Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos

Dissertação de Mestrado

Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado Inalável na Atmosfera da Região Metropolitana do Rio de Janeiro

Gilberto Costa Camarinha

Orientadoras:

Profª Aline Sarmento Procópio, D.Sc.

Profª Maria Antonieta P. Gimenes Couto, D.Sc.

Março de 2010

DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE FONTES DE MATERIAL PARTICULADO INALÁVEL NA ATMOSFERA DA REGIÃO METROPOLITANA DO RIO DE JANEIRO

Gilberto Costa Camarinha

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovado por:

Aline Sarmento Procópio, D.Sc. (UFRJ)
(Orientadora)

Maria Antonieta P. Gimenes Couto, D.Sc. (UFRJ)
(Orientadora)

José Ricardo de Almeida França, D.Sc. (UFRJ)

Magali Christe Cammarota, D.Sc. (UFRJ)

Marcos Sebastião de Paula Gomes, D.Sc. (PUC-RJ)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

Camarinha, Gilberto Costa

Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado Inalável na Atmosfera da Região Metropolitana do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2010.

xiii, 175p.; il.

(Dissertação) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2010.

Orientador(as): Aline Sarmento Procópio e Maria Antonieta P. Gimenes Couto.

1. Poluição Atmosférica. 2. Material Particulado Inalável. 3. Fontes de Poluentes. 4. Modelos Receptores.

I. Título.

AGRADECIMENTOS

- À Deus, todo-poderoso, que me unge e me guia todos os dias desta caminhada. Ele que revigora a cada dia a chama de minha fé e é a força espiritual a quem sempre recorro.
- Aos meus pais Maria de Fátima e Gilberto e minha avó Maria Célia, a quem tanto amo e que são exemplos de vida, força, perseverança, coragem e fé.
- Ao meu padrasto Manfredo, que muito me ajudou e incentivou a concluir este trabalho.
- À professora Aline Procópio que dedicou muita atenção durante o transcorrer do trabalho. Agradeço por estimular o meu crescimento na pesquisa e pela sincera amizade construída ao longo de todo esse tempo.
- À professora Maria Antonieta pelo apoio na elaboração desta dissertação.
- À FAPERJ/MCT/CNPQ/CT-INFRA que apoiaram incondicionalmente esse trabalho através do seu programa de bolsas e incentivo à pesquisa no país.
- Ao professor Paulo Artaxo, da USP, fundamental para a concretização do trabalho. Sem o seu apoio nada disso seria possível.
- Aos professores da Banca Examinadora que aceitaram avaliar o trabalho.
- À Escola de Química por conceder as suas instalações para os meus estudos.
- Aos grandes amigos Ana, da USP e Luiz Alfredo, do IRD, por tudo aquilo que fizeram por mim. Realmente me faltam palavras para agradecê-los. Muito Obrigado!
- À Maria Luiza Godoy, do IRD, pela enorme colaboração na primeira etapa do trabalho.
- Ao Instituto de Engenharia Nuclear, localizado na Ilha do Fundão, por ceder espaço para a amostragem realizada em 2008.
- Aos moradores do condomínio Ladeira do Morro da Saúde, localizado na Gamboa, por permitirem a execução da segunda etapa da campanha em 2009.

In Memoriam

Antero da Costa Alexandre

Resumo

A Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), assim como os grandes centros urbanos, é caracterizada por problemas de poluição atmosférica. O material particulado inalável, uma vez na atmosfera, pode causar sérios danos ao meio ambiente e à saúde humana, principalmente nas frações ultrafinas que estão abaixo de 2,5 μm de diâmetro. Duas campanhas de amostragem foram realizadas na RMRJ, utilizando Amostradores de Finos e Grossos (AFG's): uma durante o verão de 2008, na Ilha do Fundão, e outra no inverno de 2009, no bairro da Gamboa. Foram realizadas análises de gravimetria, refletância e PIXE para determinar a concentração dos aerossóis nas suas frações fina ($MP_{2,5}$) e grossa ($MP_{2,5-10}$), a concentração de *black carbon* (BC) e para caracterizar quimicamente os aerossóis. A concentração média obtida para o verão foi 9,64 $\mu g/m^3$, enquanto no inverno a média calculada foi 33,07 $\mu g/m^3$. Os dados de refletância referentes à estação seca de 2009 mostraram médias de 77% para a fração grossa e 33% para a fração fina, o que indica a maior presença de BC representado pela fuligem na fração fina. A caracterização elementar foi obtida pela técnica PIXE, a qual detectou elementos provenientes de fontes naturais e antropogênicas. A técnica detectou a presença de vários elementos químicos no material particulado inalável, a saber: Si, P, S, Cl, Ca, Cr, Br, Al, K, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb e Mg. Análises estatísticas de modelos receptores foram utilizadas para identificar e quantificar as principais fontes emissoras referentes à campanha de 2009. A Análise de Componentes Principais (ACP) identificou como fatores principais de emissão do aerossol grosso a ressuspensão de solo (61,9%), o P (25,4%), o Br e o Cl, estes dois últimos fatores associados às emissões marítimas (11,4%). Já para o aerossol fino foram identificadas como fontes relevantes a ressuspensão do solo (34,1%), a emissão veicular (20,9%), a queima de óleo combustível (30,8%), as emissões de enxofre (14%) e marítimas (0,1%). A Análise de *Clusters* (AC) associou as principais relações existentes entre os elementos químicos detectados e os resultados que, em geral, convergiram com a base de dados obtida pela ACP. Por último, a Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) forneceu as concentrações de cada elemento químico por componente principal. De tal forma, foi possível comparar a assinatura das fontes na RMRJ com dados da literatura e alguns trabalhos anteriores na área.

Abstract

The Rio de Janeiro Metropolitan Region (RJMR), as well as the great urban centers, it is characterized by problems of atmospheric pollution. The inhalable particulate matter, once in the atmosphere, it can cause serious damages to the environment and the human health, mainly in the ultra-fine fractions below 2,5 µm of diameter. Two sampling campaigns were accomplished in RJMR and Stacked Filter Units (SFU) were used: one during the summer of 2008, in the Ilha do Fundão, and other in the winter of 2009, in the Gamboa. Gravimetric, reflectance and Particle Induced X Ray Emission (PIXE) analyses were accomplished to determine the concentration of the aerosols in their fine ($PM_{2,5}$) and coarse ($PM_{2,5-10}$) fractions, the concentration of black carbon (BC) and to characterize these aerosols chemically. The average concentration obtained for the summer were 9,64 $\mu g/m^3$, while in the winter the calculated average were 33,07$\mu g/m^3$. The reflectance data regarding the dry season of 2009 showed averages of 77% for the coarse fraction and 33% for the fine fraction, what indicates the largest presence of BC due to the soot in the fine fraction. The elementary characterization was obtained by the technique PIXE, which detected coming elements of natural and antropic sources. The technique detected the presence of several chemical elements in the inhalable particulate matter, as: Si, P, S, Cl, Ca, Cr, Br, Al, K, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb and Mg. Statistical analyses of receiving models were used to identify and to quantify the main issuing sources regarding the campaign of 2009. The Principal Components Analysis (PCA) identified as main sources of the coarse aerosol the soil suspension (61,9%), P (25,4%), Br and Cl, these two last associated to the marine emissions (11,4%). For the fine aerosol were identified as relevant sources the soil suspension (34,1%), the traffic of the vehicles (20,9%), the burn of fuel oil (30,8%) and the sulfur (14%) and marine emissions (0,1%). The Clusters Analysis (AC) associated the main existent relationships between the chemical elements detected and the results, in general, converged with the base of data obtained by ACP. Last, the Absolute Principal Components Analysis (APCA) supplied the concentrations of each chemical element for main component. In such a way, it was possible to compare the signature of the sources in RJMR with data of the literature and some previous studies.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO 14

1.1. Poluição Atmosférica Urbana 15

1.1.1. Material Particulado 16

1.1.2. Gases 20

1.1.3. Escalas Espacial e Temporal 22

1.1.3.1. Escala Espacial 22

1.1.3.2. Escala Temporal 24

1.2. A Bacia Aérea III da RMRJ 25

1.2.1. Caracterização Geográfica e Climática 27

1.2.2. Emissões de Poluentes 28

1.3. Padrões de Qualidade do Ar 30

1.4. A Poluição do Ar no Rio de Janeiro 33

1.5. Objetivo 39

1.6. Estrutura da Dissertação 40

CAPÍTULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 41

2.1. Processos de Formação e Remoção do Aerossol na Atmosfera 41

2.2. Distribuições Características dos Aerossóis 44

2.3. Composição Química dos Aerossóis 47

2.4. A Influência da Meteorologia 49

2.4.1. A Camada Limite 52

2.5. Modelos Receptores 55

2.5.1. Modelos de Análise Multivariada 56

2.5.1.1. Análise de Componentes Principais (ACP) 56

2.5.1.2. Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) 63

2.5.1.3. Análise de Clusters (AC) 65

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA ……..... 69

3.1. Metodologia de Amostragem 69

3.1.1 Campanha na Estação Úmida de 2008 69

3.1.2 Campanha na Estação Seca de 2009 73

3.2. Metodologia Analítica 76

3.2.1. Gravimetria 76

3.2.2. Refletância 78

3.2.3. PIXE - Análise de Emissão de Raio X Induzido por Partículas 79

3.2.3.1. Fundamentos da Metodologia 79

3.2.3.2. Condições de Utilização do PIXE 82

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 84

4.1. Campanha Experimental de 2008 84

4.1.1. Síntese Sinótica do Período de Amostragem 84

4.1.2. Série Temporal de Concentração das Frações Fina e Grossa do MP 87

4.2. Campanha Experimental de 2009 90

4.2.1. Síntese Sinótica do Período de Amostragem 90

4.2.2. Série Temporal de Concentrações das Frações Fina e Grossa do MP 93

4.2.3. Resultados de *Black Carbon* 97

4.2.4. Composição química do aerossol coletado (Análise PIXE) 103

4.3. Identificação Quantitativa de Fontes – Campanha de 2009 108

4.3.1. Análise de Componentes Principais da Fração Fina 109

4.3.2. Análise por Agrupamento da Fração Fina 110

4.3.3. Análise de Componentes Principais Absoluta da Fração Fina 112

4.3.4. Análise de Componentes Principais da Fração Grossa 115

4.3.5. Análise por Agrupamento da Fração Grossa 117

4.3.6. Análise de Componentes Principais Absoluta da Fração Grossa 118

4.4. Assinatura das Fontes 121

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES 126

5.1. Sugestões para trabalhos futuros 128

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 130

APÊNDICE A 142

APÊNDICE B 149

APÊNDICE C 155

APÊNDICE D 159

APÊNDICE E 162

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 – Variação da temperatura e pressão atmosféricas em relação à altitude 16

Figura 1.2 - Delimitação das sub-regiões da RMRJ 26

Figura 1.3 - Gráfico da normal climatológica correspondente à precipitação pluviométrica do Rio de Janeiro 28

Figura 1.4 - Concentração média anual de partículas inaláveis 38

Figura 1.5 - Evolução média de PI em áreas da RMRJ 38

Figura 1.6 - Concentração máxima diária de partículas inaláveis 39

Figura 2.1 - Classificação de tamanho do aerossol e processos de remoção 42

Figura 2.2 - Distribuição numérica de diferentes aerossóis urbanos 45

Figura 2.3 - Distribuição de tamanho e composição típicas de aerossóis urbanos 48

Figura 2.4 - Influência do sistema climático na dispersão de poluentes 50

Figura 2.5 – Episódio de inversão térmica observado durante a campanha de 2009 53

Figura 2.6 – Evolução da Camada Limite Planetária 54

Figura 2.7 – Esquema da variação da Camada Limite Planetária 55

Figura 2.8 – Método Hierárquico de Ward de redução da soma do quadrado do erro 67

Figura 3.1- Foto mostrando o *inlet* e o amostrador de particulado AFG 70

Figura 3.2 - Fotografia dos três sistemas de amostragem montados na região estudada 71

Figura 3.3 - Fotografia de um dos equipamentos montados em uma mala de coleta 72

Figura 3.4 - Esquema de montagem empregado 73

Figura 3.5 - Foto do *inlet*, contendo o AFG, instalado na Gamboa 74

Figura 3.6 - Timer, Integrador e Horímetro utilizados na campanha de 2009 75

Figura 3.7 - Bomba utilizada na campanha de 2009 75

Figura 3.8 - Balança analítica utilizada na pesagem das membranas 77

Figura 3.9 - Refletômetro modelo M43D utilizado nas análises de refletância 79

Figura 3.10 - Formação de raios-X 80

Figura 3.11 - Equipamento utilizado para análise de PIXE 83

Figura 4.1 - Temperatura média diária observada durante a campanha de 2008 ... 86

Figura 4.2 - Umidade relativa e precipitação observadas durante a campanha de 2008 86

Figura 4.3 – Gráfico da variabilidade de concentração de MP inalável amostrado na estação úmida de 2008 89

Figura 4.4 - Temperatura média diária observada durante a campanha de 2009 ... 92

Figura 4.5 – Umidade relativa e precipitação observadas durante a campanha de 2009 93

Figura 4.6 – Gráfico da série temporal de concentração de MP inalável da campanha de 2009, realizada na Gamboa 94

Figura 4.7 – Gráfico da variabilidade de concentrações de BC fino e grosso para o período 97

Figura 4.8 - Gráfico comparativo das relações BC/Fino e BC/Grosso para a estação seca de 2009 98

Figura 4.9 – Série temporal das concentrações da moda fina e BC correspondente 99

Figura 4.10 - Relação entre as concentrações da moda fina e BC fino para o inverno de 2009 100

Figura 4.11 - Variabilidade das concentrações da moda grossa e BC grosso para o inverno de 2009 101

Figura 4.12 - Relação entre as concentrações da moda grossa e BC grosso para o inverno de 2009 102

Figura 4.13 - Relação modificada entre as concentrações da moda grossa e BC grosso para o inverno de 2009 102

Figura 4.14 - Concentrações médias dos elementos analisados pela técnica PIXE 104

para o período de inverno de 2009 .....

Figura 4.15 - Transporte de minério realizado na região portuária da cidade do Rio de Janeiro 105

Figura 4.16 – Dendograma representativo da análise por agrupamento das variáveis obtidas do particulado fino coletado no inverno de 2009 111

Figura 4.17 – Porcentagem de concentração de particulado fino associada a cada fonte identificada na ACP para a estação seca de 2009 113

Figura 4.18 – Porcentagem de concentração do *black carbon* associada a cada fonte identificada na ACP para a campanha de inverno realizada em 2009..... 115

Figura 4.19 – Dendograma representativo da análise por agrupamento das variáveis obtidas do particulado fino coletado no inverno de 2009..... 117

Figura 4.20 – Porcentagem de concentração do MP grosso associada a cada fonte identificada na ACP para a campanha de inverno realizada em 2009 120

Figura 4.21 – Perfil de ressuspensão do solo obtido a partir da ACPA para a RMRJ no período de inverno de 2009 122

Figura 4.22 – Perfil de emissão veicular obtido a partir da ACPA para a RMRJ no período de inverno de 2009 123

Figura 4.23 – Perfil de queima de óleo combustível obtido a partir da ACPA para a RMRJ no período de inverno de 2009 124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Fontes emissoras e granulometria típicas de material particulado inalável 18

Tabela 1.2 - Síntese das principais fontes fixas poluidoras 19

Tabela 1.3 - Limites das Escalas Espaciais 22

Tabela 1.4 - Taxa de emissão de alguns poluentes por tipologia industrial 29

Tabela 1.5 - Taxa de emissão por bacia aérea 30

Tabela 1.6 - Padrões Nacionais de Qualidade do Ar 31

Tabela 1.7 - Padrões de Qualidade do Ar da EPA 32

Tabela 1.8 - Padrões de Qualidade do Ar da WHO 32

Tabela 1.9 - Faixas de concentrações limitantes ao índice de qualidade do ar 32

Tabela 2.1 – Parâmetros para modelo de distribuições de aerossóis expressos pela soma de três modas log-normal 44

Tabela 2.2 – Concentrações (ng/m^3) de elementos traço encontrados em aerossóis atmosféricos com distribuições de tamanho variadas 49

Tabela 2.3 – Representação utilizada para Matriz dos *Factor Loadings* 62

Tabela 4.1 - Dados de concentração do MP inalável amostrado na estação úmida de 2008 88

Tabela 4.2 - Dados de precipitação mensal acumulada e concentração média mensal de particulado inalável total 95

Tabela 4.3 - Comparação entre os resultados (concentração de grossos e finos) obtidos neste trabalho com os resultados publicados por outros autores em áreas urbanas 96

Tabela 4.4 - Comparação entre os resultados (concentrações de BC fino) obtidos neste trabalho com os resultados publicados por outros autores em áreas urbanas 103

Tabela 4.5 - Comparação da concentração elementar do MPF com outros trabalhos 106

Tabela 4.6 - Comparação da concentração elementar do MPG com outros trabalhos 107

Tabela 4.7 - Matriz de *Factor Loadings* obtida a partir da Análise de Componentes Principais da fração fina do aerossol coletado durante a Amostragem do Inverno de 2009 109

Tabela 4.8 – Matriz *Factor Loadings* Absoluta com as concentrações elementares associadas a cada fator, obtida por ACPA, para o particulado fino coletado durante o inverno de 2009 112

Tabela 4.9 - Matriz de *Factor Loadings* obtida a partir da Análise de Componentes Principais da fração grossa do aerossol coletado durante a Amostragem do Inverno de 2009 116

Tabela 4.10 – Matriz *Factor Loadings* Absoluta com as concentrações elementares associadas a cada fator, obtida por ACPA, para o particulado grosso coletado durante o inverno de 2009 119

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A poluição atmosférica caracteriza-se cada vez mais como um dos principais fatores de degradação da qualidade de vida das populações que vivem em grandes centros urbanos. Este quadro constitui um problema que tende a se agravar devido, essencialmente, ao desenvolvimento desequilibrado dos espaços urbanos e ao aumento significativo da mobilidade das populações, com o conseqüente incremento dos níveis de tráfego rodoviário.

A Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ), densamente povoada e constituída por parques industriais de grande e médio porte, apresenta características físicas tais como a topografia acidentada, a proximidade do mar e da Baía de Guanabara que produzem um fluxo de ar complexo e heterogêneo quanto à distribuição e dispersão dos poluentes. Além disso, o clima tropical propicia reações químicas e fotoquímicas na atmosfera, que geram poluentes (CIDE, 2008).

Alguns poluentes gasosos e particulados inaláveis presentes na atmosfera são tóxicos e cancerígenos, afetando a saúde da população. Estudos de Castro *et al.* (2003), Daumas *et al.* (2004), Oliveira e Ferreira (2007) revelam que a RMRJ sofre com os efeitos da poluição atmosférica.

Os níveis de poluição dos grandes centros urbanos brasileiros já excederam os padrões aceitos internacionalmente, em especial, com relação aos níveis de material particulado em suspensão. Segundo dados do World Bank, em 1998, estes níveis, em São Paulo, em maior proporção, e no Rio de Janeiro, já superavam cidades como Los Angeles, Buenos Aires, Nova Iorque, Tóquio e Londres.

Os aerossóis desempenham papel importante no clima e na composição química atmosférica. Os aerossóis apresentam propriedades de espalhamento da radiação solar em diversas direções, atuam como núcleo de condensação das gotas de água em nuvens, além de participarem das reações químicas na atmosfera. A influência radiativa desses particulados vem aumentando consideravelmente com o desenvolvimento industrial e

tecnológico das cidades. Adicionalmente, o lançamento dos gases de efeito estufa na atmosfera contribui ainda mais para as alterações climáticas dos centros urbanos (Jonas *et al*., 1995; Andreae e Crutzen, 1997).

Tendo em vista o cenário de poluição atmosférica das grandes cidades nacionais, campanhas de monitoramento ambiental na RMRJ são fundamentais para auxiliar os órgãos estaduais e municipais na avaliação dos efeitos de particulados e gases na saúde da população, contribuindo, assim, na tomada de decisões estratégicas para o controle da qualidade do ar.

1.1 Poluição Atmosférica Urbana

A atmosfera é um sistema termo-hidrodinâmico constituído por partículas sólidas, líquidas e por gases, que mantêm, entre si, um processo de interação físico-química constante. Em uma área urbana, além dos componentes naturais presentes, são lançados na atmosfera gases e partículas, poluentes ou não, que, sob diferentes condições de umidade, radiação solar, pressão e temperatura, reagem formando poluentes adicionais aos já emitidos e contribuindo para o agravamento da poluição dos grandes centros urbanos (Castanho, 1999).

A atmosfera é dividida em algumas camadas tendo como base a temperatura. São elas a troposfera, a estratosfera, a mesosfera, a termosfera e a exosfera.

Destas, as mais significantes são a troposfera, que se estende a partir da superfície terrestre até uma altitude que varia aproximadamente entre 11 e 15 km, maior no Equador e menor nos pólos. A estratosfera varia da faixa de 11 a 15 km até próximo de 50 km. A temperatura da troposfera varia, em média, de 15ºC ao nível do mar a -56ºC no limite superior. A temperatura média da estratosfera aumenta de -56ºC no limite com a troposfera até – 2 ºC na fronteira superior. O motivo deste aumento é a absorção da energia solar ultravioleta pelo ozônio na estratosfera (Liou, 1980).

A Figura 1.1 ilustra o perfil de temperatura, pressão e altitude de algumas camadas da atmosfera.

