido por um elétron emitido sem que haja perda de energia equivalente a e^{-1} do seu valor inicial (HÜFNER, 2003). A Figura 11 apresenta a curva universal para elementos que relaciona o IMFP à energia do elétron, conhecer o IMFP é indispensável para técnicas de espectroscopia de elétrons como o XPS. Matematicamente podemos expressar o IMFP (λ) de forma simplificada por (HÜFNER, 2003):

$$e^{-\Delta/\lambda \cos \theta} = e^{-1} \quad (n)$$

Sendo Δ a profundidade de escape, enquanto θ indica o ângulo de detecção dos elétrons em relação a uma superfície normal. Quando uma corrente de elétrons é emitida de uma camada de espessura igual a profundidade de escape ($\Delta = 1$) e o ângulo de detecção dos elétrons é normal em relação à superfície ($\theta = 1$), então $\Delta = \lambda = \text{IMFP}$ (HÜFNER, 2003).

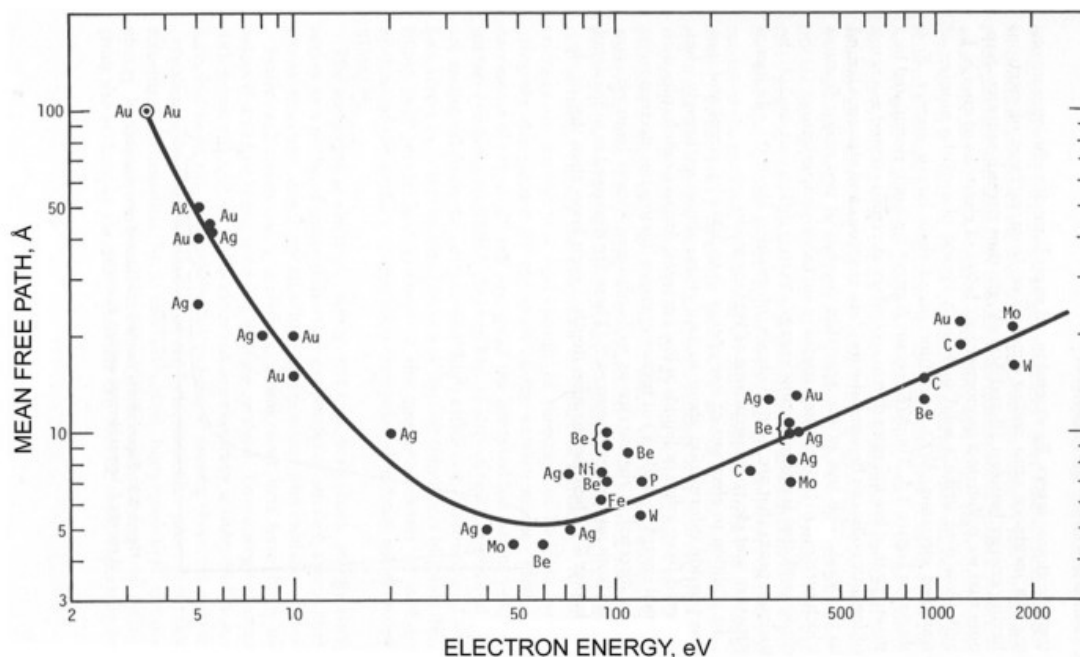


FIGURA 10 – Curva universal do caminho livre médio do elétron [$\text{\AA}$] para elementos em função da energia dos elétrons [eV]

FONTE: (CHUSUEI; GOODMAN, 2013)

É possível explicar a espectroscopia de fotoelétrons em três etapas distintas: (1) ocorre a absorção dos fótons de RX pelos elétrons presentes nas camadas atômicas e fotoelétrons (e elétrons de Auger) são produzidos (2) ocorre a viagem dos elétrons através do sólido até a superfície da amostra, processos de espalhamento produzem concomitantemente variações de energia secundárias (onde os espalhamentos inelásticos geram o *background*), e (3) os fotoelétrons atingem e penetram a superfície – que atua como uma barreira –, uma vez que superam o limite da função trabalho, escapam para o vácuo onde são detectados. Elétrons percorrendo o vácuo podem sofrer a influência de campos magnéticos, os tornando fáceis de detectar e contar através de um espectrômetro (HOFMANN, 2013; HÜFNER, 2003). A Figura 12 mostra um esquema representativo da foto-emissão que ocorre na técnica XPS, onde um fóton com energia $h\nu$ excita a amostra e faz com que um elétron seja ejetado, a energia de ligação (E_b) consiste na diferença entre a energia total da camada superior e a energia permitida na camada diretamente abaixo. A energia de ligação pode ser assumida como uma energia de ionização para a casca (*shell*) de um átomo em particular, como existe uma variedade de íons em decorrência dos átomos excitados, também há uma

variedade nas energias cinéticas dos elétrons emitidos por cada átomo (HÜFNER, 2003; WAGNER *et al.*, 1979).

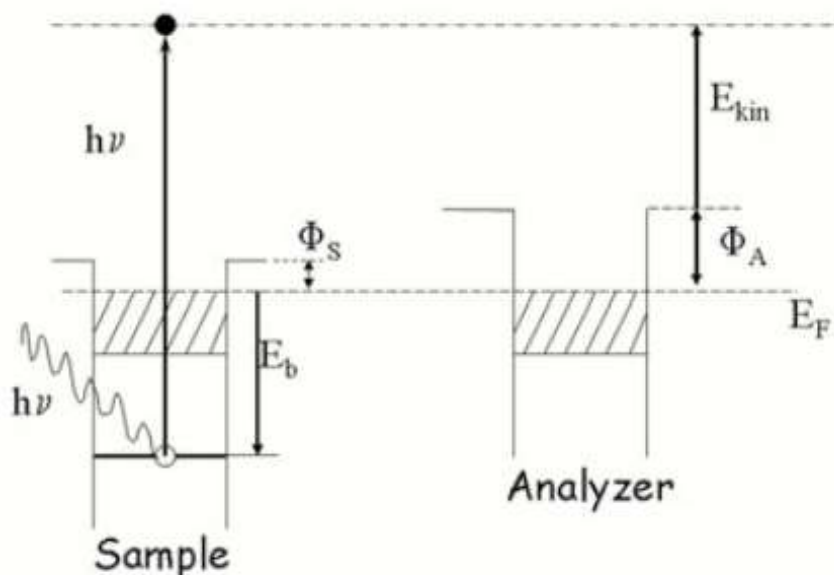


FIGURA 11 – Esquema do processo de emissão de fotoelétrons de uma amostra. Um fóton ($h\nu$) provoca a emissão de um elétron com energia de ligação (E_b), Φ_A é a função trabalho do analisador e (E_{kin}) define a energia cinética do elétron emitido

FONTE: HOFMANN, 2013

Enquanto E_F representa a energia de Fermi, a qual define o nível mais energético possível para o sistema, a função trabalho da amostra (Φ_S) determina a energia necessária para o fotoelétron ultrapassar a superfície da amostra. É possível atribuir a energia de ligação dos elétrons (E_b) como sendo a diferença entre a energia dos fótons de RX de excitação (E_{photon}), a energia cinética do elétron emitido (E_{kin}) e a função trabalho do analisador (Φ_A). A descrição matemática apresentada por (HOFMANN, 2013) é:

$$E_b = E_{photon} - E_{kin} - \Phi_A \quad (11)$$

Deve-se considerar também que dependendo da energia do fóton de excitação a radiação pode penetrar em níveis mais profundos do material e expelir fotoelétrons próximos ao carroço, assim é necessário se perguntar até que ponto o espectro medido é representa as propriedades superficiais e do *bulk* (HÜFNER, 2003).

A técnica XPS, portanto, é um dos métodos experimentais mais importantes no estudo da estrutura eletrônica de moléculas, sólidos e superfícies. Vários fenômenos

importantes em física atômica, molecular e do estado sólido foram compreendidos através desse método, além de ele ter implicações práticas em campos como química de superfícies e ciências dos materiais. Essa técnica pode ser utilizada para a determinação de: elementos e suas quantidades; contaminação de materiais; fórmula empírica; energia de ligação de estados eletrônicos; estado de ligação (valência) de elementos em amostras; espessura de diferentes camadas finas (HÜFNER, 2003; WAGNER *et al.*, 1979; RIBEIRO *et al.*, 2018).

O espectro XPS é representado através de um histograma da intensidade em função da energia de ligação – que começa de um ponto zero e comumente aumenta à esquerda –, para extrair as informações implícitas no espectro é necessário interpretá-lo de forma adequada. As energias de ligação – bem como as energias cinéticas – dos elétrons emitidos por diferentes níveis orbitais de diferentes átomos são tabelas (THOMPSON *et al.*, 2001; WAGNER *et al.*, 1979). As energias de ligação além de específicas para cada elemento, contém informações químicas dos átomos (RIBEIRO *et al.*, 2018). Para estudar a estrutura eletrônica de uma amostra é necessário avaliar os deslocamentos nos picos fotoelétricos – os picos representam os fotoelétrons ejetados das orbitais discretas dos átomos foto-ionizados que não perderam energia ao imergirem da amostra –. Os elementos presentes são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação, enquanto as informações sobre a composição superficial é obtida através da integração da área do pico (RIBEIRO *et al.*, 2018; WAGNER *et al.*, 1979).

Vários tipos de linhas podem aparecer no espectro, sendo alguns desses tipos fundamentais para a técnica e sempre observados. Algumas dessas linhas são (i) as linhas dos fotoelétrons onde a largura do pico é uma convolução entre a largura natural da linha, a largura da linha de RX e a contribuição experimental para a largura, a intensidade das linhas dos fotoelétrons possui uma largura de 1-4 eV para altas energias de ligação (ii) as linhas satélites de RX são formadas pelo espectro de emissão de RX característicos do ânodo usado na fonte para irradiar a amostra e por componentes menores, para cada pico de fotoelétrico que resulta de fótons de RX $K\alpha$ há uma família de picos em baixas energias de ligação (WAGNER *et al.*, 1979) (iii) As linhas *shake-up* advêm do fato de que nem todos os processos fotoelétricos são simples e pode haver

a formação de íons no estado inicial (antes da fotoionização), de modo que há uma possibilidade do íons estar presente no estado final (átomo ionizado), isso implica na formação de um pico satélite advindo da emissão de um fotoelétron com menor energia cinética (e maior energia de ligação), o deslocamento e intensidade relativa das linhas *shake-up* podem ser úteis para identificar o estado químico de um elemento (WAGNER *et al.*, 1979; RIBEIRO *et al.*, 2018) (iv) Linhas e bandas de valência ocorrem em regiões de baixas energias de ligação do espectro entre o nível de Fermi e 10-15 eV da energia de ligação, e são produzidas pela emissão de fotoelétrons emitidos de orbitais moleculares, destacando a presença de isolantes e condutores. Outros tipos de linhas marcantes são as linhas de Auger, linhas “fantasmas” de RX, linhas *multiplet splitting* e linhas de perda de energia (WAGNER *et al.*, 1979).

Os picos dos fotoelétrons são definidos a partir do número quântico do qual o elétron se origina, de forma que, o momento angular L (s, p, d, f etc) e o momento angular do spin S possuem momento angular total $J = L + S$, todo nível com $J \geq 1$ tem dois sub-níveis, pois $S = \pm \frac{1}{2}$. Dessa forma, a intensidade desses picos pode ser determinada pela multiplicação dos níveis correspondentes a $2J + 1$ (RIBEIRO *et al.*, 2018). A Figura 13 apresenta um espectro exploratório (*long scan*) de XPS para uma amostra composta por vários componentes dispostos sobre alumina.

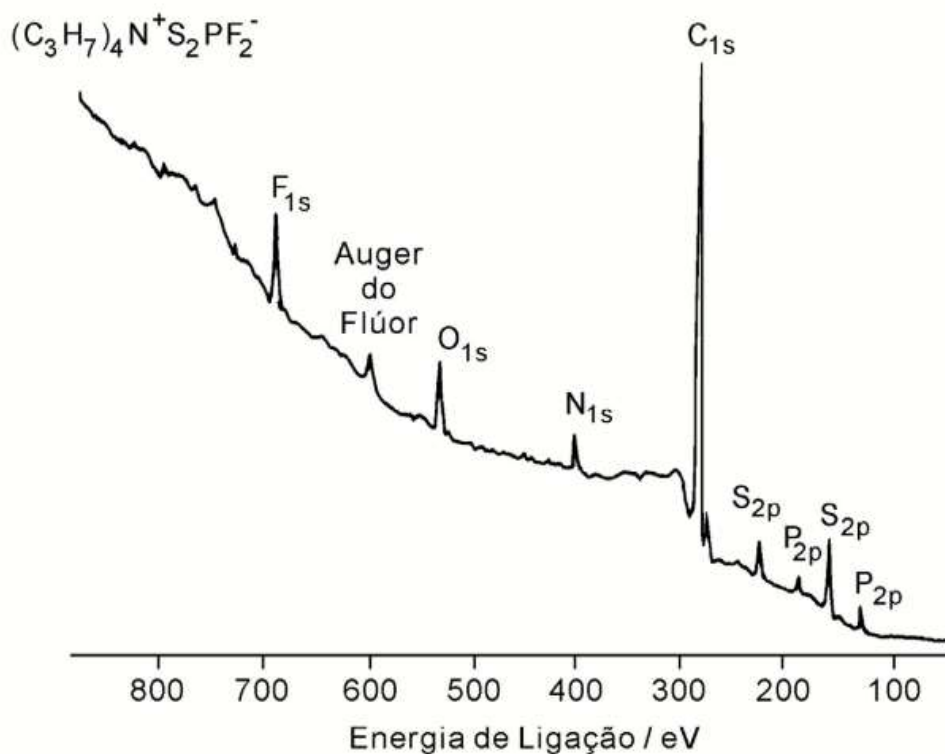


FIGURA 12 – Espectro exploratório de XPS para amostra contendo vários componentes sobre alumina

FONTE: (RIBEIRO *et al.*, 2018)

Pode-se notar picos bem definidos e distantes um do outro até mesmo para elementos subsequentes na tabela periódica como carbono, nitrogênio, oxigênio e alumínio (RIBEIRO *et al.*, 2018) e o *background* apresenta baixo sinal-ruído. O pico referente ao elétron da camada C_{1s} está próximo ao valor referência 284 eV (THOMPSON *et al.*, 2001), também é possível inferir que as energias de ligação para os elétrons 1s aumentam conforme o número atômico do elemento ($C_{1s} < N_{1s} < O_{1s}$), e existe mais de um pico para o mesmo elemento como no caso do enxofre e fósforo (RIBEIRO *et al.*, 2018).

