

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO NA CIDADE DE
SÃO CARLOS –SP: QUANTIFICAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE FONTES

Ricardo Luiz Bruno

Orientador: Prof. Dr. José Renato Coury

São Carlos-SP
2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO NA CIDADE DE
SÃO CARLOS –SP: QUANTIFICAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DE FONTES

Ricardo Luiz Bruno

Orientador: Prof. Dr. José Renato Coury

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de doutor em Engenharia Química, Área de Controle Ambiental

São Carlos-SP
2005

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B898mp

Bruno, Ricardo Luiz.

Material particulado atmosférico na cidade de São Carlos-
SP: quantificação e identificação de fontes / Ricardo Luiz
Bruno. -- São Carlos :UFSCar, 2006.
187 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2005.

1. Ar - poluição. 2. Material particulado. 3. PM 2,5. 4.
Balanço de massa. I. Título.

CDD: 628.53 (20^a)

Dedico este trabalho a minha esposa Dra. Ana Flavia
e meus filhos Maria Clara e João Paulo

“A sabedoria pertence aos cabelos brancos,
a longa vida confere a inteligência.
Em DEUS residem sabedoria e poder;
ele possui o conselho e a inteligência.”

(Jó 12, 12-13)

AGRADECIMENTO

À Deus pelo milagre da vida.

Ao Zezão, pela orientação e companheirismo além de amizade e compreensão durante todo o período de desenvolvimento deste trabalho.

À Ana pela paciência e carinho, demonstrados em todos os momentos.

À meus pais Alice e Avelino, e meus irmãos Leandro e Alessandra, sempre presentes em minha vida.

À minha tia e amiga Clarinda Bruno pelo apoio e amizade de sempre.

Ao Oliveira e Cidinha pelo carinho, amizade e compreensão.

A Paulinha e Cacau, amigas de toda hora.

Aos Padres José Maria e Dony, pela amizade e orações.

Aos amigos:

César Sgaribold

Matias Martinez

Clodomiro Ricardo

Gilberto Fassis

Juninho

Renato Orlando

Maria Elisa

Ao amigo Fábio Andreolli, pela contribuição com parte da palha de cana utilizada na presente pesquisa.

Ao Prof. Dr. Virgílio e ao Luiz Senicato, pela realização das análises de XRF e amizade.

Ao pessoal da COPERSUCAR, pela disponibilização dos talhões de cana para medir a emissão de poluentes oriundos de queimada.

À EMBRAPA, pela doação de cana para realização da simulação de queimada.

Ao pessoal do laboratório de Controle Ambiental, em especial ao Marquinhos e Simone, pela amizade e troca de experiências.

Aos alunos que já passaram ou estão no projeto de monitoramento Fred, Julia, Douglas e Mariane pelo trabalho de coleta dos dados no receptor.

Ao CNPQ e FAPESP pelo apoio financeiro concedido ao projeto.

Aos Professores do DEQ, Dra. Monica e Dr. José António, pela troca de experiências e ajuda na definição deste trabalho.

Ao INMET, pelos dados climatológicos gentilmente cedidos para este trabalho e a aluna de graduação do DEQ Vanessa.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização do presente trabalho.

SUMÁRIO

Dedicatória.....	iii
Agradecimentos.....	v
Sumário.....	vii
Nomenclatura.....	xi
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas.....	xvi
Resumo.....	xix
Abstract.....	xxi
1. Introdução e Objetivos.....	23
2. Revisão Bibliográfica.....	25
2.1. A Poluição atmosférica.....	25
2.1.1. Poluentes Primários e Secundários.....	27
2.1.2. Compostos Indicadores de poluição.....	28
2.1.3. Frações de material particulado inaláveis.....	29
2.1.3.1. O material particulado inalável e a saúde.....	32
2.1.4. Os Padrões de Qualidade do ar.....	34
2.2. As Fontes de Material Particulado.....	37
2.2.1. Fontes Naturais.....	37
2.2.2. Fontes Antropogênicas.....	38
2.2.2.1. As queimadas como fontes antropogênicas.....	41
2.2.2.2. As Queimadas de Cana de Açúcar: o vai e vem das leis.....	43
2.3. As fontes secundárias de aerossol.....	44
2.3.1. Os mecanismos de formação.....	44
2.3.2. Sulfatos.....	49
2.3.3. Compostos nitrogenados.....	49
2.4. A dispersão dos Poluentes.....	50
2.5. A Matemática e o meio ambiente.....	52
2.5.1. A Quimiometria.....	52
2.5.1.1. Estatística Descritiva.....	52
2.5.1.2. Média Aritmética.....	54

2.5.1.3. O Desvio Padrão.....	54
2.5.2. A Análise Multivariada de Dados (AMD).....	55
2.5.3. Balanço Químico de Massas (BQM).....	56
2.5.3.1. Dificuldades para a Utilização do BQM, os Perfis de Fontes.....	60
2.5.4. Análise de Fatores Principais (AFP).....	62
2.6. O fator de Enriquecimento.....	64
3. Materiais e Métodos.....	65
3.1. Instrumentação de Amostragem.....	65
3.2. Instrumentos de Coleta de MP utilizados neste trabalho.....	66
3.2.1. O Amostrador Dicotômico.....	66
3.2.2. O Amostrador de Grandes Volumes (Hi-vol).....	69
3.2.3. Utilização Prática do BQM.....	73
3.2.4. Utilização prática da AFP.....	74
3.3. Técnicas de Análise Elementar de MP utilizadas neste trabalho.....	76
3.3.1. XRF.....	76
3.3.2. Carbono Orgânico e Inorgânico Dissolvidos (DIC/DOC).....	76
3.3.3. Campanhas realizadas no presente trabalho.....	77
4. Local de estudo.....	78
4.1. O Estado de São Paulo.....	78
4.2. A Cidade de São Carlos.....	79
4.3. Área da Coleta.....	80
5. Resultados e Discussão.....	83
5.1. Dados Meteorológicos e Sazonalidade.....	84
5.2. 5.2. Resultados de concentração mássica das coletas de MP....	84
5.2.1. Material Particulado Respirável (MP ₁₀).....	90
5.2.1.1. MP ₁₀ e as Chuvas.....	90
5.2.1.2. MP ₁₀ e velocidade dos ventos.....	95

5.2.1.3. Material Particulado Super Fino (MP _{2,5}).....	97
5.3. Razão MP _{2,5} por MP ₁₀	100
5.4. Análise Elementar do MP.....	102
5.4.1. Carbono Orgânico e Inorgânico.....	102
5.4.2. Análise de Fatores Principais aplicada aos dados de carbono para a fração MP _{2,5}	104
5.4.3. Resultado das Análises de Raios X utilizando energia dispersiva (ED-XRF) para MP _{2,5}	107
5.4.4. Análise da variação sazonal da composição elementar do MP _{2,5-10} e MP _{2,5}	110
5.4.5. Análise de Fatores Principais aplicados aos dados de ED-XRF	113
5.4.6. Análise de Fatores Principais aplicados ao MP _{2,5}	113
5.4.7. análise dos Fatores Principais aplicados ao MP _{2,5-10}	116
5.5. Aplicação do Modelo Balanço Químico de Massas (BQM).....	120
5.5.1. Aplicação do Modelo Balanço Químico de Massas (BQM).....	123
5.5.1.1. BQM aplicado ao MP _{2,5} para o período chuvoso.....	123
5.5.1.2. BQM aplicado ao MP _{2,5} para o período seco.....	128
5.5.1.3. BQM aplicado ao MP _{2,5-10} para o período chuvoso.....	131
5.5.1.4. BQM aplicado ao MP _{2,5-10} para o período seco.....	135
5.6. AFP x BQM.....	137
6. Conclusões.....	139
7. Trabalhos Futuros.....	141
8. Referências Bibliográficas.....	142
ANEXO A – ANÁLISE DE FATORES PRINCIPAIS.....	151
ANEXO B – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	159

ANEXO C – PERFIS DE FONTES UTILIZADOS NO PRESENTE TRABALHO.....	165
ANEXO D – DADOS EXPERIMENTAIS DE XRF, DIC, DOC E CONCENTRAÇÕES PARA A FRAÇÃO SUPER FINA.....	170
ANEXO E – DADOS EXPERIMENTAIS DE XRF, DIC, DOC E CONCENTRAÇÕES PARA A FRAÇÃO SUPER FINA.....	175
ANEXO F – DADOS EXPERIMENTAIS DE AMOSTRAGEM DE MP ₁₀ OBTIDOS COM AMOSTRADOR DE GRANDES VOLUMES HI-VOL....	180

NOMENCLATURAS

AFP – Análise de Fatores Principais.

AGV – Amostrador de Grandes Volumes.

BQM – Balanço químico de Massas.

CETESB – Companhia Estadual de Tecnologia em Saneamento Ambiental, órgão de proteção ambiental do Estado de São Paulo.

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente.

INMET – Instituto nacional de Meteorologia.

MP - Material Particulado suspenso na atmosfera.

MP₁₀ - Material Particulado com diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a 10 μm .

MP_{2,5} - Material Particulado com diâmetro aerodinâmico igual ou inferior a 2,5 μm .

MP_{2,5-10} - Material Particulado com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 μm e 10 μm .

USEPA – United States Environmental Protection Agency”, órgão de proteção ambiental Norte Americano.

ACGIH - American Conference of Governmental Industrial Hygienists.

IPM - Fração inalável.

TPM - Fração torácica.

HRPM - Fração respirável de alto risco.

XRF – Fluorescência de Raios X.

EDXRF – Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva.

SAEG – Sistema de Análises Estatísticas.

PTS – Particulado Total Suspenso.

RMSP – Região Metropolitana de São Paulo.

DIC – Carbono Inorgânico Dissolvido.

DOC – Carbono Orgânico Dissolvido.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Frações de material particulado inalável, definidas pela ACGIH (TPM e HRPM) e pela USEPA (MP ₁₀ e MP _{2,5}).....	31
Figura 2.2: Queimada de um talhão de cana de açúcar realizada no interior do estado de São Paulo.....	41
Figura 2.3: Esquema de distribuição do aerossol atmosférico.....	48
Figura 2.4: Gráfica de distribuição de dados.....	53
Figura 2.5: Esquema dos modelos de emissão e recepção.....	57
Figura 3.1– Amostrador dicotomico.....	67
Figura 3.2: Impactador virtual.....	68
Figura 3.3: Esquema do Amostrador de Grandes Volumes AGV-MP ₁₀	70
Figura 3.4: Detalhe da Câmara de impactação inercial.....	70
Figura 4.1: Localização do município de São Carlos.....	78
Figura 4.2: Mapa do município de São Carlos destacando a localização da estação de coleta.....	81
Figura 4.3: Croqui da localização da estação de monitoramento.....	82
Figura 4.4: Estação amostradora no centro da cidade de São Carlos.....	82
Figura 5.1: Precipitação total mensal no município de São Carlos/SP, no período de setembro de 2002 a setembro de 2004.....	85
Figura 5.2: Temperatura média mensal no município de São Carlos/SP, no período de setembro de 2002 a setembro de 2004.....	86

Figura 5.3: Média mensais da velocidade dos ventos em m/s no município de São Carlos/SP no período de setembro de 2002 a setembro de 2004.....	89
Figura 5.4: Concentrações médias de MP_{10} no município de São Carlos.....	91
Figura 5.5: MP_{10} e precipitação pluviométrica normalizadas no período de janeiro de 2002 a janeiro de 2004.....	94
Figura 5.6: Velocidade do vento e MP_{10} normalizados no período de janeiro de 2002 a janeiro de 2004.....	96
Figura 5.7: Concentrações médias de $MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$ e MP_{10} para um ano de amostragem (junho de 2001 a junho de 2002) utilizando-se o amostrador dicotômico.....	97
Figura 5.8: Razão $MP_{2,5}/MP_{2,5-10}$	100
Figura 5.9: Concentrações das frações fina, super fina e respirável do MP coletado com amostrador dicotômico.....	101
Figura 5.10: Concentração de Carbono Orgânico e Inorgânico na fração super fina e fina do material particulado.....	102
Figura 5.11: Dados de saída do programa CMB 8.....	122
Figura 5.12: Resultado do CMB para fração super fina período chuvoso.....	124
Figura 5.13: Contribuição de cada fonte para MP super fino no período chuvoso.....	126
Figura 5.14: Resultado do CMB para fração super fina período seco.....	128

Figura 5.15: Contribuição de cada fonte para MP super fino no período seco.....	130
Figura 5.16: Resultado do CMB para fração fina período chuvoso.....	132
Figura 5.17: Contribuição de cada fonte para MP fino no período chuvoso.....	134
Figura 5.18: Resultado do CMB para fração fina período seco.....	135
Figura 5.19: Contribuição de cada fonte para MP fino no período seco.....	137

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Principais diferenças entre as frações fina e grossa do MP ₁₀	33
Tabela 2.2: Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA n.º 03/90).....	36
Tabela 2.3 – Padrões de qualidade do ar adotados pela US-EPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.....	37
Tabela 5.1: Médias para os períodos seco e chuvosos das precipitações em mm.....	85
Tabela 5.2: Médias para os períodos seco e chuvosos das temperaturas em ° C	87
Tabela 5.3: Médias para os períodos seco e chuvosos das velocidades dos ventos (m/s).....	88
Tabela 5.4: Médias aritméticas para os períodos seco, chuvoso e anual de concentração MP ₁₀ para o período de setembro de 1997 a março de 2004.....	93
Tabela 5.5: Estatísticas simples para MP _{2,5} nos períodos seco, chuvoso para o período de junho 2001 a junho 2002.....	98
Tabela 5.6: Concentração de carbono orgânico, inorgânico e razão CO/CI na fração super fina do MP _{2,5} do material particulado.....	103
Tabela 5.7: Matriz de fatores principais para os resultados das análises de carbono durante período seco para MP _{2,5}	105

Tabela 5.8: Matriz de fatores principais para os resultados das análises de carbono durante período chuvoso para MP _{2,5}	105
Tabela 5.9: Análise de estatística descritiva das análises de ED-XRF do MP _{2,5}	107
Tabela 5.10: Análise de estatística descritiva das análises de ED-XRF do MP _{2,5-10}	108
Tabela 5.11: Análise de estatística descritiva das análises de ED-XRF do MP _{2,5} para os períodos seco e chuvoso.....	111
Tabela 5.12: Análise de estatística descritiva das análises de ED-XRF do MP _{2,5-10} para os períodos seco e chuvoso.....	112
Tabela 5.13: Matriz de fatores principais para os resultados das análises de ED-XRF e carbono orgânico e inorgânico durante período chuvoso para MP _{2,5} após rotação ortogonal.....	114
Tabela 5.14: Matriz de componentes principais para os resultados das análises de ED-XRF e carbono orgânico e inorgânico durante período seco para MP _{2,5} após rotação ortogonal.....	115
Tabela 5.15: Matriz de fatores principais para os resultados das análises de ED-XRF e carbono orgânico e inorgânico durante período chuvoso para MP _{2,5-10} após rotação ortogonal.....	117
Tabela 5.16: Matriz de fatores principais para os resultados das análises de ED-XRF e carbono orgânico e inorgânico durante período seco para MP _{2,5-10} após rotação ortogonal.....	119
Tabela 5.17: Dados de saída do BQM, fração super fina, para período chuvoso com contribuição em massa para cada fonte poluidora.....	125

Tabela 5.18: Dados de saída do BQM, fração super fina, para período seco com contribuição em massa para cada fonte poluidora.....	129
Tabela 5.19: Dados de saída do BQM, fração fina, para período chuvoso com contribuição em massa para cada fonte poluidora.....	133
Tabela 5.20: Dados de saída do BQM, fração fina, para período chuvoso com contribuição em massa para cada fonte poluidora.....	136

RESUMO

No presente trabalho mediu-se a concentração de Material Particulado (MP) respirável (MP_{10}), em suas frações fina ($MP_{2,5-10}$) e super fina ($MP_{2,5}$) no município de São Carlos. As amostragens foram realizadas de 1997 a 2004 para o MP respirável sendo que para o período de 1997 a 2000 foram utilizados dados disponíveis no banco de dados do Grupo de Controle ambiental e pelo período de 1 ano (2001-2002) para o $MP_{2,5}$.

O MP respirável foi amostrado com amostrador de grandes volumes, enquanto o $MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$ foi amostrado com amostrador dicotômico.

Para facilitar o estudo da variação sazonal do MP dividiu-se o ano em dois períodos distintos, o chamado período seco (caracterizado por meses mais frios e menor incidência de chuvas) e o período chuvoso (caracterizado por meses mais quentes e de maior incidência de chuvas).

Após a coleta, foram realizadas análise de XRF (Fluorescência de Raios X) para quantificar os elementos químicos com número atômico superiores a 12 u.m.a., e análise de carbono orgânico e inorgânico por DIC/DOC (carbono inorgânico e orgânico dissolvidos).

Foram observados em média 14 elementos químicos, tanto para a fração fina como super fina. Os elementos químicos que aparecem em maiores concentrações no MP são carbono orgânico, carbono inorgânico, Al, Si, Ca, Ti, K, S e Fe.

Foram utilizados modelos receptores análise de fatores principais (AFP) e balanço químico de massas (BQM) para quantificar as prováveis fontes poluidoras responsáveis pela carga de MP amostrada no receptor.

A AFP sugere que há 3 fontes principais responsáveis pela carga de MP super fino no receptor tanto para o período seco como para o período chuvoso. Para o MP fino a AFP sugere que existam 4 fontes principais responsáveis pela poluição no sítio receptor.

O BQM indica que para a fração super fina a principal fonte é a conversão gás / partícula de enxofre, tanto para o período seco como para o período chuvoso. Para o período seco a queima de biomassa passa a ter importância significativa como fonte poluidora.

Na fração fina do MP as principais fontes identificadas foram ressuspensão do solo e emissão veicular.

PALAVRAS CHAVE: MP₁₀, MP_{2,5}, modelo receptor, fontes poluidoras.

TITLE: ATMOSPHERIC PARTICULATE MATTER IN THE CITY OF SÃO CARLOS-SP: QUANTIFICATION AND SOURCE IDENTIFICATION

ABSTRACT

In the present work, breathable particulate matter (PM_{10}) concentration was measured in their fine ($PM_{2.5-10}$) and ultra-fine ($MP_{2.5}$) fractions, in the municipal district of São Carlos. The samplings were carried out from 2001 to 2004 for PM_{10} (complemented with data from 1997 to 2001 taken from the research group databank) and for the period of 1 year (2001-2002) for $PM_{2.5}$.

PM_{10} was sampled with a high volumes sampler, while $PM_{2.5}$ and $PM_{2.5-10}$ were sampled with a dichotomous sampler.

In order rationalize the seasonal variation MP, the year was separated in two different periods, the so-called dry period characterized by colder months and smaller incidence of rains and the rainy period, characterized by hotter months and by larger incidence of rains.

After the collection, XRF analysis were carried out to quantify the chemical elements with mass molar superior to 12 a.m.u.. Also, DIC/DOC (dissolved organic and inorganic carbon) analysis were performed.

The results showed 14 chemical elements, on average, both in fine and ultrafine fractions. The chemical elements that appear in larger concentrations in the PM are organic carbon, inorganic carbon, Al, Si, Ca, Ti, K, S and Fe.

Two receptor models, the principal factors analysis (PFA) and chemical mass balance (CMB) were used to quantify the probable pollution sources for responsible for the sampled PM in the receptor site.

PFA suggests that 3 main sources are responsible for the PM in the ultrafine fraction, both in the dry as well as in the rainy season.

As for the fine fraction, the PFA suggests that 4 main sources are responsible for the pollution in the receptor site.

The CMB analysis indicates that, for the ultrafine fraction the main source is the gas/particle conversion from sulfur, both in the dry and rainy periods. For the dry period, the biomass burning becomes significant as a pollution source.

In the fine fraction of MP, the main sources identified were soil re-suspension and vehicular emission.

KEY WORDS: PM₁₀, PM_{2.5}, receptor models, pollution sources.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A cada dia a qualidade do ar tem deixado de ser uma preocupação apenas para as gerações futuras, se tornando uma preocupação presente no cotidiano.

É necessário, portanto, monitorar a carga poluidora do ar, principalmente com relação a parâmetros que interferem na saúde do ser humano e, na degradação da fauna e flora.

Para se criar estratégias para o gerenciamento do meio ambiente é necessário, além de se conhecer a taxa de emissão de poluição atmosférica, quantificar as prováveis fontes poluidoras. Para tanto, ferramentas matemáticas como os chamados modelos receptores são de primordial importância.

No Brasil, a maioria dos estudos sobre qualidade do ar se concentra nos grandes centros e, especialmente, em algumas cidades do interior paulista como Campinas.

São Carlos, situada no centro do estado de São Paulo, é uma cidade de porte médio, que pode ser tomada como representativa de um grande grupo de cidades do interior paulista, que apresentam atividade industrial/agrícola intensa, além de grande atividade da indústria sucroalcooleira (grandes extensões de lavouras de cana-de-açúcar).

Sendo assim, justifica-se a importância não somente do monitoramento do MP no município, mas também da caracterização e quantificação das possíveis fontes poluidoras responsáveis pela carga de

MP respirável, já que estas informações podem trazer benefícios para um grande número de pessoas.

Neste sentido, tomando por base uma cidade de porte médio do interior paulista, este trabalho teve por objetivos:

- medir a concentração de Material Particulado em suas frações fina e super fina, de maneira sistemática de 2000 à 2004 para o MP_{10} e de 1 ano para o $MP_{2,5}$, de modo a constituir um banco de dados para estudos ambientais no município de São Carlos existente desde 1997 pra MP_{10} e desde 2001 para $MP_{2,5}$.
- quantificar os elementos químicos presentes no $MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$ coletado por um período de 1 ano;
- traçar os perfis das fontes poluidoras, quantificando a participação relativa de cada uma na carga de MP amostrado, utilizando-se de modelos matemáticos do tipo receptor.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A Poluição atmosférica

A humanidade hoje desfruta das vantagens oriundas do avanço tecnológico alcançado nas últimas décadas, nos mais diversos campos em que o homem atua. Comparado a índices do começo da Revolução Industrial, hoje o homem aumentou a capacidade produtiva de suas unidades fabris em muitas vezes. Com o aumento da população mundial, os espaços urbanos têm sofrido constante e acelerada expansão, e a constante modernização da agropecuária tem provido, ainda que não igualmente, o alimento necessário a essas novas populações.

Contudo, esse alto nível de desenvolvimento atingido deixou para trás um rastro de prejuízos e débitos do homem para com o ambiente, por ter a falsa idéia de que os recursos naturais eram disponíveis abundantemente. Graças a esse crescimento desordenado, despreocupado com as conseqüências que isso pode trazer ao meio ambiente e, por conseguinte, ao homem, grandes frentes de trabalho têm agora que ser deslocadas a fim de encontrar soluções para as questões ambientais.

Mas o desafio vai além de solucionar. Também é necessário tornar a mudança economicamente viável, pois na sociedade capitalista em que nos encontramos, a preocupação com o lucro ainda é maior do que preservar o nosso maior bem, que são os recursos naturais.

Felizmente, hoje a sociedade aos poucos se conscientiza da carência de atenção aos assuntos ambientais, e cada vez mais empresas e profissionais assumem posturas diferentes quanto a esses assuntos. A legislação referente aos recursos naturais enrijece-se cada vez mais e há uma pressão crescente para que nem na terra, na água ou no ar sejam cometidos mais desgastes destes recursos. O cenário está mudando e alguns processos podem ser revertidos, mas ainda há muito a ser feito, especialmente, por pesquisas científicas nesses campos.

Neste contexto, o ar é um dos compartimentos do ecossistema que mais tem sofrido com os poluentes oriundos das atividades antrópicas, principalmente nas aglomerações urbanas. Nas últimas décadas, os despejos químicos tem sido alvos de preocupação, já que como consequência do advento industrial uma maior concentração destes dejetos tem sido descartados no meio ambiente, seja no solo, na água ou no ar (Claarke et al., 1999).

No tocante a poluição atmosférica, a mesma está deixando de ser um problema meramente ambiental e atualmente tem sido considerada um grave problema médico (Fidelis, 2003), podendo causar problemas respiratórios principalmente em crianças e idosos, e em casos extremos, crises cardíacas e abortos espontâneos.

Estudos realizados na cidade de São Paulo revelaram que após um dia poluído a mortalidade aumenta 12% e sobe em 10% o registro de internações por problemas cardiovasculares, sendo os idosos as

principais vítimas (Costa, 2000) e, uma entre cada nove mortes de fetos é resultado dos efeitos da poluição (Saldiva, 2003).

Em cidades do centro do estado de São Paulo, como São Carlos, Ribeirão Preto, Piracicaba, São José do Rio Preto entre outras, onde a economia é dependente de atividades industriais e agrícolas além da poluição oriunda das atividades urbanas, a poluição atmosférica tem contribuição também destas atividades agrícolas, como as queimadas de cana-de-açúcar, que emitem grandes quantidades de gases precursores do efeito estufa como NO_x, CO₂, metano, carbono orgânico volátil além de material particulado, que podem ser transportados até estas cidades, atingindo sua população (Bower et al., 1994).

2.1.1. Poluentes Primários e Secundários

Nem todas as substâncias emitidas à atmosfera podem ser consideradas poluentes. Uma substância poluente pode ser definida como qualquer substância adicionada ao meio ambiente que cause um desvio em sua composição geoquímica média e que cause efeitos adversos a saúde humana ou a fauna e flora (Williamson, 1973). A grande variedade de substâncias que podem estar presentes na atmosfera podem ser classificadas em poluentes primários e secundários, de acordo com suas origens.

Os poluentes primários são aqueles que são emitidos diretamente da fonte poluidora à atmosfera.

Já os poluentes chamados de secundários são aqueles formados na atmosfera por meio de reações químicas entre poluentes primários e/ou constituintes naturais da atmosfera.

2.1.2. Compostos Indicadores de Poluição

Existem inúmeros poluentes presentes na atmosfera. Todavia existe um grupo aceito como indicadores da qualidade do ar (CETESB, 2002), devido à frequência com que ultrapassam os padrões de concentrações estabelecidos, e aos efeitos adversos que causam ao meio ambiente e à saúde do ser humano. Quanto ao nível de atenção, para os estudos de ozônio, foi considerado o valor de $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$, estabelecido através de Legislação Estadual (DE 8468 de 08/09/76), uma vez que esta é mais restritiva que a Federal.

Um dos parâmetros mais importantes é o MP, ou aerossol atmosférico, isto é, as partículas em suspensão na atmosfera (CETESB, 1995).

Dentre os aerossóis, as partículas ditas inaláveis são aquelas com mais relevância de estudo, já que podem penetrar no trato respiratório (CETESB, 2000).

2.1.3. Frações de material particulado inaláveis

O tamanho da partícula é frequentemente expresso em termos de seu diâmetro aerodinâmico, definido como o diâmetro da esfera de densidade unitária que possua a mesma velocidade que a partícula em questão.

Modelos de deposição de partículas inaladas relacionam o diâmetro aerodinâmico dessas com o local de sua deposição no trato respiratório.

É fato bem conhecido que a inalação de partículas é danosa à saúde do homem. Extensivos estudos, realizados principalmente a partir da segunda metade do século vinte, verificaram que o grau de penetração das partículas no sistema respiratório é função do seu tamanho. Essas evidências levaram ao estabelecimento de critérios para o monitoramento de material particulado, que é normalmente apresentado na forma de pré-coletores que atuam como partes do sistema respiratório humano. As partículas que penetram através destes pré-coletores são equivalentes àquelas que penetram na parte correspondente do corpo humano.

Os padrões crescentemente rigorosos de qualidade do ar têm levado a definições de frações inaláveis, das quais três são atualmente largamente usadas. Suas definições, dadas abaixo, foram propostas pelo ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), tendo sido adotadas internacionalmente (Raabe e Stuart, 1999):

- *Fração inalável, IPM*, é a fração mássica do material particulado atmosférico que é inalado através do nariz e da boca, e é dada por:

$$IPM = 0.5[1 + \exp(-0.06D_{ae})] \quad (2.1)$$

onde D_{ae} é o diâmetro aerodinâmico da partícula, em μm .

- *Fração torácica, TPM*, a fração mássica do material particulado atmosférico inalado que penetra no sistema respiratório além da laringe, e é dada por:

$$TPM = IPM * [1 - F_1(x)] \quad (2.2)$$

onde $F_1(x)$ é a função probabilidade acumulada da variável x dada por:

$$x = \ln(D_{ae} / \Gamma) / \ln \sigma \quad (2.3)$$

onde $\Gamma = 11,64 \mu\text{m}$ e $\sigma = 1,5$.

- *Fração respirável de alto risco, HRPM*, é a fração mássica de partículas inaláveis mais sensíveis aos idosos, enfermos e crianças. A fração mássica HRPM é dada por:

$$HRPM = IPM * [1 - F(x)] \quad (2.4)$$

onde x é dado pela equação (2.3), com $\Gamma = 2.50 \mu\text{m}$ e $\sigma = 1.5$.

A legislação internacional referente a níveis máximos de material particulado na atmosfera tem seguido essas diretrizes de perto. A USEPA tem, desde 1987, adotado uma convenção muito similar à fração torácica, TPM, conhecida como MP_{10} . Mais recentemente, a USEPA incluiu a fração mais fina do MP_{10} no seu critério de monitoramento. Essa fração, conhecida como $\text{MP}_{2,5}$ é muito similar à fração respirável de alto risco, HRPM. A Figura 2.1 compara essas quatro curvas, onde se nota as similaridades apontadas. Para todos os efeitos práticos, utiliza-se as denominações MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$, inclusive para a TPM e a HRPM. Nesse texto adotaremos a denominação MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$.

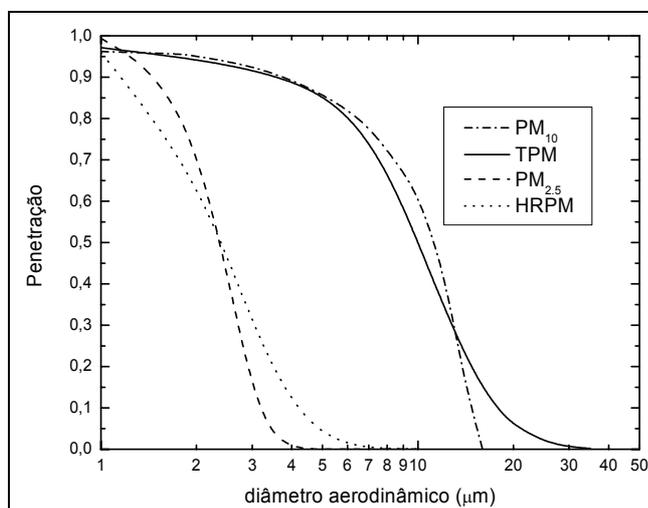


Figura 2.1: Frações de material particulado inalável, definidas pela ACGIH (TPM e HRPM) e pela USEPA (MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$)

2.1.3.1. O material particulado inalável e a saúde

As partículas mais finas podem ultrapassar as defesas respiratórias representadas pelo “clearance” muco-ciliar e pelos mecanismos celulares e invadir o parênquima pulmonar, causando respostas inflamatórias. Se existir um revestimento químico da partícula com nitratos, sulfatos ou metais, pode ocorrer um dano oxidativo local e/ou dano carcinogênico (Bascon et al., 1996).

A Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (USEPA), baseada em evidências de que as partículas pequenas são mais patogênicas, propôs em 1997, a inclusão de um novo padrão de qualidade do ar, no tocante às partículas respiráveis, separando o MP_{10} em uma fração fina ($MP_{2,5}$), constando de partículas com diâmetro aerodinâmico de até $2,5 \mu m$ e em outra fração com partículas mais “grossas”, incluindo as partículas com diâmetro aerodinâmico entre $2,5$ e $10 \mu m$ ($MP_{2,5-10}$). A Tabela 2.1, ilustra as principais diferenças ente as frações fina e grossa do MP_{10} .

Tabela 2.1: Principais diferenças entre as frações fina e grossa do MP₁₀
(Celli 1999)

Características	MP_{2,5}	MP₁₀
Diâmetro aerodinâmico	< 2,5 µm	2,5 a 10 µm
Formação	Reações químicas ou vaporização. Nucleação, condensação de núcleos, coagulação. Evaporação de gotículas nas quais os gases dissolvem e reagem	Quebras mecânicas (moagem, esmagamento, abrasão de superfícies, etc.). Suspensão de poeira e “spray” marinho
Composição	Sulfatos, nitratos, amônia, carbono, compostos orgânicos (ex. aromáticos) e metais (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn etc.)	Poeira ressuspensa do solo, cinzas de combustão. Óxidos de elementos da crosta terrestre (Si, Al, Ti, Fe) CaCO ₃ , NaCl, pólen, esporos fúngicos, fragmentos vegetais e animais
Solubilidade	Muitos solúveis, higroscópicos	Pouco solúveis e não higroscópicos
Fontes	Combustão de carvão, óleos combustíveis automotivos, transformações atmosféricas de NO _x , So _x e componentes orgânicos. Processos de alta temperatura, fundições e moinhos de aço	Ressuspensão de poeira industrial e do solo. Suspensão por atividades ligadas ao solo (mineração, agricultura, trânsito em locais sem pavimentação). Construção e demolição, fontes biológicas, combustão incompleta de carvão e óleos. “spray” marinho”
½ vida na atmosfera	Dias, até semanas	Minutos a horas
Distância de dispersão	Centenas a milhares de Km	Menos de um a dez Km

O tamanho das partículas é uma de suas características mais importantes (Daisey et al., 1987), pois este determina o local de sua deposição no sistema respiratório, além de afetar o transporte, a deposição e a dispersão do aerossol no meio ambiente.

2.1.4. Os Padrões de Qualidade do Ar

Dentre os recursos que têm sofrido com as intervenções do homem, a qualidade do ar se mostrou um item muito mais frágil do que se imaginava. Originalmente pensava-se que a atmosfera era suficientemente grande e que os problemas de poluição do ar gerados pela ação antropogênica ficariam restritos aos ambientes fechados ou áreas muito próximas das fontes de poluição (Marques, 2000). Muito se avançou na avaliação dos problemas gerados pela poluição do ar, e hoje sabemos que determinados poluentes podem chegar à escala de contaminação global (Mazzera et al., 2001); (Hasegawa, 1981). Por exemplo, pode-se citar os efeitos nocivos à camada de ozônio na estratosfera, provocando alterações climáticas no planeta (Friedlander, 2000).

Em muitos países desenvolvidos, há um monitoramento efetivo que consegue fornecer subsídios para que se acompanhe a dinâmica da poluição atmosférica associando-a à saúde da população (Marques, 2000). No Brasil, devido à escassez de tais monitoramentos, é praticamente impossível essa associação em escala nacional. Dessa forma, não podemos avaliar a extensão do prejuízo que as inúmeras ações geradoras de poluição atmosférica têm realmente causado em nosso país (Gonçalves, 2002).

É necessário aprimorar o entendimento que se tem sobre esse tipo de poluente, bem como criar novos meios para sua contenção que não

gerem outros tipos de resíduos e sejam de baixos custos, a fim de incentivar as indústrias e a sociedade em geral a adotar essas novas tecnologias de diminuição de impactos ambientais (Celli, 1999).