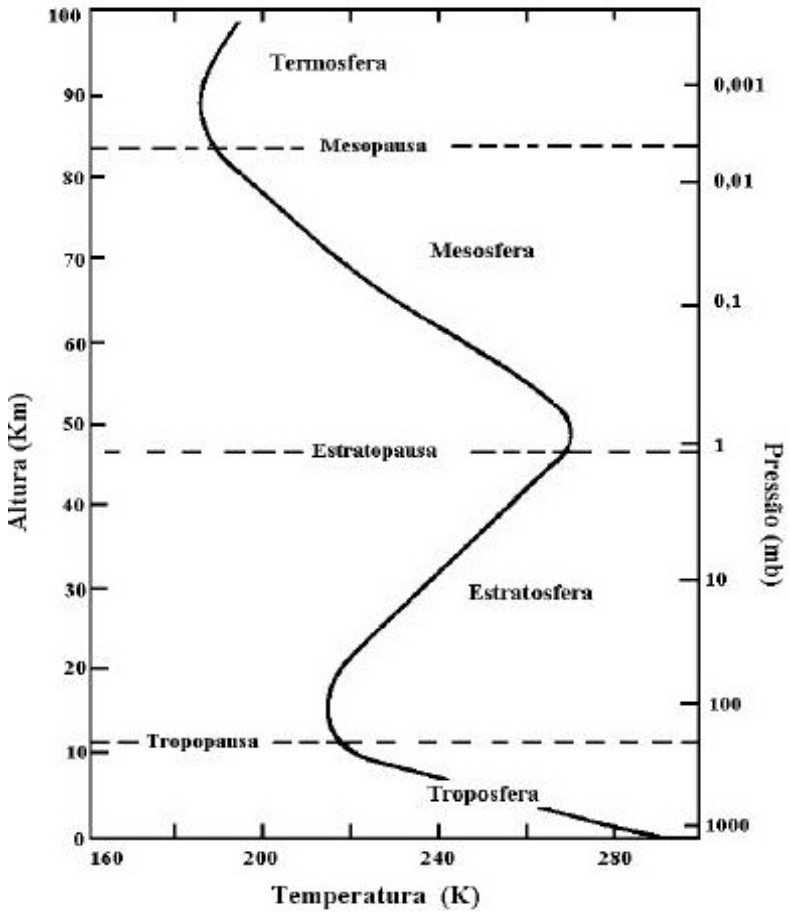


Figura 1.1 - Variação da temperatura e pressão atmosférica em relação à altitude.
(**Fonte:** Liou, 1980)

1.1.1 Material Particulado

Aerossóis atmosféricos são partículas sólidas ou líquidas presentes no ar, com exceção da água pura. Os materiais particulados (MP) podem permanecer na atmosfera por longos períodos ou depositarem-se pela ação da gravidade, permanecendo poucos segundos no ar (Vallero, 2008). Essa diferença com relação ao tempo de residência de cada partícula na atmosfera depende do seu tamanho, relacionado com o diâmetro aerodinâmico. Este é definido como o diâmetro equivalente ao de uma partícula esférica de densidade unitária, que possui velocidade de sedimentação igual à da partícula em questão (Hinds, 1982).

Os aerossóis na troposfera podem influenciar o clima de duas formas: diretamente, através da reflexão e absorção da radiação solar; ou indiretamente, por meio de alterações nas propriedades radiativas das nuvens. Os aerossóis podem ser representados

quantitativamente pela sua espessura ótica, que expressa a quantidade total de partículas da coluna atmosférica integrada. Quanto maior a espessura ótica dos aerossóis, mais significativo o impacto no balanço radiativo (Artaxo *et al.*, 2006). Dados de Procópio *et al.* (2003) evidenciam que os valores de espessura ótica medidos na Amazônia estão entre os mais elevados de toda a rede de monitoramento da *National Aeronautics and Space Administration* (NASA).

As partículas de aerossóis atmosféricos apresentam tamanhos variados, com diâmetros na faixa de 10^{-3} a 100 μm (Hinds, 1982). O material particulado inalável (MP_{10}) possui diâmetro aerodinâmico até 10 μm e pode ser dividido, basicamente, em duas modas[1] definidas por intervalos de tamanho nos quais há maior concentração de partículas: a moda fina, com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm ($MP_{2,5}$) e a moda grossa, com diâmetros entre 2,5 μm e 10 μm ($MP_{2,5-10}$). Essa divisão é bastante representativa, pois cada fração de MP apresenta propriedades físico-químicas diferentes (Castanho, 1999; Jacomino *et al.*, 2007). A concentração de MP_{10} é, portanto, a soma das concentrações das frações fina e grossa.

O MP_{10} é normalmente constituído por partículas primárias, formadas a partir de processos mecânicos, como cinzas de combustão, emissões biogênicas naturais, ressuspensão de poeira do solo por ventos e sal marinho (NaCl) (Jacomino *et al.*, 2007).

O $MP_{2,5}$ contém espécies químicas que oferecem risco potencial ao meio ambiente e à saúde humana como ácidos, metais pesados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH's). As partículas finas geralmente são provenientes de emissões secundárias a partir de reações químicas na atmosfera (conversões gás – partícula) dos poluentes em contato com a radiação solar ou com o vapor de água. Exemplos de emissões naturais secundárias são os sulfatos oriundos de gases biogênicos e de dióxido de enxofre vulcânico (Jonas *et al.*, 1995).

Adicionalmente, comparadas com partículas de diâmetro entre 2,5 e 10 μm, o particulado de moda fina está diretamente relacionado com as emissões antropogênicas.

[1] A moda do particulado inalável corresponde às suas frações fina e grossa. A moda fina diz respeito à fração com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 μm, enquanto a moda grosa abrange as partículas com diâmetros na faixa de 2,5 μm a 10 μm.

Neste grupo estão incluídas as emissões veiculares, a queima de biomassa e as atividades industriais (EPA, 1997). A Tabela 1.1 mostra uma estrutura de classificação do MP de acordo com a sua fonte emissora, natural ou antropogênica, e com a granulometria, fina ou grossa.

Tabela 1.1 – Fontes emissoras e granulometria típicas de material particulado inalável (Adaptado de Jonas *et al.*, 1995).

EMISSÃO	FONTE	TIPO	GRANULOMETRIA
Poeira do solo	Natural	Primária	Grossa
Sal marinho			
Poeira vulcânica			
Sulfatos biogênicos		Secundária	Fina
SO_2 vulcânico			
VOC's			
Poeira Industrial (exceto fuligem)	Antropogênica	Primária	Grossa e Fina
Fuligem			Fina
Queima de Biomassa (exceto fuligem)			
Sulfatos		Secundária	Fina
NO_x			Grossa
VOC's			Fina

VOC's – Compostos Orgânicos Voláteis

As fontes antropogênicas podem ser classificadas em fixas ou estacionárias e móveis. As fontes fixas ou estacionárias são representadas por um número enorme de atividades que realizam combustão em locais fixos e unidades em que os processos intrinsecamente geram emissões (Tabela 1.2). Também estão incluídas nessa categoria atividades não industriais, como lavanderias, padarias, hotéis, hospitais e outras. Já as fontes móveis são caracterizadas por uma ampla variedade de veículos, além de máquinas e equipamentos que geram poluição atmosférica e podem se mover ou serem movidos de um local a outro (Loureiro, 2005).

O particulado inalável, conjunto de partículas das modas fina e grossa inferiores a 10 μm, é constituído essencialmente por sulfatos, nitratos, amônia, aerossol carbonáceo, sais marinhos, elementos de solo (Al, Si, Ca, Fe), metais pesados (Pb, Zn, V, Ni, Cd, Cr, entre outros) e água (Castanho, 1999). O material particulado fino é aquele que apresenta risco mais severo à saúde humana, causando vários problemas respiratórios como a asma e

a bronquite, além de reduzir a visibilidade em altas concentrações e contribuir para a formação da chuva ácida (Saldiva, 1991; Cardu e Baica, 1999).

Tabela 1.2 - Síntese das principais fontes fixas poluidoras (**Fonte:** Adaptado de Mitra *et al.,* 2002).

FONTES FIXAS DE POLUIÇÃO
Fornos, caldeiras e outros equipamentos que utilizam como combustível carvão, óleo combustível, gás liquefeito de petróleo, madeira, bagaço e óleo residual.
Turbinas, caldeiras e compressores para geração de energia elétrica e motores industriais.
Indústria de Petróleo Refino Transporte e Distribuição Processamento de gás
Indústria de produtos minerais Plantas de produção de asfalto a quente Manufatura de refratários Produção de cimento Produção de cerâmicos Manufaturas com fibra de vidro Manufaturas com gesso
Indústria Metalúrgica
Flares

O aerossol carbonáceo, constituído por carbonos orgânicos primários e secundários, é reconhecidamente o componente mais abundante em massa no aerossol urbano (Turpin, 1999).

A combustão incompleta de combustíveis fósseis ou biocombustíveis produz fuligem na forma elementar, *black carbon* (BC), que corresponde à fração do material carbonáceo que absorve a luz visível. O BC constitui cerca de 5 a 15% do $MP_{2,5}$ presente em áreas urbanas (Husain *et al.*, 2007).

As duas principais formas de deposição atmosférica do material particulado são a úmida e a seca. A primeira, mais eficiente para a deposição de partículas grossas, compreende os processos de remoção através da chuva ou neve. A segunda envolve a transferência de partículas para todos os tipos de superfície (plantas, solos, rochas, água e materiais) através da ação gravitacional ou difusão térmica (Kondratyev *et al.*, 2006).

Diferentemente da deposição úmida, é complexo estimar os fluxos de deposição seca face ao elevado número de variáveis envolvidas em seu controle.

1.1.2 Gases

Uma das principais características da atmosfera terrestre é que ela é um ambiente oxidante, fenômeno que se explica pela alta concentração de oxigênio diatômico, O_2. Quase todos os gases liberados no ar, sejam estes substâncias naturais ou poluentes, são totalmente oxidados e seus produtos finais ao longo do tempo são depositados na superfície da Terra. Desse modo, as reações de oxidação são vitais para a remoção dos poluentes do ar (Baird, 2002).

Os poluentes gasosos de importância destacada no contexto ambiental são o dióxido de carbono (CO_2); o monóxido de carbono (CO); os hidrocarbonetos não queimados (H_nC_m); os óxidos de enxofre (SO_X); os óxidos de nitrogênio (NO_X) e o O_3 (ozônio) (Negri, 2002).

O CO_2, emanado na atmosfera, é um gás inodoro e incolor que normalmente não representa um perigo direto à vida quando em baixas concentrações, mesmo que liberado continuamente a partir do solo ou durante erupções pontuais. Isto se deve ao fato de tal poluente diluir-se muito rapidamente na atmosfera. Por outro lado, em altas concentrações, o CO_2 pode ser letal. Este gás, encontrando-se em níveis de concentração elevada pode fluir para áreas de baixo relevo e, assim, asfixiar toda a vida em seu domínio (Sher, 1998).

O CO_2 age como se fosse a cobertura de uma estufa sobre o planeta, permitindo a passagem da radiação solar visível e ultravioleta, mas evitando a liberação da radiação infravermelha emitida ou refletida pela superfície da Terra. Assim, pela ação do efeito estufa natural, a atmosfera se mantém cerca de 30°C mais aquecida, possibilitando, com isso, a existência da vida no planeta (Geromini, 2004). Somando-se ao processo natural, as atividades antrópicas resultaram em contribuições maiores desse gás de efeito estufa, acentuando as suas concentrações na atmosfera e contribuindo para o aquecimento global. Dados do *Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC (2007), revelam que a

concentração de CO_2 na atmosfera, em 2005, alcançou valores máximos próximos a 379 ppm, nunca registrados anteriormente.

Os compostos orgânicos voláteis (VOC's) são importantes precursores da formação de ozônio (O_3) na atmosfera, dos quais tanto os VOC's biogênicos quanto os antropogênicos influenciam nesse processo de formação (Konig *et al.*; 1995, Borbon *et al.,* 2004). Os hidrocarbonetos, com exceção do metano (CH_4), também apresentam diferentes efeitos na geração do O_3 devido às diferentes taxas de reação, sendo necessários estudos do perfil de VOC's na atmosfera e das fontes emissoras para o desenvolvimento de um programa de controle (Lung *et al.*, 2006).

As emissões de SO_x dependem da quantidade de enxofre presente no combustível. Praticamente todo o enxofre do combustível reage com o oxigênio formando, em seqüência, SO_2 e SO_3. Os óxidos de enxofre são gases incolores detectados pelo odor de enxofre e irritam muito as mucosas dos olhos e afetam o sistema respiratório (Saldiva, 1991). Na atmosfera, o SO_2 reage com o vapor de água e o oxigênio formando os sulfatos e o ácido sulfúrico, originando, assim, a chuva ácida.

Os óxidos NO_x compreendem fundamentalmente o óxido de nitrogênio (NO) e o dióxido de nitrogênio (NO_2). Esses compostos são formados em processos de combustão devido à reação química entre o oxigênio e o nitrogênio, pois ambos podem estar presentes no ar ou no combustível e a formação de NO é mais notável do que a de NO_2. No entanto, quando lançado na atmosfera o NO é completamente convertido a NO_2, que é um gás menos reativo quando comparado ao NO (Villela e Silveira, 2006). O NO_2 reage com todas as partes do corpo expostas ao ar (pele e mucosas), com efeitos tóxicos principalmente nos pulmões e no sistema respiratório periférico (Saldiva, 1991).

O tempo de residência dos gases na atmosfera varia de minutos a séculos. O longo período de permanência e as conseqüências devido à presença destes gases na atmosfera são motivos de expressivas discussões a respeito do controle das emissões nos países potencialmente poluidores.

1.1.3 Escalas Espacial e Temporal

A meta para um planejamento de amostragem ou monitoração da qualidade do ar consiste em obter uma distribuição espacial e temporal correta e que permita medições de concentrações representativas da qualidade do ar de uma determinada região.

As principais características ou parâmetros que precisam ser previstos para uma rede de monitoração, além dos poluentes a serem medidos e como medi-los, são a abrangência no espaço e o tempo ou período de medição, as chamadas escalas espacial e temporal das medições.

1.1.3.1 Escala Espacial

A abrangência geográfica ou espacial da rede pode ser classificada conforme a Tabela 1.3, na qual são resumidos alguns critérios estabelecidos pela *Environmental Protection Agency* (EPA).

Tabela 1.3 - Limites das Escalas Espaciais (**Fonte:** Adaptado de Frondzi, 2008).

ESCALA ESPACIAL
100 m < **Microescala** < 500 m
500 m < **Escala de Bairro** < 4000 m
4000 m < **Escala Média** < 50 km
50 km < **Escala Regional** < 500 km
Escala Ampla > 500 km

A microescala é uma área que pode variar desde dezenas de metros até algumas centenas de metros. Este tipo de escala é importante quando as fontes emissoras estão próximas ao solo, as concentrações são altas e diminuem drasticamente com a distância. Um exemplo prático consiste nas medições de material particulado emitido por motores diesel em locais como estações rodoviárias, locais de pagamento de pedágio em estradas e locais com carga e descarga de caminhões (Frondzi, 2008).

A escala de bairro ou área de uso homogêneo inclui os bairros ou áreas de características homogêneas. Dessa forma, existem algumas possibilidades de monitoramento, dependendo do caso. A primeira delas é quando se deseja monitorar um bairro dentro de uma cidade ou área metropolitana com uma rede sofisticada, na qual uma

única estação represente a qualidade do ar da maior área possível. O segundo caso ocorre quando existe uma fonte emissora média de interesse especial devido à toxidez das emissões ou ao incômodo que elas produzem. Um terceiro caso inclui estudos especiais, como aqueles decorrentes da contaminação do solo por indústrias químicas ou de pesticidas antigas e desativadas, que apresentam como conseqüência o alto grau de incidência de doenças específicas.

Em uma escala média, geralmente, o interesse está na monitoração da qualidade do ar de uma cidade pequena ou média ou do impacto de uma grande indústria ou pólo industrial.

A escala regional ou bacia aérea, objeto do presente estudo, contempla áreas maiores que, a princípio, abrangem diferentes municípios. Exemplos clássicos desse estudo são a rede regional de mais de 100 estações existentes ao sul dos Grandes Lagos no centro dos Estados Unidos; a rede de estações da Holanda, que visa monitorar principalmente a emissão de poluentes de países vizinhos; e a rede de estações da EPA que visa estudar os efeitos das emissões de grandes termoelétricas a carvão na costa leste do país, sobretudo a geração de chuva ácida. No Brasil, são poucas as redes de monitoramento com essa magnitude. Destaca-se a do Vale do Paraíba, que abrange os Estados de São Paulo e Rio de Janeiro (Frondzi, 2008). Apesar do presente trabalho não consistir em um monitoramento e sim em amostragens sucessivas da qualidade do ar em pontos específicos, o mesmo visa extrapolar para outras áreas da RMRJ os resultados obtidos, a partir de comparações com outros trabalhos.

Por último, a escala ampla consiste em redes denominadas de escala continental ou planetária. Este tipo de rede utiliza instrumentos com limites de detecção ainda menores que os normais, chamados comumente de níveis-traço. Basicamente, objetiva estudar a concentração de poluentes de fundo, *background*, na atmosfera do planeta. A preocupação com a movimentação de poluentes a longas distâncias ganhou prioridade nos últimos anos e, em função disso, estão surgindo várias redes de escala ampla, especialmente na União Européia e Estados Unidos, por integração de várias redes de amplitude regional (Frondzi, 2008).

1.1.3.2 Escala Temporal

Com relação à escala temporal do monitoramento da qualidade do ar devemos considerar dois aspectos diferentes e separados, sendo ambos de grande importância: a freqüência e a duração das medições.

O primeiro aspecto a ser considerado é a freqüência. Como os padrões existentes para particulados incluem a média anual e o segundo pior dia do ano, teoricamente, devem ser realizadas amostragens ou medições contínuas todos os dias do ano, calculada a média anual, assim como o pior e o segundo pior dia do ano. Caso se use monitoramento contínuo isto não representa um problema, pois os instrumentos medem continuamente e geralmente arquivam os dados como médias horárias. A partir destes dados brutos horários, utiliza-se uma planilha eletrônica para calcular as médias diárias e, a partir destas, a média anual (Frondzi, 2008).

Já o segundo aspecto a ser considerado no estudo da escala temporal deve ser a duração. Pode-se dividir a duração das campanhas de medição em quatro casos separados. No primeiro, as estações ou redes do governo, visando acompanhar e monitorar a situação em um bairro ou região urbana, realizam medições de duração indefinida, isto é, permanecem por muitos anos.

Um segundo caso em que existe bastante controvérsia no país é quando as medições são parte dos trabalhos de Estudos de Impacto Ambiental. É bem freqüente que o empreendedor, seja empresa privada, estatal ou até o próprio governo, uma vez decidido que levará à frente o empreendimento compre o terreno e queira começar imediatamente a construção, tentando minimizar a demora (o que inclui tentar minimizar o período de medições da qualidade do ar). Esse tipo de comportamento é visto, repetidas vezes, no Brasil, inclusive para grandes termoelétricas, fábricas de cimento e até pólos industriais.

O terceiro tipo de situação de relevância é o de redes visando monitorar grandes empreendimentos industriais. Na maioria dos casos, uma vez iniciado o monitoramento, dificilmente ele será parado ou interrompido. Geralmente ocorre o contrário, ou seja, primeiro é instalada uma estação e após alguns meses ou anos são adicionadas outras

estações ou, em caso de aumento no número e concentração de poluentes, é feita uma atualização para incluir monitores contínuos.

O quarto e último caso importante relacionado com a duração de campanhas de monitoramento refere-se aos estudos de longo prazo com objetivos de pesquisa feita por Universidades e Institutos de pesquisas. Nesses casos, sobretudo nos estudos toxicológicos e de efeitos, pela sua própria natureza, as campanhas são de duração prolongada. Estudos de tendências também normalmente são de longo prazo e não devem ser interrompidos. Uma exceção, por exemplo, são os estudos na área amazônica sobre queimadas. Como esse tipo de atividade normalmente ocorre somente durante algumas estações do ano, a campanha, geralmente, acompanha o período das queimadas (Frondzi, 2008).

1.2 A Bacia Aérea III da RMRJ

A RMRJ é formada por 17 municípios, ocupa 14,9% da área total do Estado e concentra, em aproximadamente 6.500 km^2, uma população superior a 1 milhão de pessoas, cerca de 80% do Estado, dos quais 60% vivem no município do Rio de Janeiro. Em escala nacional, a RMRJ é aquela que apresenta a segunda maior densidade demográfica (1.900 hab./Km^2) e o maior grau de urbanização (99,31%), responsável pela geração de aproximadamente 80% da renda interna do Estado e de 13% da nacional. Adicionalmente, na RMRJ encontra-se a segunda maior concentração de população, veículos, indústrias e fontes emissoras de poluentes do país, gerando sérios problemas de poluição do ar (INEA, 2007).

Levando-se em consideração as influências da meteorologia e da topografia, a Região Metropolitana está dividida em quatro sub-regiões, de acordo com a Figura 1.2 (INEA, 2007):

- **Sub-região I -** com uma área de 730 km^2, compreende os distritos de Itaguaí e Coroa Grande, no município de Itaguaí; os municípios de Seropédica, Queimados e Japerí e as regiões administrativas de Santa Cruz e Campo Grande, no município do Rio de Janeiro;

- **Sub-região II -** com uma área de cerca de 140 km^2, envolve as regiões administrativas de Jacarepaguá e Barra da Tijuca, no município do Rio de Janeiro;

- **Sub-região III -** ocupa uma área de cerca de 700 km^2. Abrange os municípios de Nova Iguaçu, Belford Roxo e Mesquita; os distritos de Nilópolis e Olinda, no município de Nilópolis; os distritos de São João de Meriti, Coelho da Rocha e São Mateus, no município de São João de Meriti; os distritos de Duque de Caxias, Xerém, Campos Elíseos e Imbariê, no município de Duque de Caxias; os distritos de Guia de Pacobaíba, Inhomirim e Suruí, no município de Magé e as regiões administrativas de Portuária, Centro, Rio Comprido, Botafogo, São Cristóvão, Tijuca, Vila Isabel, Ramos, Penha, Méier, Engenho Novo, Irajá, Madureira, Bangu, Ilha do Governador, Anchieta e Santa Tereza, no município do Rio de Janeiro;

- **Sub-região IV -** com área de cerca de 830 km^2, abrange parte do Município de Niterói, além dos municípios de São Gonçalo, Itaboraí, Magé e Tanguá.