3.1.2. Ecossistema do Pantanal

Pantanal é um dos 5 biomas existentes no território brasileiro e está situado próximo ao Centro Geodésico da América do Sul – cujas coordenadas são -15°35'56'' S, -56°06'05'' W – o bioma está localizado entre os estados do Mato Grosso e Mato Grosso do Sul e possui uma extensão de quase 140 mil km², ele é considerado patrimônio da humanidade e reserva da biosfera pela Unesco (FERREIRA, 2013). Ocupando somente 1,6% do território nacional, o clima é definido como Tropical Úmido de modo que os verões são chuvosos e os invernos secos, *Aw* na classificação de Köppen-Geiger (GUIMARÃES *et al.*, 2018).

Fatores climatológicos, como uma dinâmica de chuvas sazonais com três períodos distintos: cheia, estiagem e vazante e do relevo – em forma de planície – corroboram para que partes do bioma sejam inundadas, tornando o Pantanal um ecossistema raro, ele é considerado uma das maiores áreas alagáveis existentes no mundo (BRUNELLI; PALÁCIOS, 2020; SANTOS *et al.*, 2016). A Figura 11a apresenta a precipitação média anual do pantanal distribuída ao longo da região gerados a partir das bases de dados CHIRPS (do inglês, *Climate Hazards Group InfraRed Precipitation with Station data*) considerando séries temporais com medições diárias desde 1981 até 2018 (GUIMARÃES *et al.*, 2018). A figura 11b mostra a distribuição de precipitação média mensal durante a estação seca, a mesma estação onde foram realizadas as coletas de aerossóis deste trabalho.

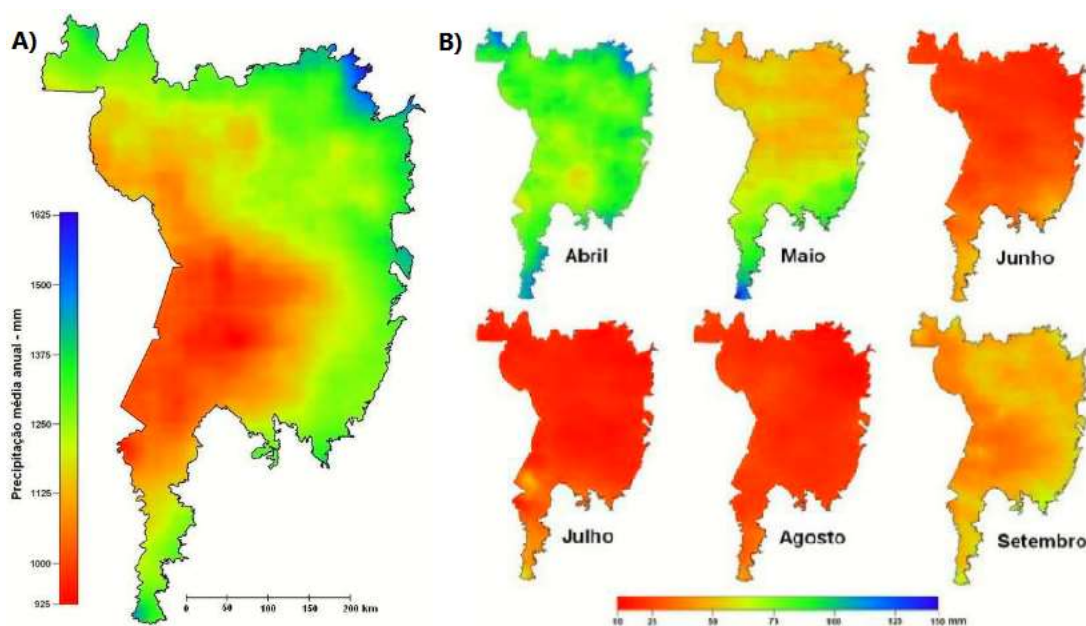


FIGURA 14 – (A) Distribuição da precipitação média anual no Pantanal (B) Distribuição da precipitação média mensal durante a estação seca no Pantanal a partir da base de dados CHIRPS
FONTE: GUIMARÃES et al., 2018

O Pantanal também é afetado pelas emissões do Arco do Desmatamento, região que apresenta os maiores índices de desmatamento da Amazônia e atinge estados como: Maranhão, Pará, Mato Grosso, Rondônia e Acre (DOMINGUES; BERMANN, 2012). Atualmente as queimadas do território nacional podem ser monitoradas através de sensoriamento remoto, as informações são disponibilizado pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) por meio do Portal do Monitoramento de Queimadas e Incêndios, disponível no endereço eletrônico: <https://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/portal>. O produto com resolução espacial de 1 km (AQ1km) para Área Queimada, é um algoritmo alimentado pelos dados do sensor MODIS (do inglês *Moderate-Resolution Imaging Spectroradiometer*) a bordo dos satélites AQUA e TERRA. O produto foi desenvolvido através de uma parceria entre o INPE e o Laboratório de Aplicações de Satélites Ambientais (LASA) do Departamento de Meteorologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (INPE, 2019; LIBONATI *et al.*, 2015). Durante o ano de 2020, o Brasil registrou grandes quantidades de área queimada, atingindo a ordem de 320 mil km² devastados, o equivalente a 43.700 campos de futebol, também pode-se verificar que a área queimada no bioma do pantanal equivalente a 40 mil km², essa imensa área indica que

mais de 25% do território ocupado pelo bioma sofreu com o fogo durante esse ano (INPE, 2020).

3.1.3. Medidas de precipitação, umidade relativa e focos de queimadas

Para auxiliar na análise da variabilidade temporal nas concentrações de aerossóis atmosféricos coletados a partir da amostragem de filtros, foram utilizados dados de precipitação, umidade relativa (UR) e focos de queimadas (FQ), fornecidos pelo INMET (Instituto Nacional de Meteorologia) e pelo INPE.

Os dados de precipitação e umidade relativa foram coletados no Banco de Dados Meteorológicos, disponível no endereço eletrônico: <https://bdmep.inmet.gov.br/>, a estação meteorológica automática utilizada é referente a cidade de Cuiabá (distante aproximadamente 150 km do campo de pesquisa), os dados obtidos se referem as médias diárias para as variáveis e foi efetuada a soma do acumulado diário para a precipitação e o cálculo da média da umidade relativa para o período de referência dos filtros. Foram encontrados dados faltantes nos dias 10, 11 e 12 de outubro, período em que foi registrado alta umidade relativa, o que pode significar que houve precipitação sem registro nestes dias.

A obtenção dos dados de focos de queimadas se deu através da plataforma BDQueimadas, disponível no endereço eletrônico: <https://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/bdqueimadas>. Foram utilizados filtros presentes no próprio sistema para limitar os focos de queimadas somente aos municípios do estado do Mato Grosso que pertencem ao bioma do Pantanal e indicados pelo satélite AQUA_M-T, os dados se referem à soma do acumulado diários dos FQ para o período.

TABELA 1 – Medidas de acumulado de chuva (AC) em [mm], umidade relativa (UR) em [%] e o número de FQ obtidos através de bancos de dados eletrônicos

Período (início - fim)	AC	UR	FQ
25/08/2022 – 01/09/2022	0	37,30	15

02/09/2022 – 08/09/2022	0	41,90	15
09/09/2022 – 15/09/2022	2,6	45,82	8
16/09/2022 – 22/09/2022	0	45,16	9
23/09/2022 – 30/09/2022	46,4	57,63	17
01/10/2022 – 07/10/2022	26,4	55,01	12
08/10/2022 – 14/10/2022	1	67,39	3

3.1.4. Equipamentos utilizados na coleta e análise dos aerossóis

Cada uma das técnicas utilizadas neste trabalho tem seu próprio conjunto de equipamentos, na Tabela 1 podemos ver algumas especificações desses equipamentos e de sua função, bem como algumas considerações úteis sobre os mesmos.

TABELA 2 – Equipamentos utilizados para realização da coleta e das análises dos aerossóis atmosféricos do Pantanal

Equipamento	Marca/Modelo	Função	Considerações
Filtros	<i>Whatman</i>	Suportar a deposição do material particulado.	Feitos de polipropileno; Porosidade 1 µm; Diâmetro 47 mm.

<i>Holders</i>	-	Serve para armazenar os filtros e permite o encaixe dos filtros no coletor.	A montagem deve ser feita de forma adequada, contando com a borracha de vedação. É necessário preservar os <i>holders</i> equipados dos filtros envoltos em papel alumínio antes e depois da amostragem e de preferência em ambiente inerte.
Eliminador de estática	HAUG/PRX U SET	Retirar a eletrostática dos filtros, aumentando a precisão da pesagem.	Realizar movimentos circulares com o filtro entre as hastes por aproximadamente 1 minuto.
Balança eletrônica	Mettler Toledo/XP6U	Medir a massa dos filtros antes e depois da amostragem.	Sempre manter a sala em ambiente com temperatura controlada e umidade inferior à 50%; Sensibilidade à temperatura = 0,00001%/°C; Compensação da sensibilidade = 0,00015%*peso. Precisão nominal = 1 µg
Coletor	<i>Thermo Scientific</i>	Haste de suporte da estrutura para amostragem de material particulado da atmosfera.	Na parte superior da haste há um <i>inlet</i> que gera um ciclone para promover um corte na dimensão dos particulados, aspirando para o interior apenas o PM ₁₀ . Um segundo corte na metade da haste, seleciona apenas PM _{2,5}
Bomba de vácuo de diafragma	-	Promover a sucção do ar junto com os aerossóis para dentro do sistema de coleta	-
Fluxômetro	-	É utilizado para controlar a vazão do fluxo de ar.	Operação ideal à 16,7 L min ⁻¹

Horímetro	-	Indica por quantas horas a bomba esteve em funcionamento.	-
Totalizador de volume	LAO/G-1	Define a quantidade de ar aspirado durante a amostragem.	-
Sistema de desarme	-	Componente eletrônico programado para desligar o sistema.	Desarma o sistema caso o fluxo se torne inferior à 16 L min ⁻¹
Refletor Óptico	M43D <i>Smokestain Reflectometer/Diffusion System</i>	Incidir luz e medir a quantidade de luz refletida ao interagir com as amostras.	O filtro de controle deve ser considerado o padrão como tendo 100% de luz refletida.
Espectrômetro de Fluorescência de Raios X	PANalytical/Epsilon 5	Irradiar raios-X na amostra e obter quantitativamente a proporção de elementos químicos presentes na amostra.	A fonte emissora dos raios-X é feita de Sc/W; O aparelho interpreta as medidas e disponibiliza na forma de um conjunto de dados; Tempo aproximado para análise de cada filtro: 6 - 8 horas.
Detector Fluorescência	PANalytical/PAN-32 Ge	Medir a energia característica gerada a partir da interação entre interior da amostra e Raios X.	-
Fonte Raios X tubo convencional XPS	PSP <i>Vacuum Technology</i> /CTX400	Produzir os Raios X necessários para irradiar a amostra.	Energia do Al-K _α 1486,7 eV;
Espectrômetro de elétrons XPS	SPECS/PHOIBOS 150	Detectar a energia cinética dos fotoelétrons emitidos a partir da interação entre a superfície da amostra e Raios X.	9 canais de detecção

3.2. MÉTODOS

Foram empregados métodos para coletar amostras de aerossóis atmosféricos presentes na região do Pantanal do Mato Grosso, e efetuar a caracterização físico-química do PM a partir da determinação da concentração em massa, concentração de EBC e determinação e quantificação dos elementos químicos presentes nos aerossóis durante o período de amostragem, respectivamente pelo emprego das técnicas de Gravimetria, Refletância Óptica e Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (EDXRF, do inglês *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*). Além disso, através da técnica XPS foi possível realizar o estudo da estrutura eletrônica destes aerossóis. Parcerias importantes entre o Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental da Universidade Federal do Mato Grosso (PPGFA-UFMT) foram formadas para viabilizar a realização do trabalho, em especial com Laboratório de Física Atmosférica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (LFA-IFUSP) e com o Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) que integra o Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

3.2.1. Sistema de coleta das amostras de aerossóis atmosféricos

A base de monitoramento de aerossóis atmosféricos (Figura 16) é localizada dentro do BAPP os equipamentos necessários para coleta do PM foram instalados no seu interior, que possui ambiente climatizado. Os filtros de polipropileno com diâmetro 47 mm e porosidade 1 μm dentro do suporte permaneceram embalados em papel alumínio antes de serem inseridos no sistema de amostragem e depois disso embalados novamente para diminuir o risco de contaminação e influências externas.

O sistema de coleta funciona com uma bomba de vácuo aspirando o ar para dentro de um *inlet* – peça na parte superior da haste – localizado a cerca de 4 metros do solo, a geometria dentro do *inlet* faz com que um ciclone seja formado, impedindo que partículas maiores que PM_{10} invadam na haste. Na sequência da haste, outra peça faz uma nova separação na dimensão dos aerossóis e permite apenas que partículas com $\text{PM}_{2,5}$ atravessem e sejam depositadas nos filtros. Este trabalho se limitou apenas

a coleta da fração fina dos aerossóis atmosféricos, portanto, partículas com diâmetro inferior a $2,5\ \mu\text{m}$.

O fluxo inicial da bomba de vácuo de cada amostragem foi ajustado para entorno de $16,7\ \text{L min}^{-1}$, foi criado um sistema de desarme conectado a bomba para desliga-la e interromper a amostragem caso o fluxo atingisse valores inferiores à $16\ \text{L min}^{-1}$, evitando entupimento dos poros dos filtros e consequentemente acúmulo de camadas espessas nos filtros, o que afetaria negativamente as análises. Para determinar o tempo de amostragem de cada um dos filtros foi utilizado um horímetro, conectado a bomba de vácuo. O totalizador de volume determina o volume de ar aspirado em [L] durante o período de amostragem, o qual é importante para o cálculo da concentração em massa dos aerossóis atmosféricos.