Os controles, em geral, são impostos de forma a atender aos padrões de emissões ou padrões de qualidade do ar em um determinado local. Estes padrões são limites legais de concentração para cada poluente no ar, sendo que para cada poluente é associado um período de amostragem. A determinação destes padrões é constituída pelo município, estado ou país (CETESB, 2000).

Os padrões chamados de primários são requeridos para proteger a saúde pública com uma margem adequada de segurança e são definidos como as concentrações de poluentes que, ultrapassadas poderão afetar a saúde da população (Brasil, 1990).

Os padrões secundários para a qualidade do ar especificam um nível de concentração de poluentes necessários para proteger o bem estar público de quaisquer efeitos adversos associados à presença dos poluentes do ar. São definidos como “concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, flora, materiais e ao meio ambiente em geral” (Brasil, 1990).

A Tabela 2.2 apresenta os padrões de qualidade do ar e seus respectivos períodos de amostragem, padrões primários, padrões secundários e métodos de medição estabelecidos na legislação federal brasileira:

Tabela 2.2: Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA n.º 03/90)

POLUENTE	TEMPO DE AMOSTRAGEM	PADRÃO PRIMÁRIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PADRÃO SECUNDÁRIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MÉTODO DE MEDIÇÃO
Partículas totais em suspensão	24 horas ¹ MGA ²	240 80	150 60	Amostrador de grandes volumes
Partículas inaláveis	24 horas ¹ MAA ³	150 50	150 50	Separação inercial/filtração
Fumaça	24 horas ¹ MAA ³	150 60	100 40	Refletância
Dióxido de enxofre	24 horas ¹ MAA ³	365 80	100 40	Pararosalina
Dióxido de nitrogênio	1 hora ¹ MAA ³	320 100	190 100	Quimiluminescência
Monóxido de carbono	1 hora ¹ 8 horas ¹	40.000/ 35ppm 10.000/9ppm	40.000/35 ppm 10.000/9 ppm	Infravermelho não dispersivo
Ozônio	1 hora ¹	160	160	Quimiluminescência

1-Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano

2-Média geométrica anual

3-Média aritmética anual

Com relação ao $\text{MP}_{2,5}$, não existe no Brasil um padrão estabelecido. Para fins de pesquisa, utiliza-se o padrão estabelecido pela US-EPA, em 1997, mostrado na Tabela 2.3. Os dados da tabela são exemplos de níveis de referência internacional, e derivam dos padrões de qualidade do ar adotados e recomendados pela Organização Mundial de Saúde, no que diz respeito a material particulado.

Tabela 2.3 – Padrões de qualidade do ar adotados pela US-EPA, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (CETESB, 2000)

POLUENTE	TEMPO DE	PADRÃO PRIMÁRIO	MÉTODO DE MEDIÇÃO
	AMOSTRAGEM	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
Partículas inaláveis (MP ₁₀)	24 horas	150	Separação Inercial/Filtro
	Média Aritmética Anual	50	Gravimétrico
Partículas inaláveis super finas (MP _{2,5})	24 horas	65 ^{(1),(2)}	Separação Inercial/Filtro
	Média Aritmética Anual	15 ⁽³⁾	Gravimétrico

1- A média de três anos dos percentis 98 de cada ano não pode ultrapassar $65\mu\text{g}/\text{m}^3$ para nenhuma estação da região.

2-Não deve ser excedido mais de uma vez ao ano.

3- A média das médias anuais (calculadas a partir das médias de 24 horas) dos últimos três anos consecutivos não pode ultrapassar $15\mu\text{g}/\text{m}^3$

2.2. As Fontes de Material Particulado

2.2.1. Fontes Naturais

Entre as principais fontes naturais de MP pode-se destacar emissões de partículas do solo, aerossol marinho e vulcões. Partículas de origem vegetal, como pólen das plantas, também estão presentes na troposfera, todavia em concentrações bem menores que as demais fontes (Seinfeld e Pandis, 1998).

Em regiões remotas como a Floresta Amazônica, as emissões naturais são muito importantes (Artaxo, 1985). Todavia, nos grandes

centros urbanos, as emissões antrópicas passam a ter a sua importância acentuada.

Em diversas áreas urbanas no litoral do Brasil, o aerossol marinho e o particulado de origem do solo se fazem presentes (Artaxo, 1985). Em áreas remotas ou urbanas, a ação do vento sobre o solo levanta quantidades de poeira, que permanecem em suspensão no ar.

O oceano é uma fonte prolífica de MP. O mecanismo de emissão nas praias ocorre através da quebra das ondas, formando um spray marinho pela ação do vento, produzindo então partículas com composição elementar similar a da água do mar, podendo-se todavia ocorrer um enriquecimento de material carbonáceo e elementos traços (Fairall et al., 1984).

Partículas com diâmetro aerodinâmico menores que $0,6 \mu\text{m}$ podem ser oriundas de emissões de vegetais. Além da emissão de pólenes e esporos, pode haver abrasão das folhas pela ação do vento, e a transpiração das plantas pode lançar na atmosfera partículas contendo K e Ca (Artaxo, 1985; Fairall et al., 1984).

2.2.2. Fontes antropogênicas

Centros urbanos geralmente reúnem uma grande frota veicular, além de atividades industriais, o que torna a poluição antropogênica significativamente maior do que a natural nestes locais (Watson et al., 2001).

Os veículos estão entre as principais fontes poluidoras nos centros urbanos (Alonso et al., 1997; Miranda et al., 2002; Castanho, 2001), sendo responsáveis por emissões de metais (como Cu, Zn, Cd, Sb, Ba) agregados ao MP (Sternbeck et al., 2002), além de gases como CO₂, CO, SO₂ e NO_x.

Castanho (Castanho e Artaxo, 2001) identificou como principais fontes de MP_{2,5} atmosférico na região metropolitana de São Paulo: veículos, ressuspensão de partículas do solo, combustão e óleo combustível, além de sulfatos e emissões industriais. Segundo o mesmo autor, a ressuspensão de partículas do solo foi a principal fonte de MP_{2,5}.

Veículos apresentam como principais elementos emitidos o carbono orgânico e inorgânico, além de elementos como Cu (emissão devido a ação dos freios), Fe, Zn e S (Watson et al., 2001; Molnar et al., 2002).

A ressuspensão do solo ocorre devido a passagem de veículos que levantam a poeira que está depositada sobre o pavimento (Henry et al., 1984), tendo como principais elementos químicos Al, Si, Ca, Ti (Molnar, 2002).

Em Araraquara (SP/Brasil), foram identificadas como maiores fontes do aerossol: tráfego de veículos, emissões industriais e componentes típicos de queimadas como K e Cl (CETESB, 2000). Neste local, foi observado que o MP_{2,5} representa 45% da massa do MP₁₀, este dado inspira cuidados com a qualidade do ar em cidades de médio porte

do interior paulista, pois praticamente metade do material particulado respirável pertence a fração fina e, portanto a mais patogênica do MP.

O mesmo relatório (CETESB, 2000), relata que em Campinas/SP as partículas inaláveis finas representam 60% das partículas respiráveis, o que é um indício de que em locais em que as fontes veiculares são preponderantes, as partículas finas são responsáveis por grande parte do MP respirável.

Alonso et al. (1997) identificaram fontes de emissão na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e concluíram que apesar do grande número de indústrias presentes na região, as maiores contribuições para as elevadas concentrações de MP_{10} são provenientes de ressuspensão do solo e emissões veiculares.

Boudel et al. (1994) traz uma discussão bastante interessante sobre a queima de biomassa, ressaltando que a mesma sofreu um significativo aumento nos últimos 100 anos.

O efeito do aumento da queima de biomassa é a produção e liberação na atmosfera de gases e partículas como CO_2 , CO e orgânicos como hidrocarbonetos. Os particulados emitidos podem afetar a radiação solar e o clima, sendo que estudos mostram que as concentrações de $MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$ aumentam significativamente na estação das queimadas (Gerab, 1996).

No Brasil a prática da queima de biomassa é muito difundida, principalmente no inverno, onde o clima seco aliado à falta de consciência da população que queima terrenos para “limpá-los”, e a prática de queima

de cana-de-açúcar para posterior colheita aumentam significativamente o número de queimadas (Furlani Neto, 1995). A Figura 2.2 mostra uma queimada de cana-de-açúcar realizada no interior do Estado de São Paulo.



Figura 2.2: Queimada de um talhão de cana-de-açúcar realizada no interior do estado de São Paulo e monitorada pelo grupo de Controle Ambiental do Departamento de Engenharia Química da UFSCar

2.2.2.1. As Queimadas como Fontes Antropogênicas

A queima de cana-de-açúcar como método de despalha é uma atividade antiga, introduzida no Havaí e na Austrália durante a Segunda Guerra Mundial em razão da falta de mão de obra; tornou-se habitual na grande maioria dos estabelecimentos agrícolas dedicados ao seu cultivo, tendo como principal objetivo facilitar e baratear o corte manual da cana, que ainda prevalece no estado de São Paulo (Szmrecsányi, 1994).

O Brasil apresentava em 2002 uma área superior a 5 milhões de hectares cultivados com cana-de-açúcar, cuja quase totalidade é submetida à despalha pelo fogo a fim de facilitar as operações de colheita, e principalmente o corte e o carregamento (Gonçalves, 2002). O rendimento operacional de um trabalhador cortando cana pode ser triplicado ou mesmo quadruplicado quando a queima do canavial é feita antes do corte (Orlando, 1994).

Muito se tem discutido sobre a mecanização do processo de colheita de cana, os autores favoráveis à mecanização da colheita sugerem vantagens como o fim dos problemas decorrentes das queimadas de cana-de-açúcar, que emitem elementos químicos como K, Cl e S, além de carbono orgânico e inorgânico; promoção do equilíbrio ecológico ambiental e possibilidade de aumento do volume de resíduos para geração de energia (Gonçalves, 2002).

Os principais argumentos contra a colheita de cana crua são: a mecanização do corte causará desemprego, perdas de matéria prima devido ao mau funcionamento da máquina para cortar a cana, perigo de incêndio na palha antes, durante e depois da colheita, exigência de terrenos mais bem preparados e planos na busca do melhor rendimento operacional das máquinas e apenas 45 à 55 % das terras do Estado de São Paulo são aptas à mecanização da colheita (considerando declividade de até 15% e os tipos de solo do Estado) (Gonçalves, 2002).

Muitas das questões sobre mecanização da colheita de cana-de-açúcar ainda são controversas, e requerem mais estudos para uma

estimativa mais real, como por exemplo a questão do desemprego que poderia ser criado, pois se por um lado a colheita mecanizada substitui o corte manual em praticamente 50 % da área de cultivo apta à mecanização, por outro, o corte manual nos 50% das áreas restantes precisaria de duas vezes mais cortadores, devido à queda de rendimento no corte da cana crua (Furlani, 1995).

Todavia, a questão da poluição ambiental é, sem dúvida, a mais importante e de interesse para a sociedade. Neste sentido a criação de Leis para a restrição das queimadas de cana-de-açúcar tem sido discutidas por todos os setores da sociedade (Gonçalves, 2002).

2.2.2.1. As Queimadas de Cana de Açúcar: o vai e vem das leis

Em maio de 2000, após intensa discussão, foi aprovada na Assembléia Legislativa do Estado de São Paulo a Lei n.º 10547, que trata do uso do fogo em práticas agrícolas, pastoris e florestais, e inseriu profundas modificações na definição de locais onde o fogo é proibido.

Na prática esta Lei se mostrou mais branda quanto à proibição do uso do fogo, o que representou grande perda para o meio ambiente, liberando o uso do fogo em áreas não mecanizáveis e estendendo o prazo para eliminação das queimadas nas áreas mecanizáveis para 2020 (São Paulo, 2000).

Em junho de 2001, nova proposta de Lei foi enviada à Assembléia Legislativa, sendo aprovada e assim passando a complementar a lei

anterior, flexibilizando prazos e metas para a eliminação do uso do fogo nos canaviais do Estado, sendo estendidos até 2021 para áreas mecanizáveis e 2031 para áreas não mecanizáveis (Gonçalves, 2002).

As queimadas de cana-de-açúcar portanto, ainda serão muito discutidas entre o Estado, setor privado e sociedade civil, sendo necessário, pesquisas no tocante à quanto e como as queimadas afetam a população não só dos trabalhadores diretamente envolvidos, como também da população de cidades inteiras que são afetadas pelas queimadas de cana-de-açúcar.

2.3. As Fontes Secundárias de Aerossol

2.3.1. Os mecanismos de formação de aerossol secundário

Uma vez suspensas na atmosfera, as partículas podem variar de tamanho e composição química através de processos que incluem a coagulação com outras partículas, a condensação/evaporação de espécies voláteis e transformações dentro das nuvens.

As partículas super finas são originadas principalmente de mecanismos secundários, ou seja, resultante de processos de conversão gás/partícula (Ynoue, 2004). A moda das partículas super finas pode ser dividida em partículas com D_p entre 0,08 e 1,2 μm , conhecidas como moda de acomodação, e D_p entre 0,01 e 0,08 μm , conhecida como moda de núcleos de Aitken.

Dentre os mecanismos com que estas partículas formam os aerossóis secundários pode-se destacar (Seinfeld, 1986):

1-reações de gases formando produtos de baixa pressão de vapor (por exemplo oxidação de SO₂ para H₂SO₄ ou reações de aromáticos com OH•, formando carbono orgânico secundário) seguidas de nucleação, condensação ou coagulação entre outras;

2- reações de gases na superfície de partículas já existentes, formando produtos na fase condensada;

3- reações químicas na fase aquosa em partículas líquidas de aerossol, gotículas de nevoeiro ou nuvens (oxidação de SO₂ para sulfato).

O processo de conversão de compostos da fase gasosa para a fase sólida ocorre quando a concentração do composto na fase gasosa excede sua pressão de vapor de equilíbrio sobre a superfície do aerossol. Algumas das condições para que isto ocorra são (Scheffe, 1993):

1-reações químicas na fase gasosa com radicais livres, levando a um aumento na concentração na fase gasosa dos compostos com baixa pressão de vapor de equilíbrio:



2- a diminuição da temperatura ambiente, o que provoca uma diminuição da pressão de vapor de equilíbrio sobre o aerossol.

3- formação de aerossóis multicomponentes, isto é, aerossóis com uma mistura de compostos. Por exemplo, a nucleação homogênea binária entre ácido sulfúrico e vapor d'água pode ocorrer quando suas concentrações individuais são significativamente menores do que as concentrações de saturação necessárias para a nucleação dos compostos simples.

A pressão de vapor de equilíbrio sobre uma superfície esférica aumenta com o aumento da curvatura da partícula (efeito Kelvin), portanto, a pressão de vapor equilíbrio sobre aglomerados de moléculas formados por colisões aleatórias é muito maior do que sobre um filme numa partícula pré-existente ou sobre uma superfície plana (Ynoue, 2002).

Consequentemente, aglomerados de moléculas tendem a evaporar. Seu crescimento até um tamanho estável (nucleação) será favorecido principalmente pela ausência de superfícies de aerossóis pré-existentes e pela ocorrência dos três processos de supersaturação descritos acima. A nucleação é altamente dependente da concentração das espécies passíveis de nucleação em sua fase gasosa (Seinfeld, 1989)

A partícula pode continuar crescendo, seja pela condensação seja pela coagulação.

A condensação dos vapores de baixa volatilidade sobre partículas já existentes depende de fatores como taxa de colisões do gás com as partículas, coeficiente de acomodação da massa, tamanho das partículas

existentes e diferença entre as pressões parciais das espécies voláteis do ambiente e da superfície das partículas. As espécies semi voláteis tendem a se distribuir entre as fases gasosa e aerossol para atingir o equilíbrio termodinâmico (Ynoue, 2004). A condensação ocorre quando o equilíbrio é deslocado para a fase aerossol.

A coagulação consiste da formação de uma única partícula a partir da colisão e união de duas partículas menores. A coagulação de partículas menores com outras maiores é similar ao processo de condensação de um gás sobre uma partícula maior, reduzindo o número de partículas pequenas, mas adicionando pouca massa as partículas maiores. Desta forma a moda fina não apresenta um crescimento expressivo devido a este mecanismo, já entre as partículas super finas pode ocorrer mudanças significativas na distribuição do aerossol (Yonue, 2004).

Estes processos são descritos de maneira sucinta na Figura 2.3.

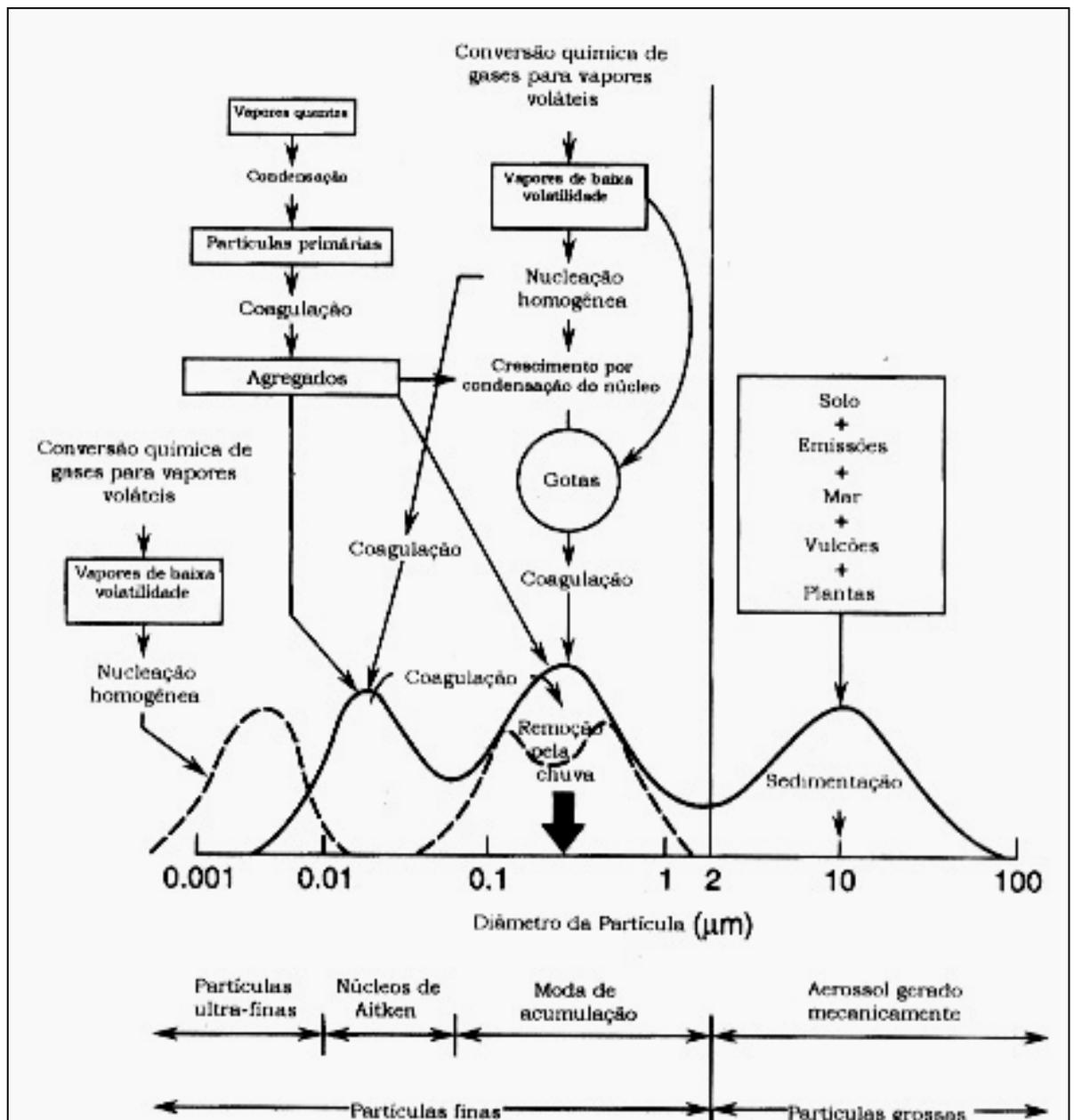


Figura 2.3: Esquema de distribuição do aerossol atmosférico (Yonue 2004)

Os principais precursores de aerossol secundário são os compostos de enxofre (sulfatos), compostos nitrogenados e compostos de carbono.

2.3.2. Sulfatos

Os aerossóis de sulfato são geralmente produzidos por reações químicas na atmosfera a partir de precursores gasosos (Denbigh 1981). Os principais precursores são o dióxido de enxofre (SO_2), emitido principalmente por fontes antropogênicas (queima de combustível fóssil) e dimetil sulfeto ($\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$), (DMS); emitido por fontes biogênicas. O DMS é oxidado à SO_2 por radicais livres que contêm oxigênio (como Nitrato, $\text{NO}_3\bullet$, e hidroxil $\text{OH}\bullet$). Para neutralizar os ânions sulfato, são necessários íons positivamente carregados no aerossol. Desta forma o sulfato está presente como ácido sulfúrico (H_2SO_4), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) ou compostos intermediários, dependendo da disponibilidade da amônia (NH_3) na fase gasosa para neutralizar o ácido sulfúrico formado na oxidação do SO_2 (Artaxo, 1985).

2.3.3. Compostos Nitrogenados

Monóxido de nitrogênio (NO) é emitido para a atmosfera durante a nitrificação dos solos e por queima de biomassa. Em regiões urbanas, sua principal fonte é a queima de combustível fóssil (Orsini, 1986). Na presença de ozônio (O_3) e radiação solar, o NO é oxidado a dióxido de nitrogênio (NO_2). O NO_2 reage com radicais $\text{OH}\bullet$ e produz ácido nítrico (HNO_3). Devido ao alto valor da pressão de vapor do HNO_3 , geralmente o

mesmo se condensa em aerossóis já existentes, tais como aerossóis de poeira. As partícula de poeira podem também receber sobre si gases como SO_2 e N_2O_5 que sofrem condensação heterogênea (Chan, 1992).

2.4. A Dispersão de Poluentes

Depois de emitidos à atmosfera, os poluentes se dispersam (Allen et al., 2004). Algumas características importantes para que a emissão tenha um maior ou menor grau de dispersão são: ponto de emissão, efeito do terreno, condições atmosféricas, entre outras.

Os efluentes são em geral, descarregados para a atmosfera por meio de chaminés ou dutos. Algumas características como a altura da pluma, a velocidade com que a corrente de gás deixa a chaminé, além da distância entre a fonte poluidora e o receptor podem influenciar na concentração do contaminante (Chow et al., 1994).

O início da poluição atmosférica é a fonte emissora. Após emitidos, os poluentes sofrem transporte, diluição e transformações físicas e químicas em seu tamanho, número e composição química, sendo que muitas vezes seus efeitos são sentidos pela população, animais ou plantas. Portanto é clara a relação entre níveis de emissão e concentração na atmosfera, e esta aos efeitos adversos, principalmente a saúde humana (Seinfeld, 1998).

Efeitos do terreno, como a proximidade de montanhas ou obstáculos dificulta a dispersão de poluentes podendo mantê-los confinados em determinadas regiões (CETESB, 1981).

Sabe-se hoje, que as condições meteorológicas podem ajudar a dispersar ou concentrar as concentrações de poluentes (Baird, 2002). A direção dos ventos determina a direção na qual os poluentes irão se mover na atmosfera e a velocidade do vento afeta a altura da pluma e a taxa de mistura ou diluição dos poluentes assim que deixam o ponto de emissão (Hasegawa, 1981). Quanto mais instável a atmosfera, maior é a capacidade de diluição dos poluentes.

A inversão térmica pode causar sérios problemas de poluição atmosférica, pois quando ocorre, não permite que os poluentes se dispersem. A superfície da terra encontra-se quente e a medida que aumenta a altura, a temperatura da atmosfera torna-se mais baixa (CETESB, 2004). O deslocamento vertical de massas de ar deve-se ao resfriamento progressivo da atmosfera com a altitude. Assim, existe o chamado vento vertical, que facilita a dispersão de poluentes. Quando uma massa de ar quente se sobrepõe interrompendo este resfriamento gradual, ocorre uma inversão térmica, a qual interrompe o deslocamento vertical da massa de ar. Quanto mais próximo da superfície ocorrer a inversão térmica, maior será a concentração de poluentes sobre a região. Este processo natural ocorre durante todo o ano, todavia no inverno as camadas de inversão térmica tornam-se mais baixas causando maiores

problemas, principalmente nos grande centros urbanos como a RMSPP (Alonso et al., 1997).

2.5. A Matemática e o Meio Ambiente

2.5.1. A Quimiometria

Normalmente análises ambientais geram uma grande base de dados. Para melhor se entender e estudar os mesmos é necessário se dispor de algumas ferramentas matemáticas, que não somente diminuem a dimensão dos mesmos, como também ajudam a identificar tendências e valores para os dados obtidos.

O termo Quimiometria pode ser definido como a disciplina da Química que se utiliza da matemática, estatística ou outras ferramentas para estudar um conjunto de dados obtidos experimentalmente.

A Quimiometria pode ser utilizada para organizar e interpretar dados obtidos, auxiliando assim na compreensão lógica dos mesmos. A Quimiometria também é muitas vezes utilizada na seleção do método analítico que será utilizado para obtenção dos dados.

2.5.1.1. Estatística Descritiva

Um número que sozinho descreva alguma característica de um conjunto de dados é uma “estatística descritiva”. É, deste modo, uma

descrição mais compacta do que uma distribuição de frequência, por exemplo (Wallis e Roberts, 1964). A média é portanto uma estatística descritiva, pois descreve onde está centrado uma determinada distribuição. A Figura 2.4, mostra uma distribuição de dados e mostra alguns exemplos de estatística descritiva.

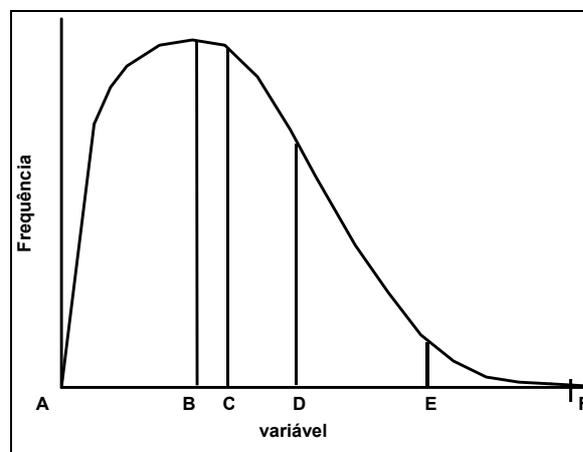


Figura 2.4: Gráfica de distribuição de dados (Meyer, 1978)

Nesta Figura, os valores *A* a *F* tem os seguintes significados (Wallis & Roberts 1964):

A é o valor mínimo da distribuição de dados;

B é a chamada moda, que corresponde ao valor da variável no qual ocorre a maior concentração de observação;

C é a mediana, valor da variável que excede metade das observações e é excedida pela outra metade;

D é a média aritmética;

E é nonagésimo centil, ou seja, valor da variável que excede 90% das observações e é excedida por 10%;

F é o valor máximo observado.

2.5.1.2. Média Aritmética

É a soma das observações numa amostra dividida pelo número de observações nela contidas. Muitas vezes, um conjunto de dados pode ser representado por sua média, tornando-se mais fácil visualizar tendências e fazer comparações com outros conjuntos de dados (Meyer, 1978). A notação para média aritmética é a seguinte:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.5)$$

A média aritmética é chamada simplesmente de média, três outros tipos de médias são utilizadas vez por outra, são a média quadrática, a geométrica e a harmônica.

2.5.1.3. O Desvio Padrão

O desvio padrão da distribuição dos resultados é chamado geralmente de precisão das medições. Este é definido como a raiz quadrada da soma do quadrado dos desvios individuais da média,

dividido pelo número de resultados subtraído de 1 (Wallis e Roberts, 1964). O desvio padrão, s , é dado por:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2.6)$$

O desvio padrão é uma boa medida das proporções das observações que recaem dentro de dadas distâncias a partir da média.

Para uma distribuição normal, cerca de 2/3 das observações diferem da média em menos do que o desvio padrão. Cerca de 95% em menos do que duas vezes o desvio padrão, e praticamente todas em menos do que três vezes o desvio padrão.

2.5.2. A Análise Multivariada de Dados (AMD)

No sentido de se estabelecer estratégias para o gerenciamento da qualidade do ar em sistemas complexos como um município, onde várias combinações de fontes poluidoras podem compor o receptor, é necessário compreender as fontes emissoras de poluentes que fazem parte do sistema, bem como as possíveis transformações das espécies químicas envolvidas.

Neste sentido, algumas técnicas matemáticas têm se mostrado uma importante ferramenta na análise de tendências e relações, diante do grande volume de dados obtidos nas amostragens ambientais. As AMD

são técnicas matemáticas que avaliam relações entre múltiplas variáveis, as quais podem ser variáveis e/ou combinações lineares das variáveis (Tresmondi, 2003).

As AMD são utilizadas principalmente para se reduzir o número de dados obtidos, simplificando assim a interpretação dos mesmos (Henry et al., 1984). O Balanço químico de massas (BQM) e a Análise de Fatores Principais (AFP) são exemplos de técnicas de AMD.

2.5.3. Balanço Químico de Massas (BQM)

A interação entre as fontes de poluição, a atmosfera e as condições meteorológicas locais determinam uma maior ou menor dispersão dos poluentes presentes (Mazzera et al., 2001), sendo muito importante o conhecimento não somente dos níveis de poluição e elementos presentes no MP, mas também é necessário conhecer as fontes poluidoras que contribuem para a formação do mesmo e se possível quantificar a contribuição de cada uma delas (Watson et al., 2001).

Existem inúmeros métodos para a identificação das possíveis fontes poluidoras (Artaxo, 1985; Cohen, 1998; Henry et al., 1984), dentre estes métodos, os modelos ditos receptores são de muita importância para estimar as fontes poluidoras.

Os modelos receptores são aqueles baseados na medida da concentração mássica do sítio receptor e avaliam a contribuição das

fontes, diferem dos modelos de emissão que são aqueles que partem das taxas de emissão e fatores de dispersão para fontes específicas e calculam o impacto destas fontes no sítio receptor.

Modelos receptores, baseiam-se na conversão de massa e utilizam características do aerossol que são comuns tanto aos receptores quanto as fontes de emissão. Estas propriedades podem ser: tamanho de partícula, formato e cor, distribuição do tamanho de partícula, composição química, variações temporais e espaciais, entre outras. A Figura 2.5, mostra as principais diferenças entre os modelos receptores e de emissão.

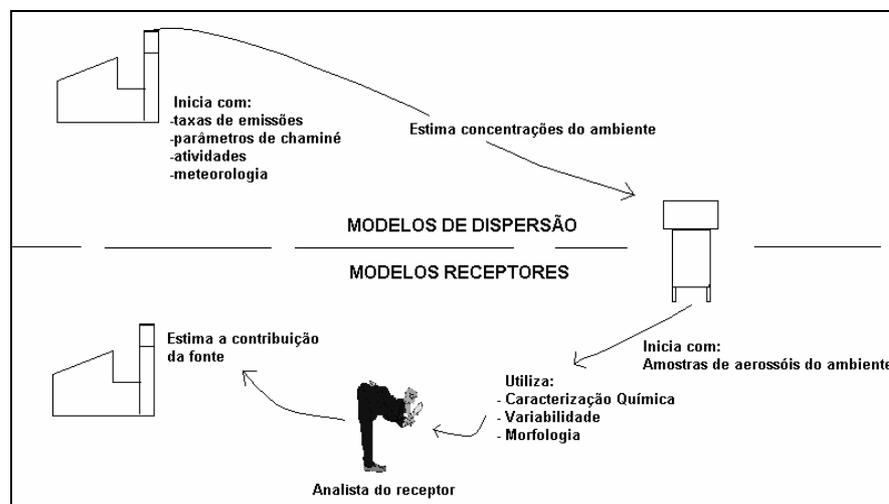


Figura 2.5: Esquema dos modelos de emissão e recepção (CETESB, 1989)

O modelo receptor BQM teve sua formulação estabelecida independentemente por Winchester e Nifong em 1971 e por Miller e Friedlander em 1972 (Artaxo, 1985). Todavia só a partir da década de 80

é que o BQM teve uma grande aceitação e se tornou uma linha de pesquisa em poluição do ar.

Periodicamente vários artigos de revisão do modelo são publicados (Lioy, 1985; Cohen, 1998; Abbu-Alaban, 2002; Whener e Wiedensohler, 2003) sempre que novos desenvolvimentos importantes são feitos. O BQM pode ser aplicado à áreas urbanas para suportar estratégias de controle de poluição do ar (CETESB, 1989; Veja, 2000; Castanho et al., 2001; Sternbeck, 2002).

Para a formulação do BQM, assume-se que a concentração total de um determinado elemento encontrado no MP no receptor (amostra) é a soma da contribuição das fontes poluidoras individuais que contribuem para a poluição local (Seinfeld e Panis, 1998):

$$E_{total} = E_{solo} + E_{queimadas} + \dots \quad (2.7)$$

onde E_{total} é a concentração mássica total de um determinado elemento no MP, E_{solo} e $E_{queimadas}$ são as contribuições da ressuspensão do solo e queimadas entre outras fontes para a concentração mássica total do MP.

A solução matemática para o BQM supõe que existem m fontes para n espécies que contribuem para a concentração mássica do receptor (amostra). Se a_{ij} é a fração química das espécies proveniente de j fontes, então a composição das fontes pode ser descrita pela matriz A abaixo:

$$\begin{pmatrix} a_{E_1,solo} & a_{E_1,queimadas} \\ a_{E_2,solo} & a_{E_2,queimadas} \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

onde a_{E1} , a_{E2} são a fração química dos elementos 1 e 2 provenientes da ressuspensão do solo e queimadas respectivamente. Esta fração química é muitas vezes chamada de “assinatura de fonte”.

Se c_i é a concentração de um determinado elemento (em μgm^{-3}) e i ($i=1, 2, 3, \dots, n$) na amostra e f_{ij} indica a influência da atmosfera sobre a fração química das fontes que ocorre entre a fonte e o receptor (amostra), (ex: gravidade).

Portanto $f_{ij} a_{ij}$ representa a fração de i espécies existentes no MP emitidas por j fontes.

Se S_j é a contribuição total (em μgm^{-3}) das partículas emitidas pela fonte j pode-se escrever que:

$$c_i = \sum_{j=1}^m f_{ij} \cdot a_{ij} S_j \quad i= 1, 2, 3, \dots, n \quad (2.9)$$

Uma aproximação muito utilizada é considerar $f_{ij} = 1$ (não ocorre reações nem perdas entre a fonte e o receptor).

Portanto a concentração de cada elemento químico no receptor é resultado da combinação linear da contribuição de cada fonte, conhecendo-se a concentração dos elementos no receptor, c_i , a “assinatura das fontes”, a_{ij} , pode-se resolver o sistema para descobrir a contribuição de cada fonte S_j .

Se existirem K amostras, C_{ik} representa a concentração do elemento i em k amostras, pode-se então escrever:

$$c_{ij} = \sum_{j=1}^m a_{ij} \cdot S_{jk} \quad i= 1, 2, \dots, n. \quad (2.10)$$

onde S_{jk} é a concentração em μgm^{-3} do MP proveniente de j fontes e k amostras.