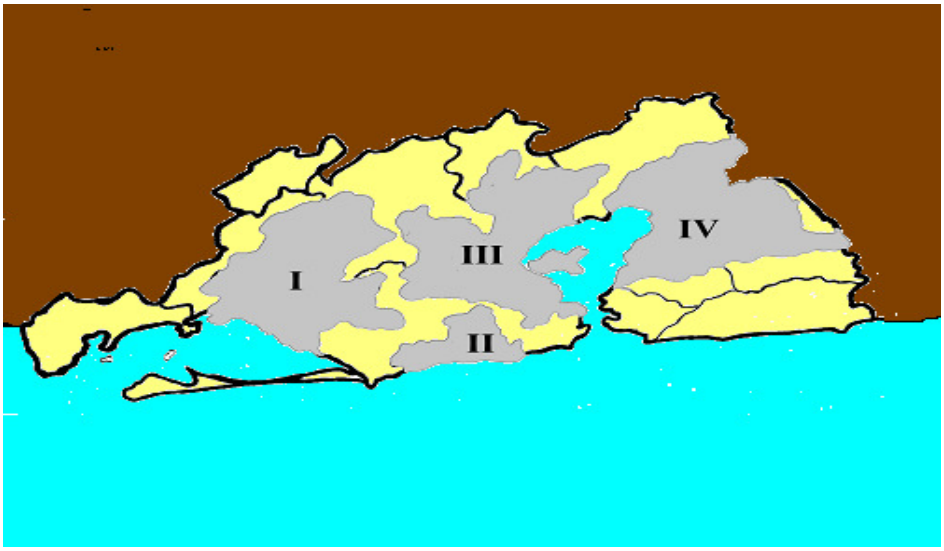


Figura 1.2 – Delimitação das sub-regiões da RMRJ (**Fonte:** INEA, 2007).

A sub-região III compreende a Bacia Aérea III, que será o objeto de estudo desta dissertação, levando-se em conta as condições climatológicas e topográficas da RMRJ, essencialmente relevantes para a avaliação da qualidade do ar.

1.2.1 Caracterização Geográfica e Climática

A Bacia Aérea III está localizada no litoral sudeste brasileiro, na parte centro oeste do Estado do Rio de Janeiro, entre os paralelos 22º48'14" e 22º54'10" de latitude Sul, e os meridianos 43º02'26" e 43º27'04" de longitude Oeste. Limita-se ao norte com os municípios de Duque de Caxias e Magé; ao sul com o município do Rio de Janeiro; a oeste com os municípios de Nova Iguaçu, Rio de Janeiro e Duque de Caxias, e a leste com o município de Magé e a Baía de Guanabara (CIDE, 2008).

A topografia da Bacia Aérea III é caracterizada pela presença dos maciços litorâneos da Tijuca, Pedra Branca e Gericinó-Mendanha com pontos culminantes de 1.024m, 1.021m e 887m de altitude, respectivamente. O maciço da Tijuca se comporta como uma barreira ao vento de Sul, interferindo na dispersão de poluentes gerados na zona Sul da cidade do Rio de Janeiro. Os maciços da Tijuca, Pedra Branca e Gericinó-Mendanha, localizados a oeste da RMRJ, devido as suas altitudes dificultam a penetração da brisa marinha até os bairros e municípios a sotavento dos mesmos (Oliveira *et al.*, 2003).

A despeito do clima, este pode ser resumido em duas estações bem definidas com um verão chuvoso e um inverno seco. Parâmetros climáticos como temperatura do ar, direção e velocidade dos ventos, e umidade relativa são importantes na caracterização climática da RMRJ.

A avaliação do comportamento mensal da temperatura do Rio de Janeiro revela que as temperaturas médias mais altas são registradas no trimestre janeiro/fevereiro/março e as mínimas concentram-se no período entre junho e setembro. Com relação à precipitação total, através dos valores normais climatológicos, pode ser identificado que na região os maiores níveis de precipitação encontram-se mais distribuídos entre os meses mais quentes (verão). Também pode ser verificado um período mais seco que ocorre durante os meses de inverno (INEA, 2007). A Figura 1.3 mostra a normal climatológica da precipitação média para o Rio de Janeiro no período de 1961 a 1990.

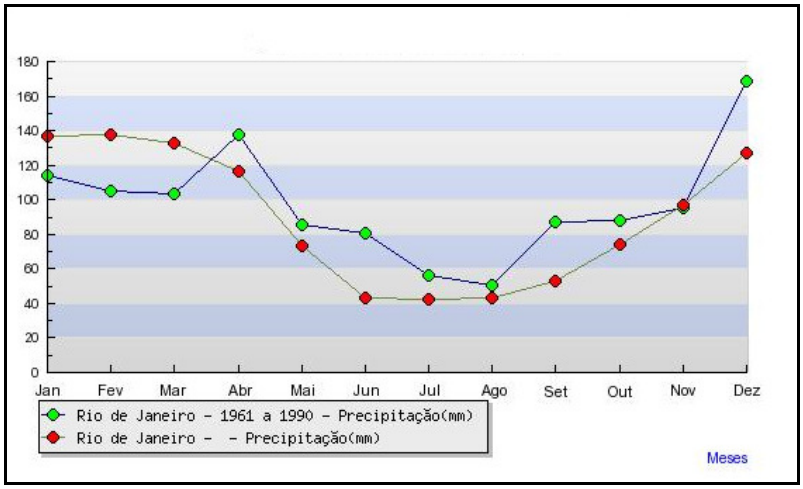


Figura 1.3 – Gráfico da normal climatológica correspondente à precipitação pluviométrica do Rio de Janeiro (**Fonte:** INMET, 2008).
Os pontos em vermelho correspondem às médias mensais de precipitação em 2008.

Segundo o Instituto Estadual do Ambiente (INEA), a climatologia dos ventos no Rio de Janeiro, elaborada pela empresa Telecomunicações Aeronáuticas S.A. (Tasa), evidencia que a maior freqüência dos ventos no Estado é do setor sul-sudeste para nordeste durante quase todo o ano.

A umidade relativa do ar apresenta pouca variação entre os meses do ano. A maior diferença registrada é de 3% em média. No que tange a outros parâmetros, como as médias de nebulosidade, são verificados mínimos nos meses de julho e agosto e máximos em dezembro. A região freqüentemente apresenta alguma nebulosidade devido, em grande parte, a proximidade de fontes de umidade como o oceano e a Baía de Guanabara (INEA, 2007).

1.2.2 Emissões de Poluentes

Segundo o Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da RMRJ realizado pelo INEA, em maio de 2004, as principais fontes fixas e móveis de poluentes da região totalizam 425 empresas, com 1641 fontes diferentes de emissão de poluentes, e 187 vias de tráfego. As fontes naturais, tais como queimadas, desgaste do solo e erosão eólica não foram consideradas, assim como atividades de baixo potencial poluidor.

A RMRJ é a segunda mais desenvolvida industrialmente do país e, dentre as suas tipologias industriais (Tabela 1.4), merecem destaque os setores químico, petroquímico, de cerâmica, têxtil, alimentícia e de geração de energia.

Tabela 1.4 – Emissão de alguns poluentes por tipologia industrial (x 1000 ton/ano). (Adaptado de INEA, 2007)

SETOR	POLUENTES				
	SO_2	NO_X	CO	HC*	MP_{10}
Químico	0,87	0,98	0,29	2,19	0,50
Petroquímico	28,16	11,49	2,11	23,19	2,12
Cerâmico	2,66	0,60	2,14	0,03	1,27
Têxtil	0,42	0,17	0,08	0,01	0,04
Alimentícia	1,32	0,78	0,25	0,04	0,17
Geração de Energia	20,37	14,02	0,47	0,12	5,40

* HC - Hidrocarbonetos

O Rio de Janeiro conta com uma frota de veículos com idade avançada, transporte público deficiente, fiscalização ineficaz e falta de planejamento, configurando um cenário caótico para o tráfego. Dados do DETRAN- RJ revelam que a frota do Grande Rio é estimada em torno de 2.200.000 veículos, incluindo automóveis, motos, ônibus e caminhões (DETRAN-RJ, 2010). A Avenida Brasil, devido ao imenso fluxo de veículos, é responsável por 25 a 30% do total de poluentes atmosféricos emitidos pelas vias de tráfego (INEA, 2004).

A emissão por veículos movidos a diesel e gasolina é a principal fonte de gases poluentes e material particulado inalável de fração fina na atmosfera. A combustão incompleta gera CO, NO_x, SO_2, particulado *black carbon* e alguns hidrocarbonetos que são produzidos secundariamente na atmosfera. Compostos como benzeno, tolueno e xileno (BTX) são emitidos a partir da combustão incompleta ou por evaporação direta do combustível. Já o álcool é um combustível menos agressivo ao ambiente, pois não emite material particulado, contudo forma como produto de sua combustão incompleta aldeídos que são cancerígenos.

Com relação ao particulado inalável grosso, o solo ressuspendido é o principal componente. Essa fração do material particulado é proveniente de solo exposto em ruas de terra e poeira que se acumula nas ruas, de onde é ressuspendido por ventos e através da própria movimentação dos veículos.

As emissões de particulado inalável (PI) MP_{10}, Tabela 1.5, monitorado pelo INEA na Bacia Aérea III, somente são inferiores às da Bacia Aérea I, local este caracterizado pelo acelerado crescimento industrial.

Tabela 1.5 – Emissão de poluentes por Bacia Aérea (x 1000 ton/ano) (**Fonte:** INEA, 2007).

REGIÃO	POLUENTES				
	SO_2	NO_X	CO	HC	MP_{10}
Bacia I	21,48	14,55	0,92	0,31	5,90
Bacia II	0,01	0,14	0,13	0,74	0,36
Bacia III	29,41	13,30	2,80	24,44	2,50
Bacia IV	3,80	1,28	2,36	0,13	1,39
Total Geral	**55,76**	**30,27**	**6,38**	**25,85**	**10,58**

1.3 Padrões de Qualidade do Ar

A primeira legislação brasileira para controle da qualidade do ar foi o Edito nº 0231 de 27 de abril de 1976. Neste edito padrões de emissões foram usados para estabelecer os níveis máximos de concentração permitida a fim de proteger a saúde da população. Esses padrões foram extraídos da legislação americana (a mais avançada do mundo na época) e se adequavam pouco à realidade brasileira (Santos e Rodrigues, 1998).

Em 1989 o governo brasileiro instituiu o PRONAR – Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar pela Resolução CONAMA 05/89. O objetivo principal da resolução foi restringir os níveis de poluentes por fonte de poluição atmosférica, limitando emissões por todo o país, considerando tipologia de fonte e poluentes prioritários e usando padrões de qualidade do ar como estratégia complementar de controle.

Levando em consideração as novas metas de qualidade do ar estabelecidas pelo PRONAR, foi publicada uma nova Resolução CONAMA (003/1990) substituindo o Edito 0231/1976. Os padrões de qualidade do ar são metas a serem obtidas através de uma estratégia baseada em padrões de emissões (Santos e Rodrigues, 2007). Essa resolução estabelece padrões para material particulado, fumaça, partículas inaláveis, SO_2, CO, O_3, NO_2 e ainda vários métodos de amostragem e análise de poluentes (Tabela 1.6).

O CONAMA, entretanto, não estabelece padrões de qualidade do ar para material particulado com diâmetro aerodinâmico inferior a 2,5 µm, capaz de atingir o sistema respiratório inferior, formado pelos bronquíolos, brônquios e alvéolos pulmonares.

As evidências sobre os efeitos danosos do particulado fino ($MP_{2,5}$) à saúde humana contribuíram para que a EPA elaborasse um padrão de qualidade do ar específico para esta fração do particulado inalável (Tabela 1.7). Assim como a EPA, a *World Health Organization* (WHO) também preconiza valores padrões para qualidade do ar quanto a alguns poluentes, dentre eles o particulado inalável fino e grosso (Tabela 1.8).

Tabela 1.6 – Padrões Nacionais de Qualidade do Ar (**Fonte:** Resolução CONAMA Nº 3 de 28/06/1990).

POLUENTE	TEMPO DE EXPOSIÇÃO	PADRÃO PRIMÁRIO[2]	PADRÃO SECUNDÁRIO[3]	MÉTODO DE AMOSTRAGEM
PTS	MA 24 h * MG anual	240 µg/m^3 80 µg/m^3	150 µg/m^3 60 µg/m^3	Amostrador de Grandes Volumes ou Método Equivalente
MP_{10}	MA 24 h * MA anual	150 µg/m^3 50 µg/m^3	Igual ao primário	Método de Separação Inercial/Filtração ou Método Equivalente
FUMAÇA	MA 24 h * MA anual	150 µg/m^3 60 µg/m^3	100 µg/m^3 40 µg/m^3	Método da Refletância ou Método Equivalente
SO_2	MA 24 h * MA anual	365 µg/m^3 80 µg/m^3	100 mg/m^3 40 mg/m^3	Método de Pararosanilina ou Método Equivalente
CO	MA 8 h * MA 1 h *	10.000 µg/m^3 (9 ppm) 40.000 µg/m^3 (35 ppm)	Igual ao primário	Método do Infravermelho não Dispersivo ou Método Equivalente
O_3	MA 1 h *	160 µg/m^3	Igual ao primário	Método da Quimiluminescência ou Método Equivalente
NO_2	MA 1 h MA anual	320 µg/m^3 100 µg/m^3	190 µg/m^3 100 µg/m^3	Método da Quimiluminescência ou Método Equivalente

* não pode ser excedido mais de uma vez ao ano. Referência: T = 25ºC e P = 1 atm.
MA e MG são, respectivamente, as médias aritmética e geométrica.

[2] **Padrão Primário** - concentração de poluente que excedida poderá afetar a saúde da população.
[3] **Padrão Secundário –** concentração de poluente abaixo da qual se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população e o mínimo dano à flora, à fauna e ao meio ambiente de forma geral.

Tabela 1.7 – Padrões de Qualidade do Ar da EPA (**Fonte:** EPA, 2008).

POLUENTE	TEMPO DE EXPOSIÇÃO	PADRÃO
MP_{10}	24 h	150 μg/m^3
$MP_{2,5}$	MA anual 24 h	15 μg/m^3 35 μg/m^3
O_3	8 h	0,075 ppm
NO_2	MA anual	0,053 ppm
SO_2	MA anual 24 h	0,03 ppm 0,14 ppm

Tabela 1.8 – Padrões de Qualidade do Ar da WHO (**Fonte:** WHO, 2008).

POLUENTE	TEMPO DE EXPOSIÇÃO	PADRÃO (μg/m^3)
MP_{10}	1 ano 24 h	20 50
$MP_{2,5}$	1 ano 24 h	10 25
O_3	8 h	100
NO_2	1 ano 1 h	40 200
SO_2	24 h 10 min	20 500

Baseado nos parâmetros da qualidade do ar da Resolução CONAMA nº 3/90, o INEA padronizou faixas de concentração que definem a qualidade do ar por poluentes monitorados. Este índice se baseia nos critérios concebidos pelo Pollutant Standard Index (PSI), cujo desenvolvimento se baseou numa experiência acumulada de vários anos nos Estados Unidos e Canadá com o objetivo de padronizar o processo de divulgação da qualidade do ar através dos meios de comunicação. A Tabela 1.9 sintetiza as faixas de concentrações que definem a qualidade do ar para alguns poluentes monitorados.

Tabela 1.9 – Faixas de concentrações limitantes ao índice de qualidade do ar (**Fonte:** INEA, 2007).

POLUENTES	**PERÍODO (MÉDIA)**	**FAIXAS DE CONCENTRAÇÃO À QUALIFICAÇÃO DO AR (μg/m^3)**					
		Boa	**Regular**	**Inadequada**	**Má**	**Péssima**	**Crítica**
SO_2	24 h	< 80	81-365	366-800	801-1600	1601-2100	> 2100
PTS	24 h	< 80	81-240	241-375	376-625	626-875	> 875
PI	24 h	< 50	51-150	151-250	251-420	421-500	> 500
CO	8 h	< 5000	5001-10000	10001-17000	17001-34000	34001-46000	> 46000
O_3	1 h	< 80	81-60	161-200	201-800	801-1000	> 1000
NO_2	1 h	< 100	101-320	321-1130	1131-2260	2261-3000	> 1000

1.4 A Poluição do Ar no Rio de Janeiro

A maioria dos grupos de pesquisa no Brasil que estudam a qualidade do ar e seus efeitos à saúde concentra-se no Estado de São Paulo (Duchiade, 1992; Artaxo *et al.*, 1995; Saldiva *et al.*, 1995; Gouveia e Fletcher, 2000; Lin *et al.*, 2004; Umbuzeiro *et al.*, 2008). Dentre outros motivos, este fato é conseqüência da infra-estrutura de levantamento e disponibilidade de dados relacionados à qualidade do ar oferecida pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB), que propiciou o desenvolvimento de políticas públicas de avaliação e gestão da qualidade do ar nesse Estado.

A avaliação da qualidade do ar no Rio de Janeiro teve início no ano de 1965, através do convênio firmado entre o Programa das Nações Unidas e, na época, o Estado da Guanabara. Esse acordo possibilitava ao Rio de Janeiro o ingresso na Rede Pan-americana de Amostragem do Ar, com a instalação, em 1967, da primeira rede de amostragem do ar (MMA, 2005). Os resultados dessa rede indicaram níveis excessivos para particulado sedimentável e em suspensão no Bairro de Copacabana e nas zonas industriais de São Cristóvão e Bonsucesso, quando comparados aos padrões norte-americanos da época.

Em 1975, após a fusão do Estado da Guanabara com o Estado do Rio de Janeiro, foi criada a Fundação de Engenharia do Meio Ambiente (FEEMA), atual INEA, e, em 1984, esta publicou o primeiro relatório sobre a qualidade do ar na RMRJ. Os resultados desse relatório mostraram que parâmetros como CO, SO_2, partículas totais em suspensão (PTS) e partículas sedimentáveis (PS) apresentavam-se em níveis acima dos valores padrões em pelo menos uma estação de monitoramento (INEA, 1984).

Em 1995, o INEA realizou uma campanha de monitoramento intensivo de curto prazo para PTS em três municípios da RMRJ e os resultados indicaram que 6 dos 13 locais monitorados evidenciaram violação do padrão diário, em especial Bonsucesso, Irajá, São João de Meriti e Inhaúma (INEA, 1995).

O *World Bank*, em 1996, publicou um relatório sobre a gestão ambiental no Rio de Janeiro, apontando que a poluição do ar por PTS na região norte da cidade e em vários municípios da Baixada Fluminense era suficientemente grave para ocasionar prejuízos à

saúde humana, incluindo mortalidade prematura em pessoas com doenças do aparelho respiratório (World Bank, 1996).

Nos últimos dez anos existem publicações muito relevantes que tratam do monitoramento e avaliação da qualidade do ar no Estado do Rio de Janeiro. Entretanto, é escasso o número de trabalhos que envolvem o monitoramento de $MP_{2,5}$, particulado inalável que provoca os piores efeitos ao sistema respiratório da população. A seguir, serão brevemente discorridas algumas publicações que tratam da poluição do ar no Rio de Janeiro.

Azevedo et *al.* (1999) estudaram a composição da matéria orgânica presente nos aerossóis de quatro áreas urbanas da cidade do Rio de Janeiro: Túnel Rebouças, Cinelândia, Quinta da Boa Vista e Floresta da Tijuca. Os resultados revelaram que todas as amostras eram constituídas por alcanos, porém com distribuições diferentes devido à ação de fontes biogênicas e, principalmente, à queima de combustíveis fósseis, resultado de emissões veiculares. O túnel Rebouças apresentou o maior nível de poluição, enquanto o menor índice foi observado na Floresta da Tijuca. As concentrações de PTS para o Túnel Rebouças, a Cinelândia e a Quinta da Boa Vista alcançaram valores superiores a 227 $\mu g/m^3$, bem acima do padrão secundário nacional (150 $\mu g/m^3$).

Mariani (2001) coletou amostras de particulado grosso e fino em Estação próxima ao mar (Estação Gragoatá) e em estação com forte influência veicular (Estação Maracanã) em dois períodos: seco (inverno) e úmido (verão). Os resultados mostraram maiores concentrações nos meses de inverno nas duas frações analisadas. Verificou-se também neste trabalho que as partículas finas, que refletem as atividades antrópicas, eram constituídas basicamente de SO_4^{2-}e NH_4^+. Os valores apresentados nas duas estações foram similares indicando uma homogeneidade na distribuição das concentrações das frações analisadas na RMRJ.

Azevedo *et al.* (2002) coletaram amostras de aerossóis durante um ano (dezembro de 1996 a novembro de 1997) em três diferentes áreas da cidade de Campos dos Goytacazes, localizada no Estado do Rio de Janeiro. No período de inverno rigoroso e verão ameno foram mensuradas concentrações de PAH's e PTS, sendo os valores máximos

correspondentes ao período de maio a setembro, caracterizado nas plantações de cana-de-açúcar pelos processos de queima dos resíduos da colheita.

Castro *et al.* (2003) obtiveram resultados estatisticamente significativos em estudo avaliando as concentrações diárias de poluentes atmosféricos e o número de atendimentos médicos de emergência em crianças residentes em Jacarepaguá, no município do Rio de Janeiro, concluindo que uma parcela considerável dos atendimentos teve como causa a poluição do ar, com destaque para MP_{10}, O_3 e NO_2. Castro *et al.* (2003) avaliou ainda o efeito da poluição atmosférica na região de Manguinhos, caracterizada pela exposição a diferentes fontes atmosféricas. Os indivíduos da região foram acompanhados no período de abril a novembro de 2002 e os resultados evidenciaram associação relevante entre o aumento da concentração de MP_{10}, NO_2 e a redução da capacidade respiratória nas crianças em idade escolar, sendo mais pronunciada para o MP_{10}.