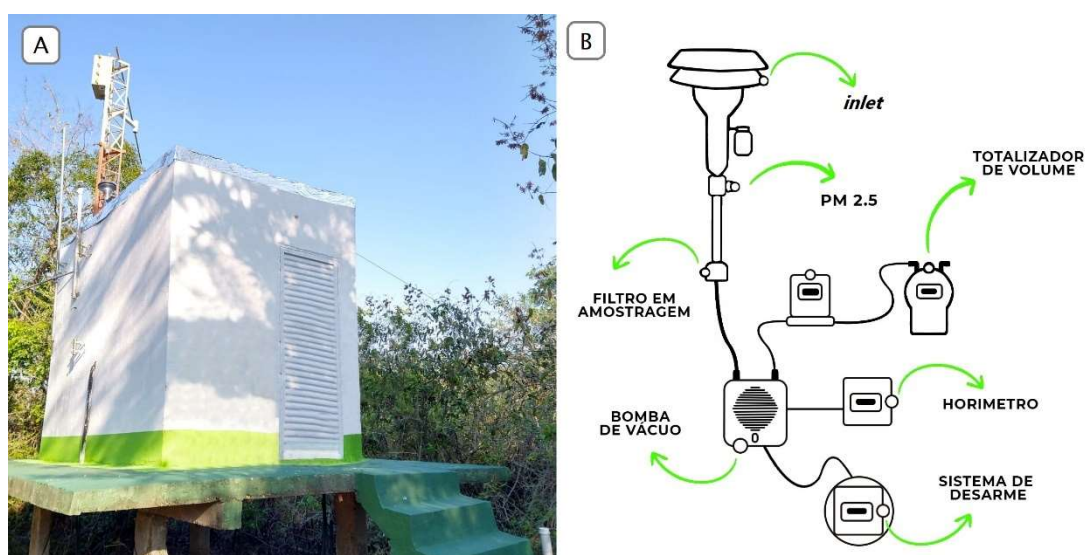


FIGURA 15 – (A) Foto da base de coleta de aerossóis atmosféricos do BAPP (B) Esquema do funcionamento da coleta de aerossóis

FONTE: Lucas C. Ramos, João B. Marques

Cada filtro permaneceu aproximadamente 7 dias no sistema de coleta e um total de 8 filtros foram amostrados com o início da coleta de amostras no dia 25 de agosto de 2022 e foi até 14 de outubro de 2022. As amostragens ocorreram durante o período seco do Pantanal, caracterizado por poucas chuvas e influenciado por intensas queimas de biomassa (secção 3.1.2).

3.2.2. Análise Gravimétrica

Apesar de uma técnica relativamente simples, ela é imprescindível para caracterização do PM, a Análise de Gravimetria determina a massa acumulada nos filtros, o que permite calcular a concentração em massa dos aerossóis durante o período de amostragem. Para que isso ocorra de forma adequada são necessários alguns cuidados como manter a sala de pesagem sempre em ambiente controlado – com a temperatura controlada e umidade relativa inferior à 50% – e limpa.

Para realizar a gravimetria segue-se o procedimento: primeiro o filtro deve ser pego pelas bordas com uma pinça e disposto entre as barras do eliminador de estática de marca HAUG modelo PRX U SET em movimentos circulares por cerca de um minuto. Em seguida, o filtro é colocado na balança eletrônica XP6U da marca Mettler Toledo, ela possui uma fonte radioativa de amerício acoplada que também auxilia no processo de retirada da estática – ou seja, das cargas elétricas presas ao filtro – é recomendado esperar cerca de 5 minutos nessa etapa antes de registrar a medição. Para os filtros de polipropileno da marca *Whatman* a massa relativa foi da ordem de 70 µg.

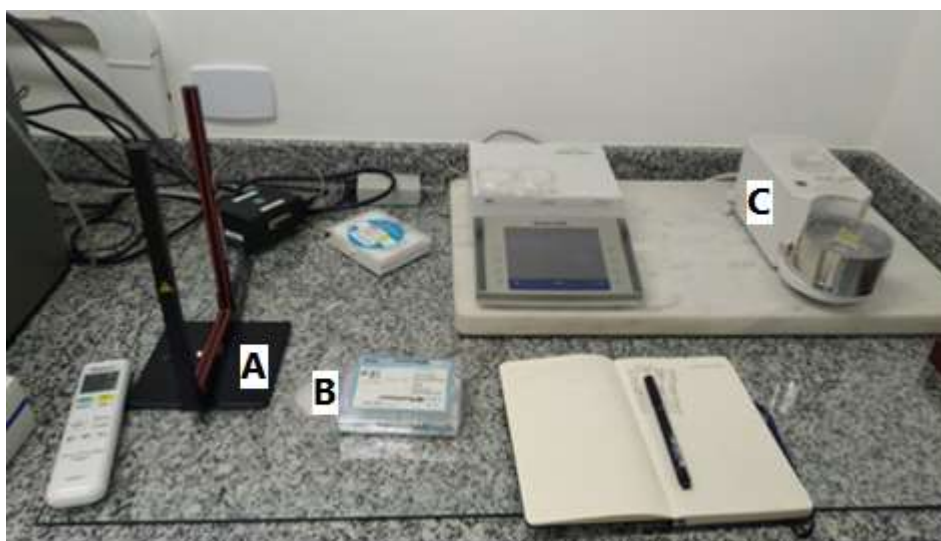


FIGURA 16 - Equipamentos utilizados na análise gravimétrica (A) o eliminador de estática (B) filtros de polipropileno (C) conjunto da balança eletrônica

FONTE: elaborado pelo autor

Em seguida, o filtro é retirado com a pinça e colocado dentro do suporte (do termo em inglês, *holder*), cuja montagem é apresentada na FIGURA 17. É útil checar se as borrachas de vedação (*o-ring*) estão em bom estado e na posição correta, e

conferir se o *holder* foi selado adequadamente, com a parte brilhante do filtro direcionada para cima. Uma vez encerrada a montagem do *holder*, ele é envolvido em papel alumínio e colocado dentro de uma caixa para assegurar uma proteção extra contra contaminações, variações na condição externa, entrada de luz e proliferação de agentes biológicos.



FIGURA 17 - Esquema da montagem dos filtros

Durante este procedimento também é indispensável a confecção de um “filtro branco” que ficará acompanhando os outros filtros sem que seja amostrado, as condições inevitáveis de mudança de temperatura e umidade até o momento da amostragem e realização das análises podem alterar o peso dos filtros. Portanto, na hora de calcular a concentração de massa do PM é descontada a massa adicional do filtro branco, para essa série de amostras (MT-PT-01 – MT-PT-08) a massa adicional do filtro branco foi de $33 \pm 10,29 \mu\text{g}$. O limite de detecção para concentração em massa de aerossóis por essa técnica é de cerca de $0,6 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto que a precisão é estimada em 5% (SANTOS JUNIOR, 2015).

Após o período de amostragem é necessário retornar os filtros ao laboratório e realizar uma segunda pesagem que permite determinar a massa de aerossóis depositada nos filtros. A diferença entre a massa determinada na segunda pesagem (m_2) feita após

o período de amostragem do filtro e a massa determinada na primeira pesagem (m_1) realizada na caracterização prévia dos filtros, foi subtraída da massa acumulada no filtro branco (m_b) que acompanhou os filtros durante todo processo de coleta e indica acúmulo de massa por fatores alheios à amostragem. A massa obtida é dividida pelo volume aspirado durante o período (V). Assim, obtém-se a concentração em massa do $PM_{2,5}$ acumulado (C), esse valor que indica a quantidade em massa de aerossóis por unidade de volume, matematicamente:

$$C = \frac{(m_2 - m_1) - m_b}{V} \quad (12)$$

De modo que, as massas são expressas em $[\mu g]$, V é dado em $[m^3]$ e a concentração em massa (C) é expressa em $[\mu g m^{-3}]$.

3.2.3. Análise de Refletância Óptica

A aplicação de Técnica de Refletância Óptica utilizada nesse trabalho contou com o apoio do LFA – IFUSP, o instrumento utilizado foi um refletor óptico M43D *Smokestain Reflectometer* comercializado pela *Diffusion System* com maior eficiência de resposta fotóptica em 550 nm e emissão máxima 650 nm. Esse método determina as concentrações equivalentes de EBC (secção 2.1.2), para que isso ocorra se faz necessário a utilização de um padrão de calibração que converte a absorção óptica – obtida através da lei de Lambert-Beer – na concentração equivalente.

Esta técnica de análise consiste em incidir um feixe luminoso e se baseia na absorção óptica promovida pela componente carbonácea presente nas amostras – como o carbono possui uma grande secção de choque de absorção de luz na região do visível, o feixe de luz incidente é atenuado – quanto maiores forem os valores de atenuação, maiores são as concentrações de carbono na amostra. Após a absorção, um sensor fotoelétrico quantifica a fração do feixe refletida (BURDEN *et al.*, 2002).



FIGURA 18 – Aparelho utilizado de Refletância Óptica em operação no LFA/ IFUSP
FONTE: MORAIS; LANDULFO, 2022

A curva de calibração utilizada neste trabalho foi obtida empiricamente por (MORAIS; LANDULFO, 2022), relacionando a concentração de BC e a refletância medida:

$$BC = [(88.3 - (77.5 * \log R)) + (16.7 * (\log R)^2)] * A/V \quad (13)$$

Onde R é a refletância medida, A é a área do filtro (neste caso, 17.35 cm²) e V é o volume de ar amostrado dado em m³ para a massa de EBC em µg m⁻³.

O procedimento para realização desta análise consiste em colocar o filtro branco dentro do refletor óptico e ajustar o valor da refletância para 100%. Em seguida, retirar o filtro branco e dispor os filtros um a um dentro do aparelho e registrar o valor medido para refletância de cada um deles, recomenda-se realizar a medida três vezes para cada filtro, a fim de obter o valor médio e minimizar o erro experimental. Vale reforçar que uma vez que a composição da componente carbônica não é uniforme, as alterações na estrutura e propriedades de absorção óptica distintas podem afetar o resultado, isso também vale para a presença de outros materiais absorvedores de luz na amostra (SANTOS JUNIOR, 2015) para minimizar o erro gerado por esse problema, deve-se efetuar o procedimento para várias posições e registrar o valor médio das medidas.

3.2.3. Espectrometria de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia

A EDXRF é extremamente útil quando desejamos caracterizar o PM, pois se trata de um método analítico capaz de determinar e quantificar os elementos químicos contidos na amostra. Um dos fatores positivos de seu uso é que não destrói a amostra, sendo possível irradiá-la novamente ou aplicar outra análise posteriormente. Possui um custo moderado e a automação nas medidas torna ainda mais viável sua utilização (SANTOS JUNIOR, 2015).

Técnicas de Fluorescência de Raios-X convencionais utilizam um tubo de raios-X, tendo esse um foco planar extenso fazendo com que o feixe primário seja cilíndrico (ASSIS; SENA, 2018). Os RX são produzidos por um tubo convencional que opera com voltagem de 25 – 100 kV e corrente de 0,5 – 24 mA, com potência máxima de 600 W cujo alvo principal é o anodo Sc/W. Os fótons atingem alvos secundários que emitem RX característicos, para cada elemento químico há um alvo secundário adequado para excitação dos elétrons na amostra. Ao atingir a amostra de PM, os elétrons das camadas internas dos átomos são excitados e são ejetados, outro elétron dissipa sua energia para preencher a vacância e emite uma onda eletromagnética (seção 2.3.1) a qual é detectada e registrada. Os pulsos eletrônicos detectados, possuem amplitudes diretamente proporcionais às energias dos RX emitidos. Os sinais são processados e apresentados na forma de um espectro de contagens por segundo por micro ampere e energia (cps mA⁻¹ versus keV) (MORAES; FRANCO, 2009; MORAIS; LANDULFO, 2022; SANTOS JUNIOR, 2015).

Embora o equipamento ofereça a possibilidade de colocar uma série de filtros para serem analisados sequencialmente, o tempo médio para a análise completa individual é por volta de 6 horas, o equipamento foi ajustado para realizar a análise três vezes em cada filtro para diminuir o erro da medida. O instrumento de espectrômetro de fluorescência de RX da marca PANanalytical e modelo Epsilon 5 possui 11 alvos secundários (Mg, Al, Si, Ti, Fe, Ge, Zr, Mo, Ag, CaF₂, CeO₂) e com tempo de medida para elementos leve (Na a K) de 600s e para elementos pesados (Ca a Pb) de 300s (ARANA; NETTO, 2014).

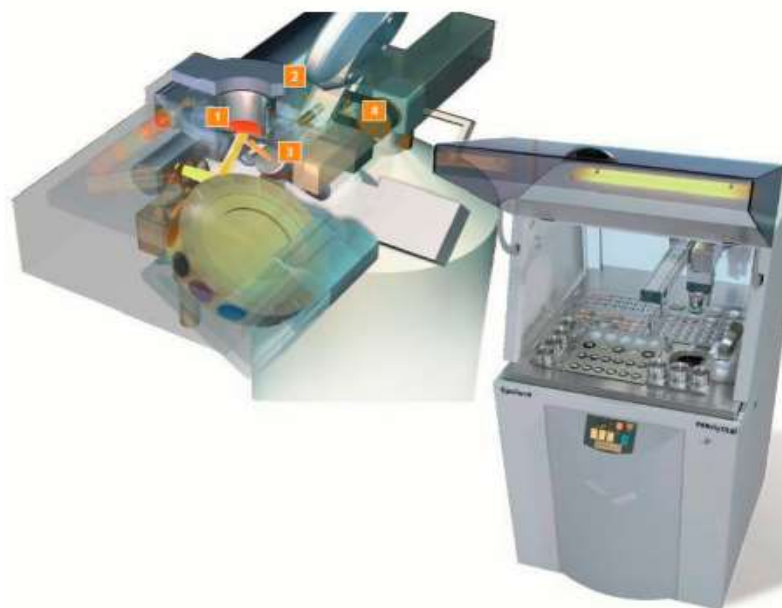


FIGURA 19 – Representação do equipamento de Fluorescência de raios X – Epsilon 5 (PANanalytical) em operação no LFA/ IFUSP. (1) Tubo de raios-X de Sc/W de alta voltagem; (2) Trajetória óptica tridimensional; (3) Alvos secundários usados para melhorar a excitação das amostras; (4) Detector de raios-X (PAN-32 Ge)

O trabalho de (ARANA; NETTO, 2014) realizou a calibração e otimização deste instrumento do LFA/ IFUSP, houve o desenvolvimento de melhores padrões de calibração para reduzir os limites de detecção. Os limites de detecção calculados para a maioria dos elementos foram abaixados de 10 ng cm^{-3} . Outros (P, S, Cl, K, Ca, Cr, Fe e Cu) demonstraram limites baixos para detecção de 3 ng cm^{-3} , enquanto os elementos Na, Mg e Cd obtiveram valores altos cerca de 45 ng cm^{-3} .