Para utilizar o BQM é necessário assumir que:

1. A composição de emissão das fontes é constante.
2. As espécies envolvidas não reagem quimicamente.
3. Todas as fontes que contribuem para a concentração no receptor podem ser identificadas.
4. Número de fontes é menor ou igual ao número de espécies.
5. As incertezas são randômicas, não correlacionadas e distribuídas normalmente.

2.5.3.1. Dificuldades para a Utilização do BQM, os Perfis de Fontes

Para a aplicação do BQM existe uma série de dificuldades, como a determinação de todos os elementos químicos presentes na amostra, a inclusão de todas as fontes locais que contribuem para a massa da amostra, e o perfil de fonte utilizado.

As fontes locais podem ser determinadas através de um estudo de todas as possíveis fontes existentes na região de estudo (inventário de fontes) para posterior determinação de seus perfis (assinatura de fontes).

O perfil de fonte utilizado depende da região em que o mesmo foi estudado, portanto muitas vezes o perfil de ressuspensão de solo, queimadas, automóveis ou indústrias encontrado nos EUA (Hopke, 1985) é diferente dos existentes no Brasil, sendo necessário portanto realizar

um estudo e determinação das fontes locais para melhor ajuste na determinação das fontes pelo método CMB.

Uma premissa básica do BQM é que não ocorrem reações nem perdas entre a fonte e o receptor para os elementos químicos envolvidos no processo, portanto as “assinaturas de fontes” não sofrem modificações enquanto o aerossol viaja até o receptor. Outra premissa do modelo é que o número de fontes p tem que ser menor ou igual ao número de elementos medidos n , além de as composições das p fontes (conjunto a_{ij} para cada S_j) devem ser linearmente independentes entre si.

As premissas envolvidas, fornecem um conjunto de equações que podem ser resolvidas por mínimos quadrados, minimizando-se a função:

$$X^2 = \sum_{i=1}^n \frac{\left(C_i - \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \right)^2}{\sigma_{C_i}^2} \quad (2.11)$$

Escrita em termos matriciais, a equação (C_i) pode ser escrita:

$$C = (A).(S) \quad (2.12)$$

onde:

C: vetor $n \times 1$ das concentrações observadas

A: matriz $n \times p$ da composição fracional das fontes

S: o vetor $p \times 1$ das concentrações das fontes

A partir das medidas de concentrações obtidas no receptor e das assinaturas das fontes a_{ij} , é possível se obter as contribuições quantitativas das fontes S_j , fazendo-se a minimização de χ^2 , que fornece a melhor estimativa de S_j .

As fontes poluidoras locais podem ser determinadas através de um estudo de todas as possíveis fontes existentes na região de estudo (inventário de fontes) para posterior determinação de seu perfil (assinatura de fontes), ou mesmo serem obtidas na literatura.

2.5.4. Análise de Fatores Principais (AFP)

A AFP é um modelo matemático chamado de modelo receptor que tem como objetivos interpretar a estrutura interna da matriz variância-covariância de um banco de dados multi-variados (Orsini et al., 1986), extraindo autovalores e autovetores da matriz de correlação dos dados, trabalhando com a variabilidade das concentrações elementares no tempo, reduzindo assim a dimensão das variáveis necessárias para explicar a variância das concentrações medidas. Uma descrição mais detalhada do método, principalmente no tangente a matemática envolvida na AFP, é apresentada no Anexo A (Orsini, 1986; Artaxo, 1985; Henry et al., 1984).

O objetivo da AFP é reduzir o sistema para 3 ou 4 fatores, já que, desde que os elementos são inter-relacionados, sendo emitidos por p

fontes comuns, é possível representar os dados por p fatores, ao invés de n variáveis.

A AFP lida com uma série de m medidas da componente i do aerossol durante o período de amostragem k , e pode ser escrita como:

$$C_{IK} = \sum_{j=1}^p \alpha_{ij} F_{jk} \quad K=1, m \quad i=1, n \quad (2.13)$$

onde: m é o número total de filtros; n é o número de elementos medidos; p é o número total de fontes; i são os elementos químicos medidos; j é a fonte 1, fonte 2 ... e k é o filtro 1, 2, ...etc, α_{ij} é a fração do elemento i na fonte j e F é a massa total oriunda da fonte j encontrada no filtro k .

Uma das vantagens da AFP sobre outros modelos receptores como BQM é que não é preciso estabelecer nenhuma premissa sobre o número ou composição de fontes de aerossóis (Artaxo, 1985). A AFP lida somente com uma série temporal de medidas de concentrações e não existe a premissa de que todos os elementos de uma fonte permanecem inalterados após a emissão.

Porém, a AFP possui algumas fraquezas, sendo a maior delas é o fato de não se obter um rateio quantitativo de fontes, tampouco se obtém um rateio quantitativo das concentrações dentro dos fatores. A AFP indica somente a fração da variação da concentração, que é explicada por um dado fator, denominado autovalor. Os termos estatisticamente

significativos fornecerão subsídios para a análise, de forma a atribuir significado físico a um componente principal (Guo et al., 2004).

A AFP extrai autovalores e autovetores da matriz de correlação, trabalhando com a variabilidade das concentrações elementares no tempo, reduzindo a dimensão das variáveis necessárias para explicar a variância das concentrações medidas (Watson e Chow, 2001).

A AFP apresenta algumas vantagens sobre o BQM, pois não necessita de nenhuma premissa sobre a composição das fontes, pois lida somente com uma série temporal de medidas de concentrações (Lioy et al., 1985).

O maior problema na utilização da AFP é sem dúvidas, o fato de não se obter um rateio quantitativo das fontes poluidoras. A AFP indica somente a fração da variação da concentração, outro problema é a complexidade teórica do método (Hopke, 1985).

2.6. O fator de Enriquecimento

O modelo de fatores de enriquecimento, é um modelo simples (CETESB, 2000) que considera a concentração do elemento cujo enriquecimento se quer determinar relativamente à concentração de um elemento característico do aerossol de “background”, tanto nas amostras de interesse quanto no aerossol de “background”. Isto é:

$$FE = \frac{C_i}{C_b} \quad \begin{array}{l} \text{"de interesse"} \\ \text{"background"} \end{array} \quad (2.15)$$

No caso em questão, C_i é a concentração do elemento que se quer calcular o fator de enriquecimento, ou seja, do elemento cujo enriquecimento se quer determinar e C_b é a concentração do elemento característico, isto é, aquele cuja concentração não varia significativamente no período em que se quer estudar.

3. Materiais e Métodos

3.1. Instrumentação de Amostragem

As amostras de aerossóis constituem por si só um vasto campo de pesquisa. Com o aumento dos conhecimentos das propriedades dos aerossóis atmosféricos, novos amostradores e metodologia de análise são desenvolvidos e testados.

Para estudos de concentração de fontes de aerossol, é importante se dispor de um sistema de amostragem e análise que permita avaliar:

- a distribuição de tamanho de aerossol;
- a massa e a composição elementar do particulado;

O amostrador dicotômico, permite a distribuição da medida da concentração do aerossol respirável em suas frações fina e super fina.

Todavia, o amostrador deve ser acoplado à uma técnica analítica de medida das propriedades do aerossol.

Neste sentido, a técnica de XRF, pela suas características, se ajusta a um grande número de amostradores, permitindo a medida da composição elementar do aerossol.

3.2. Instrumentos de Coleta de MP utilizados neste trabalho

3.2.1. O Amostrador Dicotômico

O amostrador dicotômico é um impactador virtual que separa aerodinamicamente partículas em frações de tamanho correspondente a moda fina e grossa da distribuição normal de tamanho das partículas do ar ambiente.

O amostrador dicotômico consiste de uma bomba de sucção, que suga o ar através de um “inlet”, perfazendo 360°, coletando o ar por qualquer direção.

O MP é retido em filtros “Nuclepore”, confeccionados de Teflon com diâmetro de 35 mm e diâmetro de poro de 0,22 μm .

A Figura 3.1 mostra uma fotografia desse equipamento que é um método de referência da USEPA. Nesta, nota-se em primeiro plano o “container” das bombas de vácuo e dos manômetros, e em segundo plano a armação de amostragem. Na parte superior da armação nota-se a

entrada para a amostragem, que possui um impactador inercial que separa o $MP_{2,5}$ do $MP_{2,5-10}$.

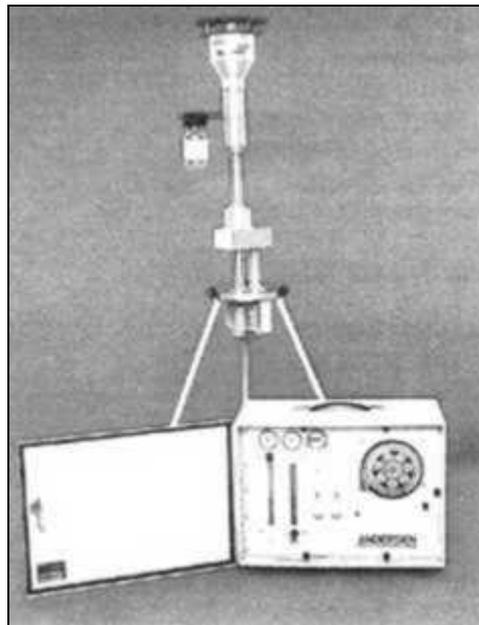


Figura 3.1– Amostrador dicotomico marca Andersen modelo Dichotom 236

Após o fracionamento inicial, o escoamento ar-partículas é impelido a um impactador virtual, onde é subdividido em duas correntes, uma com diâmetro de corte $\leq 2,5 \mu\text{m}$ (chamada de partículas super finas) e a outra com diâmetro entre $2,5 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$ (chamada de partículas finas) do particulado respirável. Cada uma destas correntes segue para um meio filtrante onde o MP é retido. A Figura 3.2 mostra um esquema de funcionamento de um impactador virtual.

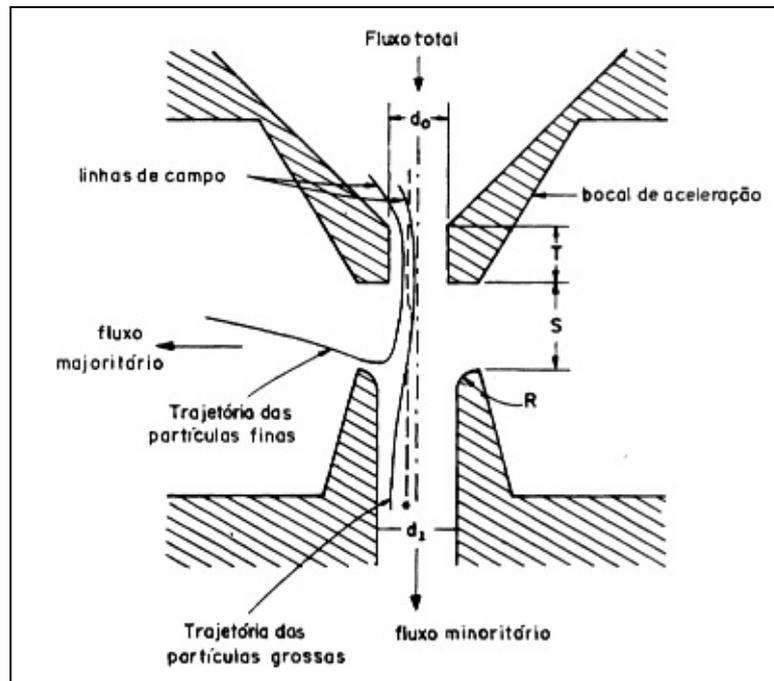


Figura 3.2: Impactador virtual (Celli 1999)

A concentração é medida após a pesagem dos filtros em balança micro analítica marca Mettler Toledo modelo UMT5 com precisão de 0,1 μ g antes e após a amostragem, e é calculada utilizando-se a expressão:

$$MP_{2,5}(\mu g m^{-3}) = \frac{m_f - m_i}{V * \Delta t} \quad (3.1)$$

onde:

m_f : massa do filtro antes da amostragem

m_i : massa do filtro depois da amostragem

V : vazão de entrada do ar no coletor

Δt : tempo de amostragem

Ao calcular a concentração, leva-se em consideração a correção da mesma para as condições de referência, que são temperatura de 25 °C e pressão atmosférica de 760mmHg.

No presente trabalho foi utilizado um amostrador dicotômico marca Andersen modelo Dichotomous sampler série 241.

O amostrador dicotômico é calibrado utilizando-se de manômetros digitais previamente calibrados com padrão primário da seguinte maneira. Um manômetro de 0– 50 l/min é colocado com o auxílio de um adaptador no lugar do cabeçote superior do equipamento. Outro manômetro de 0–5 l/min é colocado na linha de captação de material particulado respirável grosso.

O equipamento é então ligado e ajusta-se as vazões de entrada para 16,7 l/min e da fração grossa para 1,67 l/min.

3.2.2. O Amostrador de Grandes Volumes (Hi-vol)

A coleta de MP₁₀ em suspensão na atmosfera foi feita utilizando-se um Amostrador de Grandes Volumes (AGV) modelo HV1200/MFC da marca GRASEBY-GMW, ilustrado esquematicamente na Figura 3.3, que consiste numa bomba de sucção à vazão constante. Para tal utilizou-se o modelo HV1200/MFC da marca GRASEBY-GMW, dotado de um cabeçote com separador inercial de um estágio, e um filtro. O ar entra pelo cabeçote, perfazendo 360° de forma que a amostragem seja feita independentemente da direção do vento. O ar é então acelerado por 9

bocais e é projetado para a câmara de impactação inercial (Figura 3.4), onde o material que possui diâmetro superior à $10\ \mu\text{m}$ fica retido numa placa untada com graxa de silicone (McFarland e Ortiz, 1987).

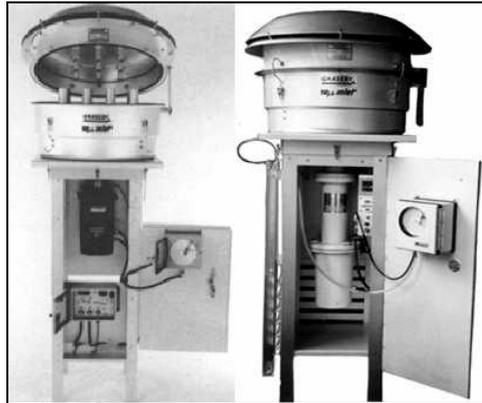


Figura 3.3: Esquema do Amostrador de Grandes Volumes AGV-MP₁₀

O MP₁₀ é então coletado num filtro de fibra de vidro de dimensões $20 \times 25\ \text{cm}^2$ que possui eficiência de 99% para partículas maiores do que $0,3\ \mu\text{m}$ de tamanho.



Figura 3.4: Detalhe da Câmera de impactação inercial

As coletas foram realizadas duas vezes por semana, em dias úteis aleatórios, ao longo de 24 meses, sempre por um período de $24h \pm 1h$. Antes e após a amostragem o filtro é colocado em estufa para retirar a água que é adsorvida ao mesmo, não alterando assim a pesagem e consequentemente a concentração obtida.

O procedimento de pesagem consiste em retirar o filtro pré aquecido em estufa por 24h a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ com pinça e pesá-lo imediatamente em uma balança Mettler Toledo modelo PR2003 com precisão de 0,1 mg sendo em seguida acondicionado em “container” próprio para transporte. Após a amostragem o filtro é reconduzido ao laboratório e guardado em estufa por 24h a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ para posterior pesagem.

A concentração de pó no ar atmosférico é então calculada utilizando-se a seguinte expressão:

$$MP_{10}(\mu\text{g}m^{-3}) = \frac{m_f - m_i}{V * \Delta t} \quad (3.2)$$

onde: m_f e m_i são as massas do filtro antes e depois da amostragem e V é a vazão de entrada do ar no coletor e Δt o tempo de amostragem.

A calibração do equipamento é realizada após todas as paradas para manutenção (a cada 400 h de operação do equipamento).

Os suprimentos para calibração são fornecidos pelo fabricante e consistem de um orifício calibrado, uma mesa de adaptação do orifício ao sistema de sucção do AGV, um manômetro de coluna d'água, dutos de conexão manômetro sistema de calibração, cinco placas de restrição

perfuradas (com 5, 7, 10, 13 e 18 furos) e uma carta de certificação de calibração, que contém as curvas de perda de carga por vazão.

A calibração é realizada da seguinte forma. Adapta-se a mesa a base de suporte de filtro do amostrador. Em seguida, coloca-se o orifício calibrado, testa-se o sistema para prevenção de vazamentos. Se não houver vazamentos, insere-se a placa (disco) de restrição e aciona-se o motor no pleno (sem utilização do controlador).

Lê-se então as respostas dos Manômetros de calibração e do equipamento. Este procedimento é repetido para os cinco discos.

Com os valores das leituras do manômetro de calibração e utilizando-se da curva de calibração do orifício, pode-se então determinar a vazão do sistema pela equação:

$$Q_a = \frac{(\Delta P * T_a) - b}{m} \quad (3.3)$$

onde:

Q_a = vazão atual (real nas condições de operação) em m^3/min .

ΔP = leitura do manômetro de calibração.

T_a = temperatura atual em Kelvin.

P_a = pressão atmosférica atual em mmHg.

b = coeficiente linear da reta constante da carta de calibração do equipamento.

m = coeficiente angular da reta constante na carta de calibração do equipamento.

Após determinadas as vazões, correlaciona-se as leituras dos manômetros de calibração e do equipamento obtendo-se assim o “*set point*” que será ajustado no equipamento sempre no início das amostragens.

3.2.3. Utilização Prática do BQM

Alguns problemas tem que ser contornados na aplicação do BQM a uma base de dados.

Um completo rateio das fontes poluidoras só ocorre se os elementos traçadores destas fontes forem medidos no aerossol. Por exemplo, se quisermos discriminar a fonte de aerossol marinho, é fundamental a medida de cloro ou sódio no aerossol.

Outra aproximação é a premissa de que as composições das fontes não sofrerem interações com o meio ambiente entre a fonte e o receptor, sendo este ponto o elo mais fraco do BQM, devendo-se ter sempre em mente esta aproximação durante a interpretação dos dados.

No presente trabalho, utiliza-se o programa CMB8 (USEPA, 1999), fornecido pela USEPA (US Environment Protection Agency). O programa recebe como dados de entrada a matriz de concentração dos elementos químicos obtidos no receptor (centro do município de São Carlos) e a matriz de assinatura de fontes e, fornece como dado de saída a contribuição quantitativa de cada fonte poluidora.

3.2.4. Utilização prática da AFP

No presente trabalho utilizou-se o pacote estatístico SAEG[®] (Sistema de Análises Estatísticas), adquirido junto à Fundação Arthur Bernardes da Universidade Federal de Viçosa, que funciona no ambiente Windows[®], implantado em um micro computador Pentium III-800 MHz.

O “tamanho” da amostra analisada é de primordial importância para a obtenção de resultados corretos por meio de análise multivariada de dados, portanto é fundamental que o conjunto de dados analisados contenha um número mínimo de amostras. O número de amostras (N) deve se relacionar com o número de variáveis (V) pela seguinte expressão:

$$N > 30 + (V + 3/2) \quad (2.14)$$

Portanto, para uma análise de 15 elementos químicos em uma amostra (número de elementos encontrados no MP analisado para o presente trabalho), o número mínimo de amostras deve ser igual a 39. No presente trabalho utilizou-se 47 amostras para realizar a AFP, todas realizadas nas mesmas condições analíticas e instrumentais, sendo que, neste sentido a técnica de XRF é uma técnica analítica excelente para ser utilizada com AFP, já que apresenta um baixo limite de detecção para os elementos químicos analisados evitando assim o truncamento das distribuições dos elementos.

Existem alguns critérios para obtenção dos números de fatores a serem retidos (número de fatores que irão representar o conjunto de dados originais), todavia não há uma regra totalmente estabelecida.

Alguns “softwares” estatísticos consideram que somente autovetores com autovalores maiores que 1 são significativos. Pode-se também utilizar o gráfico de autovalores em função de componentes e procurar por interrupções abruptas na linearidade da linha.

Segundo Hopke (1985) existem outros parâmetros para determinar quais componentes serão retidos. Pode-se escolher o número de componentes que explique a maior porcentagem de variância, ao mesmo tempo que se considera a importância de redução de dimensionalidade do conjunto de dados.

Para a interpretação dos componentes principais são analisados os coeficientes de autovetores “loadings”. Os estatisticamente significativos fornecerão os subsídios para as análises, de forma a se atribuir significado físico a um fator.

3.3. Técnicas de Análise Elementar de MP utilizadas neste trabalho

3.3.1. XRF

A técnica analítica nuclear de fluorescência de raios X (XRF) é utilizada para a avaliação quali-quantitativa da composição química de vários tipos de amostras, de interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental.

Por tratar-se de uma técnica não destrutiva e instrumental, e por permitir a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e a baixo custo, tem um elevado potencial de aplicação em várias áreas, onde há necessidade de correlação entre os elementos essenciais e tóxicos. Mais detalhes sobre esta técnica experimental e limite de detecção são mostrados no Anexo B.

No presente trabalho as análises de XRF foram realizadas no CENA (Centro de Energia Nuclear Aplicada)-USP em Piracicaba/SP, sob a supervisão do Prof. Dr. Virgílio Franco do Nascimento Filho.

3.3.2. Carbono Orgânico e Inorgânico Dissolvidos (DIC/DOC)

Após a análise de XRF, os filtros foram encaminhados para análise por cromatografia iônica, para determinar o teor de carbono dos mesmos, a técnica utilizada é chamada de DIC (carbono inorgânico dissolvido) e DOC (carbono orgânico dissolvido).

O método DIC/DOC consiste na extração da parte solúvel em água seguida de caracterização elementar (Lara, 2000).

A metodologia consiste em “raspar” o material particulado depositado sobre o filtro e dissolvê-lo em 10 ml de água deionizada. Após a dissolução são adicionados as amostras timol (para análise de DOC) e cloreto de mercúrio (DIC) para manter a estabilidade das amostras.

Uma alíquota das amostra é então injetada no cromatógrafo para determinação do teor de carbono.

As análises DIC e DOC são utilizadas devido ao fato de terem um alto poder de resolução (na ordem de ppb) requerido para análise em aerossóis.

As análises de DIC e DOC foram realizadas no CENA/USP em Piracicaba, sob a responsabilidade da Prof. Dra. Luciene Lara.

3.3.3. Campanhas realizadas no presente trabalho

Para a análise de concentração de MP_{10} utilizou-se dados obtidos no período de setembro de 1997 à Junho de 2004.

Para o $MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$ foram utilizados dados obtidos entre junho de 2001 e junho de 2002, perfazendo um ano de coleta. Os filtros obtidos foram encaminhados para análise de XRF e DIC/DOC obtendo-se assim 1 ano de dados elementares para realizar as análises de AFP e BQM.

4. Local de estudo

4.1. O Estado de São Paulo

Localizado na Região Sudeste do Brasil, o Estado de São Paulo possui área aproximadamente de 249.000 km², que correspondem a 2,9% do território nacional. O Estado de São Paulo é a unidade da Federação de maior ocupação territorial, maior contingente populacional (em torno de 37 milhões de habitantes), maior desenvolvimento econômico (agrícola, industrial e serviços), maior frota automotiva e, como consequência, apresenta grande alteração na qualidade do ar (CETESB, 2003).

O Estado possui muitos municípios do interior com forte desenvolvimento industrial, uma significativa frota de veículos, ou municípios afetados por atividades agrícolas que implicam em emissão de poluentes atmosféricos, como por exemplo, as queimadas das palhas de cana-de-açúcar (CETESB, 2003).

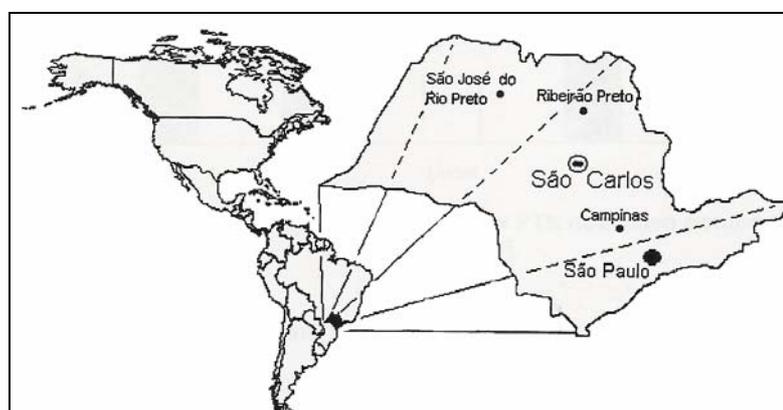


Figura 4.1: Localização do município de São Carlos

4.2. A Cidade de São Carlos

Fundada em 1857, durante o período de expansão da cultura do café, São Carlos possui área de aproximadamente 1.132 km² e localiza-se próxima ao centro geográfico do estado de São Paulo.

A cidade de São Carlos (22 S 48 W) é uma cidade de tamanho médio, se destaca entre as cidades médias brasileiras pelo vigor acadêmico, tecnológico e industrial. No setor industrial concentra grande volume de atividades, com mais de 1.600 empresas que produzem de bens de consumo a aplicações mecânicas, sendo um dos municípios a abrigar um “citygate” do gasoduto Brasil-Bolívia. Os setores de agroindústria são bem desenvolvidos, tanto na pecuária (cinturão do leite) como na sucro-alcooleira, região destacada no cultivo de cana-de-açúcar. Devido a todos estes fatores, São Carlos possui um perfil similar ao de muitas cidades do interior paulista, podendo ser considerado para estudos quanto a esta região do país, possibilitando-se assim a caracterização desta região central do Estado de São Paulo como uma área onde as atividades industrial e rural têm intensidade equivalente à urbana, justificando-se a importância do monitoramento da qualidade atmosférica e a escolha de São Carlos como epicentro das pesquisas (Marques, 2000). Segundo dados do IBGE, São Carlos possui 203.711 habitantes. Possui intensa atividade industrial nas áreas mecânica, têxtil e cerâmica e com expansão crescente da agroindústria, como a produção de álcool, papel e alimentos. Assim, pode ser considerada como representativa da

parte do sudeste do país, que inclui cidades como Ribeirão Preto, Piracicaba, São José do Rio Preto etc., onde a atividade industrial rural é equivalente à urbana.

4.3. Área da Coleta

Segundo estudo feito na cidade de São Carlos – SP durante 1997-98, que levava em conta à análise do MP total, determinou-se que dos 5 pontos de amostragem, 3 possuíam médias anuais próximas, sendo que dos outros dois, um localizado em zona estritamente industrial possuía uma média muito superior, e a outra localizada na zona rural possuía uma média anual menor para Particulado Total Suspenso (PTS) (Celli, 1999). A localização dos amostradores com relação ao município de São Carlos é mostrada na Figura 4.2.

Na região onde se localiza a estação de monitoramento (Praça Voluntários da Pátria) foi realizado um estudo do fluxo de pessoas e veículos. Neste estudo determinou-se que aproximadamente 13000 pedestres circulavam diariamente nesta região central, dando um pico de fluxo entre as 14:00 e 17:00 horas. Quanto ao fluxo de automóveis, aproximadamente 30000 veículos transitam diariamente nesta região, com um pico por volta das 12:00 horas (Celli, 1999). Portanto, adotou-se fazer o monitoramento semanal da qualidade do ar neste local, por possuir intensa movimentação de veículos e pedestres (possui dois pontos de ônibus nas ruas que circundam a Praça), além de apresentar

circulação de ventos, que podem “carregar” partículas provenientes das proximidades. O croquí da localização da estação de monitoramento bem como a foto dos amostradores é mostrada nas Figuras 4.3 e 4.4.

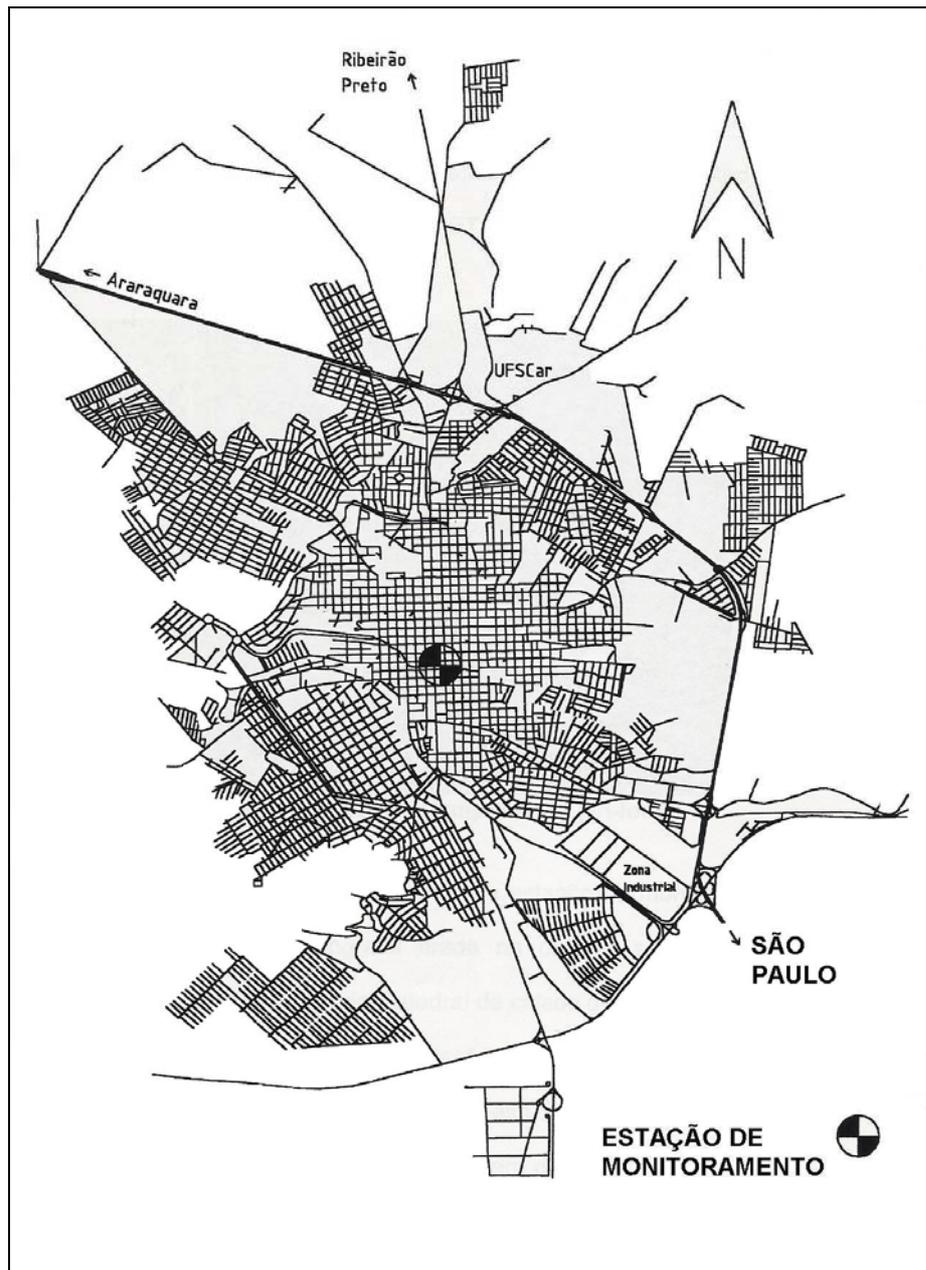


Figura 4.2: Mapa do município de São Carlos destacando a localização da estação de coleta.

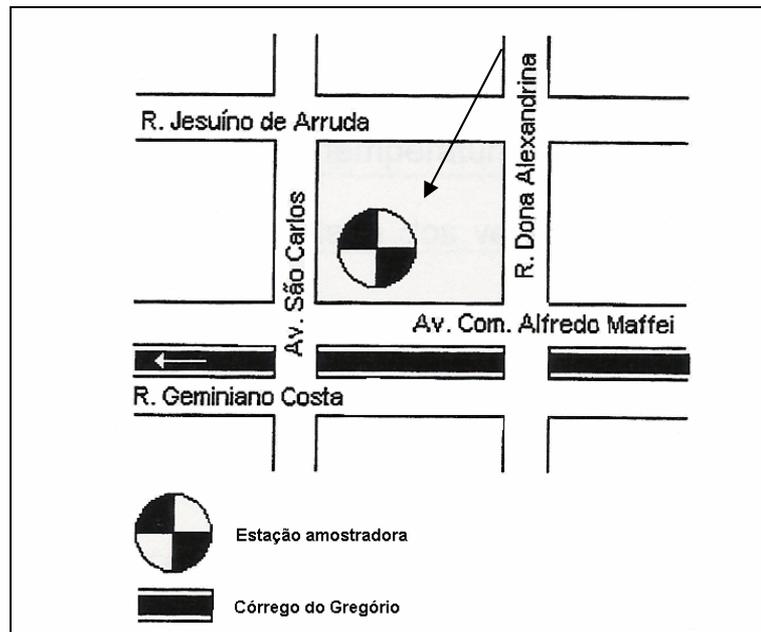


Figura 4.3: Croqui da localização da estação de monitoramento



Figura 4.4: Estação amostradora no centro da cidade de São Carlos

5. Resultados e Discussão

A imensa base de dados gerada pela análise de 1 ano de MP fino e super fino comporta análises sob vários aspectos. As concentrações mássicas propriamente ditas sem a aplicação dos modelos desenvolvidos para a obtenção de rateio e quantificação de fontes já fornece importantes informações a respeito do comportamento e níveis de poluição no receptor, que no presente trabalho fica localizado no centro do município de São Carlos/SP. O segundo aspecto dos dados refere-se as concentrações elementares medidas no MP coletado, obtidas via XRF, e fornece informações sobre os elementos químicos presentes no MP. O terceiro aspecto dos dados é a análise dos dados pelos modelos receptores, que fornece informações acerca das contribuições de cada fonte poluidora no centro do município. Para estas análises serão utilizados as amostras obtidas com amostrador dicotômico em suas frações fina e super fina.

A concentração de MP_{10} é obtida com amostrador de grandes volumes, já que, este é método indicado pela USEPA para amostragem de MP respirável.

O estudo da sazonalidade foi realizado utilizando-se de dados meteorológicos locais, obtidos junto ao INMET sendo seu estudo de grande importância para se entender o comportamento do MP estudado.

5.1. Dados Meteorológicos e Sazonalidade

A título de facilitar nossa análise, optou-se por dividir o ano em duas estações ao invés de quatro. Com isso pretende-se obter uma melhor definição quanto ao clima, evidenciando-se assim a sazonalidade existente ao longo do ano.

Foram definidas duas estações distintas. A chamada estação seca que vai de abril a outubro, meses que caracterizam o outono e o inverno. Estes períodos apresentam clima seco e menor incidência de chuvas, além de diminuição na camada de inversão térmica, o que dificulta a limpeza do ar atmosférico promovendo assim concentrações mais elevadas de MP. A chamada estação chuvosa vai de novembro a março (primavera e verão) e caracteriza-se por maiores incidências de chuvas, o que promove concentrações menos elevadas de MP.

Dados obtidos junto ao INMET (Instituto Nacional de Meteorologia) para o município de São Carlos dão suporte para a divisão do ano em dois períodos distintos. A Figura 5.1, mostra a precipitação total dos meses de janeiro de 2002 à outubro de 2004 para o município de São Carlos.