Ari Sano (2003) avaliou o desempenho de emissores e detectores óticos utilizados como sensores na medição das concentrações de particulados atmosféricos em relação ao tempo. Os componentes optoeletrônicos utilizados foram diodos emissores de luz e como sensores foram empregados fotodetectores óticos. Como aplicações do trabalho citam-se a caracterização dos particulados atmosféricos, dentro de um túnel de vento, no laboratório de engenharia mecânica da PUC-RJ e a avaliação da variabilidade da concentração dos poluentes na saída dos tubos de escape dos veículos.

Em estudo realizado na RMRJ, Daumas *et al.* (2004) buscaram relacionar os efeitos da poluição do ar à saúde da população. Os resultados indicaram que o MP_{10} foi o principal poluente associado à mortalidade e morbidade de idosos e crianças por doenças respiratórias na região, para o período analisado de setembro de 2000 a agosto de 2002.

Sella *et al.* (2004) pesquisaram a concentração de determinados elementos como Cd, Fe, Mn, Pb, V, e Zn, presentes no PTS da cidade de Niterói, Estado do Rio de Janeiro. Foram avaliados três pontos de amostragem na cidade com o objetivo de identificar a contribuição das fontes de poluição através dos elementos analisados.

Quiterio et al. (2006) avaliaram a poluição ambiental causada por particulado de chumbo emitido por uma reformadora de baterias na cidade do Rio de Janeiro antes e após instalação de sistema de exaustão. Na área externa à reformadora de baterias, as amostras foram coletadas em seis e quatro pontos localizados a aproximadamente 25m e 500m, respectivamente, da reformadora de baterias. Os resultados obtidos mostram que o limite para Pb no ar atmosférico de 1,5 $\mu g/m^3$ foi excedido em 50% das amostras coletadas, variando de 0,07 a 183,3 $\mu g/m^3$. Assim, após algumas modificações na distribuição das atividades no interior da reformadora de baterias e a colocação do sistema de exaustão, foram selecionados três pontos de coleta que correspondiam àqueles mais críticos encontrados nas avaliações anteriores do ar externo. As novas concentrações de chumbo variaram de 0,8 a 17,6 $\mu g/m^3$, demonstrando que houve uma significativa redução dos níveis de chumbo emitidos para o ambiente após a instalação do sistema de exaustão e tratamento dos gases.

Klachquin *et al.* (2007) avaliaram as concentrações de PAH's presentes no PTS e MP_{10} no campus da FIOCRUZ, Avenida Brasil, localizado em Manguinhos, na Bacia Aérea III. A coleta das amostras foi realizada entre abril de 2006 e março de 2007. O hidrocarboneto identificado em maior concentração foi o benzo[b]fluoranteno, tanto para PTS como MP_{10}, com valores, respectivamente, de 2,369 ng/m^3 e 1,528 ng/m^3. A concentração média total mensurada foi de 0,971 ng/m^3 para PTS e 0,532 ng/m^3 para MP_{10}. Determinou-se também que os compostos se distribuem entre as duas frações e, em média, 54,52% estão na fração inalável. A análise das relações de concentração características entre os diversos PAH's mostrou que os compostos são provenientes principalmente das emissões oriundas de veículos leves movidos a gasolina e dos pesados movidos a diesel.

Godoy *et al.* (2009) realizaram campanha de amostragem do ar, de setembro de 2003 a dezembro de 2005, em dez bairros da RMRJ: Gávea, Honório Gurgel, Jacarepaguá, Campo Grande, Tijuca, Ilha do Fundão, Guaratiba, Recreio dos Bandeirantes, Santa Cruz e Realengo. Esse estudo constatou que a maior contribuição para fração grossa é proveniente da ressuspensão do solo, tanto pelo vento quanto pelo tráfego de veículos, contribuindo com aproximadamente 49%. O aerossol marinho contribuiu ainda com cerca de 14%. Já com relação ao $MP_{2,5}$ a principal fonte verificada foi o aerossol secundário, responsável por

29%, seguida pelos veículos movidos a óleo diesel (23%). Além disso, verificou-se que o ponto de coleta com maior concentração de particulado fino e de aerossol de origem secundária correspondeu à Ilha do Fundão, próximo a bairros com concentração de indústrias, como Bonsucesso e São Cristóvão, além de vias expressas, como a Linha Vermelha e a Avenida Brasil.

Fuckner *et al.* (2009) verificaram a relação existente entre os dados de concentração de material particulado no ar, coletados por estações automáticas de monitoramento nas regiões metropolitanas de São Paulo e do Rio de Janeiro, com os dados espectrais adquiridos através do sensor ASTER. Tal relação foi examinada, baseando-se nos dados disponíveis para as áreas de estudo e informações obtidas através de trabalho de campo, utilizando métodos de análise estatística multivariada. Os resultados não apontaram correlação significativa entre as concentrações de material particulado e os dados obtidos por satélite. O trabalho indica como possíveis justificativas para tal resultado o reduzido número de estações de monitoramento, a localização inadequada destas, a área de captação e as características das imagens do sensoriamento remoto.

Nos últimos anos, para o monitoramento da qualidade do ar da RMRJ, o INEA conta com uma rede composta por 32 estações manuais, 4 estações automáticas fixas e duas móveis, capacitadas à realização de medições contínuas das concentrações de poluentes gasosos, partículas inaláveis, além de parâmetros meteorológicos; direção e velocidade dos ventos, umidade e temperatura do ar. Os dados gerados são enviados a uma estação central através de linhas telefônicas privativas, onde são processados com auxílio de computador.

Com relação aos dados de concentração do material particulado inalável, o INEA apresentou, para 2007, os resultados referentes às suas estações manuais e automáticas de monitoramento. De acordo com os dados do INEA, em 66% dos locais monitorados o padrão de qualidade do ar foi ultrapassado. As maiores concentrações médias observadas na RMRJ correspondem às áreas de Bonsucesso, Nova Iguaçu, Niterói, São João de Meriti, Jacarepaguá e São Gonçalo.

A Figura 1.4 compara as concentrações médias anuais de partículas inaláveis mensuradas pela rede manual.

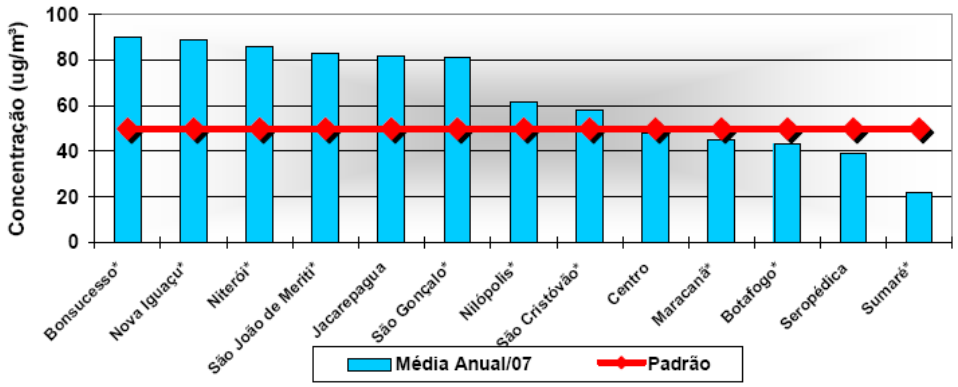


Figura 1.4 – Concentração média anual de partículas inaláveis (**Fonte:** INEA, 2007).

A Figura 1.5 exibe a evolução das concentrações médias anuais de partículas inaláveis, obtidas nas estações de amostragem, ao longo dos anos de realização do monitoramento pelo INEA. As maiores concentrações médias registradas correspondem ao primeiro ano de operação da rede manual de monitoramento (1998) e, após este ano, verifica-se um reduzido decréscimo nas concentrações.

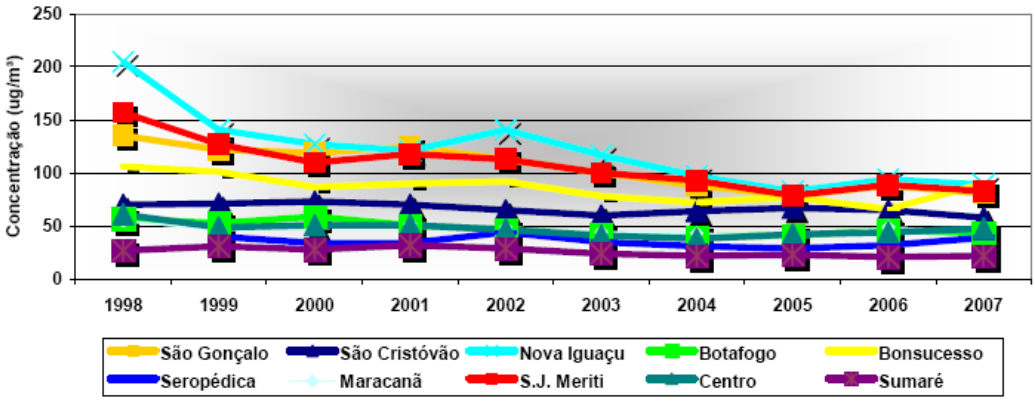


Figura 1.5 – Evolução média de PI em áreas da RMRJ (**Fonte:** INEA, 2007).

Com relação à concentração diária máxima de particulado inalável (Figura 1.6) medida pela rede automática de monitoramento do INEA, nota-se que os valores referentes ao Centro da cidade extrapolam o padrão diário estabelecido pela Resolução CONAMA nº 3/90.

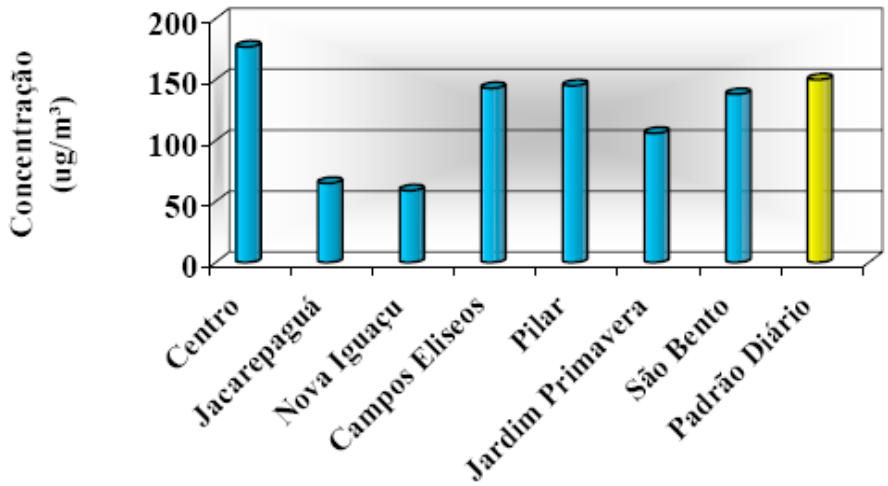


Figura 1.6 – Concentração máxima diária de partículas inaláveis (**Fonte:** INEA, 2007).

1.5 Objetivo

O principal objetivo desta dissertação é a determinação qualitativa e quantitativa de fontes de material particulado em determinados pontos da Bacia Aérea III da RMRJ na estação úmida de 2008 (verão) e seca (inverno) de 2009. Essa análise torna-se fundamental para a compreensão dos efeitos da poluição na saúde da população e para o processo de tomadas de decisão quanto à prevenção e controle da emissão de poluentes em centro urbano complexo como a RMRJ.

Para o cumprimento de tal proposta, as campanhas de amostragem do ar realizadas na RMRJ procuraram elucidar os seguintes objetivos específicos:

- Determinação da concentração em massa do material particulado inalável presente na atmosfera local durante as estações seca e úmida;
- Verificação da influência das condições meteorológicas na variabilidade das concentrações de poluentes;
- Identificação das principais fontes emissoras do particulado inalável fino e grosso;
- Quantificação da contribuição de cada uma das fontes nas concentrações dos poluentes medidos;
- Identificação da assinatura das principais fontes.

1.6 Estrutura da Dissertação

Após este capítulo introdutório, que justifica o tema do presente trabalho, serão apresentados mais quatro capítulos abordando os seguintes conteúdos:

- **Capítulo 2:** traz a fundamentação teórica dos temas que envolvem informações relevantes para uma melhor elucidação dos resultados observados ao longo dos experimentos.

- **Capítulo 3:** apresenta as metodologias empregadas nos experimentos, assim como esquemas, fotos e descrição minuciosa das condições experimentais adotadas em cada etapa desse trabalho.

- **Capítulo 4:** detalha os resultados sob a forma de Gráficos e Tabelas, sendo realizada uma discussão dos mesmos, com o propósito de compreender os resultados observados e traçar um paralelo com aqueles decorrentes da literatura.

- **Capítulo 5:** apresenta as conclusões do trabalho. Adicionalmente, são feitas algumas sugestões de trabalhos futuros voltados para a avaliação da qualidade do ar.

Ao final do texto são apresentadas as Referências Bibliográficas e os Apêndices, contendo Tabelas e Gráficos que complementam a dissertação.

CAPITULO 2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão apresentados resumidamente os conceitos teóricos essenciais para a interpretação dos resultados gerados no trabalho. Assim, serão abordadas características, propriedades do material particulado e a influência da meteorologia na sua dispersão ou concentração. Adicionalmente, serão apresentados os modelos estatísticos utilizados para a identificação e quantificação das fontes emissoras de particulado inalável.

2.1 Processos de Formação e Remoção do Aerossol na Atmosfera

O material particulado ou aerossol possui uma ampla diversidade de propriedades físico-químicas, como, por exemplo, o tamanho de partículas que varia de macromoléculas a grãos de areia. Em face disso é necessário entender os efeitos dos aerossóis na atmosfera.

Os aerossóis são diferentes dos gases que, ao se conhecer a concentração é possível saber se há risco ao ser humano. Já no caso dos aerossóis, além deste fator, é preciso saber a distribuição de tamanho, pois apenas uma parte do particulado, denominado inalável, penetra nas vias respiratórias.

Os aerossóis atmosféricos podem ser primários ou secundários, dependendo da fonte emissora. Os primários representam aquelas partículas emitidas diretamente pelas fontes, enquanto que os secundários são formados na atmosfera através de gases precursores. Seu tempo de residência na atmosfera pode variar de dias a semanas e também depende das condições climáticas. Para diâmetros aerodinâmicos entre 0,1 e 10 μm baseia-se na freqüência e eficiência de precipitação, sendo de 2 a 20 dias (Raes *et al*., 2000).

A remoção dos aerossóis da atmosfera envolve, de maneira geral, os processos de sedimentação, reações químicas, deposição seca ou úmida. A Figura 2.1 mostra as distribuições e os principais processos envolvidos em cada moda e ainda os mecanismos de remoção. Observa-se que as frações mais finas do aerossol são formadas predominantemente a partir da ação antropogênica, através da emissão de gases precursores

na atmosfera. Já a fração grossa é caracterizada principalmente pela emissão de partículas primárias.

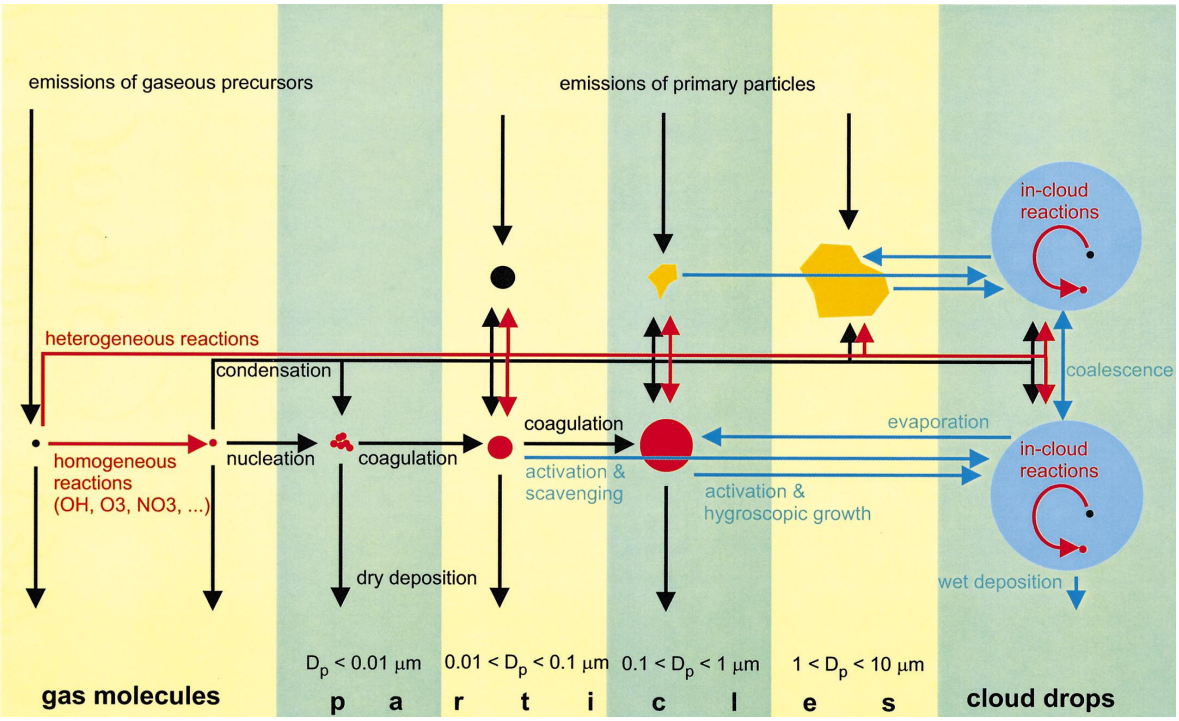


Figura 2.1 - Classificação de tamanho do aerossol e processos de remoção.
(**Fonte:** Raes *et al.*, 2000)

A sedimentação envolve partículas na faixa de 20 a 100 μm de diâmetro aerodinâmico e que possuem altas velocidades de estagnação. A remoção também pode ocorrer através de reações químicas com a luz solar, gotas de nuvens, chuva, ou vapor d'água, formando produtos que podem ficar na forma gasosa (molecular) ou de partículas (Raes *et al.*, 2000).

Contudo, os dois processos mais comuns de remoção do particulado da atmosfera são as deposições seca e úmida. Na primeira, as partículas caem em direção à superfície por ação gravitacional, impactação ou ainda difusão. O segundo processo envolve fenômenos conhecidos como *rainout*, que é a incorporação de partículas em gotas de chuva ou no interior das nuvens; e *washout*, que consiste na incorporação de partículas em gotas de chuva, porém abaixo da base das nuvens (Vallero, 2008).

Esses processos de remoção dependem imensamente da distribuição de tamanho das partículas, que não será a mesma para um conjunto de partículas remanescentes após a remoção. Além disso, como a composição das partículas depende do seu tamanho, a composição desse conjunto também se altera com o tempo como conseqüência dos processos de remoção.

As partículas de aerossóis podem influenciar na formação de chuva e nas propriedades das nuvens que constituem um importante componente do sistema climático e sofrem o efeito dos aerossóis. Nas nuvens, a condensação ocorre em partículas que agem como núcleos de condensação de nuvens (NCN), nos quais a formação das gotas depende do seu tamanho e composição química. Apesar de diversos tipos de aerossóis serem eficientes em agir como NCN, estes podem também ser afetados pelas nuvens, ocorrendo condensação do vapor d'água em partículas ou incorporação em gotas. Quando ocorre precipitação, o aerossol é removido e durante a evaporação o mesmo é regenerado, porém podendo ter tamanho e composição alterados (Vallero, 2008).

Quanto maior a partícula, maior a sua solubilidade em água e menor será a supersaturação na qual age como NCN, por isso uma pequena parte das partículas atmosféricas serve como NCN (Raes *et al*., 2000). Tipicamente, concentrações de aerossol de diâmetro na faixa de 0,1 a 3,0 μm resultam em um aumento de duas a cinco vezes na concentração das gotas, o que implica em aumento do raio da gota de nuvem de 1,0 a 2,0 μm.

Alguns gases podem reagir na atmosfera e formar partículas, as quais são incorporadas em nuvens, onde servem como NCN. Os processos de conversão gás partícula podem ocorrer basicamente nas formas de nucleação e condensação.

Segundo a teoria clássica, a principal espécie envolvida na nucleação atmosférica é o H_2SO_4. Neste caso, a formação de partículas é feita via nucleação binária de H_2SO_4 - H_2O. Existem teorias de nucleação que sugerem a NH_3, componente ubíquo na troposfera, como espécie também envolvida no processo de nucleação. Estudos de laboratórios mostram que a oxidação de VOC's conduz à nucleação de novas partículas. Já a condensação comumente ocorre em espécies semi-voláteis, como NH_4NO_3 e muitos

compostos orgânicos que tendem a se distribuir entre as fases gás e aerossol, atingindo o equilíbrio termodinâmico (Raes *et al*., 2000).

2.2 Distribuições Características dos Aerossóis

As distribuições de tamanho dos aerossóis variam de acordo com o ambiente no qual são emitidos. Segundo a literatura, a distribuição de tamanho dos particulados pode ser expressa em número, área superficial, volume ou em massa, esta última mais observada nos grandes centros urbanos. As distribuições de tamanho ou massa do aerossol atmosférico são geralmente descritas pela soma de distribuições log-normal, segundo a Equação 2.1 (Seinfeld e Pandis, 1998).

$$n^{o}{}_{N}\left(\log D_p\right) = \sum \frac{N_i}{(2\pi)^{1/2}\log\sigma_i}\exp\left(-\frac{\left(\log D_p - \log D_{pi}\right)^2}{2\log^2\sigma_i}\right) \qquad \textbf{(2.1)}$$

Onde:

N_i: concentração em número de partículas

D_p: diâmetro de partícula

D_{pi}: diâmetro médio

σ_i: desvio padrão da i-ésima moda

A Tabela 2.1 apresenta os parâmetros utilizados na determinação de distribuições log-normal de diversos tipos de aerossóis.