3.2.4. Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X

A técnica XPS utilizada neste trabalho utilizou um tubo raio-X convencional da marca PSP *Vacuum Technology* e modelo CTX400, cuja diferença de potencial pode assumir valores entre 0 - 15000 V. Os fótons de RX emitidos por esse tubo tem energia equivalente a do Al-K α , igual a 1486,7 eV (THOMPSON *et al.*, 2001), a FIGURA 20 mostra um esquema representativo de um experimento de XPS. A fonte irradia fótons na faixa do RX que excitam os elétrons presentes na amostra, os fotoelétrons são emitidos em direção ao analisador hemisférico que os deflete em direção ao detector, por sua vez, é registrada a energia cinética dos elétrons e a respectiva contagem por

segundos (cps) desses elétrons detectados. Fatores importantes para que ocorram boas medidas com a técnica XPS dependem da qualidade da fonte de RX, das condições de vácuo adequadas, precisão no alinhamento do conjunto fonte/amostra/detector e do trato qualitativo e quantitativo para interpretação do espectro (HÜFNER, 2003).

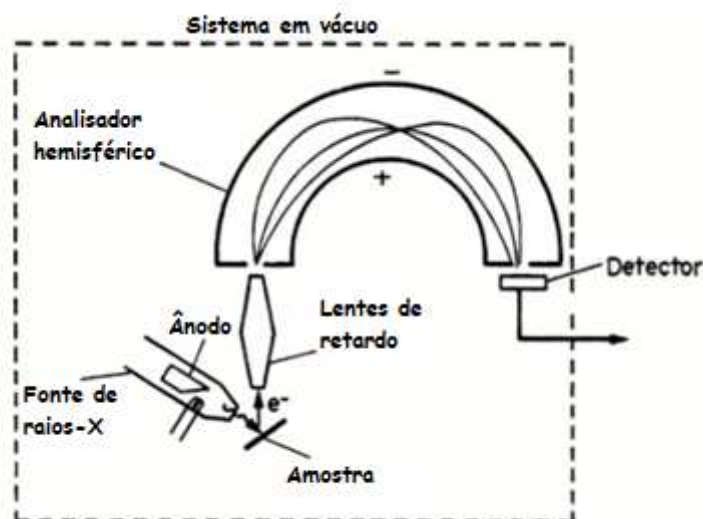


FIGURA 20 – Esquema representativo do experimento de XPS com fonte de raios-X convencional
FONTE: adaptado de HOFMANN, 2013

A estação experimental é a unidade que comporta todos os elementos necessários para realização do experimento, conectado a câmara principal estão o neutralizador (utilizado para repor os elétrons arrancados) e a bomba iônica de vácuo. A amostra é inserida na câmara principal da estação experimental através de uma pré-câmara (*load-lock*) que tem a função de realizar vácuo adequado antes liberar a entrada das amostras na câmara principal. A pré-câmara ainda conta com equipamentos úteis para preparação das amostras como: injetor de gases para reagir com a amostra, forno com temperatura máxima de 1000 °C, além das bombas de vácuo mecânica e turbo. Além disso, um manipulador motorizado com movimentação nos eixos $xyz\theta$ fica acoplado na parte superior da estação experimental para alinhar e posicionar a amostra numa geometria específica entre o feixe de fótons de RX emitidos, a amostra e o detector. Acoplado a estação experimental está um analisador hemisférico de elétrons da marca SPECS, modelo PHOIBOS 150 com 9 canais de detecção e com raio médio de 150 mm. Para o controle dos equipamentos da estação experimental e o tratamento dos dados obtidos durante o experimento é utilizado o programa Prodigy, são gerados

espectros em uma extensão chamada VAMAS (.vms) este é o formato utilizado para transferência de dados para esse tipo de método analítico, esse tipo de arquivo pode conter mapas elementares, perfis de profundidade e a sequência dos resultados dos experimentos (DENCH; HAZELL; SEAH, 1988).



FIGURA 21 – Estação experimental XPS em atividade na Linha de Luz IPÊ/CNPEM

Após a realização do experimento e compilação dos dados, os arquivos na extensão .vms são abertos no *software* chamado CasaXPS, onde pode ser feita a quantificação dos picos de energia – fisicamente, os picos de cps por energia de ligação indicam os fotoelétrons sendo emitidos pela amostra e contém informações sobre o elemento químico e de qual camada eletrônica o fotoelétron pertence – a interpretação correta do espectro de energia é de suma importância para o sucesso da técnica XPS.

Através da quantificação da área dos picos em determinadas faixas de energia (correspondentes a cada elemento) é possível identificar e quantificar a presença de um determinado elemento na amostra. Estudar os picos, como por exemplo, os relacionados ao nível C1s, O1s e N1s, cujas energias de ligação são respectivamente: 284,2 eV, 543,1 eV e 409,9 eV (THOMPSON *et al.*, 2001) em alta resolução de energia (medindo a variação da energia de ligação relativa em uma série de pequenos intervalos), permite ir além da quantificação dos elementos na superfície do objeto, e também analisar melhor quais são as ligações químicas realizadas por esses átomos dentro da amostra. É possível comparar as concentrações relativas dos principais elementos químicos encontrados na análise de fluorescência com as concentrações relativas dos mesmos elementos encontrados na superfície da amostra, a fim de entender melhor qual a distribuição desses elementos ao longo da amostra, ou seja, no volume (*bulk*) e superfície.

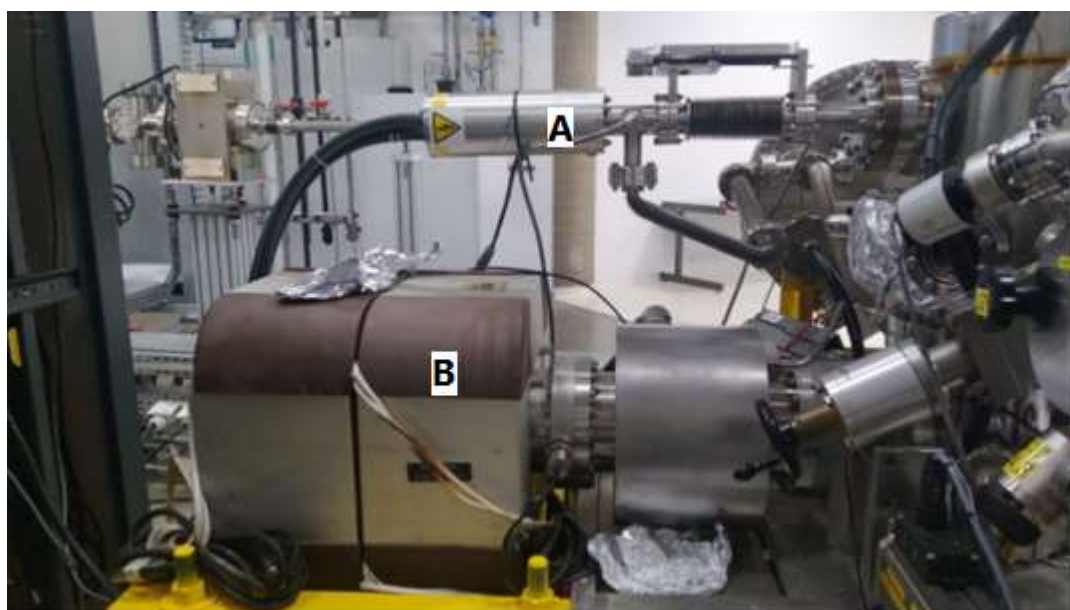


FIGURA 22 – (A) Fonte de Raios X convencional (B) Bomba iônica acoplados à estação experimental XPS

Os espectros analisados neste trabalho foram medidos a partir de uma amostra de PM coletado em filtros de teflon no ano de 2017 na Torre Alta da Amazônia (ATTO, do inglês *Amazonian Tall Tower Observatory*), apesar da falta de dados suplementares sobre a amostra que permitiram análises mais profundas, é possível utilizar o espectro para explorar a técnica XPS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. RESULTADOS DA COLETA E CONCENTRAÇÃO EM MASSA DE AEROSSÓIS

Após a campanha de amostragem na BAPP entre os dias 25 de agosto de 2022 até 14 de outubro de 2022, os filtros foram levados ao laboratório para serem novamente pesados, abaixo (FIGURA 23) pode-se observar os filtros já amostrados. O PM depositado em cima do filtro faz com que a coloração passe do branco para uma coloração acinzentada, em decorrência do tipo de filtro utilizado e do alinhamento com a grade de suporte dentro dos *holders*, houve o surgimento de uma geometria diferente para cada filtro.



FIGURA 23 – Foto dos filtros amostrados logo após a segunda pesagem
FONTE: João B. Marques e Lucas C. Ramos

Os filtros MT-PT-05 e MT-PT-07 apresentaram dados faltantes no que diz respeito ao volume, entretanto, para composição da série temporal foram considerados dados imputados baseados na relação entre os dados de fluxo inicial e o tempo de amostragem, comparados com o volume aspirado e tempo de contagem das amostras com valores completos. O filtro MT-PT-08 apresentou dados faltantes com relação ao fluxo inicial e por conta disso, não foi possível recuperar os dados necessários para gerar dados imputados. Outro fator que influenciou a coleta de amostras dos aerossóis atmosféricos foram eventuais quedas de energia elétrica durante o período de amostragem. Os resultados dispostos na Tabela 3, se referem à massa acumulada durante a amostragem dos aerossóis atmosféricos com a massa do filtro branco descontada, na tabela também é possível conferir o volume aspirado durante o período de amostragem e a concentração em massa do $PM_{2,5}$ calculada através da equação 12.

TABELA 3 – Resultado da análise gravimétrica, sendo a massa acumulada (m_a) dada em $[\mu g]$, tempo de amostragem [min], volume aspirado (V) em $[m^3]$ e concentração em massa do $PM_{2,5}$ (C) em $[\mu g m^{-3}]$ *Dados imputados estimados a partir de parâmetros da coleta

Filtro	Período (início - fim)	m_a	T	V	C
MT-PT-00 (branco)	-	$33 \pm 10,29$	-	-	-
MT-PT-01	25/08/2022 – 09/01/2022	$2409 \pm 11,07$	9357	$144,51 \pm 0,72$	$16,67 \pm 11,79$
MT-PT-02	01/09/2022 – 08/09/2022	$2204 \pm 11,01$	2233,8	$33,85 \pm 0,17$	$65,10 \pm 11,30$
MT-PT-03	08/09/2022 – 15/09/2022	$1759 \pm 11,00$	7213,8	$113,10 \pm 0,57$	$15,55 \pm 11,57$
MT-PT-04	15/09/2022 – 22/09/2022	$441 \pm 10,82$	4024,8	$62,81 \pm 0,31$	$7,02 \pm 7,02$
MT-PT-05*	22/09/2022 – 30/09/2022	$1210 \pm 10,74$	9591,6	$14,46 \pm 0,07$	$83,66 \pm 10,99$
MT-PT-06	30/09/2022 – 07/10/2022	$891 \pm 10,95$	9962,4	$14,99 \pm 0,08$	$59,40 \pm 11,03$
MT-PT-07*	07/10/2022 – 14/10/2022	$1195 \pm 11,18$	8681,4	$133,47 \pm 0,67$	$8,95 \pm 8,95$
MT-PT-08	14/10/2022 – 20/10/2022	$885 \pm 10,90$	10016,4	-	-

A massa média acumulada nos filtros ficou entorno de $1374,3 \pm 243,1 \mu\text{g}$ e os maiores acúmulos de massa se deram nos filtros MT-PT-01 e MT-PT-02. Entretanto, a massa acumulada não fornece um bom parâmetro para compreender o que ocorreu na atmosfera durante aquele período, visto que a deposição do PM no filtro também depende do volume de ar aspirado. Dessa forma, para avaliar melhor a influência dos aerossóis atmosféricos na atmosfera local devemos levar em consideração os dados fornecidos pela concentração em massa, pois este valor reflete com mais consistência a quantidade de aerossóis atmosféricos da moda fina ($\text{PM}_{2,5}$) presentes na região durante o período de amostragem

Os filtros MT-PT-05, MT-PT-02 e MT-PT-06 foram os que apresentaram maior concentração em massa. Observa-se que o tempo de funcionamento da bomba de vácuo para esses três filtros foi maior se comparado com outros, apesar disso, esses filtros apresentaram o menor valor de volume aspirado para série de dados.