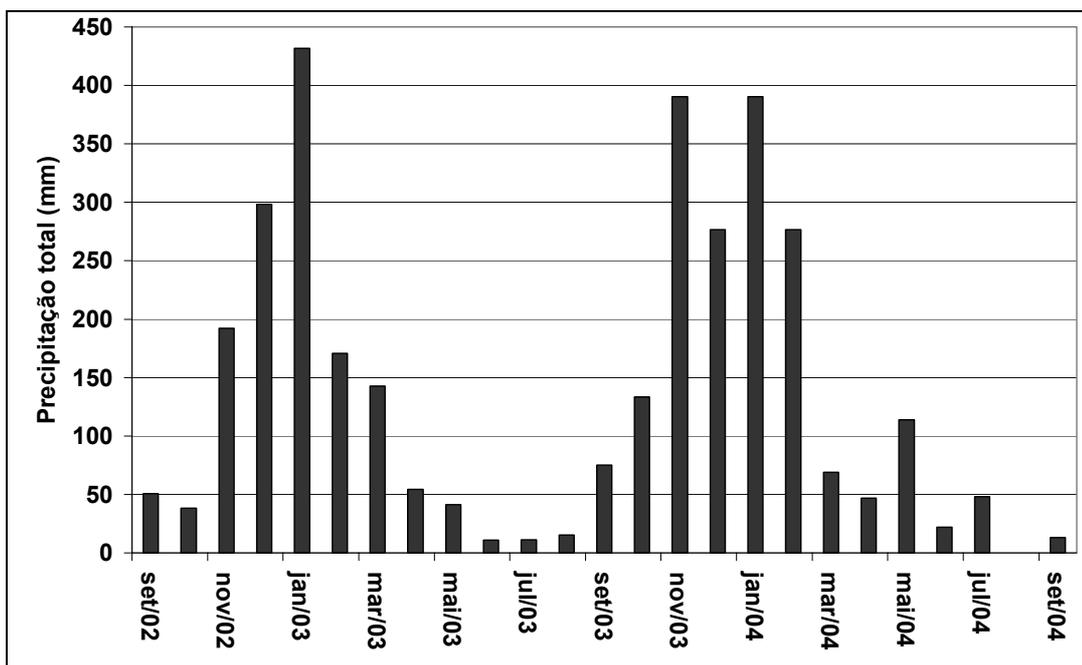


Figura 5.1: Precipitação total mensal no município de São Carlos/SP, no período de setembro de 2002 a setembro de 2004

É possível observar que a precipitação nos meses de abril à outubro é menor do que nos meses de novembro à março. A Tabela 5.1 mostra as médias das estações seca e chuvosa dos biênios 2002/2003 e 2003/2004:

Tabela 5.1: Médias para os períodos seco e chuvosos das precipitações em mm.

	2002/2003	2003/2004
Seca	32,4	52,2
Chuvosa	247,1	280,5

Para o período chuvoso a precipitação é 7,6 e 5,4 vezes maior nos biênios 2002/2003 e 2003/2004, respectivamente, o que evidencia a maior precipitação pluviométrica no período considerado chuvoso.

A média mensal das temperaturas para o município de São Carlos no período de setembro de 2002 à setembro de 2004 é mostrada na Figura 5.2

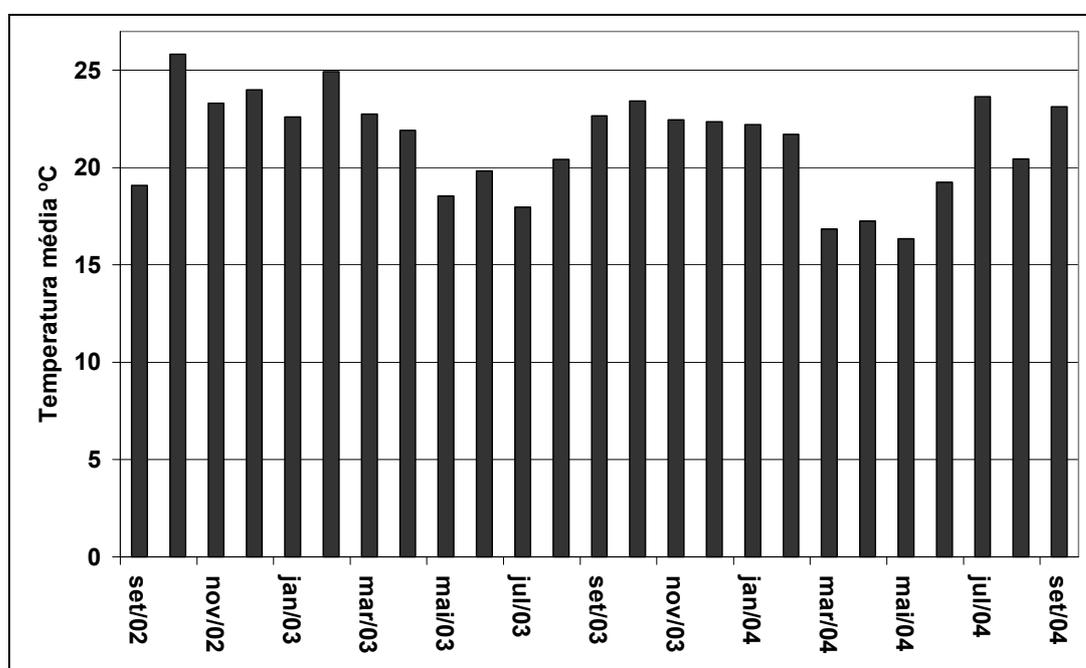


Figura 5.2: Temperatura média mensal no município de São Carlos/SP, no período de setembro de 2002 a setembro de 2004

As medias das estações seca e chuvosa dos biênios 2002/2003 e 2003/2004 são mostrados na Tabela 5.2:

Tabela 5.2: Médias para os períodos seco e chuvosos das temperaturas, em °C.

	2002/2003	2003/2004
Seca	17,7	17,3
Chuvosa	23,5	22,7

A temperatura média mostra-se por volta de 1,3 vezes maior no período chuvoso. Nestas condições é promovida uma maior dispersão dos poluentes, já que a menor estabilidade atmosférica promove melhores condições de dispersão por formar a camada de inversão térmica à maiores altitudes e provocar as chamadas chuvas de verão. Nos primeiros 10 Km da atmosfera, normalmente, o ar vai se resfriando à medida que nos distanciamos da superfície da terra. Assim o ar mais próximo à superfície, que é mais quente, portanto mais leve, pode ascender, favorecendo a dispersão dos poluentes emitidos pelas fontes.

A inversão térmica é uma condição meteorológica que ocorre quando uma camada de ar quente se sobrepõe a uma camada de ar frio, impedindo o movimento ascendente do ar, uma vez que, o ar abaixo dessa camada fica mais frio, portanto, mais pesado, fazendo com que os poluentes se mantenham próximos da superfície. As inversões térmicas são um fenômeno meteorológico que ocorre durante todo o ano, sendo que, no inverno elas ocorrem a menores altitudes, principalmente no período noturno.

Outro fator que interfere na diluição dos poluentes é a velocidade dos ventos. Estudo realizado junto ao município de São Carlos, com dados obtidos do INMET, mostram que a velocidade dos ventos sofre uma variação sazonal, embora de maneira discreta. As médias das estações seca e chuvosa da velocidade dos ventos para a região de estudo são mostradas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Médias mensais para os períodos seco e chuvosos das velocidades dos ventos (m/s).

	2002/2003	2003/2004
Seca	2,86	2,97
Chuvosa	2,76	2,44

Embora a variação seja pequena, a velocidade dos ventos é sempre maior no período seco. Uma análise mais detalhada das médias mensais da velocidade dos ventos (Figura 5.3) mostra que a partir do mês de setembro ocorre um aumento nas médias mensais, sendo as velocidades maiores são atingidas nos meses de outubro e novembro.

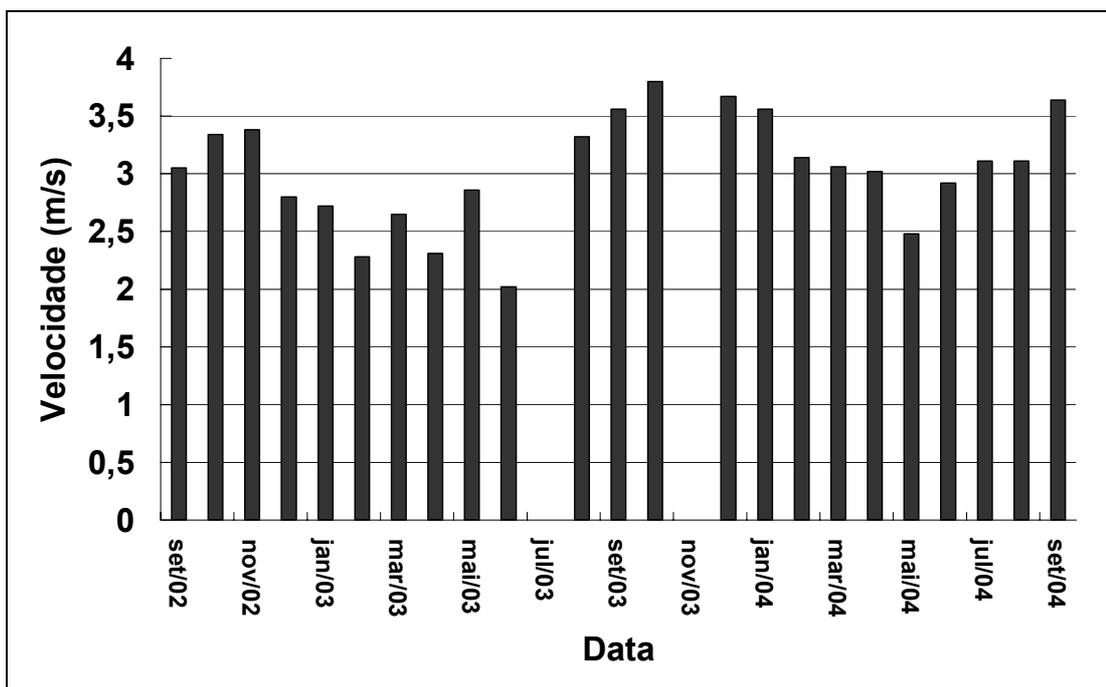


Figura 5.3: Média mensal da velocidade dos ventos, em m/s, no município de São Carlos/SP, no período de setembro de setembro de 2002 a setembro de 2004

Com o início da primavera (setembro) ocorre um aumento da incidência de ventos superficiais, fato este que aumenta a dispersão de poluentes.

Com a chegada do verão (dezembro), além da incidência dos ventos ocorre uma maior precipitação pluviométrica, ocasionando assim uma maior dispersão das partículas.

Todavia a maior incidência de ventos pode aumentar a concentração de poluentes, já que, ao mesmo tempo que os ventos “levam” os poluentes do local de amostragem, os mesmos também “trazem” poluentes emitidos por fontes distantes. Neste sentido, pode-se

supor que no período seco, onde ocorre aumento de queimadas, o vento pode promover mais transporte de poluentes do que dispersão dos mesmos do sítio receptor.

5.2. Resultados de concentração mássica das coletas de MP

5.2.1. Material Particulado Respirável (MP₁₀)

A seguir são apresentados em forma de tabela e gráficos as concentrações medidas no centro do município de São Carlos/SP.

A Figura 5.4 apresenta as médias mensais de concentração de MP₁₀ obtidos utilizando-se o amostrador de grandes volumes no período de setembro de 1997 a junho de 2004.

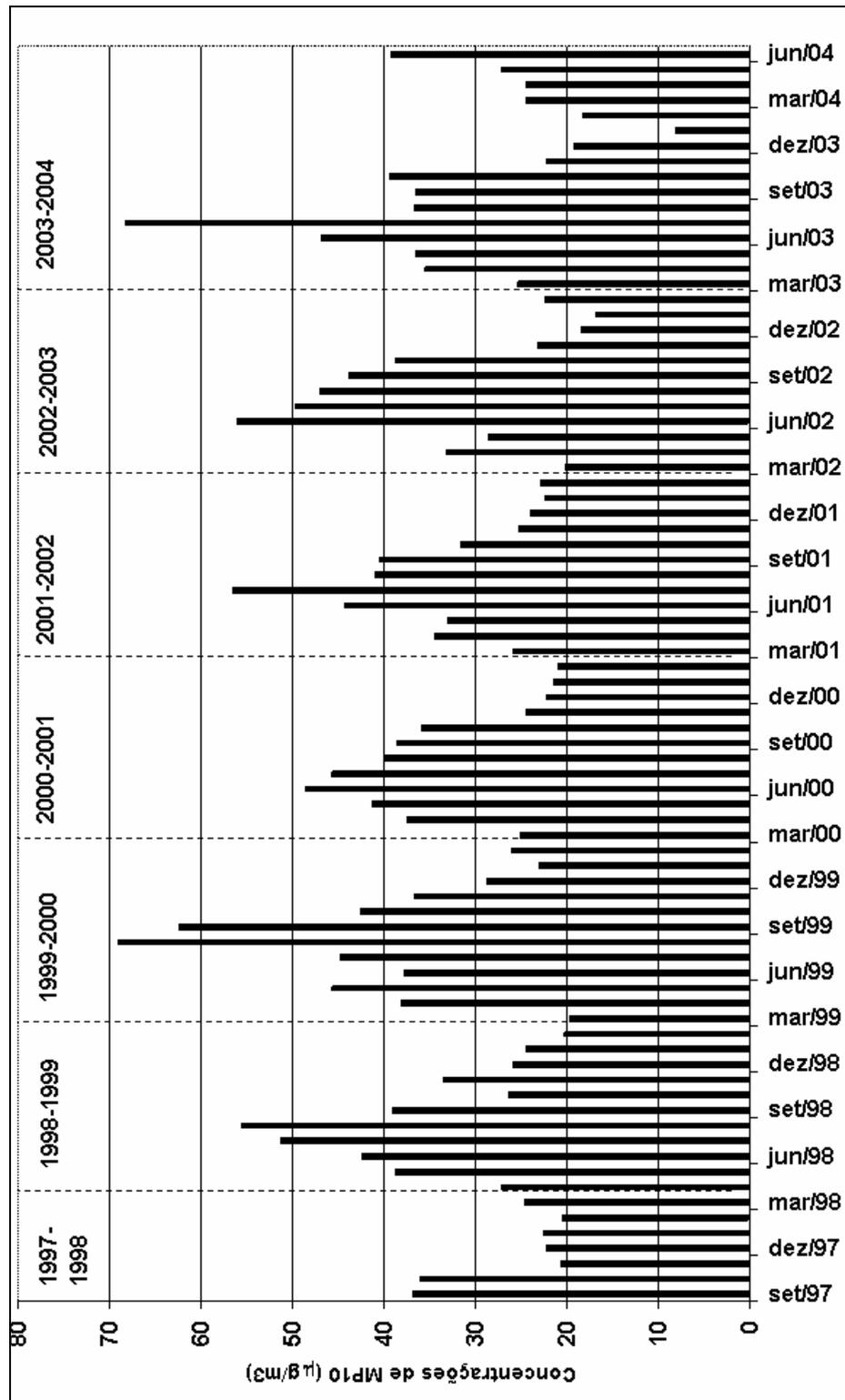


Figura 5.4: Concentrações médias de MP₁₀ no município de São Carlos

Observando-se a Figura 5.4, pode-se notar que ocorre uma variação sazonal da concentração de MP_{10} na atmosfera. Na estação seca (abril à outubro), a concentração de MP é maior do que na estação chuvosa (novembro a março). Uma das razões desta sazonalidade é a deposição das partículas devido a incidência de precipitação pluviométrica.

Em nenhum momento as concentrações diárias ultrapassaram os padrões estabelecidos pelo CONAMA (Resolução n.º 3 de 28/06/90), que é de $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Segundo a mesma resolução, a média aritmética anual não deve ultrapassar $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Observando-se a Tabela 5.4 pode-se verificar que este valor não foi atingido em nenhum dos anos de monitoramento. A maior média anual obtida foi de $38,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na temporada 1999/2000. Nas outras temporadas de amostragem as médias aritméticas anuais ficaram em torno de $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabela 5.4: Médias aritméticas para os períodos seco, chuvoso e anual de concentração MP₁₀ para o período de setembro de 1997 a março de 2004

Média (µgm⁻³)	Período Seco	Período Chuvoso	Média Anual
97/98	36,16	22,16	29,16
98/99	40,01	24,47	32,24
99/00	48,27	27,75	38,01
00/01	40,94	23,24	32,09
01/02	39,56	22,98	31,27
02/03	42,49	21,36	31,92
03/04	41,83	20,24	31,03

O aumento da concentração no período seco pode ser explicada de duas maneiras.

A primeira é o fato de no período seco ocorrer uma menor incidência de chuvas, e temperaturas mais baixas, o que promove uma diminuição na altura da camada de inversão térmica. Estes fatores promovem um aumento na concentração de poluentes devido a uma maior concentração dos mesmos, já que a diluição dos poluentes torna-se mais difícil.

O aumento de concentração no período seco, portanto, não ocorre somente devido as condições meteorológicas. A taxa de emissão de poluentes em geral tem também um caráter sazonal podendo ocorrer um aumento na taxa de emissão devido a atividades antropogênicas, como

as queimadas de cana-de-açúcar e aumento de fontes como ressuspensão do solo.

5.2.1.1. MP₁₀ e as Chuvas

A Figura 5.5, mostra a precipitação e concentração MP₁₀ normalizados (cada valor da grandeza foi dividido pelo respectivo valor máximo no período). É possível observar a existência de uma clara relação entre a precipitação pluviométrica e a concentração de MP₁₀ suspenso no município de São Carlos: nota-se que a concentração de MP₁₀ é inversamente proporcional à precipitação pluviométrica:

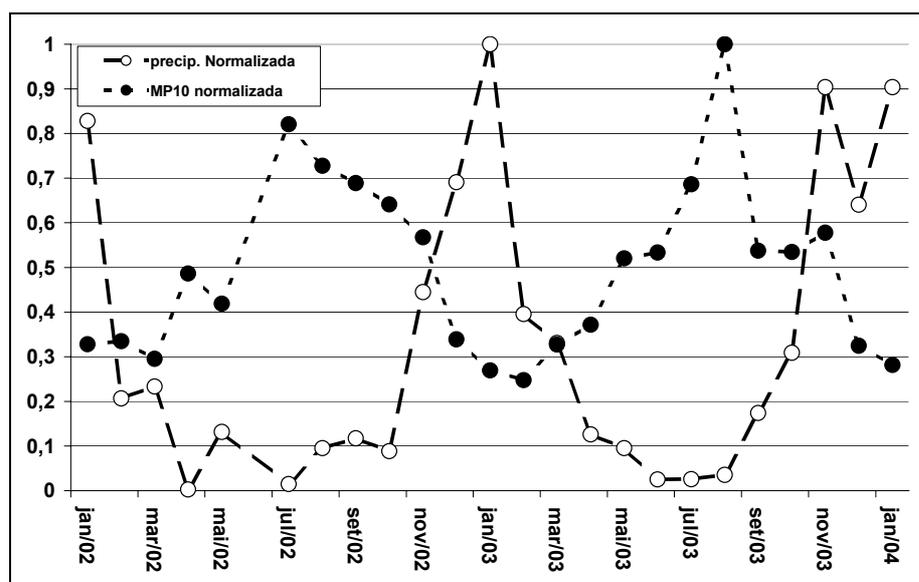


Figura 5.5: MP₁₀ e precipitação pluviométrica normalizadas no período de janeiro de 2002 a janeiro de 2004

A redução de MP_{10} devido a chuvas se dá através da diminuição da suspensão de poeira do solo e da interação direta do aerossol com a chuva através dos mecanismos de lavagem e nucleação, que são mais eficientes nas partículas com maior diâmetro aerodinâmico.

A chuva age como um "limpador" natural da atmosfera, sendo um dos principais mecanismos de remoção das partículas da mesma. Além disso, a umidade relativa do ar aumenta a adesividade entre as partículas, favorecendo a aglomeração, o que favorece a precipitação das mesmas.

5.2.1.2. MP_{10} e velocidade dos ventos

A velocidade do vento também é um fator importante para a dispersão dos poluentes, já que quanto maior a incidência dos ventos maior será o transporte do MP e conseqüentemente a diluição dos mesmos.

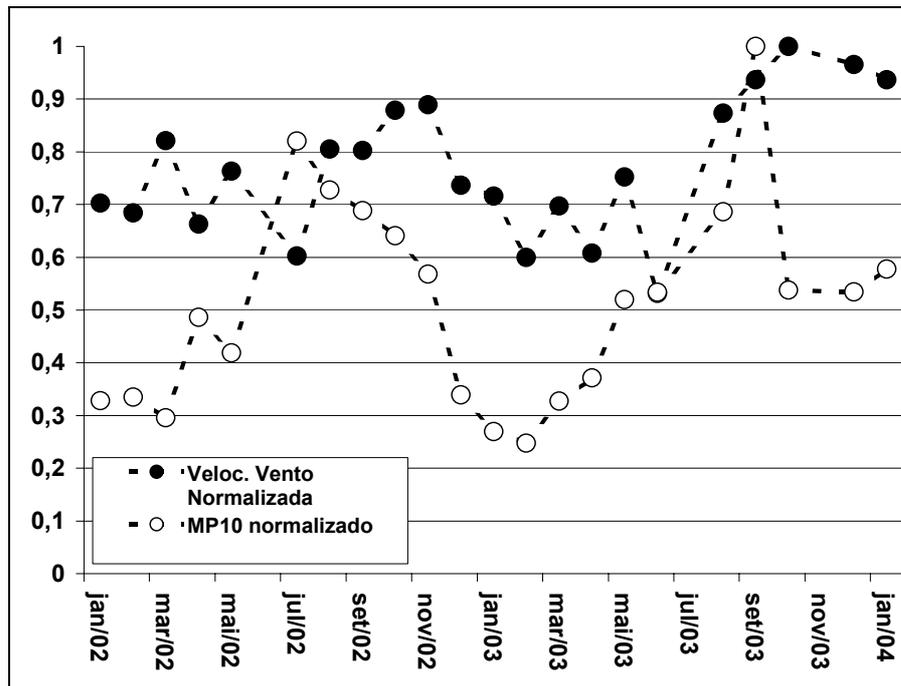


Figura 5.6: Velocidade do vento e MP₁₀ normalizados no período de janeiro de 2002 a janeiro de 2004

Com o auxílio da Figura 5.6 pode-se observar que não há uma relação definida entre a concentração de MP₁₀ e a velocidade dos ventos.

Definir uma relação entre velocidade dos ventos e concentração mássica de MP é difícil, já que, os ventos dispersam mas também transportam poluentes para o sítio receptor. Outro fator relevante é o fato de os ventos promoverem ressuspensão de poeira depositada no pavimento .

5.2.1.3. Material Particulado Super Fino (MP_{2,5})

São mostrados os seguintes dados de MP_{2,5} obtidos com amostrador dicotômico no período de junho de 2001 à junho de 2002.

O padrão diário de 65 µg/m³ não foi ultrapassado em nenhuma vez ao longo do ano. A Figura 5.7, mostra as médias mensais obtidas, verifica-se que o padrão sazonal obtido é semelhante ao obtido com o amostrador de grandes volumes, ou seja, as maiores concentrações são observadas na estação seca e menores na estação chuvosa.

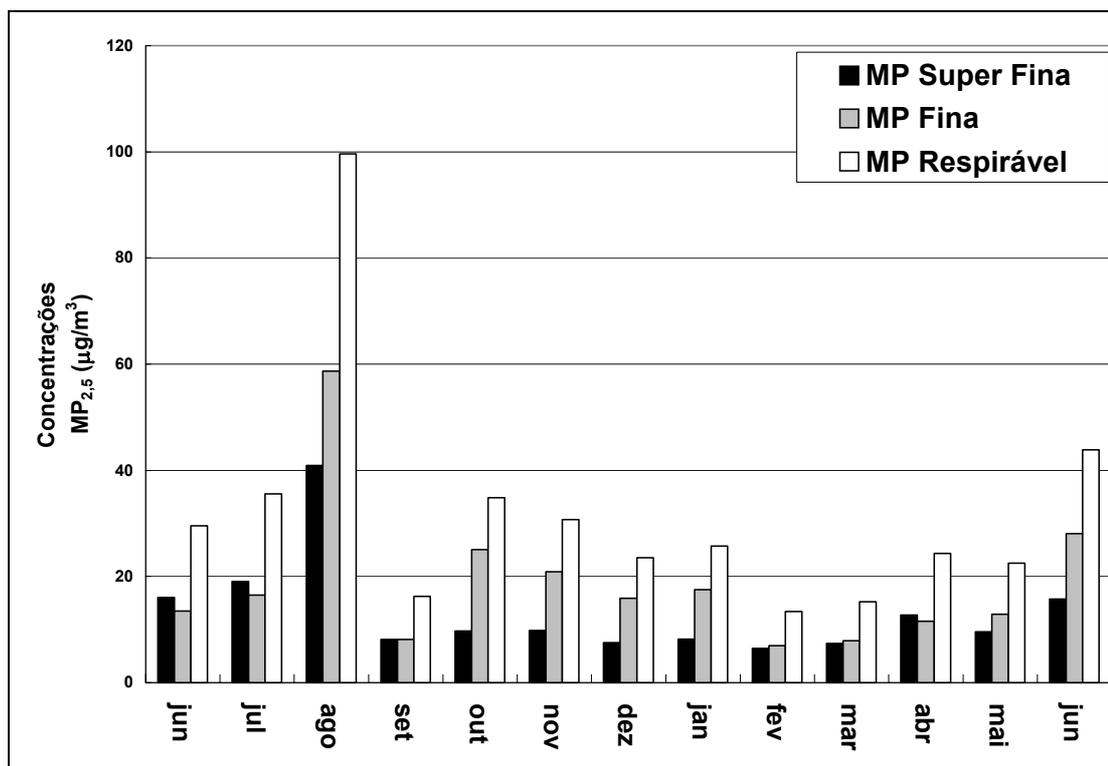


Figura 5.7: Concentrações médias de MP_{2,5} e MP_{2,5-10} e MP₁₀ para um ano de amostragem (junho de 2001 a junho de 2002) utilizando-se o amostrador dicotômico

Observa-se que existe uma tendência da fração super fina apresentar concentrações menores que a fração fina, embora em alguns meses a fração super fina supere (embora em pouco) a fração fina.

A Tabela 5.5 apresenta dados estatísticos para o MP super fino para os períodos seco e chuvoso.

Tabela 5.5: Estatísticas simples para MP_{2,5} nos períodos seco, chuvoso para o período de junho 2001 a junho 2002

Parâmetros (µg/m³)	Período Seco (µg/m³)	Período Chuvoso (µg/m³)	Média anual (µg/m³)
Média aritmética	15,94	7,95	11,95
Média geométrica	13,00	7,47	10,23
Desvio Padrão	10,40	3,00	6,7
Percentil 25	8,80	5,46	7,13
Mediana	11,50	8,10	9,80
Percentil 75	21,55	9,80	15,67
Valor máximo	40,9	16,55	28,72
Valor mínimo	3,04	4,22	3,63

Durante o período seco observou-se que o conjunto de concentrações que compõem a fração super fina apresentou mediana igual a $11,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para o conjunto de dados não se observou nenhum “outlier” e a maior concentração foi de $40,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto a menor concentração obtida foi de $3,04 \mu\text{g}/\text{m}^3$. O terceiro quartil (percentil 75%) foi de $21,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Portanto a maioria das concentrações obtidas apresentou-se entre $11,50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $21,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Para o $\text{MP}_{2,5}$ o padrão estabelecido pela USEPA é de média aritmética anual de $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$, pois trata-se da porção mais patogênica ao ser humano, já que penetra mais profundamente no trato respiratório. Neste sentido, os dados obtidos são preocupantes, já que a maioria das concentrações observadas para o período seco apresentou-se próxima ou maior do que o padrão estabelecido pela USEPA e adotado pela CETESB, e a média obtida para este período foi de $15,94 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Para o período chuvoso observou-se que o conjunto de concentrações que compõem a fração super fina apresentou mediana igual a $8,10 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Para o conjunto de dados não observou-se nenhum “outlier” e a maior concentração foi de $16,55 \mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto a menor concentração obtida foi de $4,22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e o terceiro quartil (percentil 75%) foi de $9,80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, as baixas concentrações obtidas no período chuvoso levam a média aritmética anual do $\text{MP}_{2,5}$ para $11,95 \mu\text{g}/\text{m}^3$, abaixo do padrão ($15 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

5.3. Razão $MP_{2,5}$ por MP_{10}

A Figura 5.8, mostra a fração da fração super fina no MP respirável nos períodos de maio de 2001 a junho de 2003. Observa-se que as razões não apresentam uma tendência definida com o tempo, já que os valores se apresentam dispersos no gráfico.

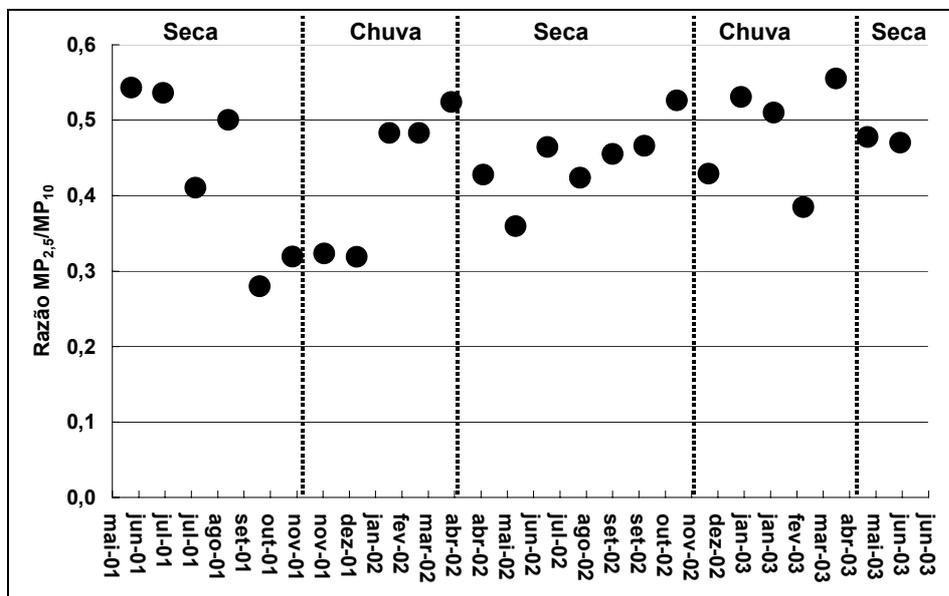


Figura 5.8: Razão $MP_{2,5}/MP_{10}$

Este fato indica que as flutuações nas fontes de poluição na região de estudo são bastante variáveis no decorrer do período estudado. Observa-se que a contribuição do MP super fino com relação a massa de material respirável não assume uma tendência definida.

Este resultado pode ser um indicativo de que as fontes de MP fino como ressuspensão do solo são responsáveis por uma fatia razoável da massa de MP respirável no centro do município.

Através da Figura 5.9 apresenta-se as médias para os períodos seco, chuvoso e média anual para o MP_{10} , $MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$. Observa-se que em qualquer período do ano a contribuição média do $MP_{2,5-10}$ é maior do que o $MP_{2,5}$. No período seco a concentração de particulado $MP_{2,5}$ responde em média por 46 % do particulado respirável, já no período chuvoso o particulado $MP_{2,5}$ responde por 36 % do particulado respirável, em média.

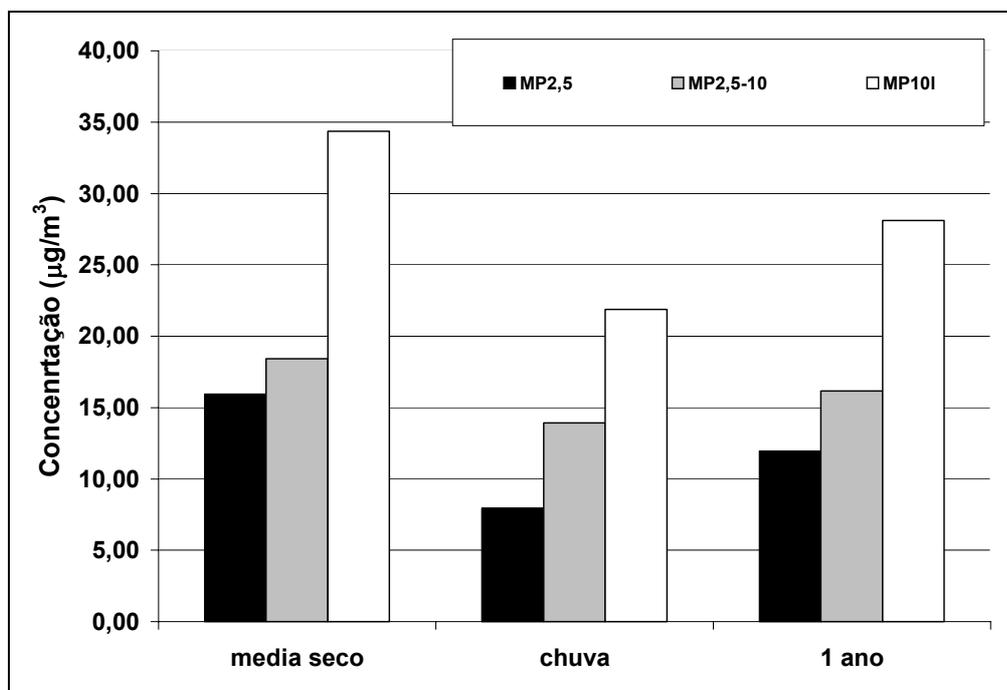


Figura 5.9: Concentrações das frações fina, super fina e respirável do MP coletado com amostrador dicotômico para o período de junho de 2001 a junho de 2002

5.4. Análise Elementar do MP

5.4.1. Carbono Orgânico e Inorgânico

A Figura 5.10, apresenta os resultados obtidos para as concentrações de carbono orgânico e inorgânico presentes no MP_{2,5} e no MP_{2,5-10} no período de estudo.