Tabela 2.1 – Parâmetros para modelo de distribuições de aerossóis expressos pela soma de três modas log-normal (Adaptado de Seinfeld e Pandis, 1998).

	MODA I			**MODA II**			**MODA III**		
TIPO	**N (cm^{-3})**	**Dp (µm)**	**log σ**	**N (cm^{-3})**	**Dp (µm)**	**log σ**	**N (cm^{-3})**	**Dp (µm)**	**log σ**
URBANO	$9{,}93\times10^{4}$	0,013	0,245	$1{,}11\times10^{3}$	0,014	0,666	$3{,}64\times10^{4}$	0,05	0,337
MARINHO	133	0,008	0,657	66,6	0,266	0,210	3,1	0,58	0,396
RURAL	6650	0,015	0,225	147	0,054	0,557	1990	0,084	0,266
TROPOSFERA	129	0,007	0,645	59,7	0,25	0,253	63,5	0,52	0,425
POLAR	21,7	0,138	0,245	0,186	0,75	0,300	3×10^{-4}	8,6	0,291
DESERTO	726	0,002	0,247	114	0,038	0,770	0,178	21,6	0,438

Os aerossóis urbanos são misturas de emissões primárias de indústrias, transporte, plantas de geração de energia e naturais, com fontes secundárias formadas por mecanismos de conversão gás-partícula. Na distribuição em número predominam partículas com diâmetro inferior a 0,1 μm; já a distribuição por área superficial encontra-se na faixa de 0,1 a 0,5 μm. Diferentemente das demais, a distribuição mássica do aerossol apresenta usualmente duas modas distintas, uma em intervalo de tamanho submicrométrico, referindo-se a moda de acumulação, e outro em maiores diâmetros (Seinfeld e Pandis, 1998). A Figura 2.2 exemplifica a distribuição numérica de diferentes aerossóis urbanos de acordo com diferentes condições ambientais.

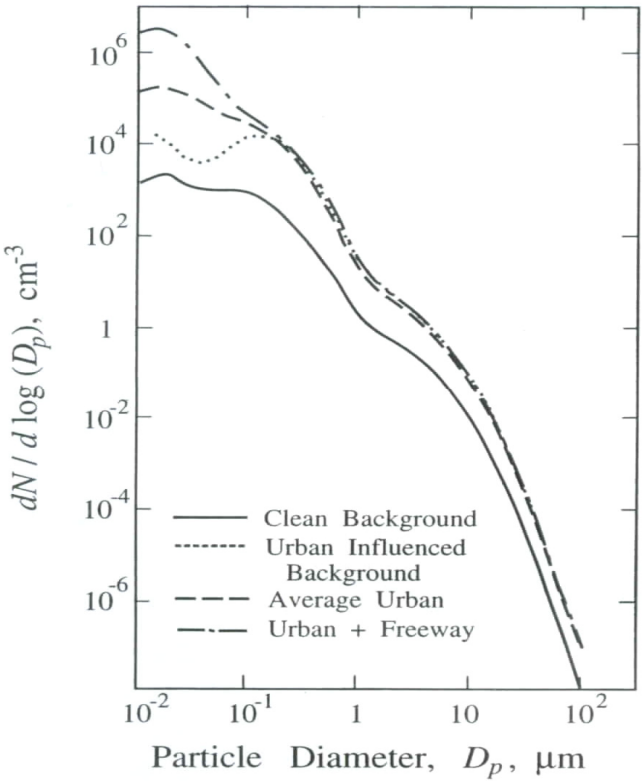


Figura 2.2 – Distribuição numérica de diferentes aerossóis urbanos.

(**Fonte:** Seinfeld e Pandis, 1998)

A distribuição de tamanho do aerossol é bem variável em uma área urbana. Em geral, o particulado apresenta diâmetro inferior a 0,1 μm e observa-se maior concentração mássica em partículas com diâmetros acima de 0,1 μm. Concentrações extremamente altas de partículas finas, com diâmetro inferior a 0,1 μm, podem ser observadas próximas a fontes como, por exemplo, rodovias. Essas concentrações decrescem rapidamente conforme

a distância da fonte aumenta. Uma importante característica da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico é o seu perfil multimodal. As distribuições mássicas, medidas em centros urbanos, são caracterizadas por três modas: núcleos de Aitken (partículas inferiores a 0,1 μm), moda de acumulação ($0,1 < D_p < 1$ μm) e moda grossa ($D_p > 1$ μm) (Seinfeld e Pandis, 1998).

O particulado atmosférico marinho, normalmente observado na ausência de transporte continental, apresenta distribuição em número que normalmente varia na faixa de 100 a 300 cm^{-3}. A sua distribuição de tamanho é usualmente caracterizada por três modas: núcleos de Aitken ($D_p < 0,1$ μm), a moda de acumulação ($0,1 < D_p < 0,6$ μm) e a moda grossa ($D_p > 0,6$ μm). Tipicamente, a moda grossa compreende 95% da massa total, contudo 5 a 10 % apenas do número de partículas são resultantes da evaporação do *spray* marinho produzido pelo rompimento das bolhas ou quebra das ondas (Seinfeld e Pandis, 1998).

Aerossóis em zonas rurais são essencialmente de origem natural, mas com influência moderada de fontes antropogênicas. A distribuição numérica é caracterizada por duas modas de diâmetros cerca de 0,02 e 0,08 μm, enquanto que na distribuição mássica predomina a moda grossa concentrada em torno de 7 μm. A distribuição em massa de aerossóis continentais não é influenciada por fontes locais, como as áreas rurais, que apresentam pequenas modas de acumulação e núcleos de Aitken. A concentração mássica de MP_{10} em zonas rurais é aproximadamente 20 $\mu g/m^3$ (Seinfeld e Pandis, 1998).

Nas regiões média e superior da troposfera são encontrados aerossóis acima das nuvens. As modas da sua distribuição numérica correspondem a diâmetros médios de 0,01 e 0,25 μm. A moda de acumulação é mais freqüente em regiões médias da troposfera do que em regiões inferiores, o que sugere precipitação e deposição de partículas pequenas e de maior extensão (Seinfeld e Pandis, 1998).

Regiões polares, como o Ártico e a Antártida, apresentam concentrações muito baixas de aerossóis. A distribuição em número é praticamente monodispersa com diâmetro médio de aproximadamente 0,15 μm. As modas de 0,75 e 8 μm dominam a distribuição em massa. O aerossol polar contém material carbonáceo de fontes poluidoras como sulfatos, sal

marinho de oceanos circunvizinhos e poeira mineral de regiões áridas próximas. As concentrações de MP_{10} em regiões polares são inferiores a 5 $\mu g/m^3$, com o sulfato representando aproximadamente 40% da massa (Seinfeld e Pandis, 1998).

Em áreas desérticas, a distribuição de tamanho depende sobremaneira da velocidade do vento. A distribuição em número de partículas apresenta três modas de diâmetros sobrepostas: 0,01 μm ou menor, 0,05 μm e 10 μm, respectivamente. A composição média dos solos dessas regiões apresenta, em geral, elementos como o Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, Ti e Mn (Seinfeld e Pandis, 1998).

2.3 Composição Química dos Aerossóis

Os aerossóis contêm sulfatos, nitratos, amônio, material orgânico, sal marinho, íons hidrogênio e água. Os sulfatos, amônio, o carbono orgânico e elementar e certos metais de transição são encontrados principalmente em particulado de fração fina. Materiais como sílica, Ca, Mg, Fe, particulado orgânico de origem biogênica (pólen, esporos, fragmentos de plantas) e sal marinho constituem predominantemente a fração grossa dos aerossóis (Seinfeld e Pandis, 1998).

Os particulados constituídos de sulfatos, nitratos e amônio apresentam duas modas na faixa de tamanho entre 0,1 e 1,0 μm, e uma terceira moda com diâmetros acima de 1,0 μm. Os nitratos presentes nas modas entre 0,1 e 1,0 μm são resultado da reação entre o ácido nítrico e a amônia na formação do nitrato de amônio. Já os nitratos observados na moda acima de 1,0 μm são provenientes das reações entre as partículas grossas e o ácido nítrico.

A Figura 2.3 ilustra uma distribuição de tamanho e composição típicas de aerossóis emitidos em áreas urbanas. O pico correspondente ao diâmetro aerodinâmico de 0,2 μm é resultado da condensação de aerossóis secundários, já o cume relativo a 0,7 μm é atribuído à heterogeneidade de reações ocorridas em fase aquosa (Seinfeld e Pandis, 1998).

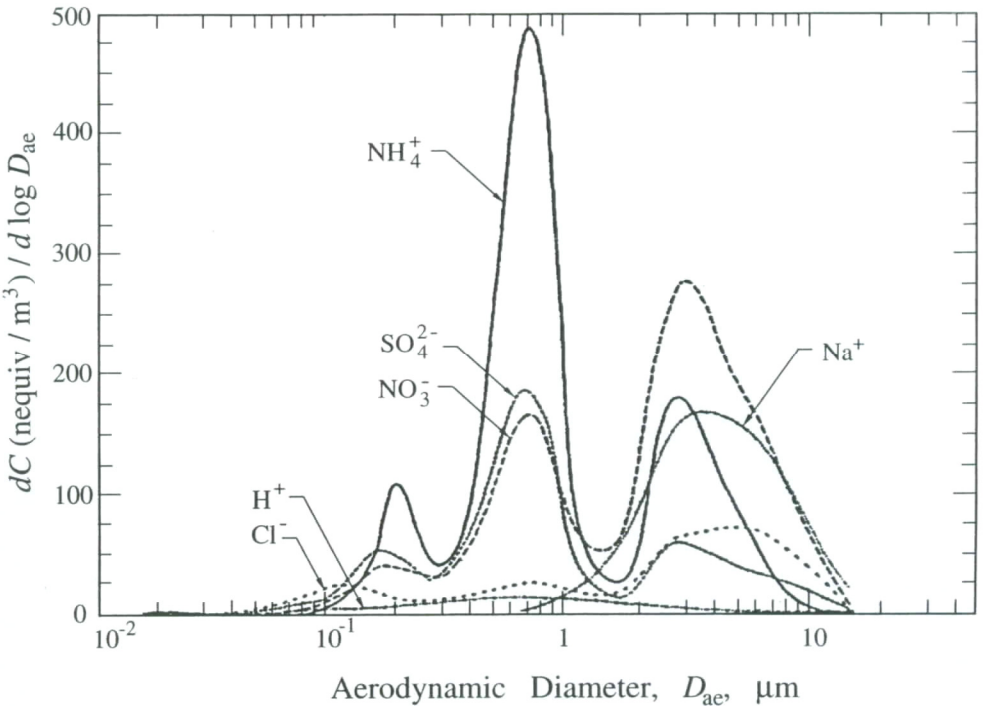


Figura 2.3 – Distribuição de tamanho e composição típicas de aerossóis urbanos. **(Fonte:** Seinfeld e Pandis, 1998**)**

Dentre os metais, mais de 40 elementos traço são comumente encontrados nas amostras de particulado atmosférico. Esses elementos surgem de diferentes fontes, incluindo a combustão do carvão e óleo, queimadas, caldeiras, poeira e incineração. Dependendo das fontes emissoras, os elementos traço podem ser encontrados em ambas as frações de aerossol. Em geral, elementos como Pb, Fe e Cu são encontrados em altas concentrações, enquanto o Sb, Co e Hg caracterizam-se pelas baixas concentrações. A Tabela 2.2 apresenta as concentrações de alguns elementos traço encontrados nas frações fina e grossa de aerossol em condições rurais e urbanas (Seinfeld e Pandis, 1998).

Tabela 2.2 – Concentrações (ng/m^3) de elementos traço encontrados em aerossóis atmosféricos com distribuições de tamanho variadas (Adaptado de Seinfeld e Pandis, 1998).

		CONCENTRAÇÃO (ng/m^3)	
ELEMENTOS	**MODA***	**RURAL**	**URBANA**
Fe	F e G	55-14500	130-13800
Pb	F	2-1700	30-90000
Zn	F	10-400	15-8000
Cd	F	0,4-1000	0,2-7000
As	F	1-28	2-2500
V	Fe G	3-100	1-1500
Cu	Fe G	3-300	3-5000
Mn	Fe G	4-100	4-500
Hg	-	0,05-160	1-500
Ni	F e G	1-80	1-300
Sb	F	0,5-7	0,5-150
Cr	F e G	1-50	2-150
Co	F e G	0,1-10	0,2-100
Se	F e G	0,01-30	0,2-30

*F = Moda Fina; G = Moda Grossa

2.4 A Influência da Meteorologia

As condições de inverno seco e verão úmido favorecem maiores concentrações na primeira estação, porém as condições do período de amostragem também podem influenciar significativamente na concentração dos poluentes. Uma evidência dessa influência seria quando ocorrem inversões térmicas durante a noite, pois na manhã seguinte a poluição atinge níveis mais elevados. Por outro lado, a precipitação pluviométrica ocorrida durante a amostragem pode reduzir consideravelmente as concentrações devido ao processo de remoção úmida.

As condições meteorológicas são essenciais na caracterização da qualidade do ar, pois influenciam nos processos de dispersão dos poluentes emitidos pelas fontes móveis ou fixas e, além disso, podem contribuir ou não com as interações físico-químicas que ocorrem entre os poluentes na atmosfera. A umidade do ar, o regime dos ventos, a temperatura, a estabilidade e pressão atmosféricas e, como já explicitado, a ocorrência de chuvas, são alguns fatores climáticos locais que podem interferir no tempo de permanência dos poluentes na atmosfera. A circulação geral da atmosfera também interfere na dispersão, uma vez que a movimentação das grandes massas de ar afeta a circulação local (Sánches-

Ccoyllo e Andrade, 2002). A Figura 2.4 ilustra os diversos efeitos provocados pelas condições climáticas na dispersão de poluentes atmosféricos.

A umidade corresponde à razão, expressa em percentual, entre a quantidade de vapor contida no ar e a quantidade máxima que poderia conter, nas condições de pressão e temperatura do ambiente. Esse parâmetro é o índice mais utilizado popularmente, pois traz uma idéia de sensação fisiológica da umidade (Varejão-Silva, 2006).

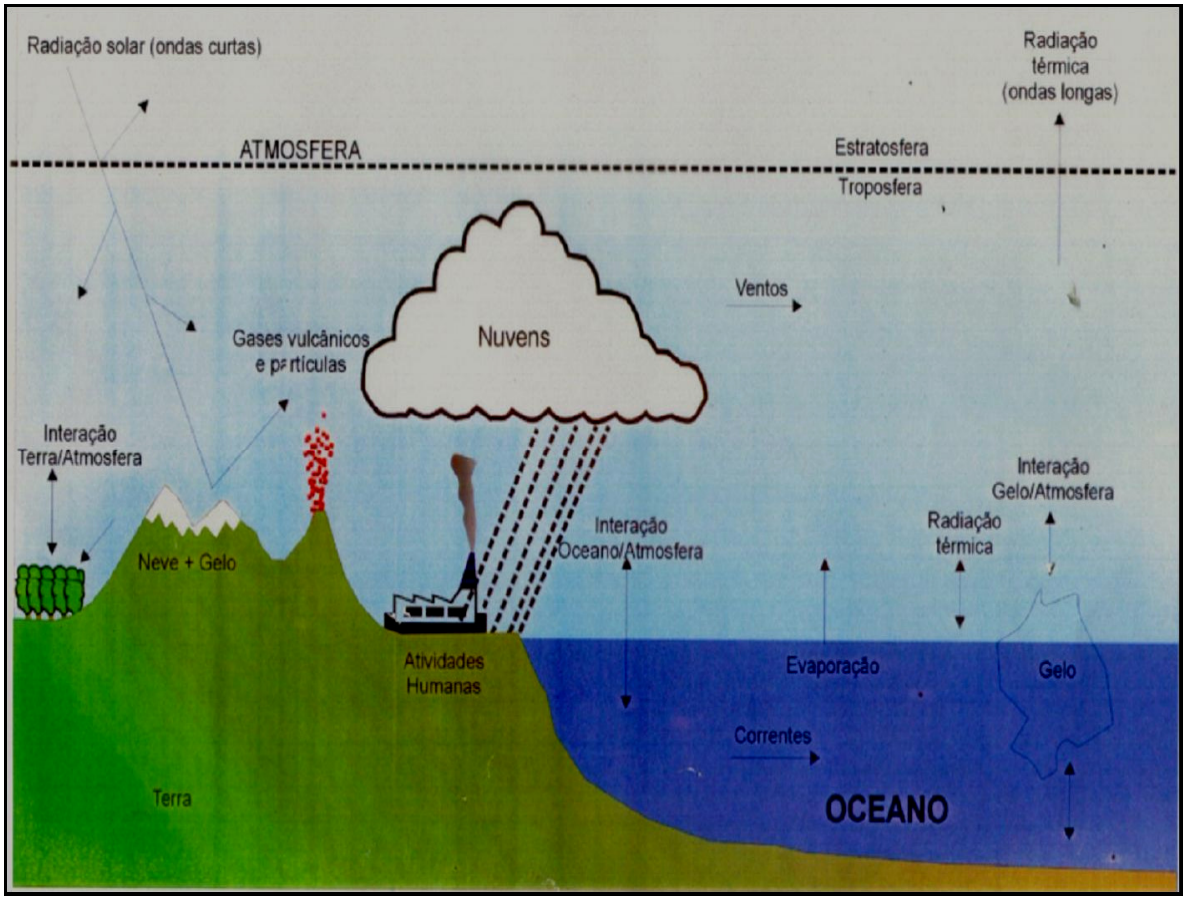


Figura 2.4 – Influência do sistema climático na dispersão de poluentes.
(**Fonte:** Houghton *et al*., 1996)

A velocidade e a direção dos ventos são parâmetros a serem avaliados nos estudos de caracterização da qualidade do ar, pois são responsáveis pelo transporte de poluentes ou seus precursores, definindo os processos de dispersão atmosférica. Os ventos são resultado do deslocamento de massas de ar, devido aos efeitos das diferenças de pressões atmosféricas entre duas regiões distintas e são influenciados por efeitos locais como as características do relevo e a rugosidade do solo. A componente vertical do vento é

responsável pela turbulência, ao passo que as demais determinam essencialmente o transporte e a diluição das plumas de poluição. A velocidade do vento aumenta com a altura, afetando consideravelmente a massa de poluentes emitidos pelas chaminés localizadas em elevadas alturas, principalmente no momento inicial da mistura dos gases de saída com a camada atmosférica. Em situações de calmaria, ocorre estagnação do ar e, conseqüentemente, um aumento nas concentrações dos poluentes. A mudança de direção do vento pode ser interpretada como decorrente da penetração de frentes frias e com reflexos nas concentrações dos poluentes, caracterizando-se o transporte de longas distâncias ou não (Sánches-Ccoyllo *et al.*, 2002).

A temperatura do ar é também um parâmetro de interesse na dispersão de poluentes. Temperaturas mais elevadas conduzem à formação de movimentos verticais ascendentes mais pronunciados, de convecção, gerando um eficiente deslocamento dos poluentes localizados dos níveis inferiores para os níveis mais elevados. Por outro lado, temperaturas reduzidas não favorecem os movimentos verticais termicamente induzidos, o que permite a manutenção de poluentes atmosféricos em níveis inferiores (Varejão-Silva, 2006).

A estabilidade atmosférica está relacionada com os movimentos ascendentes e descendentes de volumes de ar e pode ser determinada pelo perfil vertical de temperatura da atmosfera, determinando a capacidade do poluente de se expandir verticalmente. Em situações estáveis na atmosfera, cria-se uma barreira ao deslocamento vertical dos poluentes (Sánches-Ccoyllo *et al.*, 2002).

A pressão atmosférica também pode ser indicativa da proximidade dos sistemas frontais. A pressão atmosférica no momento que antecede a chegada de uma frente fria diminui gradativamente, elevando-se à medida que a frente fria passa por uma determinada região (Sánches-Ccoyllo *et al.*, 2002).

Os processos atmosféricos e a circulação associada aos grandes centros de pressão determinam e afetam o estado do tempo sobre os continentes e grandes oceanos do globo. Aos centros de altas pressões denominados de anticiclones estão associadas condições de tempo caracterizadas por grande estabilidade com pouca mistura vertical e, portanto, fraca

dispersão dos poluentes. Nesse cenário, dispersões horizontais podem ocorrer dependendo da direção e velocidade dos ventos. Ao aproximar-se de um sistema de baixa pressão ocorrem condições de instabilidade e de grande turbulência favorecendo a dispersão dos poluentes (Sánches-Ccoyllo *et al.*, 2002).

Estas situações que influenciam as condições de turbulência e de estabilidade da atmosfera têm por vezes durações mais ou menos prolongadas, podendo, nas condições desfavoráveis à dispersão, propiciar episódios de altas concentrações de poluentes.

2.4.1 A Camada Limite

Os processos de transporte que ocorrem na superfície terrestre modificam os primeiros 100 a 3000 m da atmosfera, criando a camada limite (CL) e, acima desta, o restante do ar na troposfera corresponde à atmosfera livre. Pode-se dizer que a camada limite sofre influência da superfície terrestre, onde ocorrem processos de atrito, transferência de calor, emissão de poluentes, entre outros, e sua altura é variável no tempo e espaço, oscilando de centenas de metros a poucos quilômetros. Sobre a superfície terrestre, a CL pode ser dividida em três partes: camada de mistura (CM), camada residual (CR) e camada limite estável (CLE) (Stull, 1991).

O movimento vertical de poluentes na CL é fortemente controlado pelas condições de estabilidade e estratificação da temperatura. As melhores condições para dispersão estão associadas a episódios de forte instabilidade e profunda CM, já as mais críticas quando ocorrem inversões térmicas e uma CL estável (Miranda, 2001).