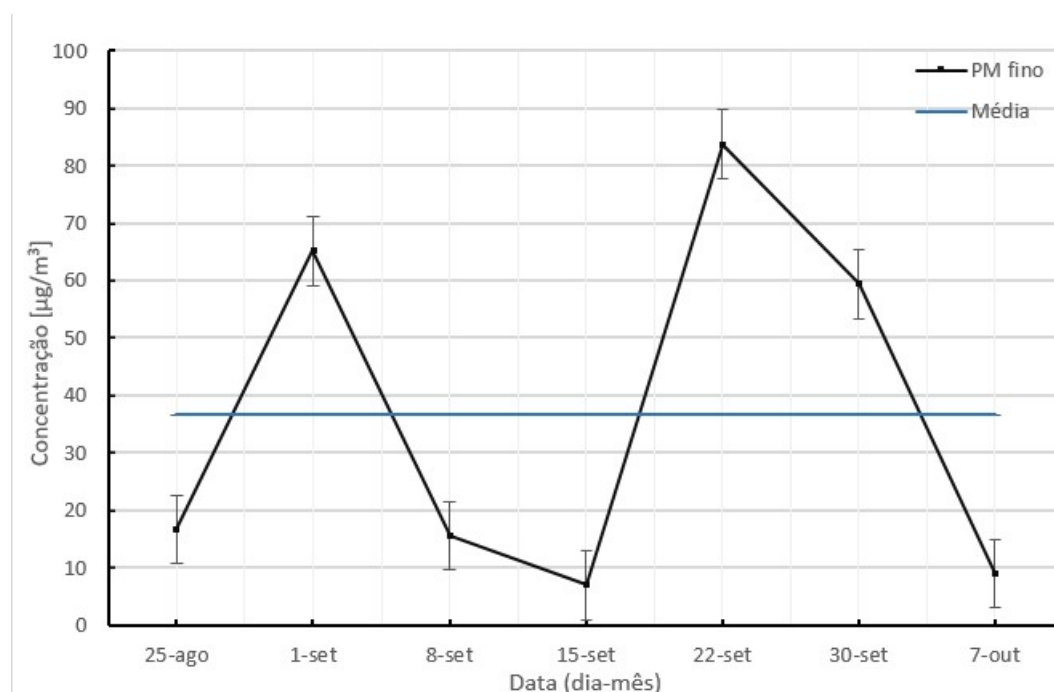


FIGURA 24 – Série temporal do material particulado inalável fino na BAPP, entre o período de 25 de agosto a 7 de outubro de 2022

FONTE: elaborado pelo autor

A média de concentração em massa durante a campanha de coleta de aerossóis atmosféricos no BAPP foi de $36,62 \pm 11,98 \mu\text{g m}^{-3}$, um número maior de amostras poderia fornecer um valor mais preciso para indicar qual foi a média para o período seco do Pantanal durante o ano de 2022. Houve uma variação considerável nos valores de concentração em massa para a série, o desvio padrão que indica a dispersão dos dados em relação à média apresentou o valor de $31,69 \mu\text{g m}^{-3}$, essa grande variação pode ser atribuída à concentração em massa dos aerossóis atmosféricos se tratar de uma variável ambiental sujeita a influência de diversos fatores, sendo alguns desses fatores explorados adiante no trabalho.

TABELA 4 – Medidas descritiva das concentrações do material particulado fino na BAPP, o desvio padrão (σ) representa o quanto os valores da série se afastam da média e N é o número de filtros utilizados na contagem. *Foram considerados dados imputados

Material particulado fino					
($\mu\text{g m}^{-3}$)					
	Média	σ	Máx.	Min.	N
BAPP*	36,62	31,69	83,66	7,02	7

A concentração em massa máxima do $\text{PM}_{2,5}$ foi de $83,66 \pm 10,99 \mu\text{g m}^{-3}$ o que pode ser considerado um valor alto, apesar de não ultrapassar o limite de $125 \mu\text{g m}^{-3}$ considerado estágio de alerta pelo padrão nacional, ficou superior ao padrão estipulado pela OMS de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (secção 2.3.3). Vale reforçar que as medidas apresentadas representam a média de acumulo para um período de amostragem de aproximadamente 7 dias e que eventualmente houveram momentos de maior e menor na concentração de PM na atmosfera local, por conta da variabilidade temporal e espacial dos aerossóis. O valor mínimo obtido foi de $7,02 \pm 7,02 \mu\text{g m}^{-3}$, valores baixos deste tipo podem surgir devido a condições meteorológicas como foi analisado com mais detalhes adiante. O trabalho de (SANTOS; NOGUEIRA, 2014) realizado no mesmo local de estudo (BAPP) entre os anos de 2012 e 2013, apresentou durante o período seco o pico máximo de $12,7 \mu\text{g m}^{-3}$, abaixo do registrado neste estudo. Em comparação com outros trabalhos realizados em regiões atingidas pelo Arco do Desmatamento, pode-se verificar que também há uma grande variação nos valores máximos e mínimos para a moda fina, no trabalho de (MAENHAUT *et al.*, 2002) realizado na região Alta Floresta

onde os valores de $PM_{2,5}$ ficaram entre 20-200 $\mu g m^{-3}$ durante a estação seca. Outra área que sofre com intensas queimadas fica localizada em Rondônia, o trabalho de (ARTAXO *et al.*, 2002) observou-se que o valor máximo na concentração de $PM_{2,5}$ foi de 250 $\mu g m^{-3}$.

O valor médio da concentração de $PM_{2,5}$ na região do BAPP permaneceu abaixo dos valores registrados durante o período seco pelos trabalhos de (ARTAXO *et al.*, 2002; MAENHAUT *et al.*, 2002), respectivamente, 67,3 $\mu g m^{-3}$ e 47 $\mu g m^{-3}$, porém acima da média de 8,66 $\mu g m^{-3}$ registrado no período seco para o mesmo local entre o ano de 2012 - 2013 (SANTOS; NOGUEIRA, 2014). No trabalho de (SANTOS JUNIOR, 2015) realizado na região metropolitana de São Paulo – local que também sofre grandes emissões de aerossóis carbonáceos com origem em emissões veiculares – a concentração em massa máxima registrada foi de 27,19 $\mu g m^{-3}$, e a média do particulado fino entre os anos de 2011 e os anos 2013 para o período seco foi de 11,96 $\mu g m^{-3}$ na estação amostrados do Ibirapuera.

4.1.1. Resultados relativos as medidas de refletância óptica

Os filtros amostrados foram dispostos dentro do aparelho de refletância óptica que determinou a quantidade de luz refletida – o equipamento foi ajustado antes de cada medida para que o aparelho considerasse o filtro MT-PT-00 (branco) como tendo 100% de luz refletida –. Os valores medidos para refletância (secção anexo) foram aplicados na Equação 13, o que permitiu mensurar o EBC presente nas amostras. Deve-se reforçar que a quantidade de BC obtida através da absorção e reflexão de luz é uma medida relativa, porém muito útil para caracterizar o PM. Uma vez que a amostragem dos filtros se limitou ao $PM_{2,5}$, é esperado que a maior parte do carbono elementar esteja concentrado nessa parcela de PM (secção 2.3.2).

TABELA 5 – Medidas descritiva das concentrações de *Black Carbon* na BAPP, o desvio padrão (σ) representa o quanto os valores da série se afastam da média e N é o número de filtros utilizados na contagem. *Foram considerados dados imputados

Concentração de EBC – BAPP					
	($\mu\text{g m}^{-3}$)				
	Média	σ	Máx.	Min.	N
BAPP*	1,83	1,65	4,52	0,37	7

No trabalho de (SANTOS *et al.*, 2016) também realizado na região do BAPP o máxima de concentração de EBC atingiu $1,68 \mu\text{g m}^{-3}$, valor inferior ao encontrado nesse trabalho cuja concentração máxima atingiu $3,44 \mu\text{g m}^{-3}$ essa diferença também pode ser atribuída a frequência com que os filtros foram alterados, uma vez que uma amostragem longa acarreta em uma maior deposição de PM.

Em relação ao resultado da média de concentração de *Black Carbon* de $1,54 \mu\text{g m}^{-3}$ é considerado baixo quando comparados com os valores obtidos na estação seca por (ARTAXO *et al.*, 2002; SANTOS JUNIOR, 2015) que foram respectivamente, 3,60 e $3,21 \mu\text{g m}^{-3}$. Entretanto, representa um valor acima dos obtidos por (SANTOS *et al.*, 2016) de $0,76 \mu\text{g m}^{-3}$ para estação seca. A comparação entre as medidas de EBC e concentração em massa de $\text{PM}_{2,5}$ entre este estudo com o de Santos *et al* (2016) sugerem um aumento na presença de particulados na atmosfera, sobretudo, os oriundos da queima de biomassa.

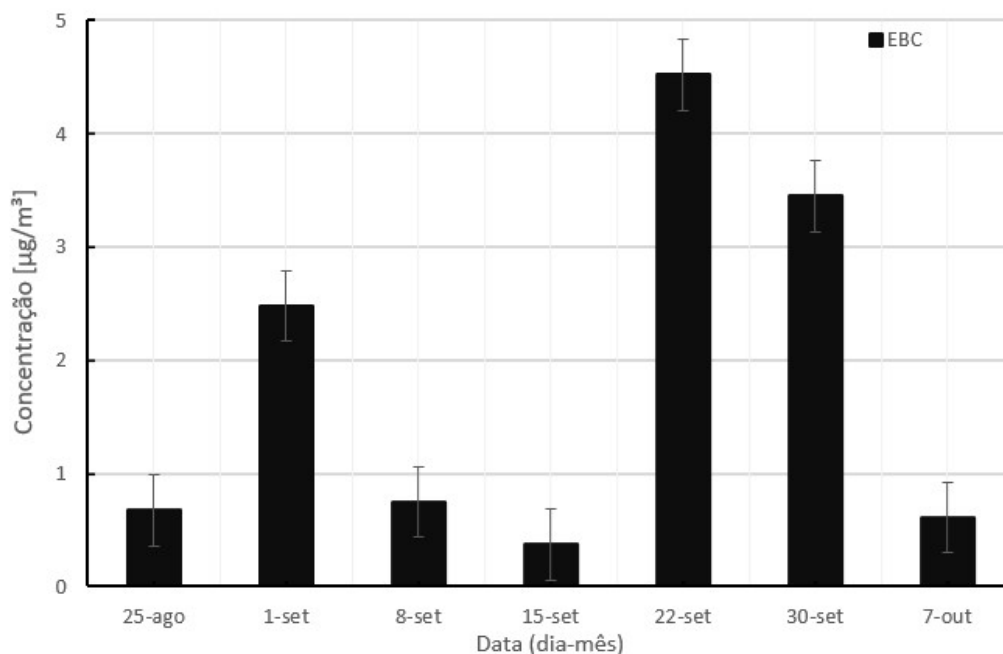


FIGURA 25 – Série temporal da concentração de *Equivalent Black Carbon* na BAPP

As concentrações de EBC apresentaram valores abaixo de $1 \mu\text{g m}^{-3}$ para 4 períodos da série temporal, os picos de alta concentração de EBC condizem com os períodos onde houve maiores valores máximos para a concentração em massa dos aerossóis atmosféricos.

4.1.2. Regressão linear da concentração de BC e material particulado inalável fino

Afim de aumentar a compreensão sobre a correlação mantida entre a concentração de *Equivalent Black Carbon* detectada nos filtros, e sua respectiva concentração em massa, foi realizada a regressão linear entre os dados obtidos que podem ser conferidos na Figura 27.

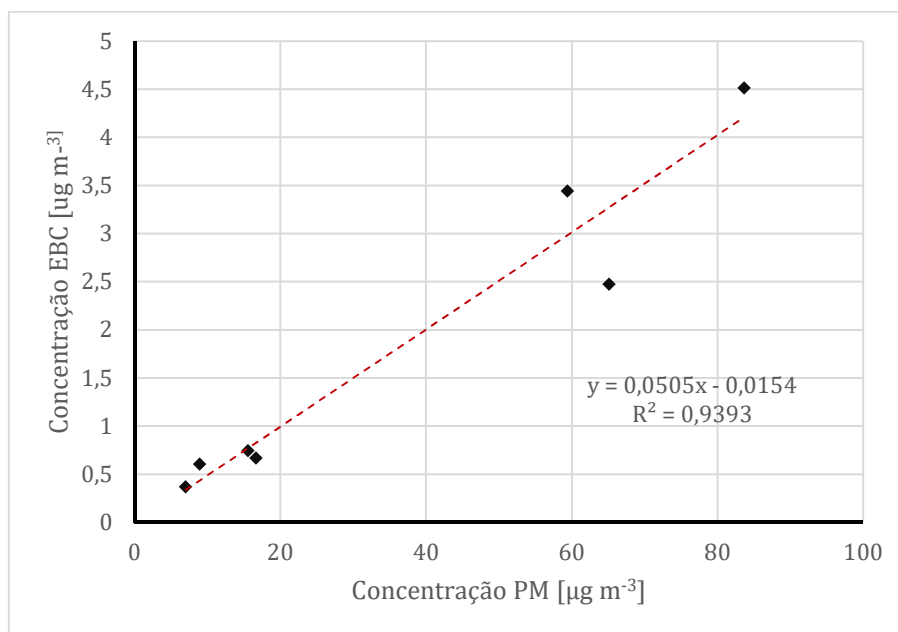


FIGURA 26 – Gráfico de dispersão dos valores de concentração de EBC e PM fino presentes nos filtros na BAPP

A correlação entre concentração de EBC e $\text{PM}_{2,5}$ é positiva, isso significa que quando o valor de uma das variáveis aumenta o valor da outra variável também aumenta, o valor do coeficiente R-quadrado indica forte correlação entre as variáveis. Esse resultado é um indício que a queima de biomassa – com um alto teor de aerossóis carbonáceos – impacta consideravelmente na concentração de particulados na região do Pantanal. No trabalho de (SANTOS *et al.*, 2016) realizado no mesmo local deste estudo durante o período seco, a fração fina concentrou até 90% da concentração de BC.

4.4. VARIABILIDADE TEMPORAL NAS CONCENTRAÇÕES DE AEROSSÓIS

Fatores micrometeorológicos e causa antropogênicas afetam as concentrações de aerossóis atmosféricos na atmosfera (secção 2.1.1), fazendo com que os aerossóis atmosféricos tenham variabilidade temporal em sua concentração. Valores baixos para concentração do PM podem estar associados a eventos de precipitação, por conta da deposição úmida, além disso, a dispersão das partículas e deposição seca também diminuem a concentração. A concentração de aerossóis também está relacionada as fontes emissoras do particulado – sobretudo em regiões próximas as emissões –, no

caso do Pantanal incêndios florestais promovem a emissão de uma quantia elevada de PM para atmosfera (SEINFELD; PANDIS, 2006). Assim, comparar os dados de concentração em massa com esses fatores pode auxiliar na compreensão da variabilidade temporal.