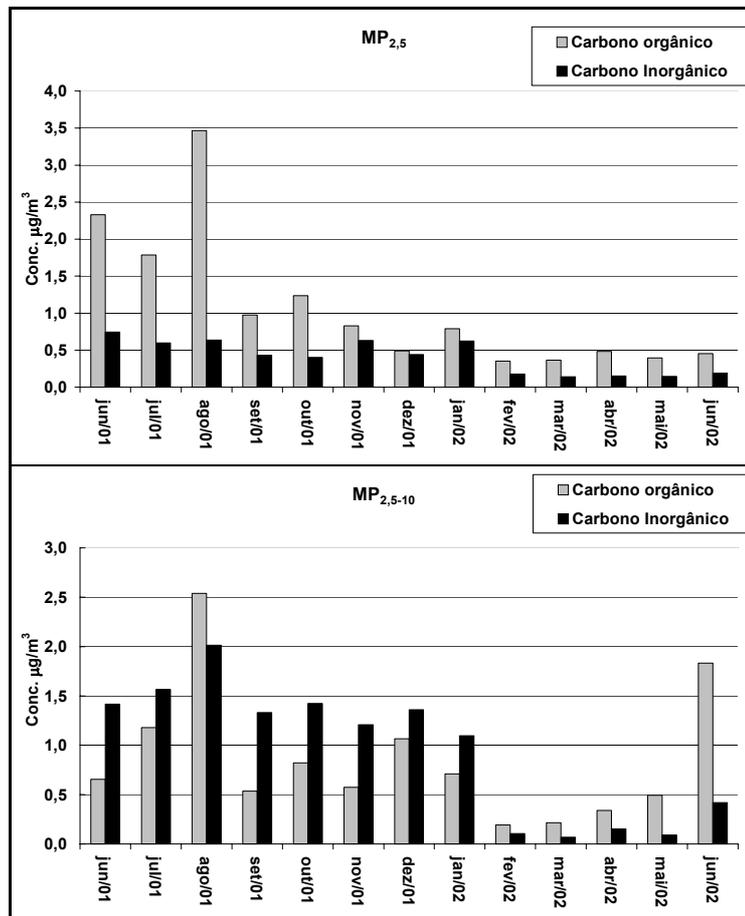


Figura 5.10: Concentração de Carbono Orgânico e Inorgânico na fração super fina e Fina do material particulado

Os dados mostrados na Figura 5.10 e a razão $C_{\text{orgânico}}/C_{\text{inorgânico}}$ são mostrados na Tabela 5.6.

O carbono elementar pode ser considerado um traçador de fontes antropogênicas primárias (Amorim, 2004), portanto quanto maior a concentração do mesmo no MP, maior é o índice de que a fração orgânica é proveniente de queima de biomassa ou combustíveis fósseis.

Tabela 5.6: Concentração de carbono orgânico, inorgânico e razão CO/CI na fração super fina do $MP_{2,5}$ e fina $MP_{2,5-10}$ do material particulado

$MP_{2,5}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	jun- 01	jul- 01	ago- 01	set- 01	out- 01	nov- 01	dez- 01	jan- 02	fev- 02	mar- 02	abr- 02	mai- 02	jun- 02
CO	2,33	1,79	3,47	0,97	1,24	0,83	0,49	0,79	0,35	0,37	0,48	0,39	0,45
CI	0,74	0,60	0,64	0,43	0,40	0,63	0,44	0,62	0,18	0,14	0,15	0,14	0,19
CO/CI	3,13	2,99	5,45	2,26	3,07	1,31	1,11	1,27	1,97	2,58	3,19	2,74	2,42
$MP_{2,5-10}$ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)													
CO	0,66	1,18	2,54	0,54	0,82	0,58	1,07	0,71	0,19	0,22	0,34	0,49	1,83
CI	1,42	1,57	2,01	1,33	1,42	1,21	1,36	1,10	0,10	0,07	0,15	0,09	0,42
CO/CI	0,46	0,75	1,26	0,40	0,58	0,48	0,78	0,65	1,84	3,11	2,26	5,49	4,39

A razão $C_{\text{orgânico}} / C_{\text{inorgânico}}$ pode ser utilizada para identificar a presença de aerossóis orgânicos secundários agregados ao MP (HO et. al. 2003).

Os autores descrevem que quando a razão excede 2 existe uma fração considerável de aerossóis orgânicos secundários no MP. Os aerossóis secundários são formados por reações secundárias que ocorrem na atmosfera.

Neste trabalho, a média da razão para o período seco para o $MP_{2,5}$ é de 3,38, já para o período chuvoso é de 1,65. É possível concluir

portanto que, no período seco boa parte da fração orgânica presente no $MP_{2,5}$ é proveniente de fontes secundárias e não somente de combustão incompleta. Todavia para o período chuvoso a razão encontrada sugere que a maior parte do material orgânico total é proveniente de combustão incompleta, principalmente de motores à diesel que circulam no local de amostragem.

Para o $MP_{2,5-10}$ o comportamento se mostrou diferente. A razão média para o período chuvoso foi de 1,32 e para o período seco foi de 0,69, o que mostra que nesta fração do MP o material carbonáceo é proveniente principalmente de combustão completa, não ocorrendo grandes parcelas de carbono orgânico secundário.

A concentração de material orgânico total varia sazonalmente, juntamente com a concentração de MP. Todavia para melhor entender os processos e fenômenos de emissão destes poluentes, realizou-se análise de fatores principais (AFP) para os períodos seco e chuvoso.

5.4.2. Análise de Fatores Principais aplicada aos dados de carbono para a fração $MP_{2,5}$

As Tabelas 5.7 e 5.8, mostram os resultados obtidos das matrizes depois de aplicar a técnica de AFP aos dados de Carbono Orgânico, Carbono Inorgânico e $MP_{2,5}$ obtidos no presente trabalho para os períodos seco e chuvoso.

Tabela 5.7: Matriz de fatores principais para os resultados das análises de carbono durante período seco para MP_{2,5}

Variável	FP1	FP2
Carbono Orgânico	0,92	-0,20
Carbono Inorgânico	0,43	0,90
MP _{2,5}	0,91	-0,24
Autovalor	1,72	0,98
Explicação (%)	61,8	31,5
Acumulada (%)	61,8	93,3

Tabela 5.8: Matriz de fatores principais para os resultados das análises de carbono durante período chuvoso para MP_{2,5}

Variável	FP1	FP2
Carbono Orgânico	0,81	0,37
Carbono Inorgânico	0,86	0,09
MP _{2,5}	-0,41	0,90
Autovalor	1,81	0,99
Explicação (%)	52,8	31,8
Acumulada (%)	52,8	84,6

Para o período seco, o primeiro fator engloba as variáveis carbono orgânico e MP_{2,5} enquanto que para o segundo fator o carbono inorgânico aparece sozinho. O FP2 pode estar relacionado com fonte antropogênica relativamente distante do local da amostragem como queimadas, já que durante o período seco ocorrem aumentos significativos de queimadas de cana-de-açúcar e queimas para “limpar” terrenos e pastos. Já o FP1 está relacionado com a emissão direta de MP local devido à menor dispersão dos poluentes e formação de carbono orgânico secundário no local da amostragem.

Durante o período chuvoso quando ocorre uma maior limpeza da atmosfera via chuvas, carbono orgânico e inorgânico apresentam boa correlação com um único componente (FP1), o que indica que carbono orgânico e inorgânico estão sendo emitidos majoritariamente por uma mesma fonte. Como o carbono orgânico é mais reativo que o elementar, espera-se que o último atinja maiores distâncias ao ser emitido (com as queimadas no período seco por exemplo), enquanto o primeiro seja proveniente de fontes mais próximas do amostrador (combustão incompleta e formação secundária). Tais fontes são provavelmente veículos, já que no local da amostragem, segundo levantamento realizado pela Prefeitura Municipal de São Carlos, passavam durante o período de estudo 1318 veículos por hora durante os horários de pico (entre 7:45h e 8:45h; 11:45h e 13:15h e 17:45h e 18:45h) e, São Carlos contava com uma frota veicular de 78461 veículos.

Pode-se concluir portanto que durante a estação seca existe uma fonte de carbono que não existe durante a estação chuvosa. Esta fonte provavelmente são as queimadas, seja de cana-de-açúcar seja de vegetação rasteira.

5.4.3. Resultado das Análises de Raios X utilizando energia dispersiva (EDXRF) para MP_{2,5}

Os filtros com as frações fina e super fina do MP₁₀ foram analisados através da técnica de Fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF) no CENA/USP em Piracicaba/SP.

Os dados são apresentados nas Tabelas 5.9 e 5.10.

Tabela 5.9: Análise de estatística descritiva das análises de ED-XRF do MP_{2,5}

Elemento ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	1º Quartil	3º Quartil	Filtros Analisados
Al	0,35	0,28	0,27	0,00	1,77	0,00	0,63	48
Si	0,40	0,34	0,24	0,00	1,23	0,18	0,56	48
P	0,11	0,00	0,09	0,00	0,62	0,00	0,20	48
S	1,33	1,02	0,72	0,19	4,35	0,51	1,90	48
K	0,81	0,43	0,64	0,05	6,05	0,21	0,83	48
Ca	0,09	0,06	0,05	0,01	0,48	0,04	0,10	48
Ti	0,04	0,02	0,03	0,00	0,27	0,01	0,05	48
Mn	0,006	0,000	0,006	0,000	0,039	0,000	0,013	48
Fe	0,34	0,25	0,20	0,05	1,31	0,15	0,42	48
Ni	0,01	0,00	0,01	0,00	0,06	0,00	0,01	48
Cu	0,02	0,02	0,02	0,00	0,11	0,01	0,03	48
Zn	0,04	0,03	0,03	0,00	0,15	0,006	0,06	48
Pb	0,02	0,01	0,02	0,00	0,15	0,00	0,03	48

Tabela 5.10: Análise de estatística descritiva das análises de ED-XRF do MP_{2,5-10}

Elemento (µg/m ³)	Média	Mediana	Desvio Padrão	Mínimo	Máximo	1º Quartil	3º Quartil	Filtros Analisados
Al	1,98	1,20	1,69	0,00	7,09	0,55	2,90	48
Si	2,15	1,38	1,70	0,13	9,02	0,73	3,38	48
S	0,30	0,26	0,13	0,05	1,03	0,14	0,41	48
Cl	0,10	0,06	0,08	0,00	1,00	0,00	0,15	48
K	0,39	0,30	0,28	0,06	1,46	0,17	0,53	48
Ca	0,85	0,61	0,60	0,02	3,24	0,17	0,53	48
Ti	0,45	0,23	0,37	0,00	1,71	0,15	0,64	48
Mn	0,03	0,02	0,03	0,00	0,17	0,00	0,05	48
Fe	3,09	2,02	2,47	0,22	13,30	1,32	3,94	48
Ni	0,01	0,00	0,01	0,00	0,22	0,00	0,02	48
Co	0,01	0,00	0,01	0,00	0,04	0,00	0,01	48
Cu	0,04	0,02	0,04	0,00	0,50	0,01	0,04	48
Zn	0,03	0,03	0,03	0,00	0,16	0,00	0,05	48
Pb	0,01	0,00	0,01	0,00	0,07	0,00	0,00	48

Quando compara-se os valores médios Al, Si, Ca, Ti, Mn e Fe, estes apresentam maiores concentrações no MP fino com relação ao super fino.

As concentrações de Al, Si, Ca, Ti e Fe são respectivamente da ordem de 5,6; 5,3; 9,4; 11,2; 10 e 9 vezes maior na fração fina com relação à super fina.

Estes elementos químicos são típicos traçadores de ressuspensão do solo, sendo encontrados com certa abundância no solo do município de São Carlos.

O elemento S aparece em maiores concentrações na fração super fina (4,4 vezes) e pode ser oriundo de aerossol secundário (Amorim,

2004; HO et al., 2003; Artaxo, 1985) formado na atmosfera via reações entre SO₂, compostos orgânicos voláteis e radicais hidroxila.

O elemento P aparece apenas na fração super fina do (0,11 µg/m³) e pode ser atribuído à emissões industriais, enquanto Cl (0,10 µg/m³) e Co (0,009 µg/m³) aparecem apenas na fração fina do MP.

Para o MP_{2,5} observa-se que os elementos que aparecem em maiores concentrações são S (1,33 µg/m³), K (0,81 µg/m³), Si (0,40 µg/m³), Al (0,35 µg/m³), Fe (0,34 µg/m³).

Os resultados da análise elementar para o MP_{2,5} mostram que para esta fração o enxofre secundário tem importante participação na massa. Elementos oriundos de ressuspensão do solo e K, traçador de queima de biomassa, também apresentam participação importante na massa de MP super fino.

Para o MP_{2,5-10} os elementos que aparecem em maiores concentrações são Fe (3,09 µg/m³), Si (2,15 µg/m³), Al (1,98 µg/m³), Ca (0,85 µg/m³), Ti (0,45 µg/m³), K (0,39 µg/m³), S (0,30 µg/m³). Observa-se que os elementos com maiores concentrações são típicos traçadores de ressuspensão do solo o que indica grande participação desta fonte poluidora na fração fina do MP.

5.4.4. Análise da variação sazonal da composição elementar do MP_{2,5-10} e MP_{2,5}

As Tabela 5.11 e 5.12 mostram as médias dos elementos da fração super fina e fina para os períodos seco e chuvoso, juntamente com os seus respectivos fatores de enriquecimento.

É possível observar que as concentrações elementares variam de forma sazonal de maneira semelhante a concentração massica total do MP, ou seja, de uma maneira geral as maiores concentrações elementares estão presentes no período seco.

Verifica-se através da análise das Tabelas 5.11 e 5.12 que na fração fina, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti e Fe apresentam praticamente o mesmo fator de enriquecimento, apresentando um comportamento sazonal bastante pronunciado.

Este comportamento é um indicativo de que estes elementos fazem parte de uma mesma fonte, já que Al, Si, Ca, Ti e Fe são elementos típicos de ressuspensão do solo, enquanto os outros elementos podem estar agregados a poeira que é ressuspendida pelos veículos que passam pelo local de amostragem, sugerindo que a ressuspensão do solo é uma fonte significativa no MP fino.

Para o MP super fino, os elementos Ca, Si, Ti, Fe e P apresentam fator de enriquecimento semelhante, o que sugere que estes elementos juntamente com Al pertençam a mesma fonte (provavelmente ressuspensão do solo). O fator de enriquecimento para a concentração

mássica do MP super fino é de 1,5, praticamente igual ao dos elementos citados, o que mostra a íntima relação entre a concentração destes elementos e a sazonalidade apresentada pela concentração mássica do MP.

O elemento K apresenta o maior fator de enriquecimento (4,3), bem superior ao fator do MP super fino (1,5), o que sugere que durante o período seco existe uma fonte adicional deste elemento químico, típico traçador de queima de biomassa.

Tabela 5.11: Análise de estatística descritiva das análises de ED-XRF do MP_{2,5} para os períodos seco e chuvoso

Elemento ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Período Seco		Período chuvoso		Fator de Enriquecimento
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	
Al	0,49	0,49	0,19	0,15	2,6
Si	0,49	0,31	0,31	0,28	1,6
P	0,15	0,19	0,07	0,07	1,4
S	1,74	1,07	0,86	0,77	2,0
K	1,26	1,18	0,29	0,24	4,3
Ca	0,09	0,05	0,07	0,07	1,2
Ti	0,04	0,03	0,03	0,03	1,2
Mn	0,003	0,01	0,009	0,009	0,3
Fe	0,40	0,25	0,27	0,26	1,5
Ni	0,003	0,003	0,02	0,01	0,2
Cu	0,02	0,01	0,03	0,03	0,7
Zn	0,05	0,03	0,01	0,01	3,8
Pb	0,03	0,03	0,01	0,01	3,0

Tabela 5.12: Análise de estatística descritiva das análises de ED-XRF do MP_{2,5-10} para os períodos seco e chuvoso

Elemento ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Período Seco		Período chuvoso		Fator de Enriquecimento
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	
Al	2,82	2,08	1,09	1,00	2,7
Si	3,09	2,15	1,16	0,90	1,6
S	0,35	0,13	0,22	0,22	2,6
Cl	0,12	0,09	0,08	0,08	1,5
K	0,57	0,35	0,20	0,13	2,6
Ca	1,21	0,71	0,47	0,39	2,6
Ti	0,64	0,47	0,25	0,24	2,7
Mn	0,03	0,03	0,04	0,04	0,7
Fe	4,16	3,07	1,98	1,66	2,1
Co	0,02	0,01	0,002	0,002	10
Ni	0,01	0,01	0,02	0,02	0,5
Cu	0,03	0,02	0,05	0,10	0,6
Zn	0,05	0,03	0,01	0,01	5,0
Pb	0,01	0,02	0,007	0,007	1,4

5.4.5. Análise de fatores principais aplicados aos dados de ED-XRF

A obtenção da estrutura de fontes a partir da variabilidade temporal das concentrações foi realizada por AFP.

A Técnica de AFP foi aplicada aos resultados das análises de ED-XRF em elementos químicos que foram detectados em pelo menos 75% das amostras analisadas. Optou-se por dividir a análise em período seco e chuvoso, para assim se detectar se existe alguma fonte que aparece sazonalmente.

5.4.6. Análise de Fatores Principais aplicados ao MP_{2,5}

Para o MP_{2,5} foi aplicada AFP em 8 elementos (Si, S, K, Ca, Ti, Fe, Cu e Zn) além das concentrações de carbono orgânico e inorgânico para o período chuvoso e seco. O Al não foi incluído já que embora apareça em altas concentrações não foi detectada em pelo menos 75% das amostras.

A Tabela 5.13 apresenta os resultados da AFP para a fração super fina do MP no período chuvoso. Foram retidos 3 fatores que explicam 87% da variabilidade dos dados.

Em termos de comunalidade, o K têm 62% de sua variabilidades explicada pelos fatores retidos. Esta menor comunalidade talvez esteja associada a um segundo componente de aerossol que apareceu fracamente em algumas análises intermediárias. O S apresenta baixíssima

comunalidade podendo estar associado a formação de enxofre secundários. A comunalidade dos demais elementos estão satisfatórias.

Tabela 5.13: Matriz de fatores principais para os resultados das análises de ED-XRF e carbono orgânico e inorgânico durante período chuvoso para MP_{2,5} após rotação ortogonal

Variável	Comunalidade	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Si	0,95	0,35	0,90	-0,06
S	0,04	0,97	-0,05	-0,03
K	0,62	0,77	0,09	0,08
Ca	0,99	0,06	0,97	-0,16
Ti	0,98	0,03	0,98	-0,05
Fe	0,90	0,92	0,21	0,08
Cu	0,91	0,27	-0,23	0,88
Zn	0,69	0,73	0,09	-0,38
carbono orgânico	0,79	0,86	0,20	-0,09
carbono inorgânico	0,89	0,55	0,01	-0,88
Autovalor		4,58	2,56	1,55
Explicação (%)		45,83	25,66	15,57
Acumulada (%)		45,83	71,49	87,06

O fator 1 apresenta altos “loadings” (correlação de cada elemento com cada fator) para S, K, Fe, Zn, carbono orgânico e inorgânico e pode ser associado a queima de combustíveis fósseis e emissões industriais, com formação de enxofre e carbonos secundários

O fator 2 apresenta altos loadings para Si, Ca e Ti elementos típicos de ressuspensão do solo.

O 3º fator apresenta altos loadings para Cu. Cu pode ter sua origem associada à emissão automotiva, já que o mesmo pode ser emitido devido ao desgaste de freios dos veículos.

A variabilidade de carbono orgânico e inorgânico é explicada em um dos fatores retidos (fator 1), o que confirma as análises preliminares,

onde observou-se que cada elemento apresentava altos valores de loadings (0,91 e 0,93 respectivamente) em um fator que apresentava autovalores de 0,55, indicando que existe formação de carbono secundária via reação na atmosfera de queima incompleta de combustíveis.

A Tabela 5.14 apresenta os resultados da AFP para a fração super fina do MP no período seco. Foram retidos 3 fatores que explicam 86 % da variabilidade dos dados.

Tabela 5.14: Matriz de componentes principais para os resultados das análises de ED-XRF e carbono orgânico e inorgânico durante período seco para MP_{2,5} após rotação ortogonal

Variável	Comunalidade	Fator 1	Fator 2	Fator 3
Si	0,94	0,81	0,003	-0,53
S	0,90	0,31	0,20	0,87
K	0,77	0,75	0,29	-0,30
Ca	0,87	0,88	-0,17	-0,25
Ti	0,96	0,94	-0,15	-0,22
Fe	0,95	0,91	-0,02	-0,30
Cu	0,67	0,51	-0,50	-0,40
Zn	0,84	0,31	-0,05	0,87
carbono orgânico	0,91	0,87	0,23	0,25
carbono inorgânico	0,94	0,08	0,92	-0,14
Autovalor		6,39	1,34	0,93
Explicação (%)		63,95	13,48	9,23
Acumulada (%)		63,95	77,44	86,67

O Fator 1 tem altos loadings para diversos elementos com fontes prováveis distintas e explica a variabilidade de 63 % dos dados, o que a princípio mostra que a AFP não conseguiu separar eficientemente todas as fontes poluidoras responsáveis pela massa de MP obtida.

O fator 2 apresenta alto loading para carbono inorgânico, explica 13 % da variabilidade dos dados e pode ser associada à queima completa de combustível no local da amostragem além de fonte antropogênica relativamente distante do local da amostragem como queimadas. Este resultado vai confirmar o resultado obtido para AFP do material carbonáceo já discutida no presente trabalho.

O fator 3 apresenta autovalor de 0,93, muito próximo de 1, e explica somente 9 % da variabilidade dos dados, podendo ser atribuída a fontes industriais e automotiva, além de formação de enxofre secundário no local da amostragem.

Com a utilização da AFP pode-se verificar que existem 3 fontes poluidoras responsáveis pela concentração do MP coletado. Todavia não se pode descartar totalmente a existência de uma quarta fonte poluidora no local de amostragem.

5.4.7. Análise de Fatores Principais aplicados ao MP_{2,5-10}

Para o MP fino foi aplicada AFP em 8 elementos (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb), além das concentrações de Carbono Orgânico e Inorgânico para o período chuvoso e seco.

A Tabela 5.15 apresenta os resultados da AFP para a fração fina do MP no período chuvoso. Foram retidos 4 fatores que explicam 85 % da variabilidade dos dados.

Tabela 5.15: Matriz de fatores principais para os resultados das análises de ED-XRF e carbono orgânico e inorgânico durante período chuvoso para MP_{2,5-10} após rotação ortogonal

Variável	Comunalidade	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Al	0,87	0,79	-0,47	0,13	-0,04
Si	0,98	0,81	-0,52	0,03	-0,19
S	0,89	0,56	0,63	0,42	-0,04
Cl	0,76	0,53	-0,02	0,03	0,69
K	0,87	0,76	0,45	0,30	0,07
Ca	0,93	0,81	-0,43	-0,16	-0,25
Ti	0,96	0,78	-0,58	-0,06	-0,09
Mn	0,88	-0,62	-0,11	0,67	-0,18
Fe	0,93	0,86	-0,10	0,42	-0,04
Co	0,68	0,40	-0,34	0,09	0,61
Ni	0,84	-0,73	-0,44	0,25	-0,20
Cu	0,65	-0,23	-0,44	0,58	0,18
Zn	0,86	0,85	0,26	-0,22	0,01
Pb	0,72	0,57	-0,39	0,15	0,46
carbono orgânico	0,90	0,42	0,67	0,51	-0,04
carbono inorgânico	0,92	0,78	0,46	-0,26	0,15
Autovalor		7,49	3,05	1,79	1,33
Explicação (%)		46,84	19,08	11,22	8,37
Acumulada (%)		46,84	65,92	77,14	85,52

O fator 1 está fortemente associado aos elementos Al, Si, K, Ca, Ti, Fe, Zn, Pb além de carbono inorgânico. Este fator está fortemente associado a ressuspensão do solo devido a passagem de veículos no local da amostragem, o que justifica o alto loading obtido para o carbono inorgânico.

O fator 2 apresenta altos loadings para os elementos S, K, carbono orgânico e loading próximo de 0,50 para carbono inorgânico, explica 19% da variabilidade dos dados, podendo estar associado a queima de combustível fóssil.

O fator 3 explica aproximadamente 11% da variabilidade dos dados e apresenta altos loadings para Mn e Fe, podendo estar associado à emissões industriais ou emissões automotivas.

O fator 4 está associado aos elementos Cl, Co e apresenta loading próximo de 0,50 para Pb, explica apenas 8 % da variabilidade dos dados podendo estar associado a emissão industrial.

A Tabela 5.16 apresenta os resultados da AFP para a fração fina do MP no período seco. Foram retidos 4 fatores que explicam 85 % da variabilidade dos dados.

Praticamente todos os elementos apresentam boa comunalidade, todavia os elementos Co, Mn e S apresentam as menores comunalidades (por volta de 0,65) já que estes elementos apresentam seus loadings divididos nos fatores.

Pode-se observar que o fator 1 apresenta um valor elevado de autovalor com relação aos outros fatores, sendo responsável por mais de 50% da explicação da variabilidade dos dados. Apresenta altos loadings para os elementos Al, Si, Cl, K, Ca, Ti, carbono inorgânico e carbono orgânico. Pode estar associada a ressuspensão do solo já que apresenta correlação com elementos traçadores desta fonte (Al, Si, Ti).

Tabela 5.16: Matriz de fatores principais para os resultados das análises de ED-XRF e carbono orgânico e inorgânico durante período seco para MP_{2,5-10} após rotação ortogonal

Variável	Comunalidade	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
Al	0,95	0,69	0,67	0,11	-0,11
Si	0,94	0,53	0,80	0,12	-0,06
S	0,65	0,16	0,73	-0,06	-0,28
Cl	0,74	0,65	0,28	-0,08	-0,49
K	0,86	0,57	0,72	0,07	-0,10
Ca	0,93	0,53	0,79	0,15	-0,11
Ti	0,96	0,74	0,63	0,06	-0,09
Mn	0,65	0,02	0,52	0,58	-0,20
Fe	0,92	0,45	0,80	0,26	0,005
Co	0,62	0,40	0,65	-0,10	-0,05
Ni	0,82	-0,10	-0,14	-0,11	0,88
Cu	0,79	0,01	0,84	0,23	-0,18
Zn	0,88	-0,03	0,90	0,25	-0,02
Pb	0,82	-0,02	0,11	0,89	-0,07
carbono orgânico	0,71	0,53	0,01	0,64	0,11
carbono inorgânico	0,87	0,92	0,07	0,09	-0,06
Autovalor		9,03	1,73	1,42	0,99
Explicação (%)		56,45	10,84	8,89	6,22
Acumulada (%)		56,45	67,29	76,17	82,39

O fator 2 apresenta correlação com os elementos Si, S, K, Ca, Fe, Co, Cu e Zn, responde por 10 % da variação e pode ser uma segunda componente da ressuspensão do solo resultante da emissão veicular.

O fator 3 apresenta alto loadings para Mn, Pb e carbono orgânico possui autovalor de 1,42 e pode ser atribuído a emissões industriais ou queima de combustível.

O 4º fator retido apresenta loading elevado para um único elemento (Ni) e é responsável pela explicação de 6 % da variação dos dados.

Observa-se que a AFP não conseguiu apresentar uma boa distinção entre a emissão veicular e a ressuspensão do solo promovida pela passagem de veículos, já que tanto para o período seco como para o

período chuvoso o fator 1 representa aproximadamente 50% da variação dos dados. Todavia a AFP representa uma importante ferramenta para que se possa estudar as possíveis fontes poluidoras no local de amostragem, pois depois de sua utilização sabe-se que existem 3 ou 4 fontes principais responsáveis pela massa do material particulado coletado.

5.5. Aplicação do Modelo Balanço Químico de Massas (BQM)

Utilizando-se da análise de BQM poderemos obter quantitativamente a contribuição de cada fonte para MP amostrado. Utilizou-se o programa CMB8 fornecido pela USEPA (www.epa.gov/scram001).

Novamente utilizou-se as frações fina e super fina do MP amostrado no amostrador dicotômico. As análises foram divididas em períodos seco e chuvoso.

As assinaturas de fontes utilizadas foram a ressuspensão do solo, emissão veicular, perfil do solo do município, queima de vegetação rasteira e queimada de cana-de-açúcar e fonte de emissão industrial.

As assinaturas de fontes utilizadas foram obtidas pelo grupo de Controle Ambiental do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, sendo que a metodologia utilizada para obtenção das fontes locais, está descrita no trabalho de Pozza (2005). Os perfis de fontes utilizados no presente trabalho estão

apresentados no Anexo C. É importante ressaltar que a contribuição de carbono para cada fonte foi retirada da biblioteca de fontes da USEPA, já que as análises de DIC/DOC não estavam prontas no momento da confecção da presente tese devido a problemas com o equipamento.

O perfil de fonte emissão industrial utilizado no presente trabalho foi retirado do programa fornecido pela EPA que consiste de uma biblioteca de fontes chamado Speciate (www.epa.gov/scram001).

Além das fontes mencionadas, foi introduzida uma fonte constituída de sulfato. Esta fonte adicional é necessária para ajustar as concentrações de enxofre que tiveram origem da conversão gás partícula, de SO_2 à SO_4 . Esta fonte de sulfato só contribui com enxofre e oxigênio e é importante principalmente na moda super fina do MP onde se concentra a transformação de SO_2 gasoso para SO_4 no particulado.

A Figura 5.11, mostra um exemplo de saída dos resultados do BQM.

```

SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES - SITE: SCAR    DATE: 01/07/01  CMB8 (97350)
SAMPLE DURATION    24  START HOUR    0    SIZE: FINE
  R SQUARE    0.62  PERCENT MASS    45.0
  CHI SQUARE    8.64    DF    7
B and L: No  SRC ELIM: No
WEIGHTS: CHISQR  1.000  R.SQR  1.000  PCMASS  1.000  FRCEST  1.000

SOURCE
EST CODE  NAME  SCE(UG/M3)  STD ERR  TSTAT
-----
YES P32202 VEIPES  1.18379  0.16122  7.34277
YES AMSULZ SSECUN  0.55549  0.12013  4.62396
YES SCARME S41120  6.85823  1.63659  4.19056
-----

SPECIES CONCENTRATIONS - SITE: SCAR    DATE: 01/07/01  CMB 8.0
SAMPLE DURATION    24  START HOUR    0    SIZE: FINE
  R SQUARE    0.62  PERCENT MASS    45.0
  CHI SQUARE    8.64    DF    7

SPECIES-----I---MEAS-----CALC-----RATIO C/M---RATIO R/U
TMAC TMAU  19.09143+- 3.81829  8.59751+- 1.63837  0.45+- 0.12  -2.5
ALXC ALXU  * 0.60765+- 0.12153  0.51005+- 0.24911  0.84+- 0.44  -0.4
SIXC SIXU  * 0.53792+- 0.10758  0.83006+- 0.40557  1.54+- 0.81  0.7
PPXC PPXU  * 0.12212+- 0.02442  0.12212+- 0.00182  1.00+- 0.20  0.0
SUXC SUXU  * 1.68737+- 0.33747  0.08978+- 0.02908  0.05+- 0.02  -4.7
KPXC KPXU  * 1.53085+- 0.30617  0.07341+- 0.03570  0.05+- 0.03  -4.7
CAXC CAXU  * 0.11177+- 0.02235  0.26067+- 0.12619  2.33+- 1.22  1.2
TIXC TIXU  * 0.05161+- 0.01032  0.05695+- 0.02839  1.10+- 0.59  0.2
FEXC FEXU  * 0.48574+- 0.09715  0.33445+- 0.16367  0.69+- 0.36  -0.8
COXC COXU  * 1.78570+- 0.20000  0.35340+- 0.34330  0.20+- 0.19  -3.6
CIXC CIXU  * 0.59760+- 0.06000  0.64001+- 0.06392  1.07+- 0.15  0.5

```

Figura 5.11: Dados de saída do programa CMB 8

O RSQUARE mostra o coeficiente de correlação do ajuste entre os resultados encontrados pelo programa e o resultado encontrado experimentalmente. O valor que aparece a frente do PERCENT MASS é a porcentagem de massa que o programa conseguiu explicar.

Depois da identificação SOURCE são mostradas se as fontes envolvidas são aceitas isto é, se entraram ou não no ajuste dos mínimos quadrados, seguidos do nome da fonte. SCE indica a concentração em

($\mu\text{g}/\text{m}^3$) a qual a fonte contribui para a massa de MP medido, seguida de seu respectivo erro.

A coluna SPECIES mostra as espécies químicas medidas e que fizeram parte da matriz de entrada do programa. A coluna MEANS indica a concentração obtida experimentalmente com seus respectivos erros. A coluna CALC indicam a concentração obtida pelo programa para aquele elemento químico em particular. A coluna RATIO C/M indica a razão entre os elementos calculados pelo programa e medidos experimentalmente.

O mais importante na interpretação da análise de BQM é confrontar as colunas medida (MEANS) por calculado (CALC). Se o modelo se ajusta ao aerossol, ele deve fornecer corretamente as concentrações elementares da maioria dos elementos.

5.5.1. Aplicação do Modelo Balanço Químico de Massas (BQM)

5.5.1.1. BQM aplicado ao $\text{MP}_{2,5}$ para o período chuvoso

A Figura 5.12, apresenta os resultados da análise de BQM para a média do período chuvoso do aerossol para MP super fino

```

SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES - SITE: SCAR    DATE: 01/06/01    CMB 8.0
SAMPLE DURATION    24    START HOUR    0    SIZE: FINE
  R SQUARE    0.91    PERCENT MASS    85.0
  CHI SQUARE    1.65    DF    4
SOURCE
EST CODE NAME    SCE(UG/M3)    STD ERR    TSTAT
-----
YES SOLOSC SCSOLO    0.88555    0.21431    4.13209
YES VEICSC SCVEIC    1.16149    0.35739    3.24996
YES AMSULZ SSECUN    4.00267    1.26224    3.17108
YES MEDINS MEDINS    0.30711    0.12425    2.47174
YES CARSEG CARSEG    1.76523    0.82857    2.13045
-----
SPECIES CONCENTRATIONS - SITE: SCAR    DATE: 01/06/01    CMB 8.0
SAMPLE DURATION    24    START HOUR    0    SIZE: FINE
  R SQUARE    0.91    PERCENT MASS    85.0
  CHI SQUARE    1.65    DF    4
SPECIES-----I---MEAS-----CALC-----RATIO C/M---RATIO R/U
TMAC TMAU    9.55972+- 2.86791    8.12206+- 1.51123    0.85+- 0.30    -0.4
ALXC ALXU    0.18984+- 0.05695    0.23018+- 0.02914    1.21+- 0.39    0.6
SIXC SIXU * 0.30581+- 0.09174    0.22555+- 0.03153    0.74+- 0.24    -0.8
SUXC SUXU * 0.85731+- 0.25719    0.85731+- 0.01489    1.00+- 0.30    0.0
KPXC KPXU * 0.28833+- 0.08650    0.07508+- 0.03356    0.26+- 0.14    -2.3
CAXC CAXU * 0.07821+- 0.02346    0.10720+- 0.04757    1.37+- 0.73    0.5
TIXC TIXU * 0.03202+- 0.00961    0.03491+- 0.00399    1.09+- 0.35    0.3
FEXC FEXU * 0.27085+- 0.08125    0.29223+- 0.04289    1.08+- 0.36    0.2
NIXC NIXU    0.01985+- 0.00595    0.00000+- 0.00000    0.00+- 0.00    -3.3
CUXC CUXU * 0.02830+- 0.00849    0.03718+- 0.01768    1.31+- 0.74    0.5
COXC COXU * 0.50205+- 0.15061    0.50198+- 0.05819    1.00+- 0.32    0.0
CIXC CIXU * 0.29741+- 0.08922    0.30126+- 0.01163    1.01+- 0.31    0.0
-----

```

Figura 5.12: Resultado do CMB para fração super fina, período chuvoso

Nesta análise, a maioria dos elementos químicos tiveram suas concentrações razoavelmente explicadas, todavia Al, Ca e Cu foram super estimados embora estão dentro da faixa de erros sistemáticos (por volta de 30%).

