



## Caracterização de particulados atmosféricos por MEV – EDS

**Érica Martini TONETTO<sup>1</sup>, Marly BABINSKI<sup>2</sup>, Izabel R. RUIZ<sup>2</sup>**

1- DGRN, Instituto de Geociências, – UNICAMP ([erica.tonetto@ige.unicamp.br](mailto:erica.tonetto@ige.unicamp.br)), 2- CPGeo, Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo – USP.

### Resumo

Depósitos de particulados atmosféricos coletados na cidade de Rio Claro em membranas de teflon foram estudados com uso de MEV e EDS. Análises realizadas conforme a rotina utilizada para amostras geológicas resultaram em extensas regiões destruídas nas membranas. Para diminuir esses inconvenientes das análises foi alterada a rotina de análise e limitado o número de análises EDS. Estas mudanças resultaram em imagens e dados analíticos de boa qualidade, bem como melhores condições finais da membrana. Além disso, um estudo preliminar foi conduzido evidenciando alguma variação sazonal na forma, tipo e ocorrência de partículas. Os dados de microanálise permitiram a identificação de alguns minerais presentes.

**Palavras-chave:** particulado atmosférico, MEV – EDS, microanálise

### Abstract

Some teflon membranes with atmospheric aerosols from Rio Claro (SP) were analysed using the routine methods for geological material in SEM-EDS showing the presence of extended destroyed regions. To avoid such inconveniences, routine analysis was changed and a limited number of EDS analysis was established. Such changes resulted in good images and analytical results, as well as better preservation of the membranes. In addition, a preliminary study of the aerosols was conducted evidencing seasonal differences in type, form and particles occurrence. Beyond that microanalysis were conducted in some mineral grains evidencing the presence of some common minerals.

**Keywords:** aerossol, SEM - EDS, microanalysis

### 1 – Introdução

Um argumento favorável às análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) é o fato de serem não destrutivas, ou seja, depois da análise as amostras permanecem inalteradas, podendo ser reutilizadas em outros procedimentos sem prejuízo de suas características (Reed, 1995). No entanto, Echlin (2009) comenta danos e modificações irreversíveis nas amostras, tanto durante a sua preparação para a análise, quanto durante a aquisição de imagens e microanálise.

Neste trabalho foram selecionadas 8 membranas com depósito de materiais particulados atmosféricos coletados na cidade de Rio Claro (SP) para testes preliminares em MEV e microanálise por espectrometria de energia dispersiva (EDS). Esse procedimento teve por objetivo caracterizar preliminarmente o material particulado (menor que 10 µm; PM10) dessa região quanto aos diferentes tipos, formas e tamanho de partículas minerais. Também foi avaliada a presença de material de origem orgânica (cinza de queimada de culturas e grãos de pólen, por exemplo), fornecendo subsídios para a interpretação de assinaturas isotópicas de Pb e identificação de fontes poluentes.



## 2 – Área de estudo e procedimentos de coleta

O município de Rio Claro situa-se a 175 km a NW da capital São Paulo e possui atividade industrial na área química e atividade de agricultura (IBGE 1996). O clima da região é tropical com alternância de estações chuvosas (Novembro a Março) e secas (Abril a Outubro). A vegetação original está preservada em redes de drenagem, porém a maior parte foi substituída por culturas (cana-de-açúcar, citros e eucalipto). Geologicamente, localiza-se na porção noroeste da Bacia do Paraná ocorrendo arenitos e conglomerados (Formação Rio Claro); basaltos e diabásios (Formação Serra Geral); arenitos eólicos (Formação Botucatu), arenitos fluviais (Formação Pirambóia); diamictitos, tilitos, argilitos, folhelhos, lamitos (Formação Iratí e Formação Corumbataí); siltitos e arenitos arcossianos, conglomerados e diamictitos (Formação Tubarão) (Almeida & Melo, 1981; Ponçano, 1981).

Os equipamentos para a coleta dos particulados atmosféricos foram instalados no topo de um prédio na estação meteorológica do Centro de Estudos de Planejamento (CEAPLA) no Campus da Universidade Estadual Paulista (UNESP). Os aerossóis (PM10) foram coletados em filtros de teflon Millipore montados em suporte de PVC (Inlet). Empregou-se uma bomba de vácuo de diafragma com fluxo médio de 16 L/min, e o volume de ar filtrado foi registrado por medidor de volume de gás. As coletas foram feitas por períodos de 24 ou 48 horas durante os meses de inverno de 2002 e verão de 2003.