4.2.1. Influência de fatores naturais

A Figura 28 mostra que até semana do dia 15 de setembro somente um período registrou precipitação, enquanto a UR apresentou valores abaixo de 50%. A partir de até o final da série é notável o aumento na UR e chuvas mais frequentes e em maiores volumes. É preciso reforçar que o período referente a 7 de outubro apresentou dados faltantes para o AC, e foi o período que apresentou maior UR para a série, indicando que eventos de precipitação podem ter ocorrido sem registro. Outro fator para se atentar sobre a série é que ela se refere a dados da estação meteorológica localizada na cidade de Cuiabá/MT à 150 km do campo de coleta de amostras, de modo que, as medidas podem auxiliar na compreensão da variabilidade temporal nas concentrações, mas não representam as condições exatas na localidade do estudo.

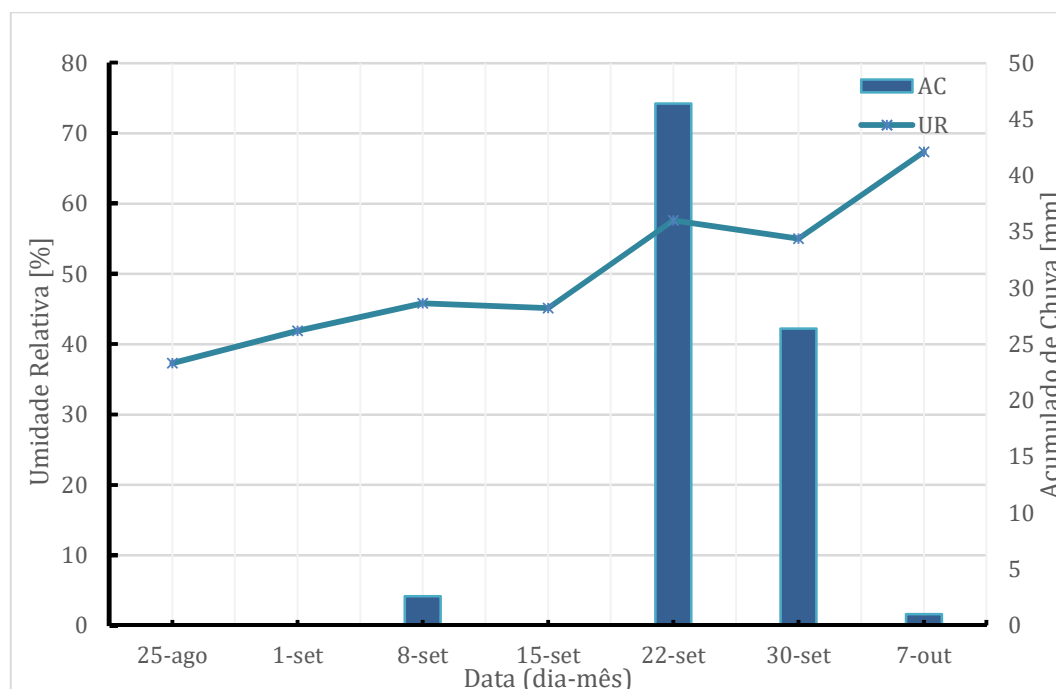


FIGURA 27 – Série histórica da umidade relativa em [%] e do acumulado de chuva em [mm] na cidade de Cuiabá

FONTE: elaborado pelo autor

Em comparação com a série temporal das concentrações em massa apresentada na Figura 26, pode-se observar que o valor baixo para concentração de aerossóis coincide com o AC durante o período referente ao dia 08 de outubro. No período referente ao dia 22 e 30 de setembro a UR e AC permaneceram altas, assim como as concentrações de $PM_{2,5}$ durante o mesmo período, pode-se deduzir que por conta da distância entre a base de monitoramento e a estação meteorológica, a chuva registrada não atuou diretamente no processo de deposição dos aerossóis atmosférico na região de estudo. Durante o período de 7 de outubro houve registro de uma UR elevada, apesar da inconsistência dos dados de chuva durante o período, a concentração de PM apresentou uma diminuição acentuada na concentração.

4.2.1. Influência antropogênica

A ação humana no meio ambiente se tornou mais intensa ao longo da história, e atualmente corresponde a um importante fator de emissão de particulados para atmosfera que afeta o clima globalmente (seção 2.1). A quantidade de emissão desses particulados está atrelado a queima de vegetação e depende da quantidade de FQ e do volume de biomassa queimada, e contém uma parcela alta de carbono em sua composição, a consequência disso é o aumento na concentração de PM nas regiões próximas aos focos (DE OLIVEIRA ALVES *et al.*, 2015). O trabalho de (SANTOS; NOGUEIRA, 2014) atribuiu o maior fator de emissão na estação seca do Pantanal para aerossóis da moda fina como sendo a queima de biomassa, solo e emissão biogênica.

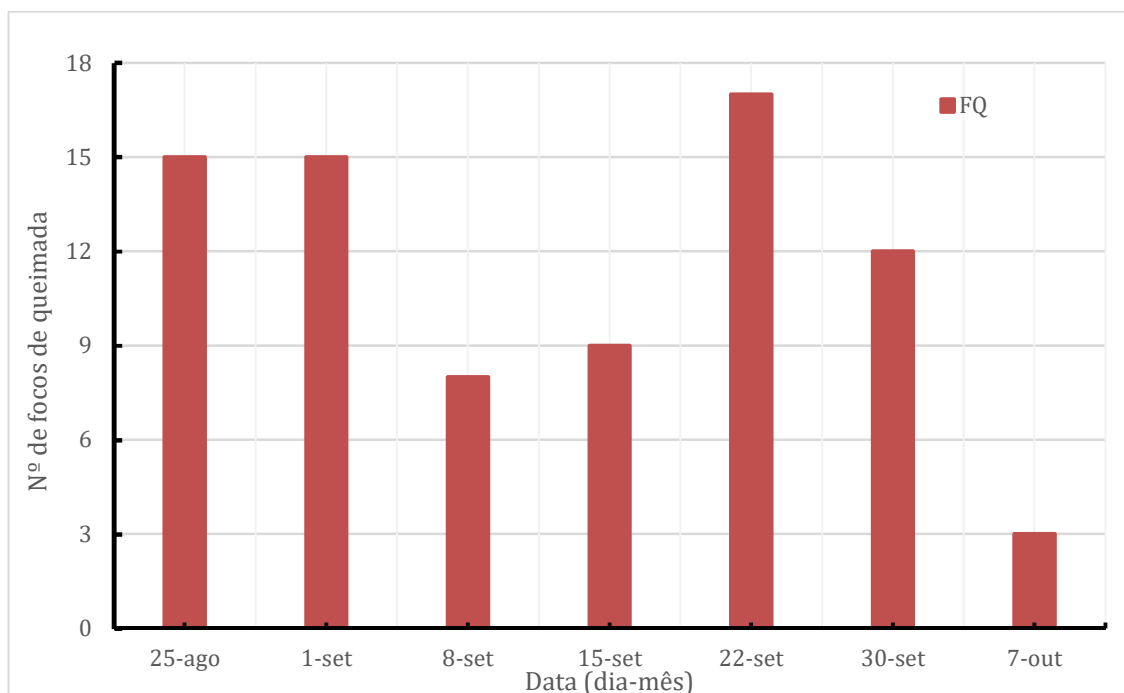


FIGURA 28 – Série histórica do número de focos de queimada em regiões próximas ao BAPP

FONTE: elaborado pelo autor

Em geral, variação na concentração em massa do PM apresentou similaridade com a quantidade de FQ próximos a região do estudo, com exceção do durante o período de 25 de agosto e 15 de setembro que apresentaram altos valores de FQ e baixas concentrações de PM. Nos três últimos períodos entre 22 de setembro e 7 de outubro foi possível observar que as altas e baixas nos valores de FQ, concentração em massa e concentração de EBC tem o mesmo comportamento, isso é um indício que as emissões promovidas queima de vegetação influenciaram na concentração e composição dos aerossóis atmosféricos coletados.

4.3. RESULTADOS DA ANÁLISE DOS ESPECTROS XPS

Como citado anteriormente, os resultados obtidos através da técnica XPS necessitam de uma interpretação dos espectros para determinar a quantidade de cada produto químico na superfície da amostra. A princípio uma amostra de ouro puro foi irradiada com a fonte de RX com corrente de filamento 2,57 A, corrente de emissão 12 mA, tensão de 10 kV e corrente fornecida de 13,1 mA para calibração da escala de energia, o valor obtido é importante para ajustar a posição dos picos no espectro com

as amostras a serem analisadas, as mesmas foram irradiadas na mesma configuração da fonte de RX.

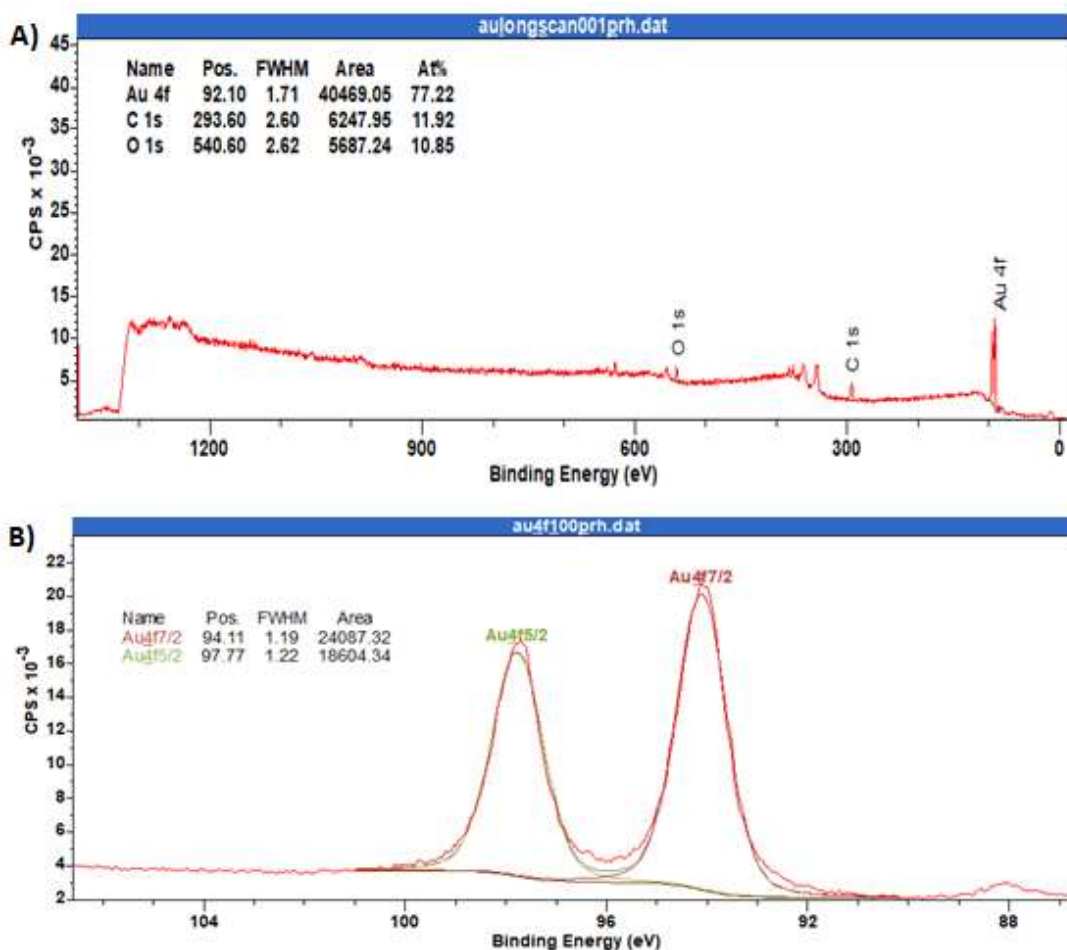


FIGURA 29 – (A) Espectro *longscan* de padrão Au (B) Picos da camada 4f do Au em alta resolução para calibração em energia da técnica XPS

FONTE: elaborado pelo autor

Estão demarcados os picos referentes aos elétrons presentes nos níveis O1s, C1s e Au4f, no *longscan* é possível identificar a presença dos elementos carbono e oxigênio, considerando que a amostra é feita de ouro puro, a presença desses elementos indica uma possível contaminação. O espectro de alta resolução utilizou energia de passagem 100 eV (*pass energy*) e passo (*step*) de 0,5 eV, neles é possível identificar dois picos referentes ao Au4f5/2 e Au4f7/2, isso ocorre por conta do momento angular do spin dos elétrons presentes nessa camada (secção 2.3.2). Consultando os valores

tabelados para o Au no *handbook* (THOMPSON *et al.*, 2001), pode-se verificar que a energia de ligação do elétron Au4f7/2 é de 84 eV, enquanto sua posição no espectro da Figura 30 é de 94,11 eV. Portanto, é necessário calibrar a posição dos picos no espectro para a análise do filtro PS-ATTO-61F em 10,11 eV.