Assim como na AFP, o programa não conseguiu explicar razoavelmente o elemento K que apresentou razão calculado/medida de 0,26. Os resultados podem ser melhor visualizados na Tabela 5.17.

Tabela 5.17: Dados de saída do BQM, fração super fina, para período chuvoso com contribuição em massa para cada fonte poluidora

Elemento ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Medida	Calculada	Solo	Veículos	S secundário	Industria	C secundário
MP _{2,5}	9,560	8,122	0,886	1,161	4,003	0,307	1,765
AL	0,190	0,230	0,226	0,000	0,000	0,004	0,000
SI	0,306	0,226	0,189	0,018	0,000	0,019	0,000
S	0,857	0,857	0,000	0,037	0,818	0,002	0,000
K	0,288	0,075	0,003	0,005	0,000	0,067	0,000
Ca	0,078	0,107	0,028	0,003	0,000	0,076	0,000
Ti	0,032	0,035	0,033	0,001	0,000	0,000	0,000
Fe	0,271	0,292	0,192	0,018	0,000	0,082	0,000
Ni	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cu	0,028	0,037	0,001	0,001	0,000	0,035	0,000
Carbono orgânico	0,502	0,502	0,033	0,116	0,000	0,000	0,353
Carbono inorgânico	0,297	0,301	0,006	0,293	0,000	0,000	0,002

O enxofre foi perfeitamente explicado após inserção de fonte de sulfato.

Com relação a massa total medida de MP, $9,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$, consegue-se explicar 85% da massa, o que é um bom resultado em termos gravimétricos, já que existem muitos erros sistemáticos.

Com relação a participação de cada fonte para a contribuição da massa de MP, pode-se observar que a maior parte do MP é proveniente de conversão gás/partícula, já que enxofre e carbono secundários são as maiores fontes poluidoras detectadas pelo programa. A contribuição de cada fonte é mostrada na Figura 5.13.

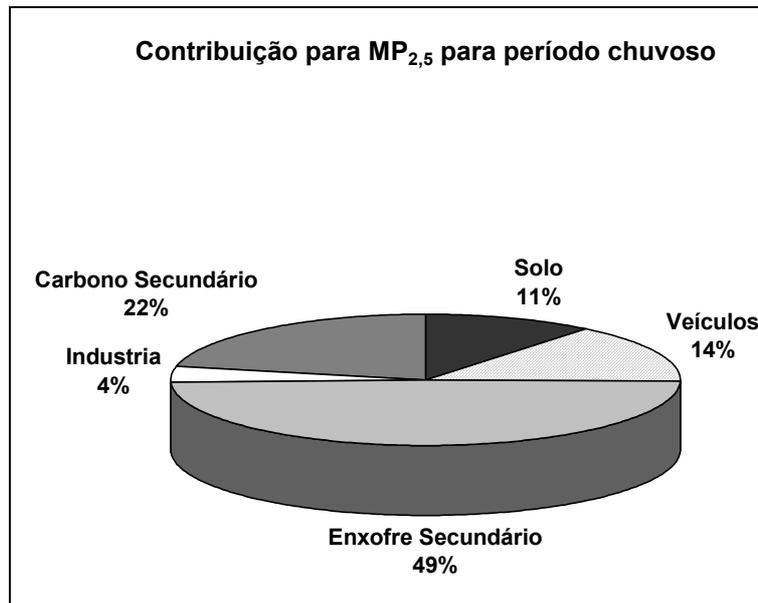


Figura 5.13: Contribuição de cada fonte para MP super fino no período chuvoso

Pode-se observar que a contribuição de fontes secundárias para o MP super fino no período chuvoso é muito importante, pois responde por 71% da massa.

A amostragem é realizada em local com intenso fluxo de veículos leves e pesados, o que promove grande emissão de SO₂ principalmente pelos ônibus, já que a 5 metros dos amostradores existe uma parada para os mesmos, que devido ao declive existente na Avenida São Carlos, tem que imprimir uma grande aceleração para entrar novamente em movimento. O SO₂ pode se incorporar na superfície do aerossol ou ser oxidado a H₂SO₄ e, posteriormente sofrer nucleação, condensação ou coagulação. O S secundário também tem como precursor o dimetil sulfeto, emitido principalmente por fontes biogênica, que é oxidado a SO₂ por nitratos e radicais de nitrogênio seguindo o mesmo caminho do SO₂

emitido diretamente pela fonte. O local de amostragem fica em uma praça com grande área gramada, além de ser circunscrita por árvores de grande e médio porte.

O carbono secundário é gerado devido à combustão incompleta de combustível fóssil, sendo formado pela condensação de produtos de baixa volatilidade oriundos da foto-oxidação de hidrocarbonetos ou diretamente por fontes biogênicas.

Os veículos leves e pesados que passam pelo local de amostragem são fontes de n-alcenos, ácidos carboxílicos, aldeídos e ácidos aromáticos, além de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), além de nitro-HPA, que podem ser convertidos a partículas na atmosfera.

Emissões direta de veículos e ressuspensão do solo contribuem de forma mais atenuada com a massa do MP.

Estes resultados são parecidos com resultados obtidos pela CETESB (1989) em São Paulo, onde o enxofre secundário e carbono secundário são responsáveis por mais de 50% da explicação da massa de MP.

Para confirmar os resultados obtidos, é necessário amostrar os gases precursores da formação de aerossóis secundários como SO_2 , NO_x , além de hidrocarbonetos, para assim poder verificar as tendências entre estes gases e o MP.

Outro fator importante é medir a concentração de carbono das fontes locais, já que no presente trabalho utilizou-se a concentração de carbono de fontes similares extraídas da biblioteca de fontes da EPA.

5.5.1.2. BQM aplicado ao MP_{2,5} para o período seco

Para o período seco, pode-se observar na Figura 5.14 e na Tabela 5.18 que todos os elementos químicos, com exceção do potássio foram bem explicados pelo programa.

SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES - SITE: SCAR					DATE: 01/06/01	CMB 8.0
SAMPLE DURATION	24	START HOUR	0	SIZE:	FINE	
R SQUARE	0.89	PERCENT MASS	106.3			
CHI SQUARE	2.31	DF	3			

EST CODE	NAME	SCE(UG/M3)	STD ERR	TSTAT		
YES SOLOSC	SCSOLO	1.15927	0.31285	3.70549		
YES VEICSC	SCVEIC	1.05290	0.97551	1.07934		
YES CANARE	QUEIMA	5.38264	2.12289	2.53553		
YES AMSULZ	SSECUN	7.90144	2.64168	2.99107		
YES MEDINS	MEDINS	0.34211	0.24388	1.40279		

SPECIES CONCENTRATIONS - SITE: SCAR					DATE: 01/06/01	CMB 8.0
SAMPLE DURATION	24	START HOUR	0	SIZE:	FINE	
R SQUARE	0.89	PERCENT MASS	106.3			
CHI SQUARE	2.31	DF	3			

SPECIES	-----I---	MEAS	-----CALC-----	RATIO C/M	---	RATIO R/U
TMAC	TMAU	14.89500+-	4.46850	15.83837+-	3.05193	1.06+- 0.38 0.2
ALXC	ALXU	0.51252+-	0.15375	0.55099+-	0.16487	1.08+- 0.46 0.2
SIXC	SIXU *	0.49884+-	0.14965	0.43652+-	0.10193	0.88+- 0.33 -0.3
SUXC	SUXU *	1.78283+-	0.53485	1.78283+-	0.05851	1.00+- 0.30 0.0
KPXC	KPXU *	1.30422+-	0.39127	0.29749+-	0.12870	0.23+- 0.12 -2.4
CAXC	CAXU *	0.09351+-	0.02805	0.12743+-	0.05682	1.36+- 0.73 0.5
TIXC	TIXU *	0.04172+-	0.01252	0.04510+-	0.00514	1.08+- 0.35 0.3
FEXC	FEXU *	0.40570+-	0.12171	0.36100+-	0.04831	0.89+- 0.29 -0.3
COXC	COXU *	1.59921+-	0.47976	2.06443+-	0.57904	1.29+- 0.53 0.6
CIXC	CIXU *	0.59133+-	0.17740	0.58617+-	0.09425	0.99+- 0.34 0.0

Figura 5.14: Resultado do CMB para fração super fina período seco

Neste período a fonte de queimada de cana-de-açúcar, que tem como traçador o elemento K, passa a ser importante, todavia não se conseguiu explicar totalmente a massa deste elemento.

Podem existir duas explicações para este fato. O local da amostragem possui grande área verde e o K remanescente pode estar sendo emitido pela vegetação (pólens), fonte esta que não entrou no BQM.

Por outro lado, pode existir uma outra fonte antropogênica local que não foi detectada e emite grande quantidade de K, ou algum processo industrial que emita K, sendo carregado até o amostrador, já que fontes industriais participam embora de maneira discreta na concentração de MP medido. A área de estudo a qual o presente trabalho engloba é muito grande e diversificada, por isto está sendo realizado um inventário de fontes mais detalhado, não somente das indústrias, como também das possíveis fontes biogênicas.

Tabela 5.18: Dados de saída do BQM, fração super fina, para período seco com contribuição em massa para cada fonte poluidora

Elemento ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Medida	Calculada	Solo	Veículos	Queimada	S Secundário	Industria
MP _{2,5}	14,895	15,838	1,159	1,053	5,383	7,901	0,342
Al	0,513	0,551	0,296	0,000	0,250	0,000	0,005
Si	0,499	0,437	0,248	0,016	0,152	0,000	0,021
S	1,783	1,783	0,000	0,034	0,132	1,614	0,003
K	1,304	0,297	0,004	0,005	0,214	0,000	0,074
Ca	0,094	0,127	0,037	0,003	0,003	0,000	0,084
Ti	0,042	0,045	0,044	0,001	0,000	0,000	0,000
Fe	0,406	0,361	0,252	0,017	0,002	0,000	0,091
carbono orgânico	1,599	2,064	0,043	0,105	1,916	0,000	0,000
carbono inorgânico	0,591	0,586	0,008	0,266	0,312	0,000	0,000

A contribuição de cada fonte é mostrada na Figura 5.15.

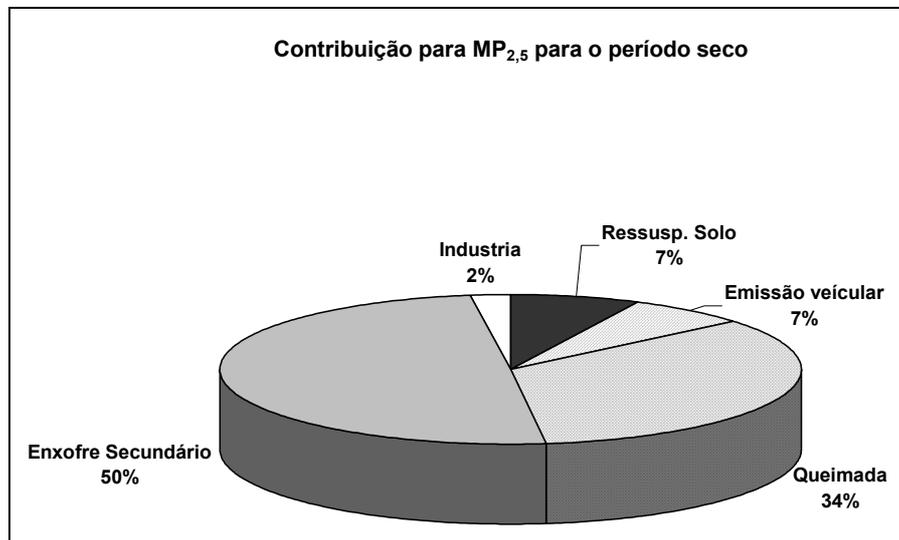


Figura 5.15: Contribuição de cada fonte para MP super fino no período seco

Com relação ao período chuvoso pode-se observar que o enxofre de formação secundária continua apresentando elevada contribuição para o MP, sendo responsável por metade da massa explicada.

Emissão direta veicular e ressuspensão do solo apresentam comportamento parecido com o período chuvoso e existe pequena participação de emissões industriais.

É importante observar que no período seco passa a ser importante a queima de biomassa para explicar a concentração de MP, período que coincide com as queimadas de cana-de-açúcar, além de queima de terrenos e pastos existentes na região.

Segundo dados obtidos junto ao INPE (2004), durante o período estudado no presente trabalho, foram detectadas no período chuvoso 201 focos de queimadas, enquanto que no período seco foram detectadas 2727 focos de queimadas na região central do estado. Estes números representam um aumento de aproximadamente 14 vezes no número de focos. Estes números dão a dimensão da importância da queima de biomassa na composição do MP em cidades do interior paulista.

5.5.1.3. BQM aplicado ao MP_{2,5-10} para o período chuvoso

A Figura 5.16, apresenta os resultados da análise de BQM para a média do período chuvoso do aerossol para MP fino.

Com relação a massa total medida de MP, 14,47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, conseguiu-se explicar 75% da massa, o que é um bom resultado em termos gravimétricos, já que existem muitos erros sistemáticos.

R SQUARE	0.98	PERCENT MASS	74.8		
CHI SQUARE	0.27	DF	5		
B and L: No SRC ELIM: No					
SOURCE					
EST CODE	NAME	SCE(UG/M3)	STD ERR	TSTAT	

YES SOLOSC	SCSOLO	2.14196	1.85048	1.15752	
YES VEICSC	SCVEIC	7.71255	2.34196	3.29321	
YES AMSULZ	SSECUN	0.41411	0.39749	1.04183	
YES MEDINS	MEDINS	0.55801	0.37940	1.47076	

SPECIES CONCENTRATIONS - SITE: SCAR DATE: 01/06/01 CMB 8.0					
SAMPLE DURATION 24 START HOUR 0 SIZE: COAR					
R SQUARE	0.98	PERCENT MASS	74.8		
CHI SQUARE	0.27	DF	5		

SPECIES	-----I-----	MEAS	-----CALC-----	RATIO C/M	RATIO R/U
TMAC	TMAU	14.46791+-	4.40457	10.82663+-	1.31945 0.75+- 0.25 -0.8
ALXC	ALXU *	1.09513+-	0.32854	1.00327+-	0.29581 0.92+- 0.39 -0.2
SIXC	SIXU *	1.16423+-	0.35089	1.52361+-	0.23200 1.31+- 0.44 0.9
SUXC	SUXU *	0.22089+-	0.06680	0.22089+-	0.02812 1.00+- 0.33 0.0
KPXC	KPXU *	0.19968+-	0.06050	0.20513+-	0.06507 1.03+- 0.45 0.1
CAXC	CAXU *	0.47464+-	0.14388	0.47449+-	0.11412 1.00+- 0.39 0.0
TIXC	TIXU *	0.24695+-	0.07433	0.24370+-	0.04644 0.99+- 0.35 0.0
FEXC	FEXU *	1.98860+-	0.59674	1.60149+-	0.18263 0.81+- 0.26 -0.6
COXC	COXU *	0.69506+-	0.20852	0.69667+-	0.01929 1.00+- 0.30 0.0
CIXC	CIXU *	0.47506+-	0.15735	0.40710+-	0.02324 0.86+- 0.29 -0.4

Figura 5.16: Resultado do CMB para fração fina período chuvoso

Os elementos S, Ca e carbono orgânico foram totalmente explicados e não apresentaram erros, já os elementos Al, Ti, K apresentaram desvios de 8%, 1% e 3%, sendo bem explicados pelo sistema.

Os elementos carbono inorgânico, Fe e Si apresentaram os maiores desvios, de 14%, 19% e 31%, sendo que o Si foi super estimado no modelo.

Para a fração fina do MP as fontes poluidoras se comportam de maneira diferente com relação ao MP super fino. A contribuição de

aerossóis secundários passa a ter menor importância e os processos que geram emissão de partículas maiores passam a ter maior importância.

A Tabela 5.19 mostra a contribuição de cada elemento químico para a explicação do MP.

Tabela 5.19: Dados de saída do BQM, fração fina, para período chuvoso com contribuição em massa para cada fonte poluidora

Elemento ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Medida	Calculada	Solo	Veiculos	S secundário	Industria
MP _{2,5-10}	14,468	10,827	2,142	7,713	0,414	0,558
AL	1,095	1,003	0,392	0,603	0,000	0,008
Si	1,164	1,524	0,373	1,117	0,000	0,034
S	0,221	0,221	0,003	0,129	0,085	0,004
K	0,200	0,205	0,006	0,077	0,000	0,121
Ca	0,475	0,474	0,043	0,294	0,000	0,138
Ti	0,247	0,244	0,097	0,146	0,000	0,000
Fe	1,989	1,601	0,485	0,968	0,000	0,148
Carbono orgânico	0,695	0,697	0,079	0,617	0,000	0,000
carbono inorgânico	0,475	0,407	0,021	0,386	0,000	0,000

As principais fontes de poluição de MP para a fina fração são a emissão veicular e a ressuspensão do solo.

Para explicar totalmente a concentração de enxofre, foi necessário incorporar aos dados de entrada a fonte de enxofre secundário juntamente com as outras fontes. Todavia o S secundário não é uma fonte significativa para o MP em sua fração fina. Uma provável explicação para este fato pode ser a emissão direta de S e sua posterior deposição e adsorção ao MP que será ressuspensionado do pavimento.

Aparentemente devido ao mesmo fator a emissão veicular e ressuspensão do solo se confundiram no momento de rodar o programa. Este fato é confirmado quando verificamos as contribuições elementares

para cada fonte. Elementos traçadores de ressuspensão do pavimento como Al, Si e Fe tem sua maior contribuição na fonte emissão veicular do que na ressuspensão do solo.

É necessário portanto investigar com mais detalhe o perfil de fonte emissão veicular obtido em São Carlos em sua fração fina. Porém fica claro que a emissão veicular juntamente com ressuspensão do solo são as principais fontes de MP no local de amostragem.

O resultados obtidos coincidem com os obtidos em São Paulo (CETESB, 1989), onde para fração fina do MP ressuspensão do solo e emissão veicular são responsáveis por mais de 90% da massa de MP explicado.

A Figura 5.17, mostra a contribuição percentual para cada fonte poluidora.

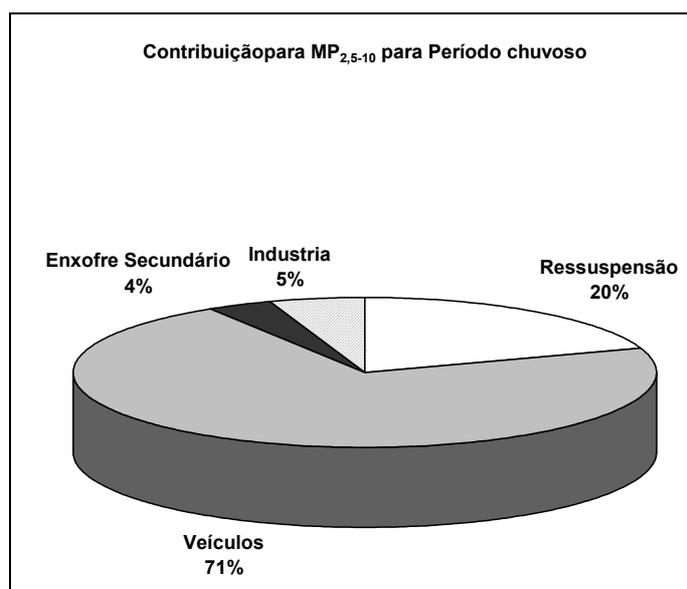


Figura 5.17: Contribuição de cada fonte para MP fino no período chuvoso

5.5.1.4. BQM aplicado ao MP_{2,5-10} para o período seco

A Figura 5.18 e a Tabela 5.20 apresenta os resultados da análise de BQM para a média do período seco do aerossol para MP fino.

R SQUARE	0.85	PERCENT MASS	107.9		
CHI SQUARE	1.92	DF	11		
SOURCE					
EST CODE	NAME	SCE(UG/M3)	STD ERR	TSTAT	

YES SOLOSC	SCSOLO	6.03436	2.64890	2.27806	
YES VEICSC	SCVEIC	15.61482	3.23442	4.82771	
YES CANQUE	CANAQM	1.37436	0.97028	1.41646	

SPECIES CONCENTRATIONS - SITE: SCAR DATE: 01/07/01 CMB 8.0					
SAMPLE DURATION 24 START HOUR 0 SIZE: COAR					
R SQUARE	0.85	PERCENT MASS	107.9		
CHI SQUARE	1.92	DF	11		

SPECIES	MEAS	CALC	RATIO C/M	RATIO R/U	
TMAC	TMAU	21.34488+- 4.26898	23.02353+- 2.11572	1.08+- 0.24	0.4
ALXC	ALXU *	2.81247+- 0.56249	2.32699+- 0.60395	0.83+- 0.27	-0.6
SIXC	SIXU *	2.89591+- 0.57918	3.36353+- 0.48376	1.16+- 0.29	0.6
SUXC	SUXU *	0.27555+- 0.05511	0.26893+- 0.05714	0.98+- 0.28	-0.1
KPXC	KPXU *	0.49573+- 0.09915	0.23353+- 0.08061	0.47+- 0.19	-2.1
CAXC	CAXU *	1.12925+- 0.22585	0.55628+- 0.19821	0.49+- 0.20	-1.9
TIXC	TIXU *	0.62119+- 0.12424	0.57471+- 0.09451	0.93+- 0.24	-0.3
FEXC	FEXU *	4.39106+- 0.87821	3.34775+- 0.34020	0.76+- 0.17	-1.1
COXC	COXU *	1.42447+- 0.28489	2.07528+- 0.70250	1.46+- 0.57	0.9
CIXC	CIXU *	0.99845+- 0.19969	0.79729+- 0.04854	0.80+- 0.17	-1.0

Figura 5.18: Resultado do CMB para fração fina período seco

A concentração mássica total para o período foi totalmente explicada, sendo super estimada em aproximadamente 8%.

Observa-se que os elementos que foram melhores explicados foram S (0,98), Ti (0,93), Si (1,16). Os elementos carbono inorgânico, Fe e Al tiveram explicações razoáveis enquanto carbono orgânico, K e Ca não apresentaram uma boa explicação.

Novamente as fontes ressuspensão do solo e emissão veicular se confundiram, todavia se mostraram as principais fontes do MP.

É bom notar a inclusão de queimadas nessa fração de material. Embora a contribuição seja menos significativa do que na fração super fina. É provável que esta contribuição seja oriunda de queima de vegetação de terrenos e áreas próximas ao ponto de amostragem.

Dos resultados obtidos pode-se concluir que para a fração fina as fontes que apresentam maiores contribuições são as fontes que se encontram no local de amostragem.

Esta fração portanto não é muito influenciada pelas fontes poluidoras localizadas a média e longa distância, sendo dependente das fontes existentes no local da amostragem, por onde passam veículos leves e pesados durante todo o ano, não dependendo portanto da sazonalidade.

Tabela 5.20: Dados de saída do BQM, fração fina, para período chuvoso com contribuição em massa para cada fonte poluidora

Elemento ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Medida	Calculada	Solo	Veiculos	Queimada
Mp _{2,5-10}	21,344	23,024	6,034	15,615	1,374
Al	2,812	2,327	1,106	1,221	0,000
Si	2,895	3,364	1,051	2,261	0,051
S	0,275	0,269	0,007	0,262	0,000
K	0,495	0,234	0,018	0,157	0,059
Ca	1,129	0,556	0,060	0,468	0,027
Ti	0,621	0,575	0,273	0,296	0,005
Fe	4,391	3,348	1,366	1,960	0,022
carbono orgânico	1,424	2,075	0,223	1,371	0,481
Carbono inorgânico	0,998	0,797	0,042	0,675	0,080

A Figura 5.19, mostra a contribuição percentual para as fontes de MP fino durante o período seco.

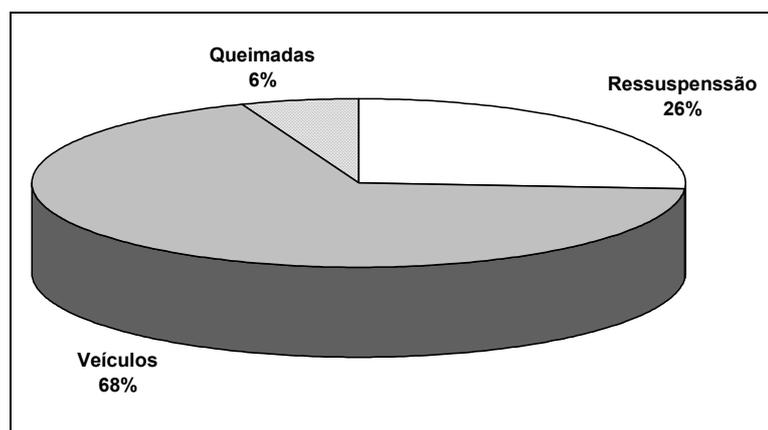


Figura 5.19: Contribuição de cada fonte para MP fino no período seco

A emissão veicular juntamente com ressuspensão do solo respondem por 94% da massa de MP coletado para a fração fina. As queimadas aparecem com um pequeno percentual, diferentemente do período chuvoso onde as queimadas não aparecem.

5.6. AFP x BQM

De um modo geral a AFP e o BQM conseguiram explicar bem a estrutura de fontes existentes na área central do município de São Carlos. A AFP apresenta a vantagem de não ser necessário conhecer a “assinatura de fontes”, todavia não quantifica as fontes identificadas. Já o BQM quantifica a participação relativa de cada fonte e apresenta a

desvantagem da necessidade de se conhecer o perfil das fontes poluidoras locais.

O presente trabalho não teve como objetivo confrontar estes dois modelos receptores, mas sim utiliza-los em conjunto para melhor se identificar as fontes poluidoras.

Neste sentido depois de realizar a AFP foi possível trabalhar com um menor número de fontes com o BQM o que facilitou tanto o tratamento de dados como a coleta das “assinaturas de fontes”.

A AFP conseguiu identificar 3 principais fontes responsáveis pela maior parte da variabilidade dos dados coletados no centro do município de São Carlos tanto para o período seco como para o período chuvoso para a fração super fina.

Já para a fração fina foram identificadas 4 fontes tanto para o período seco como para o período chuvoso.

Com estes dados em mãos foi possível reduzir o número de fontes a serem trabalhadas com o BQM o que resultou na quantificação de 4 ou 5 fontes poluidoras, facilitando assim a análise.

Os dados obtidos em ambos os modelos mostraram-se bastante coesos o que facilitou a análise e interpretação dos mesmos, já que, em ambos o modelos o elemento K não conseguiu ser totalmente explicado e o S parece ser oriundo de uma fonte secundária.

6. Conclusões

A média anual para a fração super fina do MP (MP_{2,5}) ficou abaixo dos 15 µg/m³, limite estabelecido pela USEPA, todavia está bastante próxima e no período amostrado foi de 11,94 µg/m³.

A fração mássica super fina foi sempre menor do que a fina com relação ao material respirável, sendo responsável por aproximadamente 40% do material respirável.

As concentrações elementares sofrem variação sazonal semelhante a variação mássica.

A composição elementar do MP_{2,5-10} tem como principais elementos Alumínio, Silício, Cálcio, Titânio, Manganês e Ferro, elementos traçadores de ressuspensão do solo.

Enxofre aparece em maiores concentrações no MP super fino, sendo o elemento mais significativo quanto a massa desta fração.

Potássio, também aparece em concentrações significativas no MP super fino.

Existe uma fonte de potássio adicional no período seco, período das queimadas.

No período seco existe uma fonte adicional de carbono inorgânico que é significativa no local de amostragem.

Para a fração super fina do MP respirável a AFP reduziu o banco de dados para 3 variáveis tanto para o período seco como para o chuvoso.

Para a fração fina do MP respirável a AFP reduziu o banco de dados para 4 variáveis tanto para o período seco como para o chuvoso.

A AFP e o BQM não conseguiu distinguir bem fontes como emissão veicular e ressuspensão do solo.

Para a fração super fina o enxofre secundário apresenta importante participação na massa do MP tanto para o período seco como para o chuvoso.

No período seco, as queimadas de cana de açúcar e vegetação rasteira passam a ter importância na massa do MP, principalmente em sua fração super fina.

Com relação a fração fina do MP o BQM identificou como principais fontes a ressuspensão do solo e emissão veicular.

Também é necessário investigar sobre as possíveis fontes de elementos que não foram bem explicadas pelos modelos matemáticos pois apareciam esporadicamente.

Para melhor se entender e quantificar as fontes de MP no centro do município de São Carlos é necessário medir as concentrações de gases precursores de geração secundária, como SO₂.

A divisão do ano em estações seca e chuvosa ajudam a observar a sazonalidade apresentada pelos dados.

7. Trabalhos Futuros

Sem dúvidas, a continuidade do monitoramento do MP respirável (MP_{10}) e do MP super fino deve ser uma palavra de ordem, e uma questão de saúde pública, pois só assim pode-se observar o comportamento do MP respirável no município de São Carlos.

A realização de inventário de fontes industriais é de fundamental importância para melhor entender o quanto as indústrias localizadas no município tem participação na degradação do ar no município.

A continuidade das análises elementares, bem como o estudo das tendências de cada elemento químico utilizando-se de modelos matemáticos (como o Processo Poisson Não Homogêneo) são de grande importância para se estudar se as fontes poluidoras detectadas até aqui estão aumentando ou diminuindo sua contribuição ao MP.

A implantação de estação de medição de SO_2 para medição de pelo menos este gás, gerador de elementos secundários, seja realizada juntamente com as coletas de MP, para melhor se entender a geração de S secundário, elemento muito importante para a massa de MP super fino.

8. Referências Bibliográficas

ABU-ALLABAN, M., GERTLER, A. W., LOWENTHAL, D. H., 2002, **A preliminary apportionment of the sources of ambient PM₁₀, PM_{2,5}, and VOCs in Cairo**. Atmospheric Environment 36, 5549-5557.

ALLEN A.G., CARDOSO A.A., ROCHA G.O., 2004, **Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil**, Atmospheric Environment, 38, 5052-5038.

ALONSO, C.D., MARTINS M.H.R.B., ROMANO, J, GODINHO, R., 1997, **São Paulo Aerosol Characterization Study**, Journal of the Air & Waste Management Association, 47, 1297-1300.

AMORIM, W.B., 2004, **Monitoramento da Concentração e Caracterização do Material Particulado Suspendido na Atmosfera**, tese de doutorado, FEQ-UNICAMP.

ARTAXO, P.E., 1985, **Modelos receptores aplicados à determinação da estrutura de fontes de aerossóis remotos**, tese de doutorado, São Paulo, IF-USP, 188p.

BAIRD, C., 2002, **Química Ambiental**, 2ª edição, Porto Alegre, Bookman.

BASCON, R, 1996, **Committee of the environmental and occupational health assembly of the american thoracic society. Health effects of outdoor air pollution**, American Journal respir Crit Care Med, 153, 3-50.

BOUBEL, R.W. et. al., 1994, **Fundamentals of Air Pollution**, Academic Press, 553p.

BOWER, J.S.; STEVENSON, K.J. et. al., 1994, **Assessing recent surface ozone concentrations in the U.K.**, Atmospheric Environment, 28, 115-128.

BRASIL, 1990, **Portaria normativa nº 348 de 14 de março de 1990. Estabelece os padrões nacionais de qualidade do ar**, disponível em <<http://www.lei.adv.br/003-90.html>>.

CASTANHO, A.D.A., ARTAXO, P., 2001, **Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study**, Atmospheric Environment, 35, 4889-4902.

CELLI, C. E., 1999, **Monitoramento do material particulado respirável suspenso na atmosfera no centro da cidade de São Carlos - SP**. Dissertação de Mestrado. São Carlos. UFSCar/DEQ.

CETESB- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 1981, **Modelo para Determinação do Potencial Poluidor de Fontes de Poluição do ar**, 29p.

CETESB- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 1989, **PROCOP – Programa de Controle de Poluição – Estudo de caracterização dos aerossóis da Grande São Paulo- Modelo Receptor**, vol.1, 83p.

CETESB- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 1995, **Comportamento Sazonal da Poluição do ar em São Paulo- Análise de 14 anos de dados da RMSP e Cubatão 1981-1994**, 47p.

CETESB- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 2000, **Monitoramento da qualidade do ar no município de**

Araraquara/SP. Comparação entre os períodos de safra e entressafra de cana de açúcar, 52 p.

CETESB- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 2002, **Operação Inverno 2002-Qualidade do ar**, 42 p.

CETESB- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 2003, **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2002**, 126 p.

CETESB- Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. Captado em 08/2004. Disponível na internet em www.cetesb.br.

CHAN, C.K., SEINFELD R.C., 1992, **Water activities of $\text{NH}_4\text{NO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solutions**, Atmos. Environment, 26^A, 1661-1673.

CHOW, J.C.; WATSON, J.G., HOUCK., 1994, **A laboratory resuspension chamber to measure fugitive dust size distributions and chemical compositions**, *Atmospheric Environment*, 28, 3463-3461.

CLAARKE, A.G., BOOGAR, G.A.A., ANDREWS, G.E., 1999, **Particle size and chemical composition of urban aerosols**, *The Science of the Total Environment*, 236, 15-24.

COHEN, D. D., 1998, **Characterisation of atmospheric fine particles using IBA techniques**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 136-138, 14-22.

CONAMA <http://www.mma.gov.br/port/conama/>.

COSTA V.R., 2000, **Poluição atmosférica mata**, *Ciência Hoje*, vol. 28, 163, 50-52.

DAISEY, J.M., 1987, **Toxic air pollution: a comprehensive study of non-criteria air pollutants**, Lewis Publishers, Michigan, 45-65.

DENBIGH, K, 1981, **The principles of chemical equilibrium**, 4th ed., Cambridge University Press, Cambridge.

Disponível na Lei Estadual 977 - Decreto 8468 do Estado de São Paulo.

FAIRALL, C.W., LARSEN, S.E., 1984, **Dry deposition, surface production and dynamics of aerosol in the marine boundary layer**, Atmospheric Environment, 18, 69-77.

FIDELIS, CARLOS, H.V., 2003, **Caracterização do material particulado inalável (MP10) na atmosfera de Paulínia e região**, Dissertação de Mestrado, Campinas S/P, UNICAMP/IQ.

FRIEDLANDER, S. K., 2000, **Smoke, dust and haze: fundamentals of aerosol dynamics**. 2nd Edition. Oxford University Press, 407.

FURLANI NETO, V.L., 1995, **Avaliação em canaviais com e sem queima prévia**, Tese, Escola superior de Agricultura Luiz de Queiroz - USP, Piracicaba.

GERAB, F., 1996, **Técnicas analíticas nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região Amazônica**, São Paulo: Instituto de Física, Universidade de São Paulo, tese Doutorado, 203p.

GONÇALVES, D.B., 2002, **A regulamentação das queimadas e as mudanças nos canaviais paulistas**, editora RIMA, São Paulo, 127p.

GUO, H., WANG, T., LOUE, P.K.K., 2004, **Source apportionment of ambient non-methanehydrocarbons in Hong kong: Application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model**, Environmental pollution, 129, 489-498.

HASEGAWA, P.T., ASSUNÇÃO,J.V., LOPES, R., RODRIGUES, J.R., 1981, **Modelo para determinação de potencial Poluidor de fontes de poluição do ar**, CETESB-Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 29 p.