Durante o fenômeno da inversão térmica, a capacidade de dispersão fica bem limitada. Esta acontece quando uma camada de ar quente se instala acima de camadas mais frias próximas da terra. Em geral, a atmosfera esfria à medida que aumenta a altitude, porém devido ao movimento das massas de ar ou pelo tipo de incidência dos raios solares sobre a Terra, o fenômeno da inversão térmica ocorre. Com ele, todos os poluentes que estão presentes no ar e mais próximos do solo ficam confinados. As inversões térmicas são as que mais contribuem para o aumento da concentração de poluentes próximos à superfície

(Miranda, 2001). A Figura 2.5 mostra um episódio de inversão térmica verificado no início da manhã de um dia referente à campanha de inverno, em 2009.

Figura 2.5 – Episódio de inversão térmica observado durante a campanha de 2009.

A Figura 2.6 mostra a subdivisão da camada limite. Uma camada superficial situa-se na base, onde ocorrem fluxos turbulentos, correspondendo aos primeiros 10% da camada limite. Ainda de acordo com a Figura 2.6, observa-se que o período noturno é caracterizado por uma camada limite baixa, próxima à superfície, ocasionando um resfriamento maior da camada de ar nesta região. Tal camada torna-se bastante estável. Pouco depois do nascer do sol, a temperatura da superfície aumenta, acontecem processos de turbulência e a camada de inversão é suprimida. Este tipo de inversão é próprio de noites com poucas nuvens e ventos calmos (Stull, 1991).

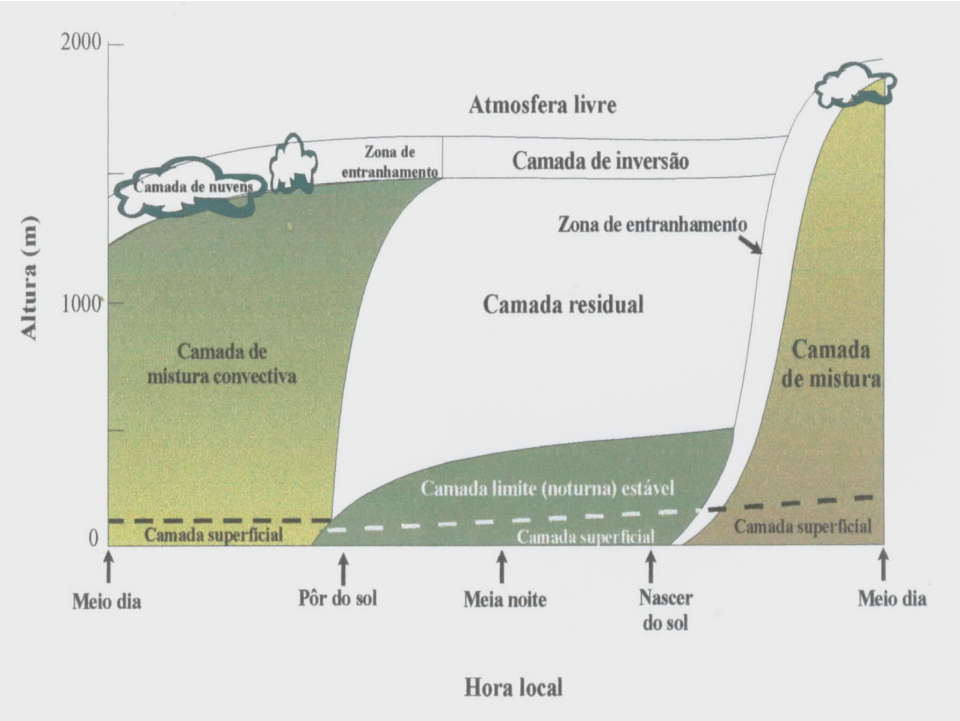


Figura 2.6 - Evolução da Camada Limite planetária (**Fonte:** Adaptado de Stull, 1991).

Os dias com baixa nebulosidade ou fração reduzida de cobertura por nuvens são caracterizados por um sistema sinótico de alta pressão e apresentam movimentos de subsidência, ocasionando divergência do ar na superfície. No entanto, os dias com alta nebulosidade são característicos de um sistema sinótico de baixa pressão e apresentam movimentos ascendentes causados pela convergência do ar nas camadas inferiores, que carregam o ar da superfície para altas altitudes, conforme Figura 2.7. Em dias nublados, por causa da redução de insolação na superfície e subseqüente redução da intensidade térmica, a CL apresenta um crescimento menor (Miranda, 2001).

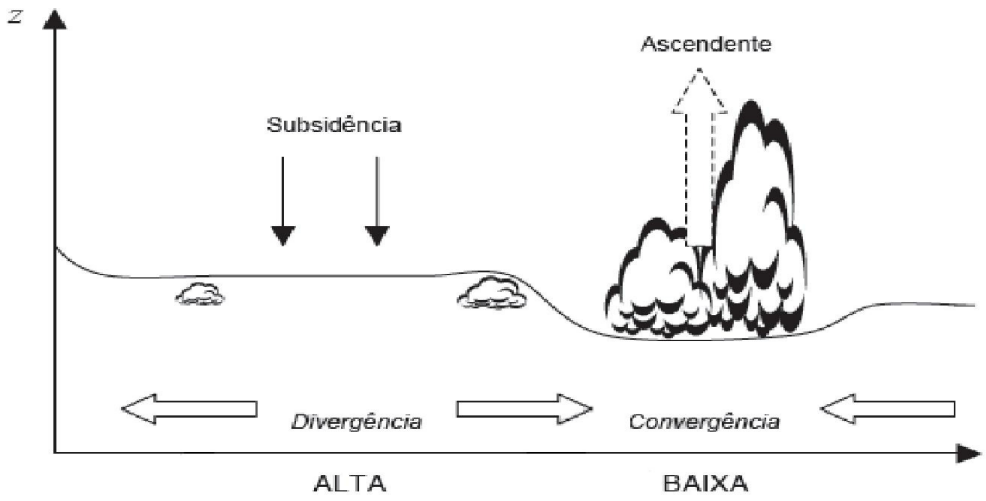


Figura 2.7 - Esquema da variação da Camada Limite em escala sinótica.
(**Fonte:** Adaptado de Stull, 1991)

2.5 Modelos Receptores

Os modelos receptores são modelos estatísticos que permitem, a partir de medidas de concentração de poluentes, no receptor, em uma dada região, identificar as fontes emissoras. É uma metodologia bastante utilizada no estudo de poluentes atmosféricos (Trindade, 2009; Artaxo *et al*., 1999; Puri *et al*., 1996). Esses métodos permitem estimar a composição e concentração dos poluentes emitidos por cada uma das fontes, identificar e quantificar a contribuição de cada fonte para a concentração de poluentes mensurada.

O modelo de dispersão é uma outra forma de se estudar a poluição de determinada região. O método fundamenta-se nas informações de concentração medida de poluentes na fonte e dados meteorológicos e aplica os modelos de dispersão, permitindo verificar o impacto de tais poluentes nas regiões vizinhas (Moreira e Tirabassi, 2004; Fernandes, 1997). Em modelos mais complexos incluem processos físicos e químicos de transformação dos poluentes e processos de remoção.

No caso do estudo de material particulado na cidade do Rio de Janeiro, o modelo mais adequado, considerando-se a diversificação de fontes fixas e móveis, é o modelo

receptor. Já os modelos de dispersão teriam sua aplicabilidade restrita, uma vez que a variedade de fontes existentes na RMRJ é diversificada.

A utilização de modelos receptores neste trabalho objetiva determinar a contribuição das principais fontes de poluentes existentes na atmosfera do Rio de Janeiro. Neste item serão descritos modelos receptores clássicos como os modelos de Análise Multivariada, incluindo a Análise de Componentes Principais, a Análise de Componentes Principais Absoluta e a Análise Hierárquica de Clusters.

2.5.1 Modelos de Análise Multivariada

A análise multivariada é uma ferramenta que possibilita a interpretação de uma base de dados com um número grande de informações a respeito das variáveis por meio de tratamentos estatísticos. Os métodos de análise multivariada, como a Análise de Componentes Principais, a Análise de Componentes Principais Absoluta e a Análise de Clusters levam a resultados como a redução da base de dados sem comprometer o valor da informação inicial; a identificação de grupos de objetos ou variáveis similares; e a identificação das relações entre as variáveis e como se correlaciona. Além disso, permite conhecer as relações entre as variáveis, propiciando a elaboração de previsões de algumas variáveis em função das outras. Aplicada ao estudo de partículas da atmosfera a análise multivariada permite, a partir de medidas no receptor, identificar as fontes sem necessariamente conhecer as suas assinaturas, permitindo estimar a composição das mesmas (Castanho, 1999).

2.5.1.1 Análise de Componentes Principais (ACP)

A análise de componentes principais visa basicamente explicar a variância ou covariância de um conjunto extenso de dados (Andrade, 1993). Seja uma base de dados constituída pela concentração elementar de (p) elementos, chamados de variáveis, por (n) amostras. O modelo ACP reduz a base de dados de (p) variáveis para um número menor (k) de componentes principais que contenha o máximo possível de informações contidas na base original, obtendo-se, portanto, uma matriz reduzida (kxn), mais fácil de ser

interpretada. A relação evidenciada pela Equação 2.2 estabelece a condição mínima para satisfazer a ACP (Hopke, 1985).

$$n > 30 + \left(\frac{p+3}{2} \right) \qquad \textbf{(2.2)}$$

Onde:

n: número de amostras;

p: número de variáveis.

O presente estudo foi realizado em 58 amostras, com 19 variáveis para a fração grossa e 18 variáveis para a moda fina. Portanto, a série de dados aqui utilizada satisfaz a condição mínima para aplicação da ACP. As variáveis utilizadas são os elementos-traço constituintes do material particulado, que são agrupados em fatores únicos, associados às fontes, ou que forem correlacionados entre si.

Matematicamente, a ACP pode ser escrita segundo a Equação 2.3.

$$Z_{ij} = \sum_{p=1}^{m} a_{jp} F_{pi} \qquad \textbf{(2.3)}$$

Onde:

i = (1, 2,..., N) é o índice associado às amostras;

j = (1, 2, ..., n) é o índice associado às variáveis medidas;

m = número total de componentes retidos;

p = (1, 2, ..., m) é o índice associado aos componentes retidos.

Z_{ij} é a matriz dos dados originais normalizados, F_{pi} é o valor de um fator comum p para um indivíduo e a_{jp} é a fração da variável j no fator p, sendo n o número total de amostras e cada um dos m termos $a_{jp} F_{pi}$ representam a contribuição do fator (correspondente) para a composição linear (Andrade, 1993).

- **Normalização da Base de Dados**

A primeira etapa é normalizar a matriz dos dados obtendo média zero e desvio padrão um, conforme Equação 2.4. Isso permite a utilização de variáveis de métricas diferentes e que todos os elementos químicos tenham a mesma importância na análise (Hopke, 1985).

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \overline{x_j}}{\sigma_j} \qquad \textbf{(2.4)}$$

Onde:

z_{ij}= concentração normalizada da amostra *(i)* e variável *(j)*

x_{ij}: concentração elementar da amostra *(i)* e variável *(j)*;

x_j: média das concentrações da variável *(j)*;

σ_j: desvio padrão das variáveis *(j)*.

- **Matriz de Correlação**

A partir da matriz normalizada encontra-se a matriz de correlação, Equação 2.5, que no caso é igual a de covariância, entre as variáveis (Hopke, 1985).

$$R_{pxp} = < (Z)(Z)^t > \qquad \textbf{(2.5)}$$

Onde:

R_{pxp}: matriz de correlação;

Z: matriz das concentrações normalizada.

As informações que se buscam da base de dados estão sintetizadas nos autovalores e autovetores dessa matriz de correlação.

- **Autovalores e Autovetores da Matriz de Correlação**

Os autovalores e autovetores são obtidos a partir da matriz de correlação ($R_{p\ x\ p}$). Encontram-se os autovalores (λ) da matriz de correlação através da Equação 2.6.

$$\det (R - \lambda I) = 0 \qquad \textbf{(2.6)}$$

Onde:

λ: autovalores;

R: matriz de correlação;

I: matriz identidade.

Dada a matriz de correlação (R_{pxp}) encontra-se p autovalores, correspondentes aos (p) componentes principais. Cada autovalor representa a variância dos componentes principais (Y). A variância obtida para cada componente indica o número de variáveis que o componente explica. Deste raciocínio tira-se que a soma das variâncias de todos os componentes resulta o número de variáveis total, como apresentado na Equação 2.7 (Hopke, 1985).

$$\sum_{i=1}^{p} \sigma_{ii}^2 = \sum_{i=1}^{p} Var(Y_i) = \lambda_1 + \lambda_2 + ... + \lambda_p = p \qquad \textbf{(2.7)}$$

Encontram-se os autovetores (*l*) da matriz de correlação, dados pela relação matricial, Equação 2.8.

$$R\, l = \lambda\, I \qquad \textbf{(2.8)}$$

Onde:

l: autovetores;

λ: autovalores;

R: matriz de correlação;

I: matriz identidade.

Dessa forma encontra-se a Matriz dos Autovetores (*Factor Loadings*), constituída por (p) vetores correspondentes a cada componente principal.

Algebricamente os componentes principais (Y) são combinações lineares das variáveis (x_j), onde os coeficientes l_p^T (*loadings*) são os elementos da matriz dos autovetores, Equações 2.9 (Hopke, 1985).

$$
\begin{aligned}
Y_1 &= l_1^T X = l_{11}x_1 + l_{21}x_2 + ... + l_{p1}x_p \\
Y_2 &= l_2^T X = l_{12}x_1 + l_{22}x_2 + ... + l_{p2}x_p \\
&. \\
Y_p &= l_p^T X = l_{1p}x_1 + l_{2p}x_2 + ... + l_{pp}x_p
\end{aligned}
\qquad \textbf{(2.9)}
$$

Graficamente, as combinações lineares representam um novo sistema de coordenadas obtido a partir da rotação do sistema original (de coordenadas $x_1, x_2, .., x_p$), onde os novos eixos representam as direções de máxima variabilidade em ordem decrescente (Y_1, Y_2, …., Y_k), cuja variância é dada pelo autovalor λ, equação 2.10:

$$Var(Y) = l^t Rl = \lambda I \qquad \textbf{(2.10)}$$

- **Determinação do número de componentes principais**

Até então foi determinada a partir da matriz original uma matriz de n amostras por (p) componentes principais. Esta é uma solução exata na qual se explica 100% da variabilidade original dos dados.

O próximo passo é truncar o novo espaço dos componentes em uma dimensão ($k<p$) e que explique o máximo possível da variância dos dados. De uma maneira geral, os últimos autovalores são suficientemente pequenos para não representarem uma direção de variabilidade significativa, podendo ser desprezados, obtendo-se uma base de dados reduzida (Castanho, 1999).

Existem alguns critérios para a escolha do número ideal de componentes principais. Os dois critérios mais aceitos e empregados nos casos dos trabalhos de Andrade (1993), Yamasoe (1994), Castanho (1999), Ccyollo (2002) e Albuquerque (2005) são os seguintes:

i) O autovalor deve ser maior ou igual a um ($\lambda \geq 1$) antes da rotação VARIMAX;

ii) O autovalor deve ser maior ou igual a um ($\lambda \geq 1$) depois da rotação VARIMAX.

O método utilizado no presente trabalho desprezará os componentes que possuam autovalor menor do que um. Como foi visto, o autovalor mostra quantas variáveis o

componente principal explica. Seguindo este raciocínio, não faria muito sentido qualitativo um autovalor menor que 1, o que significa explicar menos de uma variável (Hopke,1985).

- **Rotação VARIMAX da Matriz de Autovetores**

Os componentes principais retidos geralmente possuem pouco significado físico. Para melhor interpretação destes, realiza-se uma rotação dos autovetores, mantendo-se a ortogonalidade entre eles, maximizando a variância dos quadrados dos *loadings* para cada componente, ou seja, rotaciona-se as componentes de tal forma a maximizar os *loadings* dos autovetores para valores mais próximos de um. Esta rotação é chamada rotação Varimax (Equação 2.11), um método bastante utilizado com bons resultados na área de química atmosférica (Albuquerque, 2005; Castanho, 1999; Andrade, 1994; Puri *et al*., 1996).

$$V = \frac{1}{p}\sum_{j=1}^{m}\left[\sum_{i=1}^{p} l_{ij}^{4} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{p} l_{ij}^{2}\right)^{2}}{p}\right] \qquad \textbf{(2.11)}$$

Onde:

V: matriz de rotação varimax;

l: autovetores;

p: número de variáveis.

Após a rotação VARIMAX finalmente obtém-se a Matriz dos Autovetores (*factor loadings*), que será interpretada fisicamente.

- **Matriz dos autovetores Rotacionada (*Factor Loadings*)**

No presente trabalho, no Capítulo de Resultados e Discussão será apresentada a matriz de autovetores rotacionada com as demais informações necessárias conforme mostrado no exemplo da Tabela 2.3. Foi elaborado o cálculo percentual de cada autovalor em relação ao número total de variáveis, fornecendo uma idéia da fração que cada

componente principal explica da variabilidade da base de dados. A soma é o quanto o modelo explica da variabilidade da base de dados com os componentes principais retidos.

Tabela 2.3 – Representação utilizada para Matriz dos *Factor Loadings*.

Matriz Factor Loadings					
	CP_1	**CP_2**	**...**	**CP_k**	**Comunalidade**
Variável 1	l_{11}	l_{12}	...	l_{1k}	h_1
Variável 2	l_{21}	l_{22}	...	l_{2k}	h_2
...	...	...	...		...
Variável p	l_{p1}	l_{p2}	...	l_{pk}	h_p
Autovalor	λ_1	λ_2	...	λ_k	
Variância (%)	λ_1/p	λ_2/p	...	λ_k/p	Variância Total (%)

Para cada componente principal (CP_k) retido serão apresentados os *loadings* (l_{jk}) correspondentes a cada variável (j). Cada *loading* explica a importância de cada variável no CP. Os *loadings* variam de -1 a +1. Quanto mais próximo de 1, maior a associação da variável com o CP, e quanto mais próximo de –1 maior a dissociação da variável com o componente (Albuquerque, 2005).

De acordo com a literatura existem diferentes critérios para definir o valor mínimo de significância estatística dos *loadings*. Este trabalho considerou o critério que adota como significativos os valores acima de três vezes o desvio padrão (σ_i) associados aos *loadings*. Este desvio padrão é estimado por Heidam (1982) de acordo com a equação 2.12.

$$\sigma_i \cong \left[\frac{(1-h^2)}{(p-k)} \right]^{1/2} \qquad \textbf{(2.12)}$$

Sendo assim, aplicando-se este cálculo na base de dados do presente trabalho, obtêm-se valor médio de 0,4 tanto para a fração fina como a grossa, que será adotado como limite mínimo de significância para os *loadings*.

A matriz original de concentrações X pode ser estimada a partir do produto da matriz dos *factor scores* (F) pela matriz dos *factor loadings* (L), obtidas pela ACP, segundo Equação 2.13. Quanto melhor o modelo mais os valores ficarão próximos da matriz de concentrações originais.

$$X \cong F \cdot L \qquad \textbf{(2.13)}$$

Cada componente principal sintetiza um grupo de elementos que caracteriza uma mesma fonte ou processo de formação de poluentes. As fontes são identificadas a partir de elementos traçadores, ou seja, elementos característicos da fonte. Finalmente pode-se realizar a Análise de Componentes Principais Absolutos (ACPA) para quantificar a porcentagem de emissão dos poluentes por determinada fonte e a responsabilidade de cada fonte identificada na emissão total de poluentes (Albuquerque, 2005).

2.5.1.2 Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA)

A análise de componentes principais absoluta quantifica as fontes identificadas pela ACP. A ACP reduziu a matriz original de concentrações (X) em uma matriz dos componentes (*factor scores*) (F) e obteve a matriz dos *factor loadings* (L). A ACPA tem como objetivo, a partir da matriz de *factor loadings,* recuperar as concentrações de cada amostra para as novas variáveis, os componentes principais. Yamasoe (1994) desenvolveu um método analítico que recupera as concentrações a partir dos resultados da ACP. O método consiste em operações matriciais que determinam duas novas matrizes: a matriz *factor scores absoluta* (G) e a matriz *factor loadings absoluta (A.)* A matriz G representa a concentração de cada componente por amostra, enquanto a matriz A corresponde à concentração de cada variável para cada componente. Tal metodologia baseia-se nas Equações 2.14, 2.15 e 2.16.

$$G = \left(B^t B\right)^{-1} B.Z \qquad \textbf{(2.14)}$$

$$Z_{ji} = \frac{X_{ji}}{\sigma_j} \qquad \textbf{(2.15)}$$

$$A = \left(G^t G\right)^{-1} G^t .X \qquad \textbf{(2.16)}$$

Onde:

G = matriz dos “componentes *scores* absolutos”, que representa o valor recuperado da concentração de cada fator (fonte emissora) por amostra.

A = matriz dos "componentes *loadings* absolutos", que representa o valor recuperado da concentração de cada elemento químico por fator (fonte emissora).

B = matriz dos *factor loadings*;

B^t = matriz transposta dos *factor loadings*;

Z_{ji} = matriz das concentrações originais padronizadas apenas pelo desvio padrão (σ_j) de cada variável para todas as amostras;

X_{ji} = matriz das concentrações originais de cada variável j em cada amostra i.