## 3 – Análises de MEV e EDS

Estudos foram realizados usando MEV modelo LEO 430i com detectores de elétrons retroespalhados, elétrons secundários e sistema de microanálises por espectrometria de energia dispersiva (EDS) do Instituto de Geociências da UNICAMP.

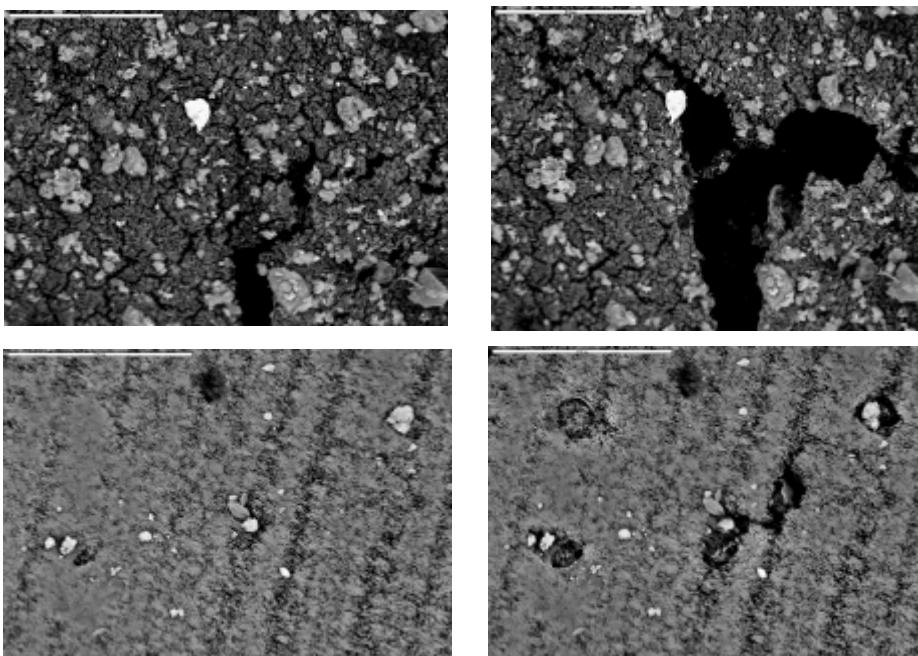
Ao iniciar os trabalhos nas membranas manteve-se os parâmetros analíticos usuais para análises de amostras geológicas, que consistem em manter a tensão de aceleração em 20 keV, corrente do feixe de 3000 a 6000 nA e 6 a 8 pontos de microanálises EDS em cada campo investigado. Com essa configuração analítica, após 3 ou 4 pontos de análise, o espectro EDS dos pontos subsequentes tornavam-se anômalos, a membrana apresentava enormes “buracos” e o material de interesse já não estava mais presente (Figura 1A e B).

Em uma tentativa de eliminar esses danos às membranas, foram testados valores inferiores de corrente do feixe, desde 500 nA até 1000 nA. Em geral, esses valores para corrente forneceram boas imagens e preservaram mais as membranas; por outro lado, as análises EDS se mostraram inadequadas com baixo número de contagens.

Assim, para efetuar ambas as análises de modo satisfatório optou-se por utilizar os valores de tensão de 20 keV, corrente do feixe em 2500 nA, e reduzir as análises EDS a, no máximo, 3 por imagem, de forma que a mesma região da membrana ficasse exposta ao



feixe por cerca de 400s. Com essa rotina reduziram-se os danos às membranas, embora, ainda assim, tenham sido observados alguns prejuízos (Figura 1 C e D).



**Figura 1** – (A e B) Imagens dos danos causados às membranas após a aquisição da imagem e análises EDS com a rotina para amostras geológicas. (C e D) Imagens com a nova rotina estabelecida. Notar as diferenças nas dimensões dos danos causados. Escala: barra = 50 µm.

#### 4. Variações sazonais e composição das partículas

Apesar das dificuldades de análise, foram obtidas algumas informações preliminares nas amostras da cidade de Rio Claro. Conforme visto Figura 2, nas amostras do inverno percebe-se aglomerados de diferentes grãos, enquanto que nas do verão as partículas apresentam-se mais individualizadas, sugerindo que a maior quantidade de umidade e chuva durante o verão inibe a formação dos aglomerados que se verifica na época da seca. Na época do verão observou-se também maior frequência de partículas de origem orgânica.