HENRY, R. C.; LEWIS, C. W.; HOPKE, P. K.; WILLIAMSON, H. S., 1984, **Review of receptor model fundamentals**. Atmospheric Environment, 18, 1507-1515.

HO, K.F., LEE, S.C., CHAN, C.K., Y.U, J. C. CHOW, J.C., YAO, X.H., 2003, **Characterization of chemical species in PM_{2,5} and PM₁₀ aerosols en Hong kong**, Atmospheric Environment, 37, 31-39.

HOPKE, P.K., 1985, **Receptor modeling in environment chemistry**. New York: Willey, 319p.

INPE. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. Captado em 12/2004. Disponível em www.cptec.inpe.br/satelite/indexp.html

LARA L. B. L. S., 2000, **Caracterização química da precipitação na Bacia do Rio de Piracicaba: variabilidade Espacial e Temporal**, Tese de doutorado, CENA-USP, Piracicaba/SP.

LIOY, P. J.; KNEIP, J. J.; DAISEY, J. M., 1985, **Receptor model technical series vol II: A guide to the use the factor analysis and**

multiple regression (FAIMR) techniques in source apportionment.

Publicação da US-EPA.

MARQUES, K. A., 2000, **Caracterização do material particulado suspenso na atmosfera da cidade de São Carlos.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química – UFSCar/DEQ.

MAZZERA, D. M.; LOWENTHAL, D. H.; CHOW, J. C.; WATSON, J.G., 2001, **Sources of PM₁₀ and sulfate aerosol at McMurdo Station, Antarctica.** Chemosphere 45, 347-356.

MCFARLAND, A. R., ORTIZ, C.A., 1987, **Aerosol sampling Characteristics of the Andersen Model 1200-PM10 Inlet,** Texas A&M university Aerosol Technology Laboratory report. Texas.

MEYER, P.L., 1978, **Probabilidade: aplicações à Estatística, rio de Janeiro,** Livros Técnicos e Científicos, 391p.

MIRANDA, R.M., ANDRADDE M.F., WOROBIEC, A. & GRIEKEN, R.V., 2002, **Characterization of aerosol particles in the São Paulo metropolitan Area,** Atmospheric Environment, 36, 345-352.

MIRANDA, R.M., ANDRADE, M.F., 2002, **Characterization of aerosol particles in the São Paulo Metropolitan Area,** Atmospheric Environment, 36, 345-352.

MOLNÁR, P.; JANHALL, S.; HALLQUIST, M., 2002, **Roadside measurements of fine and ultrafine particles at a major road north of Gothenburg,** Atmospheric Environment 36, 4115-4123.

NASCIMENTO FILHO, V.F., 1999, **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por**

reflexão total (TXRF), Piracicaba: ESALQ-USP; Departamento de Física e Meteorologia-CENA, 32p.

ORLANDO, J., 1994, mar/abr, **Adubação de soqueiras de cana de açúcar sob dois tipos de despalha: cana crua x cana queimada**, STAB, Piracicaba, 12, 4, 7-10.

ORSINI, C., 1986, **Characteristics of Fine and Coarse Particles of Natural and Urban Aerosols of Brasil**, Atmospheric Environmental, 20 (11), 2259-2264.

POZZA, S.A., 2005, **Identificação das fontes de Poluição atmosférica na cidade de São Carlos-SP**, Dissertação de Mestrado, DEQ/UFSCar, 2005.

RAABE, O.G. AND STUART, B.O., 1999, **Sampling criteria for the thoracic and respirable fractions, in Particle Size-Selective Sampling for Particulate Air Contaminants**, Vincent, J.H. ed., Ch.4, : ACGIH, Cincinnati, OH, pp. 73-95.

SALDIVA, P., 2003, disponível em <<http://quimica.fe.usp.br>>.

SÃO PAULO (Estado). Assembléia Legislativa. Lei nº 10.547, de 2 de maio de 2000. Diário Oficial do Estado, v. 110, nº 83, 3 de maio de 2000. Seção I: Poder Legislativo.

SCHEFFE, R.D. & MORRIS, R.E., 1993, **A Review of the development and application of the Urban Airshed Model**, Atmos. Environment, 27 B, 23-29.

SEIGNEUR, C. & PAI, P., 1999, **Modeling Atmospheric Particulate Matter**, Environment Science & Technology/News, 80-86.

SEINFELD, J. H., 1989, **Urban Air pollution: state of the science**, *Science*, **243**, 745-752.

SEINFELD, J.H., 1986, **Atmospheric chemistry and physics of air Particulate Matter**, John Wiley & Sons, 739.

SEINFELD, J.H., PANDIS, S.N., 1998, **Atmospheric Chemistry and Physics: from air Pollution to Climate**, Wiley, New York.

STERNBECK, J.; SJODIN, A.; ANDRÉASSON, K., 2002, **Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies**. *Atmospheric Environment* 36, 4735-4744.

SZMRECSÁNYI, T, 1994, **Tecnologia e degradação ambiental: o caso da agroindústria canavieira no estado de São Paulo**, *Informações Econômicas*, São Paulo, 24, 10, 73-78.

TRESMOND, A.C.C.L, 2003, **Qualidade do ar na área de influência do pólo industrial de paulínia-sp:2000-2002**, Tese de doutorado, UNICAMP-FEQ, 288p.

VEGA, E.; MUGICA, V. CARMONA, R.; VALENCIA, E., 2000, **Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model**. *Atmospheric Environment* 34, 4121-4129

WALLIS, W.A.; ROBERTS, H.V., 1964, **Curso de Estatística**, Ed. Fundo de Cultura, 400p.

WATSON, J. G.; CHOW, J. C., 2001, **Source characterization of major emission sources in the Imperial and Mexicali Valleys along**

the US/Mexico border, The Science of the Total Environment, 276, 33-47.

WATSON, J. G.; CHOW, J. C.; HOUCK, J. E., 2001, **PM_{2,5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995**. Chemosphere 43, 1141-1151.

WHENER, B. & WIEDENSOHLER, A., 2003, **Long term measurements of submicrometer urban aerosols: statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases**. Atmospheric Chemistry and Physics 3, 867-879.

WILLIAMSON, S.J., 1973, **Fundamentals of the Air Pollution**, Addison-wesley Publishing Company, Massachusetts, 472 p.

YONUE, R.Y., 2004, **Modelagem numérica da formação, crescimento e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano na região metropolitana de São Paulo**, Tese de doutorado USP/São Paulo, 138p.

ANEXO A – ANÁLISE DE FATORES PRINCIPAIS

A AFP faz parte dos modelos ditos receptores, todavia a AFP não necessita das “assinatura de fontes”, pode-se dizer que, graças a isto compensa algumas deficiências do BQM.

Desenvolvida por psicólogos com o intuito de extrair o fator mental de inteligência a partir dos resultados de vários testes de Q.I., sendo também utilizado em geologia, economia e na determinação da estrutura de fontes de aerossóis (Lioy et al., 1985).

A AFP tem como objetivos interpretar a estrutura interna da matriz de variância-covariância de um banco de dados multi-variados (Artaxo, 1985). A AFP extrai autovalores e autovetores da matriz de correlação, trabalhando com a variabilidade das concentrações elementares no tempo, reduzindo a dimensão das variáveis necessárias para explicar a variância das concentrações medidas. No presente trabalho utilizou-se AFP com a finalidade de facilitar a interpretação do fenômeno de poluição do ar no local de monitoramento, estimando-se o número de fontes poluidoras responsáveis pela massa de particulado coletado no receptor.

A AFP apresenta algumas vantagens sobre o BQM, pois não necessita de nenhuma premissa sobre a composição das fontes, pois lida somente com uma série temporal de medidas de concentrações (Watson e Chow, 2001).

O maior problema na utilização da AFP é sem dúvidas, o fato de não se obter um rateio quantitativo das fontes poluidoras. A AFP indica somente a fração da variação da concentração, outro problema é a complexidade teórica do método (Artaxo, 1985).

A AFP divide-se em três partes:

- A chamada análise de componentes principais (ACP), onde é realizada a análise de autovalores e autovetores da matriz de variância-covariância.
- O truncamento da solução de ACP em alguns fatores que serão retidos.
- A rotação ortogonal dos fatores retidos.

O objetivo da AFP é encontrar alguns poucos fatores que possam explicar a maior parte da variância da base de dados.

$$C_{IK} = \sum_{j=1}^p \alpha_{ij} F_{jk} \quad (1)$$

onde: p é o número total de fontes; i são os elementos químicos medidos; j é a fonte 1, fonte 2 ... e k é o filtro 1, 2, ...etc, α é a fração do elemento i na fonte j e F é a massa total oriunda da fonte j encontrada no filtro k

A AFP utiliza-se portanto das concentrações C_{ik} com o objetivo de prever o número de fontes p e de estimar simultaneamente α_{ij} e F_{jk} .

Todavia, antes de realizar a AFP é necessário fazer uma padronização nas distribuições das medidas de concentrações, reduzindo-se os dados originais a uma distribuição de média zero e variância 1. Esta padronização é necessária para evitar problemas associados com as diferenças métricas das variáveis (Henry, 1985). A padronização é feita pelas seguinte equações:

$$Z_{ik} = \frac{C_{ik} - \bar{C}_i}{\sigma_{C_i}} \quad (2)$$

onde: Z_{ik} é o valor padronizado, C_{ik} é a concentração do elemento i no filtro k , C_i é a concentração média do elemento químico e σ_{C_i} é o desvio padrão das medidas dos elementos químicos em todos os filtros.

É calculado então o grau de inter-relacionamento entre todas as variáveis. Isto é realizado calculando-se a matriz de correlação $r_{C_i C_j}$:

$$r_{C_i C_j} = \frac{1}{m-1} \sum_{k=1}^m \left(\frac{C_{ik} - \bar{C}_i}{\sigma_{C_i}} \right) * \left(\frac{C_{jk} - \bar{C}_j}{\sigma_{C_j}} \right) \quad (3)$$

utilizando-se uma notação matricial podemos escrever uma matriz R , de ordem $m \times m$, que expressa o inter-relacionamento entre os diferentes elementos, como:

$$(R) = (Z)(Z)^t \quad (4)$$

Em AFP, o valor de cada variável é assumida como sendo uma função linear da contribuição de cada uma das p casualidades (que eventualmente podem ser as fontes). Teremos que:

$$C_{Si} = F_1(Si) + F_2(Si) + F_3(Si) + \dots \quad (5)$$

A concentração total de um determinado elemento químico existente no MP é uma soma linear das contribuições de cada fonte para as emissões do mesmo, sendo que, dois cofatores. Um exprime a quantidade do elemento nas partículas emitidas por aquela fonte

particular, outro fornece a quantidade de matéria particulada que pode ser atribuída aquela fonte

$$C_{ik} = \alpha_{i1}F_{1k} + \alpha_{i2}F_{2k} + \dots + \alpha_{ip}F_{pk} \quad (6)$$

onde: C_{ik} é a concentração do elemento i na amostra k .

A concentração total de um determinado elemento químico existente no MP é uma soma linear das contribuições de cada fonte para as emissões do mesmo, sendo que, dois cofatores são responsáveis pela contribuição individual de um determinado elemento na fonte.

A equação 6, é modelo para AFP e pode ser escrita na forma matricial, o que seria:

$$(C) = (\alpha)(F) \quad (7)$$

onde:

(C) é a matriz dos dados dos elementos C_{ik} de ordem $n \times m$

(α) é a chamada matriz dos “factor loadings” de ordem $n \times p$

(F) é a chamada matriz “factor scores” de ordem $p \times m$

A resolução da matriz de dados no produto de duas matrizes de cofatores é feita através da diagonalização da matriz de correlação, ou seja é preciso encontrar uma matriz (B) que diagonalize (R) :

$$(B)^{-1}(R)(B) = (\lambda) \quad (8)$$

onde λ é uma matriz diagonal de autovalores arranjados em ordem de valor decendente.

É importante observar que a matriz de correlação é simétrica, daí teremos:

$$(B)^{-1} = (B)^T \quad (9)$$

$$(B)^{-1}(R)(B) = (B)^{-1}(Z)^T(B) = (\lambda) \quad (10)$$

$$= (B)^T(Z)^T(Z)(B) = (\lambda) \quad (11)$$

Portanto, se matriz (α) da equação 7 é definida como:

$$(\alpha) = (Z)(B) \quad (12)$$

obtemos:

$$(B)^T(Z)^T(Z)(B) = (\alpha)^T(\alpha) \quad (13)$$

devido a equação 11:

das relações 9 e 12

$$(Z) = (\alpha)(B)^T \quad (14)$$

O que resulta em um modelo do tipo:

$$\frac{C_{ik} - \bar{C}_i}{\sigma_{C_i}} = \sum_{j=1}^p \alpha_{ij} F_{jk} \quad (15)$$

que é justamente o modelo expresso na relação 6. Portanto se é possível encontrar a matriz B que diagonalize a matriz de correlação, então $(F) = (B)^T$ e a matriz (α) pode ser encontrada diretamente a partir de $(\alpha) = (Z)(B)$.

Portanto conseguimos uma expressão (15) que relaciona somente os desvios de um valor médio de um elemento para uma amostra aos fatores das fontes. Podemos interpretar esta expressão como sendo uma representação dos dados Z_{ik} (padronizados) em uma base ortogonal de vetores (F_p) que são os autovetores da matriz de correlação, chamados fatores principais (F_p) , pode-se deriva-los à partir da matriz dos "factor scores" (F) calculando (Nie et al., 1975):

Daí, teremos que:

$$F_i = F_{1i} + F_{2i} + \dots + F_{ni} Z_n \quad (16)$$

onde F_i é o coeficiente "factor scores" para a variável j e fator i e Z_j é o valor do caso padronizado no elemento j .

Vale lembrar que inicialmente teremos n vetores F_i , que correspondem ao número total de elementos medidos. O objetivo da AFP é reduzir o sistema para 3 ou 4 fatores, já que, desde que os elementos

são inter-relacionados, sendo emitidos por p fontes comuns, é possível representar os dados por p fatores, ao invés de n variáveis (Artaxo, 1985).

Uma vez truncada a matriz de fatores principais, é necessário realizarmos uma rotação ortogonal dos eixos dos fatores no espaço reduzido definidos pelos autovetores retidos, para assim se maximizar os coeficientes de “factor loadings” de cada fator principal retido (Henry, 1985), para assim se facilitar a interpretação dos fatores.

A rotação pode ser realizada por diversos métodos (Artaxo, 1985; Henry, 1985; Watson e Chow, 2001) e, o mais utilizado é o método chamado “VARIMAX”, que maximiza a função:

$$V = n \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n \frac{a_{ik}^2}{h_i} \quad (17)$$

onde

$$h_i^2 = \sum_{k=1}^p a_{ik}^2 \quad (18)$$

é chamada a comunalidade do elemento, que indica a quantidade da variância, explicada pelos fatores retidos.

Existem diversas variações de extração dos fatores iniciais, retenção de fatores principais, métodos de rotação que não foram descritos neste trabalho, mas que são utilizados.

ANEXO B – FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

A análise multielementar instrumental por XRF é baseada nas medidas de intensidade dos raios X característicos emitidos pelos elementos químicos componentes da amostra, quando devidamente excitada. Até 1966 a XRF era realizada unicamente por espectrômetros por dispersão por comprimento de onda (WD-XRF), baseados na lei de Bragg, os quais necessitam de um movimento sincronizado e preciso entre o cristal difrator e o detector (Nascimento Filho, 1999).

Com o desenvolvimento do detector semi-condutor de Si(Li), capaz de discriminar raios X de energias próximas, foi possível o surgimento da fluorescência de raios X por dispersão e energia (EDXRF), também conhecida como fluorescência de raios X não dispersiva, com instrumentação menos dispendiosa e emprego mais prático .

Esta técnica vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a detecção simultânea ou seqüencial da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruição da amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico.

A técnica de fluorescência de raios X se fundamenta basicamente na seguinte equação (Nascimento Filho, 1999):

$$I = S' c' A \quad (1)$$

sendo:

I a intensidade medida de raios X característicos (medida no equipamento em contagem por minuto, cpm)

S é a sensibilidade elementar (cps.cm²/μg)

c é a concentração do elemento (μg/cm²)

A é o fator de absorção (no caso de amostras finas, como filtros, A=1)

Inicialmente mede-se a intensidade de raios X emitidos por amostras padrões monoelementares, contendo um elemento de concentração conhecida (μg/cm²), e com isso determina-se a sensibilidade para cada elemento. Foram utilizados padrões fornecidos pela MicroMatter, de concentração conhecida, para elaboração da curva sensibilidade.

Em seguida, irradia-se a amostra e calcula-se a concentração por área (μg/cm²):

$$c = \frac{I}{S} \quad (2)$$

A concentração do elemento no aerossol (μg/m³) é calculada da seguinte forma:

$$C = c * \frac{\textit{area}}{\textit{volumeamostrado}} \quad (3)$$

onde:

área = área efetiva onde foi depositado o aerossol no filtro

A amostra é irradiada de duas maneiras, de modo a se conseguir detectar o maior número de elementos possível.

Quando se irradia com tubo de Mo, filtro de Zr, a amostra é excitada com raios X de 17,44 keV. Neste caso, pode-se excitar os eletrons da camada K dos elementos Al ao Sr, sendo que a sensibilidade é maior para os elementos com maior número atômico, isto é, a sensibilidade é alta para Sr e mínima para Al, de modo que os limites de detecção são melhores para Sr e piores para Al, além de se ter o problema de absorção dos raios X emitidos pelos elementos mais leves pelo ar que está entre a amostra e o detector.

Quando se irradia com tubo e Mo, e filtro de Fe, a amostra é excitada com raios X de 8 keV. Neste caso são excitados os elementos do Al ao Mn e a sensibilidade, e conseqüentemente o limite de detecção, é maior para os elementos de maior número atômico, ou seja é alta para o Mn e menor para o Al.

Neste caso a excitação é realizada no vácuo, com o intuito de se evitar a absorção de raios X pelo ar, principalmente para o elementos leves, obtendo-se assim uma melhora na sensibilidade e conseqüentemente nos limites de detecção para os elementos leves.

Alguns elementos, como do K ao Mn, podem ser medidos tanto no 1º como no 2º modo, mas com sensibilidades diferentes, e conseqüentemente, com diferentes limites de detecção. Para os elementos V ao Mn, as intensidades dos raios X, as sensibilidades e os limites de detecção são quase os mesmos e preferiu-se determinar estes elementos utilizando-se os dados do 1º modo de excitação, juntamente

como Fe e o Sr (também Hg e Pb). Para os elementos na faixa do Al ao Ti preferiu-se o 2º modo de excitação.

Cada elemento químico medido está associado à um limite de detecção, estes limites são mostrados para as linhas K e L de cada elemento detectado no aerossol obtido em São Carlos/SP na tabela 4:

Tabela 4: Limites de detecção para XRF

vácuo			Ar		
Elemento	Z	LD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Elemento	Z	LD ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Al	13	0,0245	Cr	24	0,3934
Si	14	0,0182	Mn	25	0,1350
P	15	0,0139	Fe	26	0,1348
S	16	0,0110	Co	27	0,0903
Cl	17	0,0089	Ni	28	0,0536
K	19	0,0076	Cu	29	0,0216
Ca	20	0,0069	Zn	30	0,0150
Ti	22	0,0378	Pb	82	0,0132

Os limites de detecção são calculados utilizando-se a seguinte equação:

$$C = 3(BG)^{1/2} * (S * t) \quad (4)$$

onde:

c é o limite de detecção ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

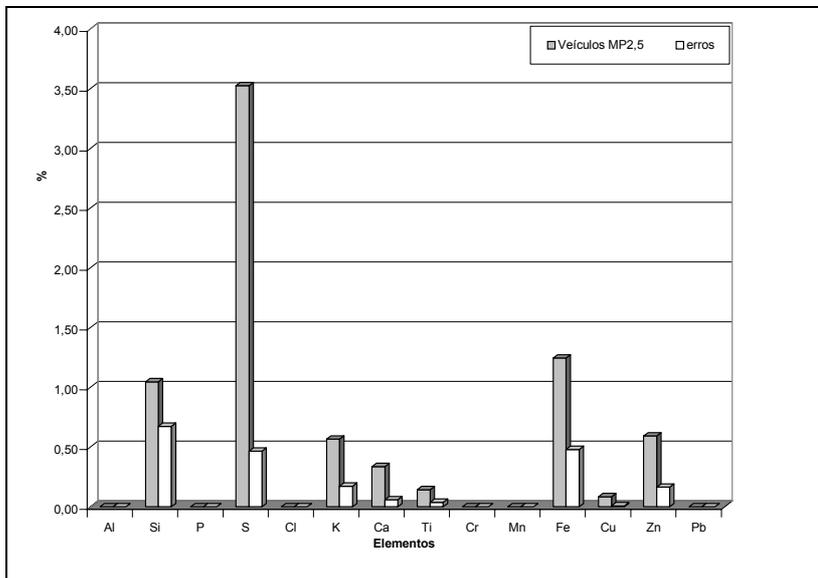
BG é o total de contagens da região contínua sob o pico do elemento de interesse

S é a sensibilidade elementar ($\text{cps}/\text{cm}^2/\mu\text{g}$)

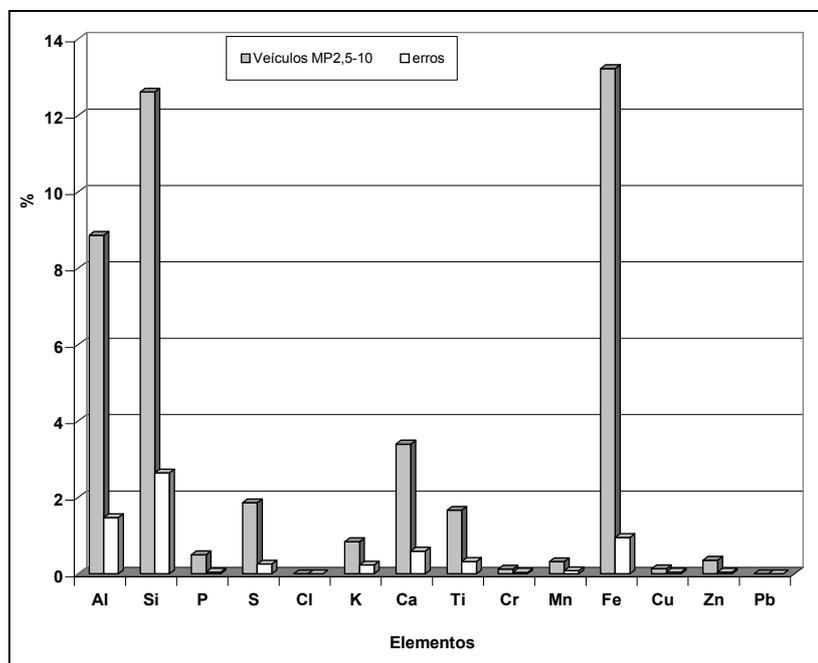
t é o tempo de excitação (s)

Os limites de detecção são calculados utilizando-se como tempo de excitação 200 s e para transformar os limites de $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ para $\mu\text{g}/\text{m}^3$ multiplica-se os valores pela área do filtro e divide-se pelo volume amostrado.

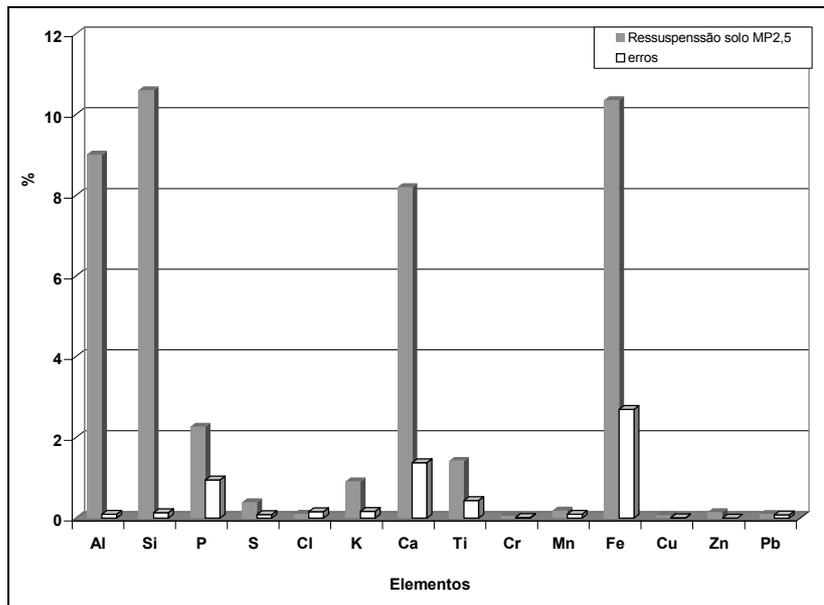
**ANEXO C – PERFIS DE FONTES UTILIZADOS NO PRESENTE
TRABALHO**



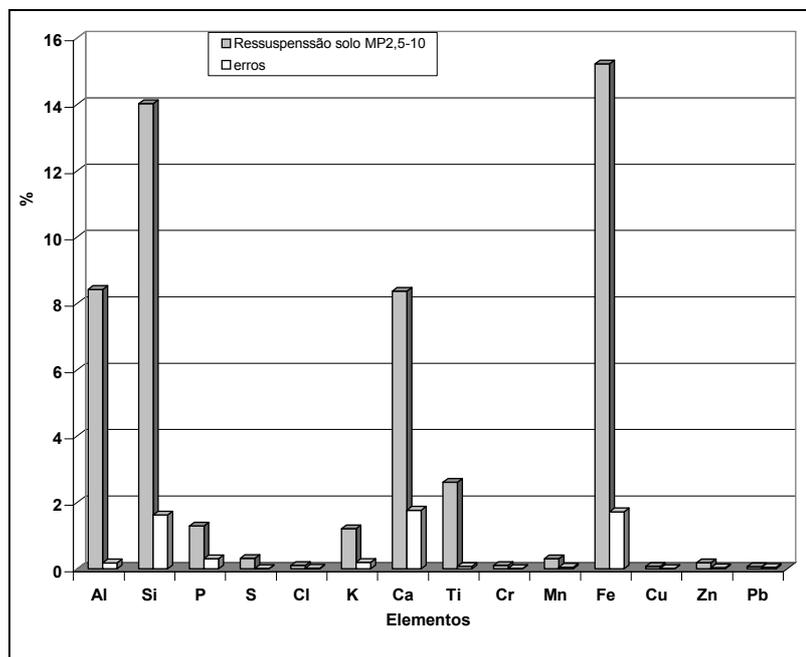
Perfil de fonte de emissão veicular na fração super fina



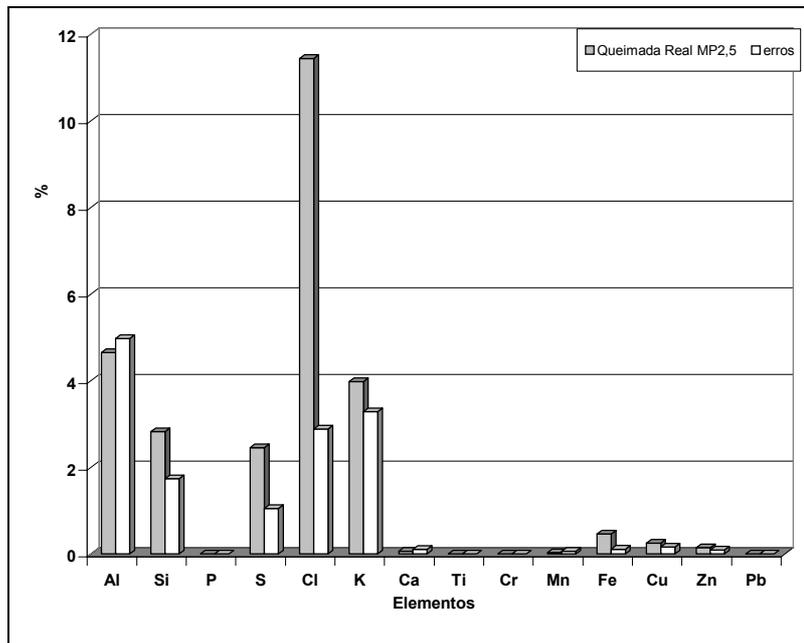
Perfil de fonte de emissão veicular na fração fina



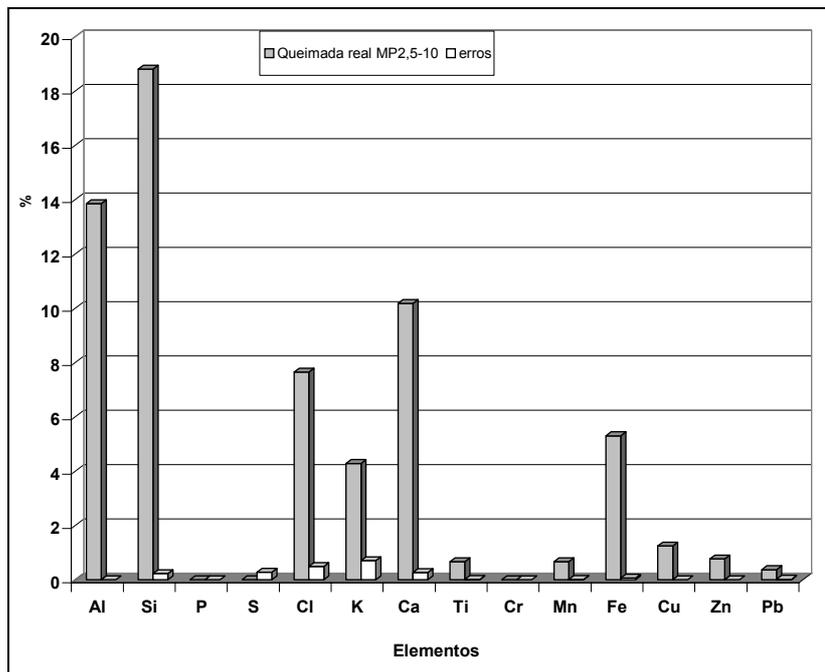
perfil de fonte de ressuspensão do solo, fração super fina



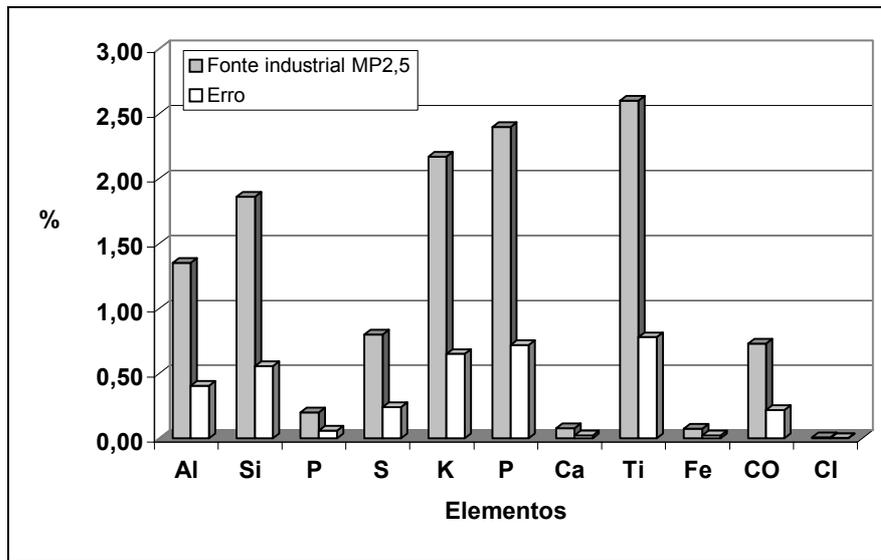
Perfil de ressuspensão do solo para fração fina



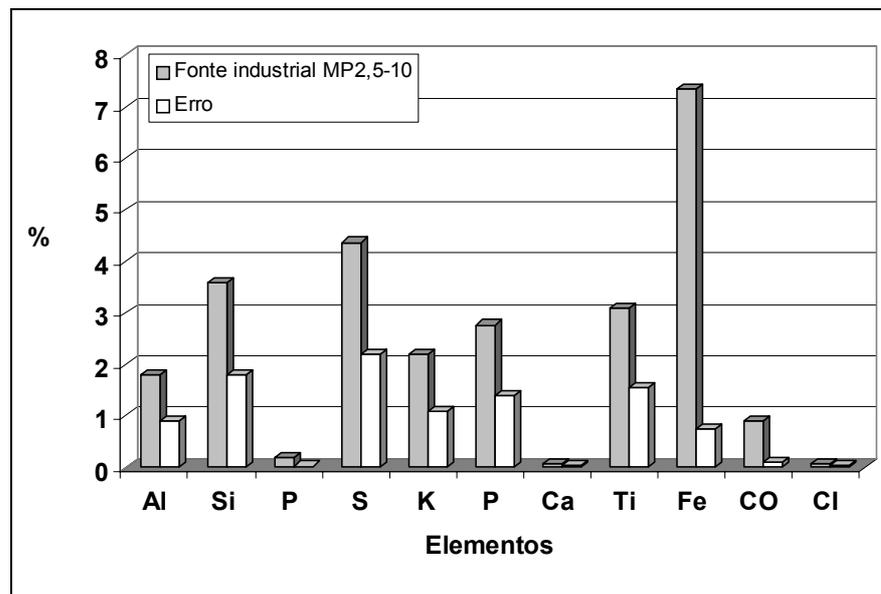
Perfil da fonte queimada real na fração super fina



Perfil da fonte queimada real para a fração fina



Perfil de fonte de emissão industrial na fração super fina



Perfil de fonte de emissão industrial na fração fina

**ANEXO D – DADOS EXPERIMENTAIS DE XRF, DIC, DOC E
CONCENTRAÇÕES PARA A FRAÇÃO SUPER FINA EM $\mu\text{G}/\text{M}^3$**

Elemento	14/6/01	20/6/01	23/6/01	26/6/01	29/6/01	12/7/01
Al	1,1380	0,0000	1,7764	0,4001	0,9206	0,5736
Si	0,8726	0,1765	1,2182	0,2444	1,1194	0,6273
P	0,0000	0,0000	0,6218	0,0000	0,4330	0,4330
S	1,3858	0,9544	4,3553	1,0242	3,6043	2,9695
Cl	0,0000	0,0000	0,1337	0,0000	0,0000	0,0628
K	1,7432	0,8978	6,0470	0,5194	1,7513	0,7709
Ca	0,2120	0,0643	0,1429	0,0918	0,1700	0,1342
Ti	0,1166	0,0000	0,0986	0,0241	0,0815	0,0349
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0267
Mn	0,0360	0,0000	0,0000	0,0000	0,0293	0,0000
Fe	0,8266	0,2631	0,8114	0,2314	0,8990	0,4486
Co	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0185
Ni	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0229
Cu	0,0696	0,0000	0,0474	0,0133	0,0239	0,0286
Zn	0,0691	0,0390	0,1245	0,0422	0,1044	0,1573
Pb	0,0578	0,0399	0,1500	0,0361	0,0527	0,0821
CO	2,1210	0,7120	4,1190	1,4970	3,1910	0,9880
Cl	0,2370	1,1050	0,8350	0,7830	0,7560	0,5340
MP2,5	17,3900	8,5500	30,1300	3,0400	21,1400	29,2100