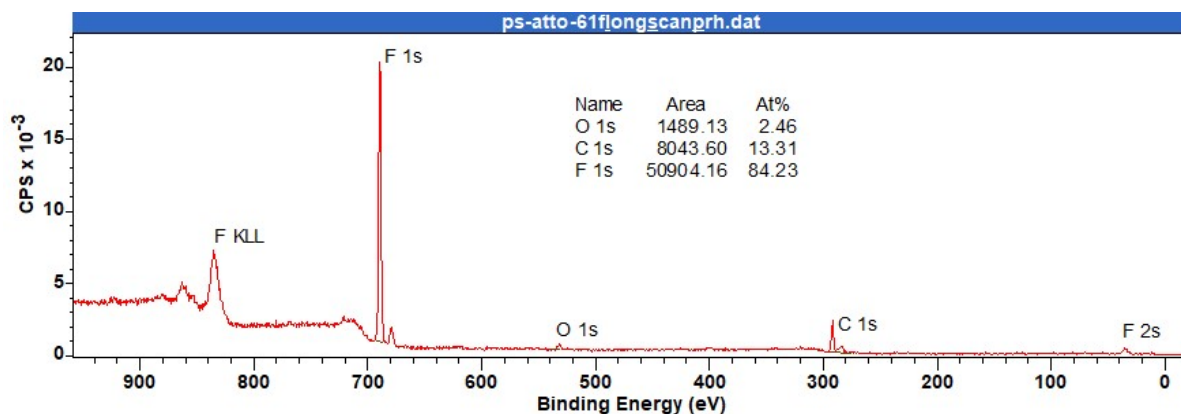


FIGURA 30 – Espectro *longscan* da amostra de aerossóis da Amazônia depositados sobre filtro de teflon

FONTE: elaborado pelo autor

A Figura 31 mostra o espectro *longscan* da amostra PS-ATTO-61F, gerado com *pass energy* de 200 meV, *step* de 500 meV e 3 iterações, a direita do pico do nível F1s é possível notar um pico satélite de RX devido as características da fonte. Os picos mais intensos de cada elemento são usados para quantificar a concentração de cada elemento, uma vez excluída a energia do *background* a área da curva correspondente ao elemento é usada para estimar sua concentração. O flúor foi o elemento apresentou maior concentração, é possível verificar outros picos característicos desse elemento no espectro XPS, também foram identificados os elementos carbono e oxigênio em menor concentração. Considerando que os filtros são feitos de teflon (C₂F₄)_n esperava-se encontrar uma maior concentração de carbono na amostra.

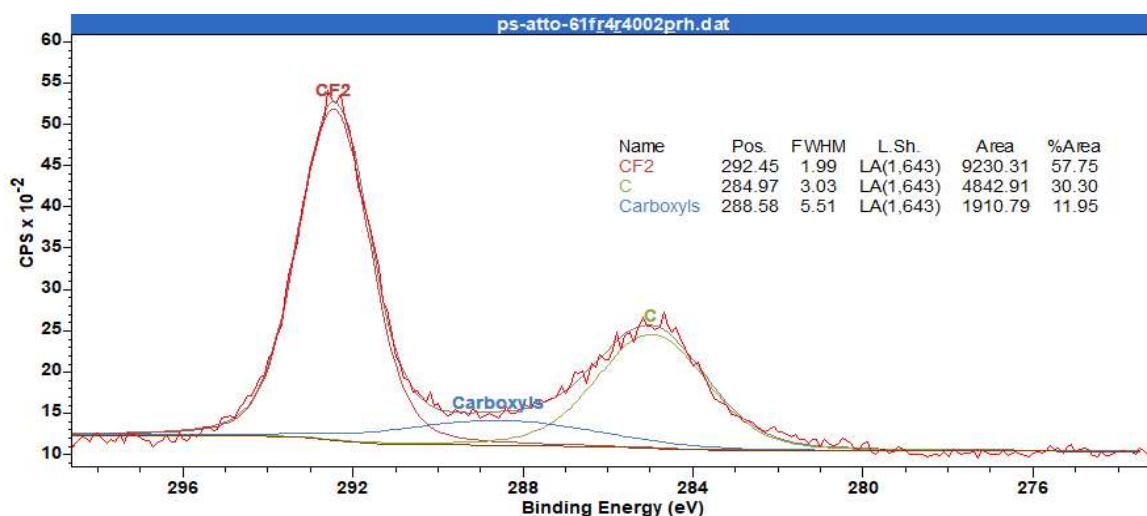


FIGURA 31 – Espectro de alta resolução do nível C1s da amostra PS-ATTO-61F

FONTE: elaborado pelo autor

O espectro de alta resolução do nível C1s utilizou *pass energy* de 50 eV, *step* de 444 meV, 60 iterações, 3 *frame* e faixa de energia cinética (*range KE*) entre 1170 - 1210 eV. É importante ressaltar que ambos os picos presentes na Figura 32 se referem ao elemento carbono realizando diferentes ligações – com base nas informações sobre os elementos contidas no *longscan* da amostra e na composição do filtro –, foram criadas três componentes para compreender as ligações realizadas pelo carbono na amostra. As curvas das componentes são modelos matemáticos calculados pelo *software* CasaXPS, é feito o ajuste das curvas das componentes (*fitting*) dentro da região, para que a soma das áreas das componentes corresponda a área dos picos estudados. Consultando o *handbook* (MOULDER *et al.*, 1993) é possível verificar que a energia de ligação característica dos elétrons para componentes de C puro, de carbono presente no grupo carbóxico e do composto CF₂ estão, respectivamente, na faixa de 284 - 285 eV, 288 - 289,1 eV e 291,5 - 292,5 eV. Considerando que a posição dos picos apresentados na Figura 32 está dentro dos intervalos, e as concentrações relativas dos elementos encontrados no *longscan* e espectro de alta resolução, pode-se inferir que essas são as componentes de carbono presentes na amostra. A falta de dados suplementares sobre a amostra não permite comparação entre a composição do *bulk* com as informações obtidas pelo espectro XPS.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram coletadas amostras de aerossóis atmosférico em filtros de polipropileno presentes na atmosfera da Região Pantaneira do Mato Grosso durante o período seco e realizadas as análises de Gravimetria e Refletância Óptica para caracterizar esses particulados. Nesse sentido, foi possível determinar a concentração em massa e concentração de *Black Carbon* nas amostras, foram registrados valores acima do recomendado pela OMS de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ em três períodos da série temporal da concentração em massa. O valor máximo registrado na concentração aerossóis e BC foi, respectivamente, $83,66 \pm 10,99 \mu\text{g m}^{-3}$ e $4,52 \mu\text{g m}^{-3}$ para todo o período, em comparação com outro trabalho realizado no mesmo local, os dados sugerem um aumento na concentração máxima e no valor médio para a variável durante o período seco. Também analisada a influência de fatores micrometeorológicos e antropogênico na concentração de aerossóis, dada a coerência nas series temporais de focos de queimada, concentração de $\text{PM}_{2,5}$ e concentração de BC, pode-se deduzir que a queima de vegetação contribuiu para um aumento na concentração dos aerossóis coletados na Base de Pesquisa Avançada do Pantanal.

Um problema na bomba de vácuo do equipamento responsável pela análise EDXRF impossibilitou a determinação dos elementos químicos e suas concentrações no volume da amostra coletadas no Pantanal, conseqüentemente, não foi possível realizar o experimento empregando a técnica XPS nos filtros em questão. Por conta da duração de tempo limitada para conclusão da pesquisa, fica como sugestão de trabalhos futuros a realização dessas análises no conjunto de amostras coletadas durante a campanha.

Foi possível se familiarizar com a técnica XPS e interpretar os espectros de um experimento utilizando amostras de aerossóis coletados na Amazônia, os elementos F, C e O foram identificados e suas concentrações relativas determinadas, o estudo do espectro de alta resolução do C1s permitiu identificar as ligações químicas realizadas pelo carbono na amostra, a falta de dados suplementares sobre a amostra não permitiu uma comparação entre a composição do *bulk* e da superfície da amostra.

As visitas técnicas realizadas no Laboratório de Emissões Veiculares da CETESB, nos laboratórios do IF-USP e Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, e nas instalações do CNPEM foram de grande estima para a pesquisa, uma vez que possibilitaram uma maior compreensão das técnicas de análise e do funcionamento de laboratórios científicos importantes para o país.

Ocorreram muitos imprevistos e dificuldades ao longo do desenvolvimento da pesquisa de Mestrado, apesar disso, os problemas são solucionados conforme prosseguimos e buscamos fazer o melhor possível para concluir com êxito. As colaborações são imprescindíveis para realização de estudos científicos, o grande volume de trabalho que envolve as diferentes etapas de uma pesquisa – como coleta de amostras, manutenção de laboratórios e equipamentos, análise dos dados e interpretação dos resultados – dificilmente é realizada por um só indivíduo. É importante encontrar pessoas que tem a intenção de desenvolver o trabalho e auxiliar para que ele flua bem. Além de facilitar no desenvolvimento da pesquisa, manter o contato com boas pessoas também agrega em nossas vidas, afinal, toda experiência vivida durante a pós-graduação não se resume somente a escrever um trabalho acadêmico.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Efetuar as medidas de EDRXF nas amostras de aerossóis coletados no Pantanal para determinar a composição elementar e analisar a variação na concentração dos elementos químicos no volume da amostra.
- Realizar as medidas dos espectros de emissão de fotoelétrons das amostras de aerossóis coletados no Pantanal e interpretar os dados afim de estudar característica da estrutura eletrônica desses aerossóis.
- Identificar e classificar as fontes emissoras de aerossóis na região da BAPP através de análises estatísticas multivariadas como a Análise de Fatores Principais e o modelo de Matriz de Fatoração Positiva.

7. REFERÊNCIAS

- ALVES, Célia. Aerossóis atmosféricos: Perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, vol. 28, no. 5, p. 859–870, 2005. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000500025>.
- ARANA, Andréa Araújo; NETTO, Paulo Eduardo Artaxo. **AEROSSÓIS ATMOSFÉRICOS NA AMAZÔNIA: COMPOSIÇÃO ORGÂNICA E INORGÂNICA EM REGIÕES COM DIFERENTES USOS DO SOLO**. 2014. 153 f. Universidade Estadual do Amazonas, 2014.
- ARTAXO, Paulo; MARTINS, José Vanderlei; YAMASOE, Marcia A.; PROCÓPIO, Aline S.; PAULIQUEVIS, Theotonio M.; ANDREAE, Meinrat O.; GUYON, Pascal; GATTI, Luciana V.; LEAL, Ana Maria Cordova. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazonia. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, vol. 107, no. 20, p. LBA 49-1-LBA 49-14, 2002. <https://doi.org/10.1029/2001JD000666>.
- ASSIS, Camila; SENA, Marcelo Martins de. APLICAÇÃO DE TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS, MÉTODOS QUIMIOMÉTRICOS, FUSÃO DE DADOS E SELEÇÃO DE VARIÁVEIS NO CONTROLE DE QUALIDADE DE BLENDS DAS ESPÉCIES DE CAFÉ ARABICA E ROBUSTA. , p. 1777, 2018. Available at: http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/BUOS-B7LNTT/2018_mauro_mariana_fonseca_disserta__o_geografia.pdf?sequence=1.
- ATKINS, P. W.; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3rd ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BOND, Tami C.; BERGSTROM, Robert W. Light absorption by carbonaceous particles: An investigative review. **Aerosol Science and Technology**, vol. 40, no. 1, p. 27–67, 2006. <https://doi.org/10.1080/02786820500421521>.
- BRAGA, Mauro Sergio; GOMES, Osmar Francisco; JAIMES, Ruth Flavia Vera Villamil; BRAGA, Edmilson Roberto; BORYSOW, Walter; SALCEDO, Walter Jaimes. Multispectral colorimetric portable system for detecting metal ions in liquid media. **INSCIT 2019 - 4th International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers**, , p. 1–6, 2019.

<https://doi.org/10.1109/INSCIT.2019.8868861>.

BRODOWSKI, Sonja; AMELUNG, Wulf; HAUMAIER, Ludwig; ABETZ, Clarissa; ZECH, Wolfgang. Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. **Geoderma**, vol. 128, no. 1–2, p. 116–129, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.12.019>.

BROOKS, Sarah D.; THORNTON, Daniel C.O. Marine aerosols and clouds. **Annual Review of Marine Science**, vol. 10, no. October 2017, p. 289–313, 2018. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-121916-063148>.

BRUNELLI, Thais Costa. **PROPRIEDADES ÓTICAS DOS AEROSSÓIS NO PANTANAL MATO-GROSSENSE**. 2020. 66 f. Universidade Federal do Mato Grosso, 2020.

BRUNELLI, Thais Costa; PAIVA, Sophia; YARA, Angélica; ELIZEU, Cleyton; OTÁVIO, Luís; BASSO, João. ENVIRONMENTAL PARAMETERS AND RELATIONSHIPS WITH COVID-19 CASES IN CENTRAL SOUTH AMERICA. **Quimica Nova**, vol. 44, no. 10, p. 1236–1244, 2021. .

BURDEN, Frank R.; MCKELVIE, Ian D.; FÖRSTNER, Ulrich; GUENTHER, Alex. **ENVIRONMENTAL MONITORING HANDBOOK**. New York: McGraw-Hill Handbooks, 2002. DOI 10.1036/0071351760. Available at: <https://www.accessengineeringlibrary.com/binary/mheaeworks/1a287a14b60f540f/5c27cb0561d7df37671bebd9e1b94727cfc936ecce9dd313c5132bf4f5d94300/book-summary.pdf>.

BZDEK, Bryan R.; REID, Jonathan P.; COTTERELL, Michael I. Open questions on the physical properties of aerosols. **Communications Chemistry**, vol. 3, no. 1, p. 10–13, 2020. DOI 10.1038/s42004-020-00342-9. Available at: <http://dx.doi.org/10.1038/s42004-020-00342-9>.

CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo-2020. , p. 228, 2020. Available at: <http://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>.

CHUSUEI, C C; GOODMAN, D W. **X-Ray Photoelectron Spectroscopy**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2013. DOI 10.1016/B978-0-12-409547-2.05460-3. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.05460-3>.

COLBECK, Ian; LAZARIDIS, Mihalis. **Aerosol Science: Technology and Applications**. [S. l.: s. n.], 2014.

CONAMA. **Diário Oficial da União. Resolução nº 491, de 19 de novembro de 2018**. Brasil: [s. n.], 2018.

DAEMME, Luiz C.; PENTEADO, Renato; FERREIRA, Rodrigo S.; ERRERA, Marcelo R.; CORRÊA, Sergio M.; OSTAPIUK, Igor F. Particulate matter emissions from flex-fuel vehicles with direct fuel injection. **Atmospheric Pollution Research**, vol. 12, no. 6, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101078>.