Contudo, outra forma de se obter os perfis absolutos de cada fonte foi desenvolvida por Gerab (1996) e utilizada neste trabalho. Tal método consiste em adicionar à matriz original um novo caso, chamado caso zero, e necessita que a base de dados apresente um número significativo de amostras (geralmente superior a 50) e seja bastante consistente. Tal método já foi validado em outros trabalhos, dentre eles cita-se Castanho (1999), que utilizou tanto a metodologia de Yamasoe (1994) como a de Gerab (1996), obtendo resultados de quantificação muito próximos. Albuquerque (2005), Ccyollo (2002) e Correia (1998) também utilizaram o método de Gerab (1996) para o cálculo da ACPA.

Os componentes *loadings* absolutos, pelo método de Gerab (1996), podem ser utilizados para se obter a concentração de cada variável (elemento químico) por fonte (fator) identificada na ACP e para o somatório delas, através de uma análise de regressão linear, segundo as equações 2.17 e 2.18.

$$C_{jf} = \alpha_{jf}.(ACPA)_{fm} \qquad \textbf{(2.17)}$$

Onde:

C_{jf} = concentração da variável j no fator f;

α_{jf} = coeficiente da concentração da variável j no fator f;

$(ACPA)_{fm}$ = coeficiente da concentração correspondente ao fator f e moda m.

$$C_{j_{total}} = \sum_{1}^{f} \alpha_{if} .(ACPA)_{fm} \qquad \textbf{(2.18)}$$

Onde:

C_{jtotal} = concentração da variável j para todos os fatores principais.

2.5.1.3 Análise de Clusters (AC)

A análise de *cluster* (AC) é um processo de partição de uma população heterogênea em vários subgrupos mais homogêneos. No agrupamento, não há classes pré-definidas, os elementos são agrupados de acordo com a semelhança, o que a diferencia da tarefa de classificação. Essa técnica de agrupamento surgiu exatamente da necessidade de se obter informações estatisticamente seguras de uma série de dados, os quais seriam muito extensos para serem analisados um a um.

Como resultado da análise de agrupamento, tem-se o dendograma, que apresenta o arranjo entre os objetos em uma escala de distância. Este arranjo indica apenas afinidade entre os grupos, não definindo nenhuma ordenação entre estes. O caráter heurístico do resultado da análise de agrupamento é indicado pelas inferências cabíveis (Júnior, 2005):

(i) esclarecimento de um dado fenômeno avaliado;
(ii) geração de novas hipóteses;
(iii) planejamento e organização de uma estrutura, baseada na disposição dos objetos;
(iv) confecção de uma lista de categorias ou objetos afins.

Sua interpretação é destituída de qualquer caráter probabilístico, já que sua escala é, comumente, definida como o somatório dos quadrados de diferenças entre pares de objetos, e de interpretação muitas vezes subjetiva, o que torna a técnica passível de críticas no que diz respeito a detectar os agrupamentos legítimos, estando muito mais sujeita à percepção do usuário. A técnica de agrupamento em si apresenta um apelo visual muito forte e, assim, a representação gráfica de similaridade ou dissimilaridade entre os objetos e

mais especificamente de grupos de objetos afins mais polarizados contribui como forte critério de decisão.

Mesmo com o caráter heurístico e profundamente subjetivo da técnica, três características são requeridas para a execução de uma análise de agrupamento efetiva e consistente, a saber (Júnior, 2005):

(i) objetividade, através da qual experimentador subseqüente deve obter as mesmas conclusões quando comparadas as conclusões de um experimentador original;

(ii) estabilidade, através da qual a análise subseqüente deve refletir as mesmas conclusões ou padrões da análise original, dada a inclusão de uma nova variável ou caráter;

(iii) preditibilidade, que promove inalteração do padrão ou conclusão iniciais, em uma análise subseqüente, dada a inclusão de uma nova categoria. De modo geral, estas características são cumpridas na íntegra, garantindo a determinação da estrutura latente de um fenômeno, ou seja, da organização, do padrão de comportamento deste.

O método de agrupamento utilizado nesta dissertação foi o método de Ward, que é considerado uma das melhores estratégias para agrupamento hierárquico. O método de Ward é baseado na redução da informação resultante, dada a inclusão de um conjunto de objetos em um grupo. Esta redução de informação é determinada pela soma total do quadrado do erro de cada objeto, em função da média do grupo a que este supostamente pertença, Figura 2.8. Essa regra de inclusão envolve todos os pares possíveis, sendo definidos como pertencente a um dado grupo o objeto que contribua o mínimo com o aumento da soma de quadrado do erro (Júnior, 2005).

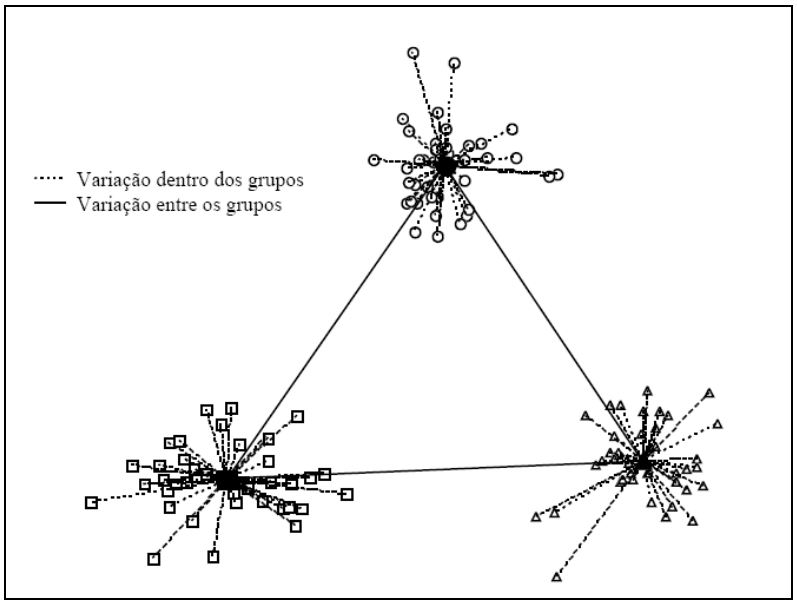


Figura 2.8 – Método hierárquico de Ward de redução da soma do quadrado do erro.
(**Fonte:** Júnior, 2005)

Antecedendo as análises, é necessária a preparação da base de dados fazendo-se um escalonamento da matriz de dados para facilitar a interpretação dos mesmos. Existem formas de escalonamento diferentes apropriadas para diferentes interesses (Castanho, 1999). No caso, utilizou-se a normalização padrão já definida na Equação 2.4.

Assim, tem-se a matriz que será utilizada nas análises de *clusters*. A medida entre dois pontos pode ser feita em distância Euclidiana quadrática (d_{ij}^2) dada pela Equação 2.19.

$$d_{ij}^2 = \sum_{k=1}^{n} \left(z_{ik} - z_{jk} \right)^2 \qquad \textbf{(2.19)}$$

Onde:

z_{ik} = concentração normalizada da variável i no fator k.

z_{jk} = concentração normalizada da variável j no fator k.

Esse tipo de medida é geralmente utilizado quando as variáveis são independentes entre si. Utilizando-se esta técnica por variável, cada *cluster* formado agrupa variáveis que possuem distância geométrica próxima, no espaço das variáveis. Cada *cluster* identifica a

composição elementar caracterizando qualitativamente uma fonte ou um processo de emissão de poluente.

Todas as análises de modelos receptores citadas foram realizadas neste trabalho com o auxílio do programa *Statistical Packagefor Social Sciences* (SPSS) versão 17.

CAPÍTULO 3 – METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentadas informações pertinentes às metodologias de amostragem e analítica. Com relação à campanha de amostragem foi utilizado um equipamento tradicional conhecido como Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG). Já como metodologias analíticas foram empregadas as técnicas de gravimetria, refletância e *Particle Induced X Ray Emission* (PIXE), todas descritas em detalhes no decorrer do capítulo.

3.1. Metodologia de Amostragem

O sistema empregado neste trabalho para a amostragem ambiental dos aerossóis foi o AFG, descrito em detalhes por Maenhaut *et al.* (1993). O amostrador AFG é um equipamento utilizado com freqüência na coleta de aerossóis, uma vez que separa o material particulado em duas frações aerodinâmicas de interesse: o particulado grosso ($MP_{2,5-10}$), que é formado por partículas com dimensão aerodinâmica entre 2,5 e 10 μm, e o particulado fino ($MP_{2,5}$), constituído por partículas com diâmetro inferior a 2,5 μm.

3.1.1 Campanha na Estação Úmida de 2008

O material particulado foi coletado por impactação, utilizando-se duas membranas para reter as frações grossa e fina. Foram empregadas na coleta membranas de policarbonato, com diâmetro de 47 mm, da marca Millipore®, com o suporte de apoio ou *holder,* confeccionado em material plástico e dividido em dois estágios, fabricado pelo *Norwegian Institute for Air Research* (NILU). No primeiro estágio foram utilizadas membranas, com poros de 8 μm de diâmetro, que retém o $MP_{2,5-10}$ e no segundo estágio membranas, com poros de 0,4 μm de diâmetro, que retém o $MP_{2,5}$.

O sistema utiliza um pré-seletor de partículas ou *inlet* (Hopke *et al.*, 1997). Dessa forma, o ar entra na unidade através de um estágio impactador projetado para ter uma eficiência de coleta de 50% para partículas de 10 μm de diâmetro aerodinâmico (Cahill *et al.*, 1977).

Operando-se com uma vazão inicial em torno de 16 - 18 l/min, e de acordo com a geometria do *inlet* as partículas superiores a 10µm são depositadas no prato de impactação, no qual se distribui uma cobertura de graxa apiezon AP 101 (tipo H). Passando por este estágio, as partículas são arrastadas pelas linhas de fluxo e penetram efetivamente no amostrador AFG. O conjunto *inlet e* AFG é apresentado na fotografia da Figura 3.1.

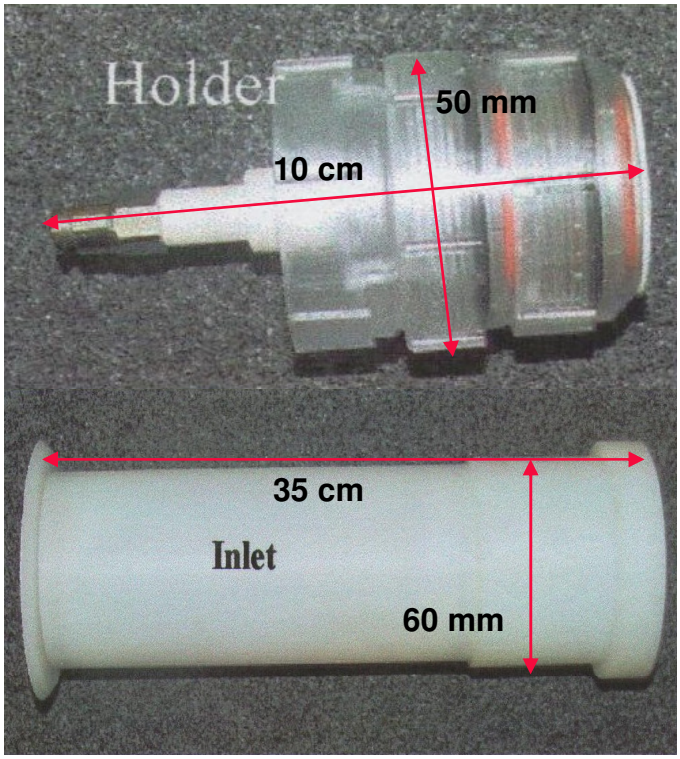


Figura 3.1 – Foto mostrando o *inlet* e o amostrador de particulado AFG.
As dimensões apresentadas são aproximadas.

O *inlet*, cujo material é constituído de PVC e nylon, ficou preso num suporte de PVC, ficando protegido da chuva por uma cobertura também confeccionada em PVC (Figura 3.2). Para esta campanha de amostragem foram utilizados 3 sistemas de amostragem posicionados a uma altura de aproximadamente 15 m do solo.

O AFG era conectado por uma tubulação de silicone numa bomba de vácuo Gast. A bomba succionava o ar atmosférico a uma vazão que é ajustada, com auxílio de um rotâmetro, a 16-18 l/min. O volume de ar amostrado foi registrado num integrador de volume Tecnobrás. Os integradores de volume utilizados na campanha foram aferidos contra um medidor de vazão, do tipo padrão primário, que utiliza o método de bolha, da

marca Gilian, *The Gilibrator*. Foram feitas curvas de calibração (Apêndice A) para cada sistema, variando-se a vazão do compressor e determinando-se o volume amostrado durante um tempo estabelecido, contra a vazão medida no calibrador. As vazões obtidas com os sistemas usados desviaram dos valores médios obtidos com o calibrador em, no máximo, 10%.

A medida do tempo de amostragem, em horas, era registrada num horímetro ligado à bomba, indicando que o mesmo só funcionava caso a bomba estivesse em operação. O sistema também era dotado de um programador de tempo que possibilitava a programação da coleta.

O conjunto dos equipamentos citados é mostrado na foto da Figura 3.3 e o esquema do sistema de amostragem encontra-se na Figura 3.4.

Figura 3.2 – Fotografia dos três sistemas de amostragem montados no IEN.

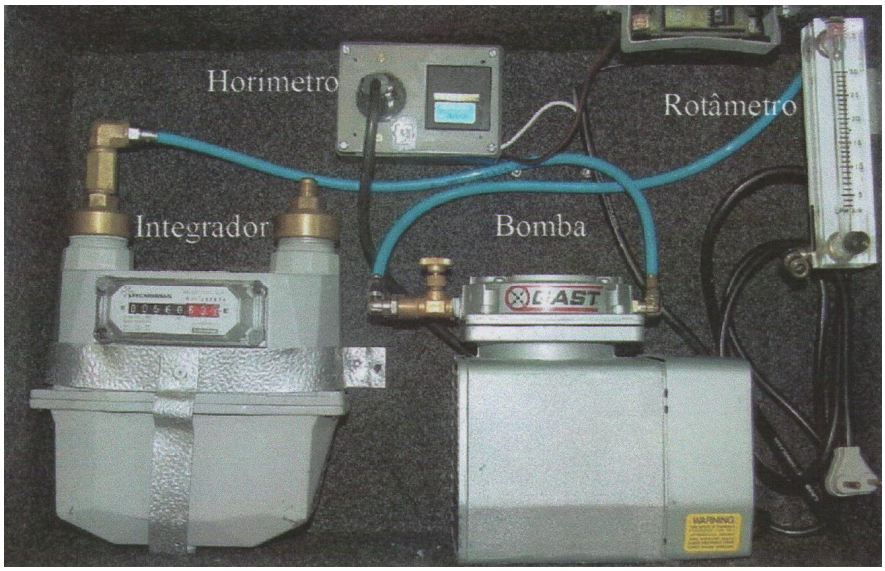


Figura 3.3 – Fotografia de um dos equipamentos montados em uma mala de coleta.

A campanha de amostragem foi realizada na Ilha do Fundão, em área do Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) no período de 29 de setembro a 20 de dezembro de 2008. As amostragens realizadas foram diárias e contínuas em intervalos de 24 horas cada uma. Cada um dos três sistemas de amostragem montados era programado através de interruptor horário ou *timer* da marca Coel para dias específicos da semana. A amostragem iniciava-se em torno de 8:00 h de um dia e encerrava-se às 8:00 h do dia seguinte de tal maneira que ao terminar a amostragem num sistema, imediatamente começava em outro previamente programado.

Na escolha desse ponto de amostragem levou-se em consideração o fato da Ilha do Fundão pertencer a Bacia Aérea III da RMRJ, cujo histórico de poluição atmosférica é significativo. Essa região localiza-se próximo a áreas de intenso tráfego urbano, como Avenida Brasil e Linha Vermelha, além de sofrer influências marítimas.

As membranas eram levadas para a área de amostragem com suas massas já determinadas e armazenadas em placas de petri fabricadas pela Millipore®. A fixação da membrana nas placas era feita por meio de um anel de PVC. Para o trabalho dispunha-se de 15 amostradores AFG e, em função disso, a retirada e colocação das membranas nos amostradores eram feitas a cada duas semanas em câmara de fluxo laminar. A cada dois

dias os amostradores eram retirados do campo de coleta e trocados por novos. Aos finais de semana os três sistemas de amostragem eram programados, respectivamente, para sexta, sábado e domingo.

Juntamente com as membranas a serem usadas para a amostragem, era transportado para o local um lote de membranas para serem utilizadas como branco ou controle, sofrendo as mesmas influências das demais, porém sem o funcionamento da bomba para a sucção do ar.

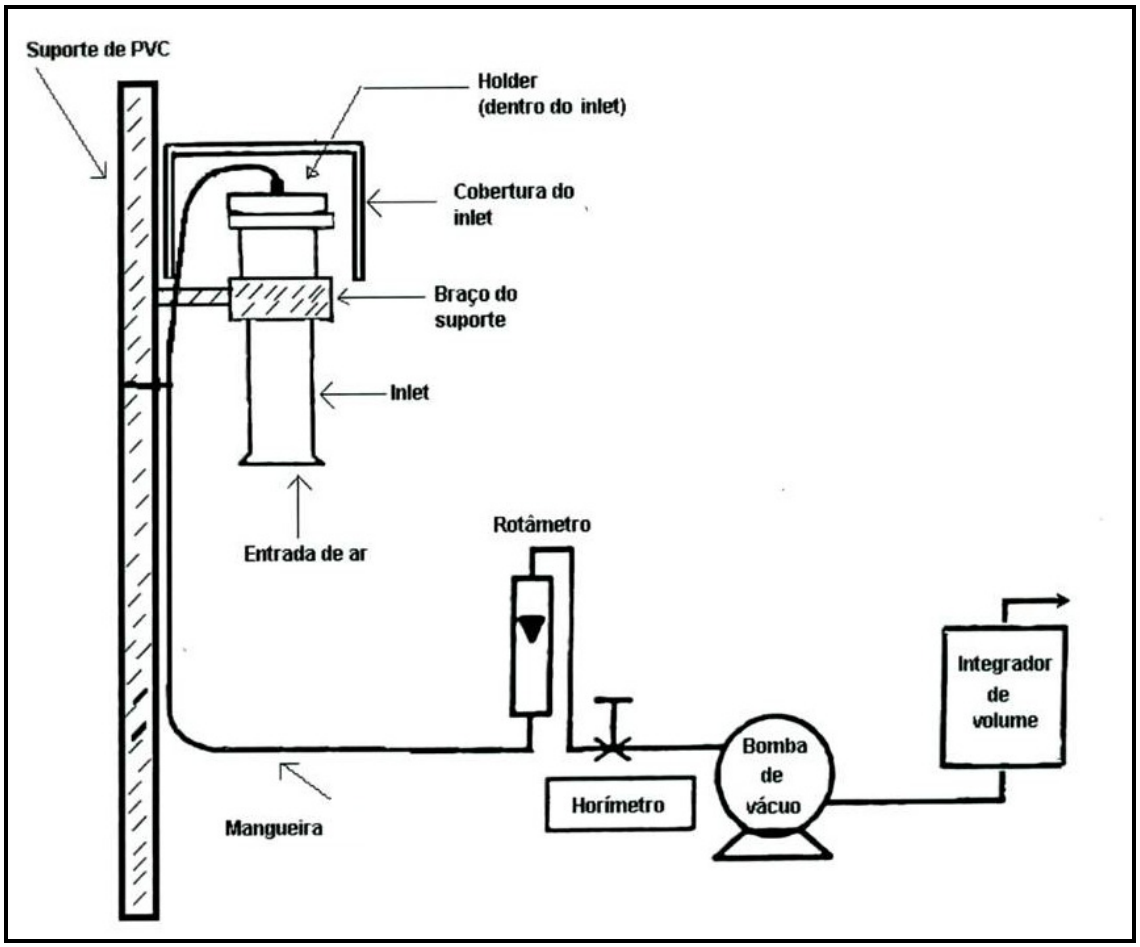


Figura 3.4 – Esquema de montagem empregado (Adaptado de Hopke *et al*., 1997).

3.1.2 Campanha na Estação Seca de 2009

Nesta campanha, o local e período de amostragem foram alterados pelos motivos que serão devidamente expostos no Capítulo 4.

Sendo assim, o local selecionado para a amostragem foi um Condomínio situado na Gamboa, área da Bacia Aérea III próxima à Avenida Rodrigues Alves, Zona Portuária do Município do Rio de Janeiro. Concorrente com as influências veiculares, a região portuária conta com as emissões de poluentes atmosféricos oriundos de navios e com depósitos de farinha nas proximidades. Também é válido ressaltar a relativa proximidade do local com o mar.

Nesta outra etapa, contou-se com um único sistema de amostragem, posicionado a uma altura de aproximadamente 5 m do solo (Figuras 3.5, 3.6 e 3.7), composto por uma bomba a vácuo Gast Modelo DOA-V722-AA, um horímetro e um timer, ambos da marca Coel, e um integrador de volume Tecnobrás Modelo Gallus 2000. O inlet utilizado é constituído de PVC e polyacetal. Para proteger o AFG da chuva colocou-se um recipiente plástico acima do *inlet*, preso por uma haste de ferro apoiada a um poste de energia elétrica. As membranas utilizadas nesta amostragem são da marca Nuclepore® e o princípio de funcionamento do sistema é igual ao empregado na campanha da estação úmida de 2008.

Figura 3.5 – Foto do *inlet*, contendo o AFG, instalado na Gamboa.

Figura 3.6 – Timer, Integrador e Horímetro utilizados na campanha de 2009.