Elemento	16/7/01	19/7/01	24/7/01	27/7/01	30/7/01	31/7/01
Al	1,1264	1,1010	0,6893	0,0000	0,0000	0,7633
Si	0,6224	0,7714	0,4695	0,2364	0,3861	0,6524
P	0,0000	0,0000	0,0000	0,2193	0,2025	0,0000
S	1,0820	1,6383	1,2958	1,6557	1,7975	1,3727
Cl	0,0000	0,6667	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
K	1,3496	4,4678	2,1546	0,6909	0,2309	1,0512
Ca	0,1420	0,1855	0,0806	0,0483	0,0791	0,1128
Ti	0,0500	0,1092	0,0534	0,0144	0,0270	0,0723
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Fe	0,5891	0,7881	0,3194	0,2290	0,4172	0,6087
Co	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ni	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0097
Cu	0,0084	0,0198	0,0428	0,0136	0,0208	0,0138
Zn	0,0432	0,0904	0,0472	0,0366	0,0273	0,0521
Pb	0,0169	0,0305	0,0000	0,0000	0,0327	0,0510
CO	2,5470	3,1940	1,5850	0,9200	1,8480	1,4180
Cl	0,4280	0,8160	0,7000	0,5020	0,6860	0,5170
MP2,5	11,4400	33,2400	11,5500	8,7400	17,7700	21,6900

Elemento	7/8/01	14/9/01	20/9/01	28/9/01	4/10/01	10/10/01
Al	0,8674	0,0000	0,0000	0,6361	0,4927	0,0000
Si	0,9422	0,1684	0,3400	0,3659	0,4233	0,2088
P	0,2748	0,0000	0,0000	0,2065	0,1494	0,0000
S	2,5332	0,5852	0,8344	1,8984	1,3754	0,8835
Cl	0,3713	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
K	2,7408	0,3723	0,6501	0,8031	1,1383	0,3886
Ca	0,1367	0,0328	0,0632	0,0611	0,0806	0,0493
Ti	0,0736	0,0000	0,0232	0,0200	0,0326	0,0000
Cr	0,0261	0,0000	0,0000	0,0000	0,0255	0,0000
Mn	0,0320	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Fe	0,7051	0,1174	0,2543	0,2129	0,3673	0,1552
Co	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ni	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0085	0,0000
Cu	0,0112	0,0000	0,0122	0,0195	0,0227	0,0112
Zn	0,0675	0,0307	0,0416	0,0697	0,0635	0,0397
Pb	0,0655	0,0000	0,0000	0,0000	0,0552	0,0000
CO	3,4660	0,8180	1,1660	0,9390	1,5800	0,8900
Cl	0,6360	0,4780	0,3500	0,4670	0,2480	0,4720
MP2,5	40,9000	8,9900	9,2500	6,2200	14,2200	4,7400

Elemento	25/10/01	1/11/01	7/11/01	13/11/01	23/11/01	30/11/01
Al	0,5829	0,5343	0,6985	0,0000	0,0000	0,0000
Si	0,5148	0,4614	0,6135	0,2137	0,1684	0,1554
P	0,1832	0,3639	0,4829	0,1398	0,0000	0,0000
S	2,4967	2,4154	3,9806	1,3918	0,8044	0,4532
Cl	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
K	0,7158	0,5669	1,2103	0,3116	0,5498	0,1791
Ca	0,0736	0,0558	0,1050	0,0404	0,0484	0,0337
Ti	0,0327	0,0153	0,0656	0,0000	0,0419	0,0144
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0249	0,0000	0,0000
Mn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Fe	0,3171	0,2726	0,5062	0,1491	0,1555	0,0924
Co	0,0000	0,0000	0,0000	0,0095	0,0000	0,0000
Ni	0,0079	0,0112	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cu	0,0162	0,0177	0,0302	0,0082	0,0074	0,0070
Zn	0,0605	0,0487	0,0550	0,0300	0,0246	0,0167
Pb	0,0000	0,0147	0,0271	0,0169	0,0000	0,0000
CO	1,2380	1,0480	2,0770	0,6500	0,2630	0,1060
Cl	0,4860	0,7770	0,6540	0,7250	0,4350	0,5650
MP2,5	10,2600	10,4000	16,5500	9,5000	6,6700	5,8900

Elemento	11/12/01	18/12/01	26/12/01	3/1/02	7/1/02	18/1/02
Al	0,0000	0,7263	0,0000	0,0000	0,0000	0,6546
Si	0,2412	1,2319	0,1773	0,3691	0,0000	0,4306
P	0,0000	0,0000	0,0000	0,1840	0,0000	0,2531
S	0,7084	0,2269	0,5743	2,3931	0,6653	2,3631
Cl	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
K	0,2270	0,2195	0,1561	0,3808	0,1239	0,1815
Ca	0,0552	0,4767	0,0535	0,0475	0,0478	0,0884
Ti	0,0158	0,2729	0,0000	0,0000	0,0000	0,0140
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Fe	0,2732	0,1984	0,1063	0,2334	0,1441	0,2314
Co	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ni	0,0089	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cu	0,0169	0,0000	0,0174	0,0198	0,0000	0,0112
Zn	0,0459	0,0255	0,0176	0,0580	0,0233	0,0723
Pb	0,0570	0,0000	0,0480	0,0322	0,0365	0,0702
CO	0,4380	0,8060	0,2210	1,0140	0,7350	0,9040
Cl	0,5780	0,4560	0,2870	0,5000	0,7620	0,3940
MP2,5	9,1500	8,8200	4,7600	10,9800	4,8300	9,9400

Elemento	26/1/02	30/1/02	6/2/02	20/2/02	27/2/02	7/3/02
Al	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Si	0,1918	0,3861	0,0910	0,0000	0,0913	0,2640
P	0,0000	0,2025	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,4363	1,7975	0,2387	0,1949	0,3389	0,3662
Cl	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
K	0,1594	0,2309	0,0740	0,0564	0,0668	0,1397
Ca	0,0373	0,0791	0,0128	0,0105	0,0195	0,0309
Ti	0,0162	0,0270	0,0087	0,0000	0,0105	0,0171
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0000	0,0166	0,0000	0,0000	0,0117	0,0000
Fe	0,0547	0,2891	0,0971	0,0914	0,1227	0,1978
Co	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ni	0,0000	0,0153	0,0276	0,0215	0,0143	0,0129
Cu	0,0000	0,0190	0,0170	0,0159	0,0194	0,0291
Zn	0,0070	0,0813	0,0000	0,0000	0,0000	0,0045
Pb	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO	0,5650	0,7260	0,4357	0,4037	0,2136	0,1722
Cl	0,8820	0,5760	0,1626	0,2144	0,1562	0,0867
MP2,5	5,4600	9,8000	4,9984	4,2217	10,2333	8,1056

Elemento	20/3/02	27/3/02	6/4/02	12/4/02	16/4/02	2/5/02
Al	0,0000	0,3142	0,2030	0,5197	0,0000	0,4010
Si	0,0000	0,1684	0,1939	0,4245	0,2897	0,7363
P	0,0000	0,0957	0,1075	0,3693	0,0863	0,0000
S	0,3530	1,0347	0,7822	2,1161	0,6280	0,1969
Cl	0,0000	0,0868	0,0000	0,0000	0,0000	0,0296
K	0,1159	0,7041	0,0957	0,4293	0,2656	0,2097
Ca	0,0239	0,0305	0,0104	0,0532	0,0367	0,3561
Ti	0,0103	0,0192	0,0087	0,0251	0,0161	0,1153
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0000	0,0115	0,0154	0,0195	0,0131	0,0399
Fe	0,1328	0,1368	0,1269	0,3621	0,2311	1,3089
Co	0,0113	0,0000	0,0000	0,0082	0,0000	0,0000
Ni	0,0153	0,0333	0,0113	0,0399	0,0116	0,0351
Cu	0,0255	0,0200	0,0474	0,0532	0,0205	0,1119
Zn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0081	0,0000	0,0000
Pb	0,0000	0,0000	0,0206	0,0265	0,0000	0,0000
CO	0,7368	0,1863	0,4411	0,1481	0,8566	0,3113
Cl	0,2130	0,1246	0,0493	0,2298	0,1737	0,1628
MP2,5	5,4713	8,5784	7,0586	20,6692	10,6048	11,8544

Elemento	13/5/02	29/5/02	14/6/02	18/6/02	27/6/02
Al	0,2773	0,0000	0,5840	0,3510	0,3354
Si	0,2812	0,1441	0,5600	0,4850	0,2763
P	0,0000	0,0000	0,3423	0,0000	0,0756
S	0,5106	0,3005	2,2796	0,5025	0,7103
Cl	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
K	0,3038	0,2233	0,8315	0,7972	0,6396
Ca	0,0452	0,0458	0,0649	0,1157	0,0574
Ti	0,0133	0,0240	0,0332	0,0639	0,0249
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0147	0,0000	0,0174	0,0217	0,0166
Fe	0,2216	0,3130	0,4088	0,6262	0,3220
Co	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ni	0,0440	0,0326	0,0319	0,0428	0,0582
Cu	0,0169	0,0600	0,0633	0,0415	0,0251
Zn	0,0062	0,0050	0,0070	0,0085	0,0045
Pb	0,0000	0,0232	0,0329	0,0000	0,0000
CO	0,6636	0,2055	0,5297	0,6642	0,1697
Cl	0,1572	0,1111	0,0890	0,3296	0,1456
MP2,5	8,5446	8,5108	17,4945	17,8323	11,9557

**ANEXO E – DADOS EXPERIMENTAIS DE XRF, DIC, DOC E
CONCENTRAÇÕES PARA A FRAÇÃO FINA EM $\mu\text{G}/\text{M}^3$**

Elemento	14/6/01	20/6/01	23/6/01	26/6/01	29/6/01	12/7/01
Al	4,0130	1,2351	5,5743	1,0802	7,0962	1,9336
Si	3,8634	1,3801	6,1443	1,5112	9,0226	2,1029
P	0,1414	0,0000	0,0000	0,0000	0,3495	0,0000
S	0,2885	0,2034	0,4674	0,1745	0,5977	0,5945
Cl	0,1858	0,0579	0,1656	0,0000	0,1419	0,2362
K	0,6057	0,3342	1,2828	0,3304	1,4586	0,4198
Ca	1,7042	0,7822	1,9918	0,8821	3,2432	1,0100
Ti	0,9036	0,2289	1,1505	0,3200	1,6295	0,5694
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0668	0,0000	0,0219	0,0387	0,0725	0,0408
Fe	6,5656	1,7114	6,7092	1,4372	13,3007	3,2746
Co	0,0241	0,0000	0,0252	0,0000	0,0458	0,0135
Ni	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0104	0,0000
Cu	0,0648	0,0175	0,0546	0,0143	0,0885	0,0343
Zn	0,0596	0,0316	0,0614	0,0339	0,1572	0,0905
Pb	0,0000	0,0000	0,0000	0,0305	0,0420	0,0000
CO	0,544	0,518	0,564	0,577	1,074	1,001
Cl	1,79	1,274	1,611	1,087	1,328	1,012
MP2,5-10	22,1400	2,4400	22,3200	4,8900	15,6200	14,6600

Elemento	16/7/01	19/7/01	24/7/01	27/7/01	30/7/01	31/7/01
Al	4,8087	5,8912	2,6021	0,6314	4,4710	4,9151
Si	4,1839	5,4255	2,4145	0,6613	3,9200	4,4526
P	0,0000	0,2153	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,2623	0,4499	0,3223	0,2841	0,3567	0,3419
Cl	0,1604	0,4025	0,1536	0,0703	0,1523	0,0921
K	0,6619	1,2556	0,6331	0,2574	0,5763	0,5422
Ca	1,6184	2,2856	1,1410	0,4366	1,3248	1,5342
Ti	0,9836	1,7099	0,6827	0,1541	0,9900	1,0929
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0000	0,0197	0,0175	0,0113	0,0329	0,0000
Fe	6,5319	5,1318	5,3439	1,4163	6,7679	6,9735
Co	0,0141	0,0291	0,0336	0,0098	0,0265	0,0482
Ni	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cu	0,0198	0,0149	0,0473	0,0169	0,0328	0,0322
Zn	0,0525	0,0345	0,0420	0,0217	0,0509	0,0596
Pb	0,0000	0,0000	0,0356	0,0331	0,0000	0,0000
CO	0,597	1,396	0,481	0,714	0,825	3,238
Cl	1,679	2,187	1,566	1,126	1,719	1,679
MP2,5-10	17,8400	28,9800	12,5900	11,8400	20,1400	9,5100

Elemento	7/8/01	14/9/01	20/9/01	28/9/01	4/10/01	10/10/01
Al	6,1178	0,0000	1,6214	1,6237	2,7455	0,8812
Si	6,2082	0,6629	2,0308	1,7961	4,3118	0,9527
P	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,4145	0,2198	0,2421	0,3016	0,3987	0,2961
Cl	0,2222	0,0000	0,0621	0,1731	0,1331	0,0000
K	1,0167	0,2254	0,3600	0,3778	0,7710	0,2168
Ca	2,1512	0,2994	1,1327	0,8167	1,5627	0,6026
Ti	1,2741	0,1171	0,2904	0,2788	0,6475	0,1748
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0337	0,0000
Mn	0,0884	0,0000	0,0395	0,0255	0,0580	0,0000
Fe	9,2382	0,7443	2,7098	2,0614	3,9446	1,3722
Co	0,0177	0,0000	0,0296	0,0000	0,0169	0,0000
Ni	0,0000	0,2183	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cu	0,0431	0,0058	0,0196	0,0437	0,0355	0,0124
Zn	0,0739	0,0299	0,0383	0,0615	0,0490	0,0300
Pb	0,0676	0,0000	0,0000	0,0450	0,0000	0,0000
CO	4,932	0,631	0,465	0,512	0,512	1,379
Cl	2,014	1,34	1,095	1,56	1,56	1,168
MP2,5-10	58,7100	4,0700	14,4700	5,8800	34,7100	10,1000

Elemento	25/10/01	1/11/01	7/11/01	13/11/01	23/11/01	30/11/01
Al	2,9976	3,4186	2,1996	0,5551	0,9136	0,4256
Si	3,7541	4,0285	2,5748	1,1024	1,0433	0,7325
P	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,4587	0,4685	0,5541	0,4428	0,1980	0,1603
Cl	0,2274	0,1152	0,0774	0,0000	0,0621	0,1207
K	0,5871	0,5299	0,4992	0,2892	0,2896	0,2013
Ca	1,1543	1,0652	0,9086	0,5316	0,4944	0,3680
Ti	0,5684	0,5747	0,5127	0,1809	0,2472	0,1095
Cr	0,0000	0,0332	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0000	0,0448	0,0368	0,0000	0,0000	0,0268
Fe	3,3821	3,9334	3,4017	1,2541	1,6607	1,0538
Co	0,0188	0,0244	0,0000	0,0000	0,0172	0,0000
Ni	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cu	0,0418	0,0243	0,0304	0,0164	0,0113	0,0257
Zn	0,0580	0,0441	0,0384	0,0340	0,0312	0,0313
Pb	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO	0,577	0,653	0,594	0,19	0,438	1,006
Cl	1,546	1,346	1,279	1,208	1,114	1,093
MP2,5-10	30,4100	27,0500	30,4900	17,8000	14,3000	14,9500

Elemento	11/12/01	18/12/01	26/12/01	3/1/02	7/1/02	18/1/02
Al	1,2027	0,4233	0,5505	1,5335	0,5875	1,1819
Si	1,2886	0,1805	0,5059	1,9539	0,9130	1,8859
P	0,0000	0,1374	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,2618	1,0378	0,1472	0,4276	0,1860	0,5372
Cl	0,1057	0,0000	0,0000	0,0569	0,1812	1,0028
K	0,2457	0,4239	0,1205	0,2901	0,2103	0,2865
Ca	0,5883	0,0356	0,2488	0,6835	0,4181	0,8152
Ti	0,2659	0,0000	0,1361	0,3659	0,1854	0,3184
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0000	0,0312	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Fe	2,0007	2,0252	1,0349	2,5476	1,3290	2,2603
Co	0,0000	0,0000	0,0000	0,0180	0,0135	0,0000
Ni	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Cu	0,0139	0,0169	0,0187	0,0274	0,0347	0,0148
Zn	0,0476	0,0326	0,0237	0,0419	0,0426	0,0495
Pb	0,0296	0,0000	0,0000	0,0672	0,0000	0,0000
CO	0,379	2,171	0,651	0,688	1,006	1,182
Cl	1,612	1,266	1,205	1,055	1,189	1,157
MP2,5-10	19,3900	18,0000	10,4200	21,2000	12,3900	25,6700

Elemento	26/1/02	30/1/02	6/2/02	20/2/02	27/2/02	7/3/02
Al	0,5019	0,8373	0,3142	0,0000	0,5028	1,1767
Si	0,5350	1,0595	0,4218	0,2309	0,6328	1,0788
P	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,1451	0,2929	0,0531	0,0598	0,0980	0,0794
Cl	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
K	0,1199	0,2095	0,0668	0,0784	0,0988	0,0906
Ca	0,2194	0,5347	0,2318	0,1303	0,2921	0,3173
Ti	0,1135	0,2168	0,0640	0,0442	0,1131	0,2528
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0000	0,0000	0,0211	0,0149	0,0297	0,0487
Fe	0,8502	1,4776	0,5707	0,4307	1,0358	1,8087
Co	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ni	0,0000	0,0087	0,0208	0,0238	0,0171	0,0180
Cu	0,0100	0,0133	0,0184	0,0191	0,0252	0,0256
Zn	0,0216	0,0635	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Pb	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
CO	0,32	0,357	0,1549	0,2464	0,1782	0,3423
Cl	1,055	1,026	0,1198	0,0584	0,1366	0,0763
MP2,5-10	10,0500	18,3300	4,1879	12,5299	4,0866	10,8074

Elemento	20/3/02	27/3/02	6/4/02	12/4/02	16/4/02	2/5/02
Al	0,5390	0,5952	0,4984	2,0243	1,0068	0,0000
Si	0,6138	0,9806	0,5700	2,1076	0,8787	0,1394
P	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,0666	0,1078	0,1221	0,3135	0,1059	0,2088
Cl	0,0260	0,0262	0,0000	0,0671	0,0454	0,0000
K	0,0814	0,1890	0,0966	0,2649	0,1086	0,0663
Ca	0,2746	0,3981	0,1905	0,5557	0,3173	0,0272
Ti	0,1142	0,1615	0,1095	0,3860	0,1887	0,0078
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0274	0,0363	0,0280	0,0690	0,0341	0,0180
Fe	1,0992	1,3204	0,9786	3,0070	1,3307	0,2213
Co	0,0100	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0065
Ni	0,0188	0,0348	0,0163	0,0351	0,0169	0,0353
Cu	0,0262	0,0323	0,0229	0,0372	0,0156	0,5079
Zn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0048	0,0000	0,0000
Pb	0,0000	0,0000	0,0000	0,0194	0,0000	0,0564
CO	0,0574	0,2460	0,3912	0,3119	0,3209	0,1302
Cl	0,1088	0,0225	0,3063	0,0878	0,0580	0,0349
MP2,5-10	7,3963	5,5050	7,0586	19,5547	8,2069	14,5900

Elemento	13/5/02	29/5/02	14/6/02	18/6/02	27/6/02
Al	1,1561	1,3635	2,9044	4,2722	2,0156
Si	1,1289	1,3748	3,3827	3,2539	1,7846
P	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,1126	0,1236	0,3201	0,1723	0,1424
Cl	0,0440	0,0852	0,0336	0,0934	0,0564
K	0,1633	0,1746	0,4796	0,4718	0,3017
Ca	0,4169	0,6111	1,3417	1,5856	0,7966
Ti	0,1986	0,3331	0,6425	1,0539	0,4272
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0487	0,0702	0,1063	0,1702	0,0751
Fe	1,8099	2,7139	4,7300	7,6678	3,5000
Co	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ni	0,0342	0,0335	0,0356	0,0481	0,0631
Cu	0,0200	0,0320	0,0573	0,0555	0,0353
Zn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Pb	0,0000	0,0000	0,0210	0,0000	0,0000
CO	0,6975	0,6538	4,1281	0,2013	1,1721
Cl	0,1040	0,1310	0,1285	0,3943	0,7310
MP2,5-10	10,7737	13,2729	27,7278	37,1505	19,3858

**ANEXO F – DADOS EXPERIMENTAIS DE AMOSTRAGEM DE MP₁₀
OBTIDOS COM AMOSTRADOR DE GRANDES VOLUMES HI-VOL.**

Datas	Concentrações	Datas	Concentrações
23/09/97	40,58	24/10/00	25,06
25/09/97	25,17	26/10/00	37,31
30/09/97	44,63	30/10/00	15,63
04/10/97	38,62	02/11/00	43,17
08/10/97	27,66	06/11/00	31,60
09/10/97	40,05	09/11/00	25,35
14/10/97	52,41	13/11/00	18,25
16/10/97	24,31	15/11/00	21,17
21/10/97	31,33	20/11/00	21,79
23/10/97	41,14	22/11/00	26,37
28/10/97	33,07	28/11/00	16,52
29/10/97	35,01	30/11/00	15,60
04/11/97	29,82	04/12/00	19,56
06/11/97	26,46	07/12/00	32,01
11/11/97	20,74	13/12/00	16,20
13/11/97	12,11	15/12/01	25,45
17/11/97	15,34	20/12/01	25,68
19/11/97	21,16	22/12/01	21,08
25/11/97	22,38	27/12/01	16,30
27/11/97	16,64	29/12/01	21,09
02/12/97	30,90	04/01/01	13,82
04/12/97	22,80	06/01/01	21,26
09/12/97	19,70	08/01/01	21,26
11/12/97	22,30	15/01/01	24,34
15/12/97	24,43	17/01/01	33,64
18/12/97	13,81	29/01/01	19,44
23/12/97	32,83	31/01/01	16,40
25/12/97	13,21	06/02/01	15,56
30/12/97	20,20	08/02/01	14,75
01/01/98	29,38	15/02/01	31,72
06/01/98	36,55	17/02/01	12,50
08/01/98	24,30	23/02/01	28,50
13/01/98	19,70	26/02/01	22,86
15/01/98	18,30	01/03/01	32,78
20/01/98	12,64	05/03/01	19,40
22/01/98	21,06	07/03/01	16,26
27/01/98	18,23	12/03/01	17,49
29/01/98	22,55	15/03/01	32,89
03/02/98	20,17	19/03/01	27,84
05/02/98	17,69	23/03/01	34,09
10/02/98	18,70	27/03/01	25,23
12/02/98	17,64	29/03/01	27,00
16/02/98	18,31	04/04/01	29,25
18/02/98	28,19	07/04/01	29,97
24/02/98	23,20	11/04/01	30,68
26/02/98	19,90	14/04/01	30,29
03/03/98	19,46	16/04/01	35,31

05/03/98	30,30	19/04/01	46,80
10/03/98	35,02	23/04/01	34,79
12/03/98	23,52	27/04/01	38,98
17/03/98	22,17	30/04/01	33,50
19/03/98	25,40	02/05/01	31,85
24/03/98	20,80	07/05/01	35,24
25/03/98	26,04	09/05/01	14,75
31/03/98	18,98	14/05/01	25,53
02/04/98	27,13	16/05/01	12,09
07/04/98	23,45	21/05/01	58,76
09/04/98	20,21	24/05/01	54,70
14/04/98	39,63	29/05/01	31,40
16/04/98	38,96	07/06/01	54,17
21/04/98	31,71	11/06/01	33,09
23/04/98	24,15	15/06/01	48,94
28/04/98	15,93	18/06/01	37,78
30/04/98	23,65	25/06/01	42,82
05/05/98	14,85	30/06/01	49,14
07/05/98	22,81	02/07/01	81,77
12/05/98	40,08	04/07/01	60,62
14/05/98	95,54	13/07/01	40,53
19/05/98	23,77	17/07/01	53,29
21/05/98	41,89	19/07/01	75,45
26/05/98	41,32	24/07/01	40,18
28/05/98	29,06	31/07/01	43,83
02/06/98	35,30	03/08/01	41,00
04/06/98	41,56	13/08/01	
09/06/98	50,23	17/08/01	
11/06/98	41,08	20/08/01	Não realizada
16/06/98	47,65	22/08/01	Não realizada
18/06/98	42,71	27/08/01	Não realizada
23/06/98	45,92	30/08/01	Não realizada
25/06/98	26,63	03/09/01	Não realizada
30/06/98	50,75	10/09/01	59,81
02/07/98	49,38	13/09/01	46,09
07/07/98	60,63	18/09/01	33,65
09/07/98	11,24	20/09/01	45,31
10/07/98	43,50	26/09/01	24,50
14/07/98	66,32	28/09/01	33,65
17/07/98	62,99	01/10/01	27,46
21/07/98	63,36	04/10/01	33,53
23/07/98	58,16	15/10/01	44,44
28/07/98	53,27	20/10/01	15,00
30/07/98	43,37	22/10/01	19,24
04/08/98	37,00	25/10/01	39,27
11/08/98	48,11	29/10/01	42,16
13/08/98	49,75	01/11/01	32,92
18/08/98	54,40	07/11/01	41,85

20/08/98	90,11	08/11/01	31,75
25/08/98	58,71	17/11/01	19,41
27/08/98	51,08	21/11/01	0,00
01/09/98	51,80	24/11/01	21,55
03/09/98	51,82	26/11/01	35,21
08/09/98	21,18	29/11/01	19,52
10/09/98	35,30	03/12/01	28,56
15/09/98	39,50	07/12/01	17,74
22/09/98	24,90	10/12/01	21,32
24/09/98	52,59	12/12/01	33,64
29/09/98	35,03	18/12/01	37,12
01/10/98	24,91	20/12/01	15,97
06/10/98	29,67	26/12/01	13,63
08/10/98	20,27	03/01/02	28,48
13/10/98	27,13	09/01/02	25,45
15/10/98	16,30	11/01/02	29,13
20/10/98	20,20	15/01/02	20,01
28/10/98	36,92	19/01/02	13,76
29/10/98	35,50	21/01/02	26,42
03/11/98	25,65	23/01/02	24,46
05/11/98	36,60	28/01/02	16,53
09/11/98	32,68	31/01/02	17,44
16/11/98	31,44	04/02/02	26,22
18/11/98	27,71	06/02/02	15,48
23/11/98	39,58	11/02/02	19,03
25/11/98	40,28	14/02/02	21,76
02/12/98	38,93	18/02/02	26,82
07/12/98	36,10	25/02/02	27,91
09/12/98	22,42	04/03/02	22,88
14/12/98	24,37	08/03/02	28,63
16/12/98	24,45	13/03/02	22,73
21/12/98	20,64	17/03/02	17,80
23/12/98	22,50	23/03/02	9,62
28/12/98	21,57	25/03/02	21,84
30/12/98	22,04	27/03/02	17,85
04/01/99	20,63	01/04/02	31,97
06/01/99	21,03	04/04/02	33,08
11/01/99	20,23	08/04/02	29,07
13/01/99	21,82	10/04/02	31,59
18/01/99	25,63	17/04/02	20,22
20/01/99	34,04	24/04/02	41,26
25/01/99	27,28	29/04/02	45,34
27/01/99	24,96	03/05/02	29,40
01/02/99	14,22	06/05/02	24,58
03/02/99	28,27	13/05/02	25,51
08/02/99	19,94	16/05/02	24,70
11/02/99	22,73	22/05/02	19,93
15/02/99	21,33	27/05/02	40,90

17/02/99	18,88	29/05/02	35,27
22/02/99	20,10	03/06/02	39,48
24/02/99	17,66	10/06/02	54,86
01/03/99	11,59	13/06/02	62,34
03/03/99	14,29	18/06/02	80,69
08/03/99	15,15	24/06/02	52,49
10/03/99	14,60	27/06/02	46,31
15/03/99	28,86	04/07/02	47,90
17/03/99	35,72	06/07/02	60,68
22/03/99	12,82	08/07/02	52,77
24/03/99	24,68	11/07/02	30,07
29/03/99	19,73	15/07/02	59,92
05/04/99	36,33	19/07/02	56,68
07/04/99	36,19	22/07/02	27,04
12/04/99	38,32	24/07/02	62,61
14/04/99	21,32	01/08/02	26,10
21/04/99	46,20	05/08/02	40,68
23/04/99	36,95	10/08/02	63,22
26/04/99	41,32	12/08/02	53,26
28/04/99	47,63	15/08/02	72,13
03/05/99	46,98	19/08/02	35,01
05/05/99	53,78	21/08/02	51,98
10/05/99	28,95	26/08/02	51,71
12/05/99	33,81	29/08/02	29,20
17/05/99	45,12	02/09/02	30,94
19/05/99	38,21	05/09/02	52,65
24/05/99	71,00	10/09/02	32,12
26/05/99	52,97	12/09/02	61,89
31/05/99	40,32	15/09/02	45,55
02/06/99	53,43	19/09/02	44,87
07/06/99	36,31	23/09/02	24,19
09/06/99	35,15	27/09/02	46,34
14/06/99	17,80	30/09/02	55,52
16/06/99	34,27	03/10/02	49,78
21/06/99	25,27	07/10/02	38,04
23/06/99	37,35	10/10/02	58,04
28/06/99	57,18	13/10/02	56,24
30/06/99	42,55	21/10/02	40,64
05/07/99	26,55	25/10/02	28,28
07/07/99	51,59	28/10/02	17,73
12/07/99	28,90	31/10/02	21,44
14/07/99	33,11	04/11/02	26,16
19/07/99	35,28	14/11/02	15,13
21/07/99	61,84	18/11/02	19,62
26/07/99	71,98	25/11/02	20,18
29/07/99	49,08	28/11/02	34,57
02/08/99	64,46	02/12/02	20,55
04/08/99	56,66	09/12/02	19,23

12/08/99	77,39	10/12/02	22,48
16/08/99	38,01	16/12/02	16,33
18/08/99	63,71	23/12/02	22,55
26/08/99	62,40	26/12/02	10,51
30/08/99	120,95	30/12/02	17,31
01/09/99	78,07	03/01/03	24,79
06/09/99	91,36	06/01/03	6,50
08/09/99	82,06	13/01/03	20,93
13/09/99	44,46	16/01/03	11,48
15/09/99	45,62	20/01/03	16,11
20/09/99	47,28	23/01/03	18,29
22/09/99	37,52	29/01/03	20,20
28/09/99	78,47	01/02/03	20,97
30/09/99	57,27	03/02/03	12,34
04/10/99	30,09	06/02/03	16,97
06/10/99	55,26	10/02/03	14,45
14/10/99	73,46	19/02/03	14,24
16/10/99	54,54	25/02/03	42,28
18/10/99	29,84	27/02/03	35,23
20/10/99	28,24	03/03/03	35,29
25/10/99	47,16	07/03/03	16,26
27/10/99	22,31	10/03/03	4,94
01/11/99	38,15	13/03/03	30,17
08/11/99	26,12	17/03/03	24,81
10/11/99	25,67	20/03/03	19,72
18/11/99	49,15	24/03/03	24,21
20/11/99	21,06	27/03/03	29,71
22/11/99	32,11	31/03/03	43,18
24/11/99	57,36	02/04/03	41,69
30/11/99	43,47	07/04/03	29,33
02/12/99	28,06	10/04/03	30,24
16/12/99	32,80	14/04/03	38,71
27/12/99	25,40	16/04/03	44,68
05/01/00	18,24	21/04/03	19,74
07/01/00	9,46	25/04/03	38,91
10/01/00	24,38	28/04/03	40,85
13/01/00	26,24	05/05/03	17,28
19/01/00	24,20	07/05/03	32,07
21/01/00	36,07	12/05/03	32,17
24/01/00	30,67	15/05/03	28,27
26/01/00	15,49	26/05/03	48,10
02/02/00	25,51	28/05/03	60,72
04/02/00	46,21	02/06/03	54,57
08/02/00	34,46	06/06/03	45,64
09/02/00	7,44	11/06/03	53,39
16/02/00	16,46	16/06/03	54,68
18/02/00	31,70	23/06/03	11,85
21/02/00	27,41	25/06/03	61,05

24/02/00	30,08	04/07/03	74,73
29/02/00	15,26	07/07/03	72,81
02/03/00	33,34	14/07/03	32,77
09/03/00	26,04	17/07/03	62,43
11/03/00	20,76	30/07/03	98,69
14/03/00	22,72	04/08/03	28,55
16/03/00	18,04	11/08/03	38,58
21/03/00	20,17	12/08/03	39,75
28/03/00	21,09	19/08/03	56,22
30/03/00	38,40	25/08/03	20,48
03/04/00	25,17	03/09/03	43,83
06/04/00	35,76	08/09/03	59,07
10/04/00	36,34	11/09/03	23,54
14/04/00	47,88	15/09/03	12,95
17/04/00	46,18	17/09/03	22,10
19/04/00	21,02	22/09/03	57,10
25/04/00	40,94	29/09/03	36,92
27/04/00	46,45	01/10/03	49,59
01/05/00	32,76	06/10/03	39,77
04/05/00	33,35	08/10/03	15,22
09/05/00	35,06	16/10/03	53,73
11/05/00	38,05	20/10/03	61,16
15/05/00	56,85	22/10/03	42,73
18/05/00	40,03	28/10/03	13,85
22/05/00	46,16	03/11/03	17,53
25/05/00	50,20	05/11/03	17,27
29/05/00	39,28	14/11/03	27,42
05/06/00	34,85	19/11/03	19,49
07/06/00	39,87	24/11/03	44,83
12/06/00	58,80	26/11/03	6,51
15/06/00	48,58	01/12/03	7,95
21/06/00	26,53	04/12/03	11,34
23/06/00	52,16	08/12/03	15,66
26/06/00	53,15	10/12/03	21,62
29/06/00	74,00	17/12/03	26,09
05/07/00	43,32	22/12/03	49,69
07/07/00	43,93	29/12/03	2,36
10/07/00	66,62	06/01/04	11,20
17/07/00	34,50	09/01/04	4,86
21/07/00	46,31	09/fev/04	27,82
24/07/00	31,88	11/fev/04	16,76
26/07/00	46,65	16/fev/04	10,22
31/07/00	52,61	02/mar/04	2,35
02/08/00	40,80	04/mar/04	25,39
08/08/00	58,49	08/mar/04	22,22
10/08/00	35,95	24/mar/04	40,30
14/08/00	45,87	29/mar/04	34,32
18/08/00	22,77	31/mar/04	22,47

22/08/00	17,99	05/abr/04	31,61
25/08/00	70,92	12/abr/04	29,90
29/08/00	26,84	20/abr/04	21,96
01/09/00	37,70	21/abr/04	18,09
04/09/00	49,29	28/abr/04	21,03
10/09/00	30,93	04/mai/04	36,18
12/09/00	49,80	06/mai/04	17,52
14/09/00	30,98	17/mai/04	14,15
19/09/00	39,08	20/mai/04	32,94
23/09/00	51,91	24/mai/04	33,77
25/09/00	27,15	26/mai/04	27,86
27/09/00	30,30	08/jun/04	16,19
02/10/00	37,81	14/jun/04	48,49
06/10/00	30,00	16/jun/04	16,19
09/10/00	38,28	23/jun/04	19,93
10/10/00	50,25	28/jun/04	76,80
17/10/00	43,36	30/jun/04	58,08
19/10/00	45,71	05/jul/04	24,25
		07/jul/04	42,27