DE OLIVEIRA ALVES, Nilmara; BRITO, Joel; CAUMO, Sofia; ARANA, Andrea; DE SOUZA HACON, Sandra; ARTAXO, Paulo; HILLAMO, Risto; TEINILÄ, Kimmo; BATISTUZZO DE MEDEIROS, Silvia Regina; DE CASTRO VASCONCELLOS, Pérola. Biomass burning in the Amazon region: Aerosol source apportionment and associated health risk assessment. **Atmospheric Environment**, vol. 120, p. 277–285, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.059>.

DENCH, W. A.; HAZELL, L. B.; SEAH, M. P. VAMAS Surface chemical analysis standard data transfer format with skeleton decoding programs. **Surface and Interface Analysis**, vol. 13, no. 2–3, p. 63–122, 1988. <https://doi.org/10.1002/sia.740130202>.

DOMINGUES, Mariana Soares; BERMANN, Célio. O arco de desflorestamento na amazônia: Da pecuária à soja. **Ambiente e Sociedade**, vol. 15, no. 2, p. 1–22, 2012. <https://doi.org/10.1590/S1414-753X2012000200002>.

FERREIRA, Adriano Barros de Britto. Pantanal Mato-Grossense: considerações sobre a proteção constitucional para um desenvolvimento econômico sustentável. **Interações (Campo Grande)**, vol. 14, no. 1, p. 11–20, 2013. <https://doi.org/10.1590/s1518-70122013000100002>.

GRUIJL, F R De. Skin Cancer and Solar UV Radiation. vol. 35, no. 14, 2009. .

GUIMARÃES, Daniel Pereira; LANDAU, Elena Charlotte; SANTOS, Maria Carolina Braga; MENDES, Shaieny Haryel Gomes da Silva. **Caracterização de chuvas do Pantanal Mato-grossense**. [S. l.: s. n.], 2018.

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. **Fundamentos de física, volume 4: óptica e física moderna**. 10th ed. [S. l.]: Wiley & Sons, 2016.

HARDESTY, Jon H; ATTILI, Bassam. Spectrophotometry and the Beer-Lambert Law: An Important Analytical Technique in Chemistry. **Department of Chemistry**,

vol. 60, no. 4, p. 982–992, 2010. Available at: [https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-](https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-33645547325%7B%7DpartnerID=40%7B%7Dmd5=5c937a0c35f8be4ce16cb392381256da)

33645547325%7B%7DpartnerID=40%7B%7Dmd5=5c937a0c35f8be4ce16cb392381256da.

HOFMANN, Siegfried. **Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Material Science**. Stuttgart, Alemanha: [s. n.], 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-27381-0>.

HUANG, Yuanzhou; MAHRT, Fabian; XU, Shaun; SHIRAIWA, Manabu; ZUEND, Andreas; BERTRAM, Allan K. Coexistence of three liquid phases in individual atmospheric aerosol particles. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, vol. 118, no. 16, 20 Apr. 2021. DOI 10.1073/pnas.2102512118. Available at:

<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/33859046>. Accessed on: 6 Aug. 2021.

HÜFNER, S. **Photoelectron Spectroscopy Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH**. [S. l.]: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2003. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-09280-4>.

INPE. Banco de Dados de queimadas. 2019. Available at: <https://queimadas.dgi.inpe.br/queimadas/aq1km/>.

INPE. Portal do Monitoramento de Queimadas e Incêndios Florestais. 2020. Available at: <http://www.inpe.br/queimadas>. Accessed on: 15 Dec. 2022.

IPCC. **AR5 Climate Change 2013: The Physical Science Basis**. [S. l.: s. n.], 2013. vol. 92, . <https://doi.org/https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324>.

LIBONATI, Renata; DACAMARA, Carlos C.; SETZER, Alberto W.; MORELLI, Fabiano; MELCHIORI, Arturo E. An algorithm for burned area detection in the Brazilian Cerrado using 4 µm MODIS imagery. **Remote Sensing**, vol. 7, no. 11, p. 15782–15803, 2015. <https://doi.org/10.3390/rs71115782>.

MAENHAUT, Willy; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, Maria Teresa; RAJTA, Istvan; ARTAXO, Paulo. Two-year study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, vol. 189, no. 1–4, p. 243–248, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(01\)01050-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(01)01050-3).

MONKS, P. S.; GRANIER, C.; FUZZI, S.; STOHL, A.; WILLIAMS, M. L.; AKIMOTO, H.; AMANN, M.; BAKLANOV, A.; BALTENSPERGER, U.; BEY, I.; BLAKE, N.; BLAKE, R. S.; CARSLAW, K.; COOPER, O. R.; DENTENER, F.; FOWLER, D.; FRAGKOU, E.; FROST, G. J.; GENEROSO, S.; ... VON GLASOW, R. Atmospheric composition change - global and regional air quality. **Atmospheric Environment**, vol. 43, no. 33, p. 5268–5350, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.021>.

MONTEIRO DOS SANTOS, Djacinto; RIZZO, Luciana Varanda; CARBONE, Samara; SCHLAG, Patrick; ARTAXO, Paulo. Physical and chemical properties of urban aerosols in São Paulo, Brazil: Links between composition and size distribution of submicron particles. **Atmospheric Chemistry and Physics**, vol. 21, no. 11, p. 8761–8773, 2021. <https://doi.org/10.5194/acp-21-8761-2021>.

MORAES, L. M. B. de; FRANCO, Virgílio do Nascimento Filho. **Utilização da Técnica de fluorescência de raios-x por dispersão em energia (EDXRF) na avaliação do material particulado em suspensão na cidade de Limeira-SP**. 2009. 118 f. Universidade São Paulo, 2009. Available at: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/47/47134/tde-16092016-150334/en.php>.

MORAIS, FERNANDO GONÇALVES; LANDULFO, Eduardo. **Estudo das propriedades de absorção de Brown Carbon e Black Carbon utilizando sensoriamento remoto e medidas in situ na Amazônia**. 2022. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2022. Available at: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-03062022-123551/pt-br.php>.

MOULDER, John F.; STICKLE, William F.; SOBOL, Peter E.; BOMBEN, Kennetly D. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy**. Minnesota, United States of America: Perkin-Elmer Corporation, 1993.

NARDOCCI, Adelaide Cassia; DE FREITAS, Clarice Umbelino; DE LEON, Antonio Carlos Monteiro Ponce; JUNGER, Washington Leite; GOUVEIA, Nelson Da Cruz. Poluição do ar e doenças respiratórias e cardiovasculares: Estudo de séries temporais em Cubatão, São Paulo, Brasil. **Cadernos de Saude Publica**, vol. 29, no. 9, p. 1867–1876, 2013. <https://doi.org/10.1590/0102-311X00150012>.

OUF, F. X.; PARENT, P.; LAFFON, C.; MARHABA, I.; FERRY, D.;

MARCILLAUD, B.; ANTONSSON, E.; BENKOULA, S.; LIU, X. J.; NICOLAS, C.; ROBERT, E.; PATANEN, M.; BARREDA, F. A.; SUBLEMONTIER, O.; COPPALLE, A.; YON, J.; MISERQUE, F.; MOSTEFAOUI, T.; REGIER, T. Z.; ... MIRON, C. First in-flight synchrotron X-ray absorption and photoemission study of carbon soot nanoparticles. **Scientific Reports**, vol. 6, no. October, p. 1–12, 2016. <https://doi.org/10.1038/srep36495>.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4ª edição. Bellingham, Washington: Cengage Learning, 2010.

PETZOLD, A.; OGREN, J. A.; FIEBIG, M.; LAJ, P.; LI, S. M.; BALTENSPERGER, U.; HOLZER-POPP, T.; KINNE, S.; PAPPALARDO, G.; SUGIMOTO, N.; WEHRLI, C.; WIEDENSOHLER, A.; ZHANG, X. Y. Recommendations for reporting black carbon measurements. **Atmospheric Chemistry and Physics**, vol. 13, no. 16, p. 8365–8379, 2013. <https://doi.org/10.5194/acp-13-8365-2013>.

PHYSICAL, The; BASIS, Science. **Climate Change 2021—The Physical Science Basis**. [S. l.: s. n.], 2021. vol. 43, . <https://doi.org/10.1515/ci-2021-0407>.

RABHA, Shahadev; SAIKIA, Binoy K. **Advanced micro- and nanoscale characterization techniques for carbonaceous aerosols**. [S. l.]: Elsevier Inc., 2019. DOI 10.1016/B978-0-12-816699-4.00018-9. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-816699-4.00018-9>.

RASHID, Muhammad H; BORCA, Camelia N; XTO, Jacinta M; HUTHWELKER, Thomas. Environmental Science: X-Ray absorption spectroscopy on airborne aerosols. 2022. <https://doi.org/10.1039/d2ea00016d>.

REICHARDT, Klaus; TIMM, Luís Carlos. Solo, Planta e Atmosfera. Conceitos, Processos e Aplicações. São Paulo, 2004. .

RIBEIRO, Emerson Schwingel; FRANCISCO, Maria Suzana P.; GUSHIKEM, Yoshitaka; GONÇALVES, José Eduardo. Princípios básicos de XAS e XPS. **Revista Chemkeys**, no. 2, p. 1–23, 2018. <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i2.9610>.

RIZZO, Luciana Varanda; ARTAXO, Paulo. **Modelamento dos processos de conversão gás-partícula e de formação de núcleos de condensação de nuvens na Amazônia**. 2002. Universidade de São Paulo, 2002. DOI 10.11606/D.43.2002.tde-15042014-121728. Available at: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde-15042014-121728/pt->

br.php.

SANTOS, Anna Carolinna Albino; FINGER, Amanda; DE SOUZA NOGUEIRA, José; CURADO, Leone Francisco Amorim; DA SILVA PALÁCIOS, Rafael; PEREIRA, Vinicius Marcio Rodrigues. Análise da concentração e composição de aerossóis de queimadas do Pantanal Mato-Grosso. **Química Nova**, vol. 39, no. 8, p. 919–924, 2016. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160105>.

SANTOS, Anna Carolinna Albino; NOGUEIRA, José de Souza. **Caracterização de aerossóis no Pantanal Mato-Grossense**. 2014. 109 f. 2014. Available at: <https://ri.ufmt.br/handle/1/674>.

SANTOS JUNIOR, DJACINTO APARECIDO MONTEIRO DOS. Emissões Veiculares em São Paulo: Quantificação de Fontes com Modelos Receptores e Caracterização do Material Carbonáceo. , p. 137, 2015. .

SEINFELD, John H; PANDIS, S N. **ATMOSPHERIC From Air Pollution to Climate Change SECOND EDITION**. [S. l.: s. n.], 2006.

SETTI, Leonardo; PASSARINI, Fabrizio; DE GENNARO, Gianluigi; BARBIERI, Pierluigi; PERRONE, Maria Grazia; BORELLI, Massimo; PALMISANI, Jolanda; DI GILIO, Alessia; TORBOLI, Valentina; FONTANA, Francesco; CLEMENTE, Libera; PALLAVICINI, Alberto; RUSCIO, Maurizio; PISCITELLI, Prisco; MIANI, Alessandro. SARS-Cov-2RNA found on particulate matter of Bergamo in Northern Italy: First evidence. **Environmental Research**, vol. 188, no. May, p. 109754, 2020. DOI 10.1016/j.envres.2020.109754. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109754>.

SIGNORELL, R; REID, JP. **Fundamentals and Applications in Aerosol Spectroscopy**. [S. l.: s. n.], 2011.

STEPHENS, Howard L. **Handbook of Elastomer Second Edition, Revised and Expanded**. [S. l.: s. n.], 2001.

THOMPSON, Albert; VAUGHAN, Doug; KIRZ, Janos; ATTWOOD, David; GULLIKSON, Eric; HOWELLS, Malcolm; KIM, Kwang- Je; KORTRIGHT, Jeff; LINDAU, Ingolf; PLANETTA, Piero; ROBINSON, Arthur; UNDERWOOD, James; WILLIAMS, Gwyn; WINICK, Herman. **X-ray data booklet**. [S. l.]: Lawrence Berkeley National Laboratory, 2001. vol. 8, . DOI 10.1107/s090904950100807x. Available at: <https://xdb.lbl.gov/xdb.pdf>.

VAREJÃO-SILVA, Mário Adelmo. **Metereologia e Climatologia**. Recife, Brasil: [s. n.], 2006. vol. 2, .

WAGNER, C.D.; RIGGS, W.M.; DAVIS, L.E; MULIENBERG, J.F; MOULDER, G.E. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: A reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data."** Perkin-Elmer Corporation. E.U.A.: [s. n.], 1979.

WILLMOTT, Philip. The Interaction of X-rays with Matter. **An Introduction to Synchrotron Radiation**, , p. 15–37, 2011. <https://doi.org/10.1002/9781119970958.ch2>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. WHO global air quality guidelines. **Coastal And Estuarine Processes**, , p. 1–360, 2021. .

YAN, Juping; WANG, Xiaoping; GONG, Ping; WANG, Chuanfei; CONG, Zhiyuan. Review of brown carbon aerosols: Recent progress and perspectives. **Science of the Total Environment**, vol. 634, p. 1475–1485, 2018. DOI 10.1016/j.scitotenv.2018.04.083. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.083>.

YOUNG, Hugh D.; FREEDMAN, Roger A. **Física III: eletromagnetismo**. 12th ed. [S. l.: s. n.], 2016.

ZHANG, Leiming; GONG, Sunling; PADRO, Jacob; BARRIE, Len. A size-segregated particle dry deposition scheme for an atmospheric aerosol module. **Atmospheric Environment**, vol. 35, no. 3, p. 549–560, 2001. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00326-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00326-5).

8. ANEXO

Filtro	Área dos filtros [cm ²]	Volume aspirado [m ³]	Refletância [%]	Concentração BC [µg m ⁻³]
MT-PT-00	17,35	-	100	-
MT-PT-01	17,35	144,51	46	0,67
MT-PT-02	17,35	33,85	50	2,48
MT-PT-03	17,35	113,10	49,8	0,75
MT-PT-04	17,35	62,81	79,3	0,37
MT-PT-05	17,35	14,46	56,6	4,52
MT-PT-06	17,35	14,99	62,5	3,45
MT-PT-07	17,35	133,47	50,8	0,61
MT-PT-08	17,35	-	66,4	-