Notou-se ainda a frequência de partículas minerais arredondadas e, em menor quantidade, angulosas contendo elementos, tais como Ti, Fe, Si, Al, K, O, C e Ca; mais raramente ocorrem partículas com Zn, Br e V em sua composição, sugerindo a presença de carbonatos (possivelmente calcita e siderita), argilominerais (possivelmente caolinita) quartzo, óxido de ferro entre outros.

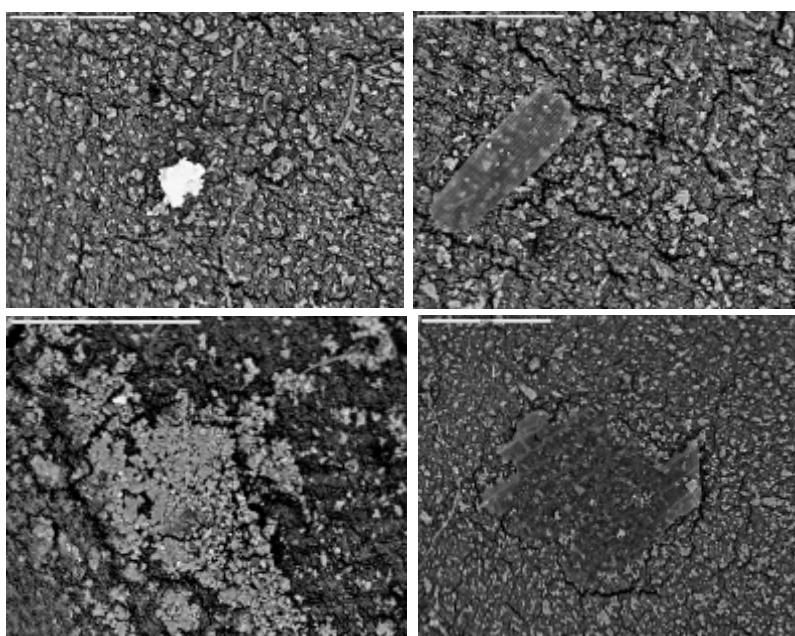
#### 4 – Conclusões

Com o presente trabalho foi possível estabelecer uma rotina analítica que permitiu a maior preservação das membranas em comparação com os testes iniciais, em que áreas analisadas eram totalmente destruídas durante o procedimento.



Estabelecida a nova rotina, avaliou-se preliminarmente oito membranas com material particulado atmosférico coletado na cidade de Rio Claro, permitindo estabelecer algumas variações sazonais na forma de ocorrência das partículas, sendo que no verão estão mais individualmente dispersas pela membrana e no inverno mais unidas formando aglomerados de grãos variados. Verificou-se ainda o aumento na quantidade e variedade de partículas de origem orgânica durante a época do verão.

Os resultados preliminares indicaram a presença de minerais como carbonatos (calcita e siderita), argilominerais (caolinita), quartzo, óxido de ferro entre outros. No entanto, estudos mais detalhados desses resultados devem ser conduzidos para identificar outros minerais bem como suas possíveis fontes na atmosfera da região de Rio Claro (SP).



**Figura 2** – Imagens MEV mostrando particulados atmosféricos. Notar que na imagem A as partículas encontram-se mais dispersas na membrana (verão-chuvas) e na imagem C ocorrem mais aglomeradas (inverno-seca). Imagens B e D mostram material orgânico. Escala: barra = 50 µm.

## 5 - Referências Bibliográficas

- Almeida, F. F. M., MELO, M. S. (1981). The Paraná basin and Mesozoic volcanism. In: Geological map from São Paulo State: scale 1:500.000. IPT (Technological Research Institute of São Paulo State), vol 1, São Paulo, pp 46–81
- ECHLIN, P. 2009. Sample artifacts and damage. In. Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. ECHLIN, P. (ed.). Chapter 12, p. 299 -306.
- REED, S. J. B. 1995. Electron probe microanalysis. In. Microprobe Techniques in the Earth Science. POTTS, P. J.; BOWLES, J.; F. W.; REED, S. J. B.; CAVE, M. R. (eds.). Chapter 2, p. 49 – 89. Chapman & Hall, London, 1995.
- PONÇANO, W. L. (1981) The Cenozoic covers. In: Geological map from São Paulo State: scale 1:500.000. IPT (Technological Research Institute of São Paulo State), vol 1, São Paulo, pp 82–96.