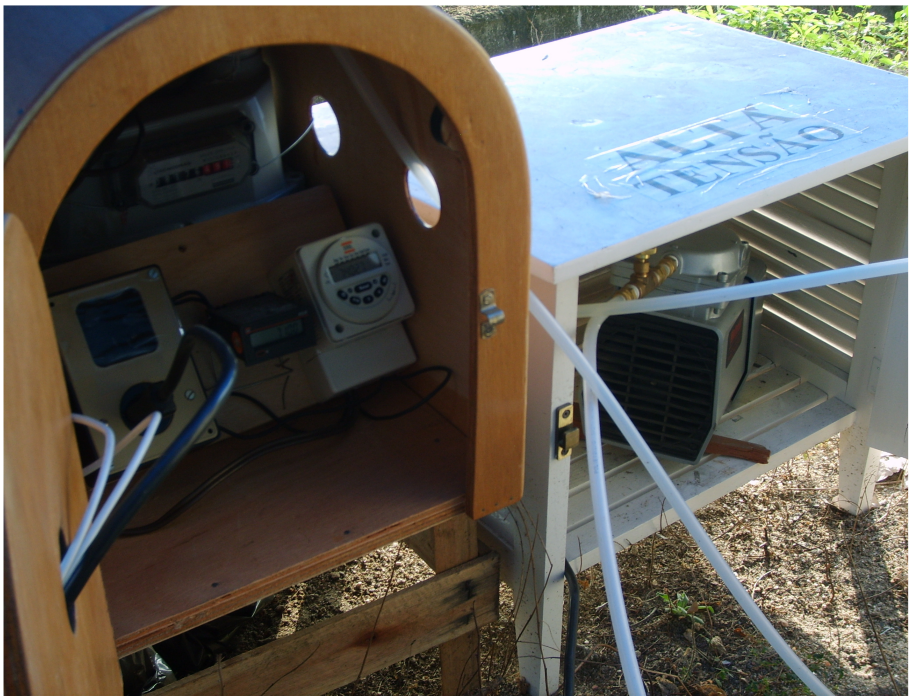


Figura 3.7 – Bomba utilizada na campanha de 2009.

A amostragem foi realizada em períodos compreendidos de, aproximadamente, 2 dias durante a semana e 3 dias aos finais de semana, iniciando por volta de 7:45 h e encerrando às 7:00 h, ou seja, os amostradores AFG foram trocados às segundas, quartas e sextas de cada semana. Esta campanha estendeu-se de 6 de junho a 19 de outubro.

3.2. Metodologia Analítica

3.2.1 Gravimetria

A técnica gravimétrica é utilizada para a determinação da massa do material particulado coletado nas membranas do amostrador AFG. O princípio desta metodologia é simples e resume-se a mensurar a massa da membrana antes e após a amostragem, a diferença entre os valores medidos corresponde ao material depositado. Posteriormente, para a determinação da concentração de material particulado presente nas frações fina e grossa de cada membrana divide-se a massa de material particulado obtida pelo volume de ar amostrado registrado no integrador.

A análise gravimétrica, apesar de simples, requer procedimentos para garantir a qualidade da medida, dentre eles, determinar um lote de membranas de policarbonato que atenda à necessidade de toda a campanha, evitando alterações entre lotes de fabricação. Outro procedimento é expor, antes e após cada pesagem, as películas de policarbonato a fontes radioativas de ^{210}Po durante 24 horas para neutralizar as cargas elétricas presentes em sua superfície, que podem alterar os resultados da pesagem. Tais procedimentos são realizados dentro do laboratório que possui ambiente controlado com temperatura e umidade relativa médias de 20ºC e 50%, respectivamente. O manuseio dos filtros é realizado exclusivamente com pinças no interior de uma capela em condições adequadas para tal.

A Figura 3.8 mostra a balança microanalítica eletrônica de precisão nominal 1µg, do Laboratório de Física Atmosférica da USP, da marca Mettler, modelo M3, utilizada para medir a massa das películas de policarbonato.

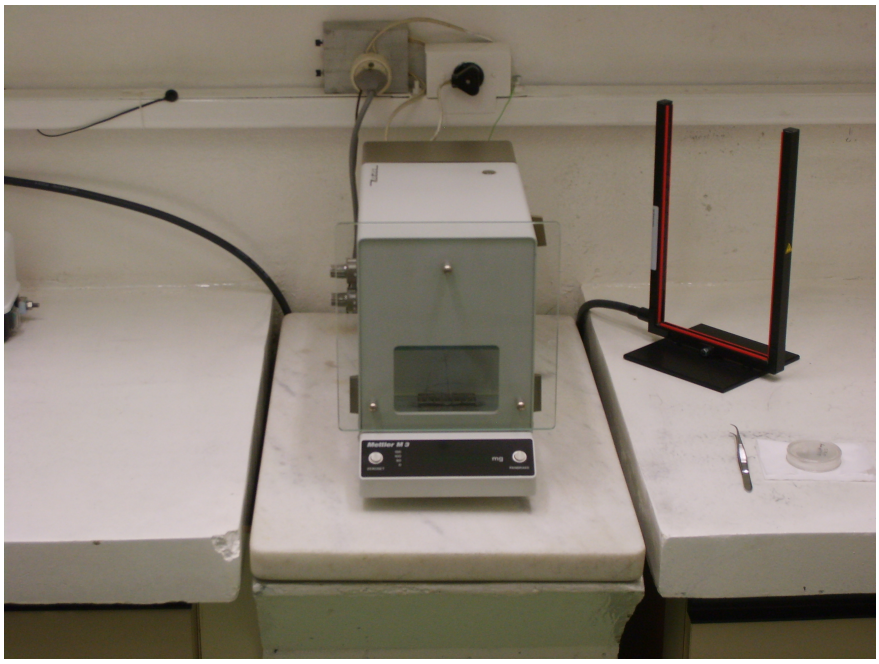


Figura 3.8 – Balança analítica utilizada na pesagem das membranas.

Para medição final das massas de material particulado, procedeu-se de acordo com o método NIOSH 0600 (*Particulates Not Otherwise Regulated, Respirable*), do *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH, 1998). Segundo o método as massas de cada membrana devem ser pesadas de duas a quatro vezes antes e após a amostragem e, por diferença, calculada a massa de material particulado. Para este trabalho foram realizadas três medições e considerada aceitável variação na ordem de, no máximo, 10 ug entre cada pesagem. Do resultado é subtraída a média dos ganhos materiais adquiridos nas membranas utilizadas como brancos para eliminar excedentes provenientes da absorção de água ou contaminação no transporte e manuseio. Para cada uma das estações analisadas foram levados 6 AFG's a campo que não foram amostrados, os brancos.

A umidade, ao contrário da temperatura, apresenta influência significativa no processo de pesagem e, por isso, caso a umidade do laboratório oscile com grandes variações, a pesagem do filtro-membrana deverá ser interrompida. A Equação 3.1 descreve o cálculo adotado para determinação da concentração final de material particulado nas frações fina e grossa.

$$Cf = \frac{[(W_2 - W_1) - (B_2 - B_1)]}{V} \qquad \textbf{(3.1)}$$

Onde:

C_f: concentração final de material particulado ($\mu g/m^3$)

W_2: média das massas das membranas após amostragem (μg)

W_1: média das massas das membranas antes da amostragem (μg)

B_2: média dos brancos após amostragem (μg)

B_1: média dos brancos antes da amostragem (μg)

V: volume de ar amostrado (m^3)

As membranas fina (porosidade 0,4 μm) e grossa (porosidade 8 μm) da Millipore®, utilizadas na estação úmida de 2008, possuem, em média, uma massa de 15 e 25 mg, respectivamente. Já as membranas da Nuclepore® que foram usadas na estação seca de 2009, apresentam massa média de 15mg na fina e 18mg na grossa.

3.2.2 Refletância

A análise de refletância foi utilizada para se determinar a concentração de *black carbon* presente nas membranas finas e grossas do AFG. O *black carbon* é um composto predominantemente presente na fração fina do aerossol e proveniente de emissões veiculares.

A técnica de medida de *black carbon* por refletância utiliza a propriedade deste em absorver a luz na região do visível. Para isto foi utilizado um refletômetro, *Smoke Stain Refletometer, Diffusion System, modelo M43D*, do Laboratório de Física Atmosférica da USP (Figura 3.9). A membrana é colocada em suporte adequado e iluminada por uma lâmpada de tungstênio. A luz refletida é então detectada por um foto sensor. Quanto menor a intensidade da luz refletida maior é a quantidade de *black carbon* presente na amostra, indicando a absorção de uma parcela maior da luz incidente. Loureiro *et al*. (1994) obtiveram empiricamente a curva de calibração da luz refletida pela quantidade de *black carbon*, utilizada por Castanho (1999), Ccyollo (2002) e Albuquerque (2005) em seus trabalhos de pesquisa. A Equação 3.2 indica como a partir da refletância medida é possível determinar a massa de *black carbon* presente na amostra, baseando-se no modelo

matemático de Loureiro *et al.* (1994) com adaptações para o refletômetro utilizado neste trabalho.

$$BC \quad [\frac{\mu g}{m^3}] = \left[88{,}317 - (77{,}547 * \log R) + \left(16{,}694 * (\log R)^2\right)\right] * \frac{A}{V} \qquad \textbf{(3.2)}$$

Onde:

R: refletância (%)

A: área de amostragem (12,88 cm²)

V: volume de ar amostrado (m³)

Figura 3.9 – Refletômetro modelo M43D utilizado nas análises de refletância.

3.2.3 PIXE – Análise de Emissão de Raio-X Induzido por Partículas

3.2.3.1 Fundamentos da Metodologia

O PIXE é um método baseado na espectroscopia de raio-X e desde 1970 essa técnica é utilizada em trabalhos de caracterização de aerossóis (Johansson *et al.*, 1988). Um

feixe de íons, em geral prótons ou partículas alfa com uma energia na faixa de 1 a 4 MeV, incide em uma amostra, excitando elétrons de camadas internas dos átomos. As vacâncias nestas camadas são preenchidas por elétrons de camadas mais externas. Quando estes retornam às camadas originais emitem o raio-X, cujas energias são características de cada átomo, representadas pelas linhas de transição K e L, conforme Figura 3.10.

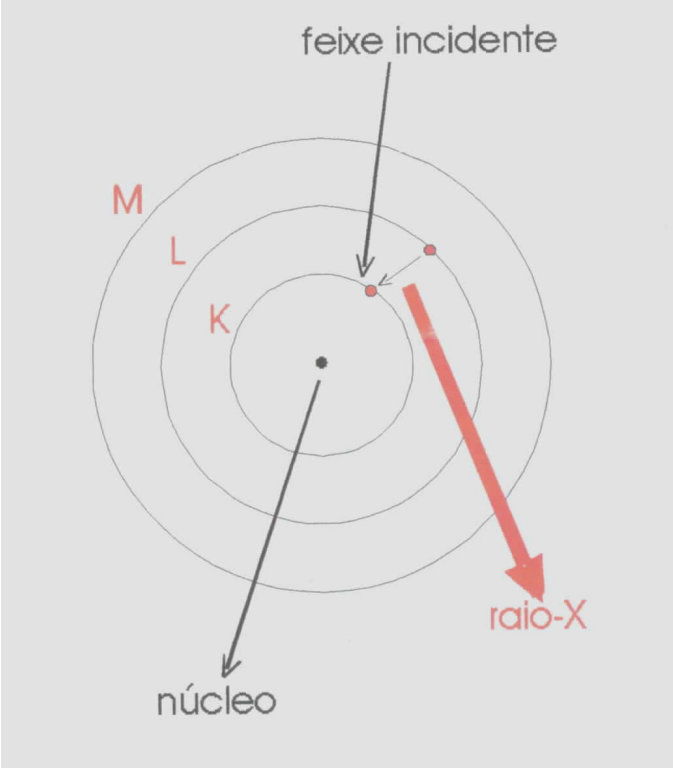


Figura 3.10 – Formação de raios-X (**Fonte:** Miranda, 2001)

Com base nos espectros de raios-X, medidos por um detector de Si e Li, as concentrações dos elementos químicos presentes na amostra podem ser identificadas e quantificadas. O PIXE não é um método destrutivo e apresenta um limite de detecção da ordem de 10^{14} átomos/cm^2, permitindo a identificação e determinação da concentração mássica de elementos mais pesados que o Na (Z=11). Elementos com Z<11 não são identificados devido à presença de uma janela de energia de Be na frente do detector (Tabacniks, 1983).

A quantificação da concentração de determinada espécie química t(Z) na amostra, em átomos/cm², é proporcional ao número de raios-X detectados (N_x) e inversamente proporcional à carga viva coletada Q, de acordo com a Equação 3.3.

$$t(Z) = \frac{1}{Y_{ef}}\left(\frac{N_x}{Q}\right) \qquad \textbf{(3.3)}$$

Na equação 3.3, Y_{ef} é conhecido como fator de resposta e definido por parâmetros do arranjo experimental e de grandezas físicas fundamentais. Esse fator é obtido segundo Equação 3.4.

$$Y_{ef}(Z) = \frac{\Omega}{4\pi}\sigma_x \varepsilon T \frac{1}{q} \qquad \textbf{(3.4)}$$

Onde:

Ω: ângulo sólido subentendido pelo detector

σ: seção de choque de produção de raios –X

ε: eficiência do detector

T: transmitância de raios-X de absorvedores entre a amostra e o detector

q: carga da partícula incidente

Verifica-se que a determinação do fator de resposta exige o conhecimento de todas as grandezas listadas, o que nem sempre é possível. De forma prática, o fator de resposta é obtido por meio da calibração com alvos de composição e espessura conhecidas. Alvos de calibração de diversos elementos são irradiados e os fatores de resposta são obtidos para cada elemento. Genericamente, uma curva do fator de resposta é obtida (Johansson *et al.*, 1988). Assim, a concentração final do elemento C(Z), em g/cm^3, é dada pela Equação 3.5.

$$C(Z) = t(Z).\frac{S.A}{VN_A} \qquad \textbf{(3.5)}$$

Onde:

t(z): concentração de superfície na membrana (átomos/cm²)

S: área da membrana amostrada (S = 12,88 cm²)

A: massa atômica

N_A: número de avogrado

V: volume de ar amostrado na respectiva película

3.2.3.2 Condições de Utilização do PIXE

A análise PIXE foi realizada no Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico (LAMFI) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, utilizando-se um feixe de prótons de 2,4 MeV de energia. O sistema é basicamente composto por uma fonte de íons, que ioniza o gás hidrogênio por radiofreqüência (Alphatross) e um estágio de troca de carga para feixe de prótons, um acelerador eletrostático tipo Pelletron-tandem, marca NEC, modelo 5SDH com tensão máxima no terminal de 1,7MV; uma câmara de espalhamento para PIXE, sob condição de alto vácuo, onde se localiza um porta amostras com capacidade para 18 alvos de 25 mm de diâmetro. Contém dois detectores de raios-X de Si e Li ajustados um para baixa energia e outro para energias mais altas. O detector de alta energia possui uma janela de Be de 8µm e o de baixa, uma janela de Fe de 5µm com resolução de 147eV. Na região da frente do detector de baixa energia foi utilizado um absorvedor de Be de 78µm e no de alta, um de *mylar* de 254µm. Os absorvedores são utilizados para impedir a incidência dos prótons na janela do detector evitando danos ao equipamento.

Ambas as amostras de material particulado, fino e grosso, foram analisadas pela técnica de PIXE. Neste experimento as películas foram irradiadas com um feixe de H^+ de 2,4 MeV e uma corrente de 20 nA, durante 600 s. Os elementos identificados são, em geral: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, Br, Zr e Pb. Os espectros gerados são analisados utilizando-se o software AXIL (Miranda, 2001). A Figura 3.11 ilustra o acelerador de partículas utilizado para análise de PIXE, pertencente ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

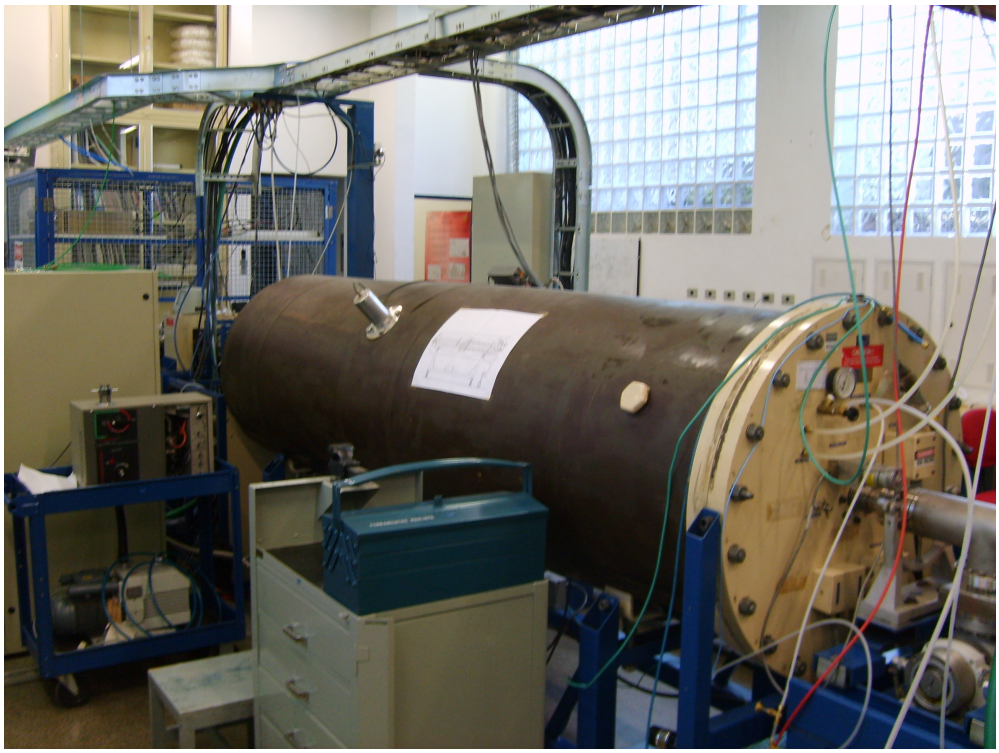


Figura 3.11 – Equipamento utilizado para a análise de PIXE.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem como objetivo apresentar os resultados obtidos em duas campanhas de amostragem de material particulado realizadas na cidade do Rio de Janeiro, uma no verão de 2008 e outra no inverno de 2009.

Em uma primeira etapa serão mostradas as concentrações temporais do material particulado inalável na estação úmida de 2008. Em seguida, será analisada a variabilidade das séries temporais de concentração de massa de material particulado inalável e *black carbon* durante o inverno de 2009. Na seção de modelos receptores, serão discutidos os resultados de identificação e quantificação de fontes de poluentes na cidade do Rio de Janeiro, também referentes à estação seca do ano de 2009. Por fim, serão apresentados os perfis elementares característicos, isto é, a assinatura das principais fontes, obtida através da ACPA, comparando-se os resultados desta dissertação com outros trabalhos.

4.1 Campanha Experimental de 2008

4.1.1 Síntese Sinótica do Período de Amostragem

Em outubro ocorreram sete sistemas frontais que atingiram o território brasileiro. Durante a primeira quinzena, houve duas frentes frias significativas vindas da Argentina, das quais a primeira delas provocou queda significativa de temperaturas na Região Sul e em parte do Sudeste do Brasil. O outro sistema frontal de importância desta quinzena deu origem a um episódio de Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS). Climatologicamente, a ZCAS pode ser identificada, na composição de imagens de satélite, como uma banda de nebulosidade de orientação NO/SE, estendendo-se desde o sul da região Amazônica até a região central do Atlântico Sul, caracterizada pelo escoamento de ar quente e úmido em baixos níveis, intensificando a convergência de umidade. Os mecanismos que originam e mantém a ZCAS não estão ainda totalmente definidos, porém estudos observacionais e numéricos indicam que esse sistema sofre grande influência de fatores locais, sem os quais provavelmente não existiria. Dentre estes fatores, destaca-se a atividade convectiva das massas de ar nas regiões Amazônica e Brasil Central (CPTEC,

2008a). No dia 2 houve chuva forte no estado do Rio de Janeiro durante toda a madrugada e em parte da manhã seguinte.

Durante a segunda quinzena do mês de outubro não houve entradas de massas de ar frias vindas da Argentina, registrando-se duas ondas frontais que impactaram principalmente nos níveis de precipitação sobre as Regiões Sul e Sudeste. Chuvas contínuas e fortes foram registradas no sul do Rio de Janeiro entre os dias 29 e 31 (CPTEC, 2008a).

Em novembro, apenas uma frente fria vinda da Argentina atingiu o território brasileiro. Os demais sistemas frontais identificados passaram, principalmente, pelo oceano, afetando apenas o sudeste de Buenos Aires. Nos cinco primeiros dias do mês ocorreram chuvas contínuas e intensas no Rio de Janeiro provocadas por convergência de umidade, calor e deslocamento de onda frontal. No início da noite do dia 6 houve intensa chuva no Estado provocada pelo início da ZCAS, que perdurou até o dia 22. Os dias 24, 26, 27 e 30 foram marcados também por forte chuva no Rio de Janeiro (CPTEC, 2008b).

Ao longo do mês de dezembro duas frentes frias vindas da Argentina atingiram o território brasileiro. Os demais sistemas frontais de características subtropicais não provocaram declínios significativos de temperatura. Dos dias 3 a 7, 12 a 19 e 25 a 29 de dezembro, uma onda frontal subtropical e a ZCAS provocaram fortes chuvas e acumulado significativo em grande parte do Rio de Janeiro (CPTEC, 2008c).

Os gráficos das Figuras 4.1 e 4.2 ilustram, respectivamente, a variação temporal de temperatura média e umidade juntamente com a precipitação para a estação úmida de 2008. Estes dados, juntamente com informações sobre precipitação, direção e velocidade dos ventos, são apresentados na forma de Tabela no Apêndice B[4].

[4] As informações sobre as variáveis meteorológicas, registradas no Apêndice B, foram retiradas da base de dados da Rede de Meteorologia do Comando da Aeronáutica (REDEMET) com referência aos Aeroportos do Galeão (Campanha de 2008) e Santos Dumont (Campanha de 2009). Os dados de precipitação foram retirados dos registros meteorológicos disponibilizados no site da Secretaria Municipal de Obras do Rio de Janeiro, com relação às estações da Ilha do Governador (Campanha de 2008) e Saúde (Campanha de 2009).

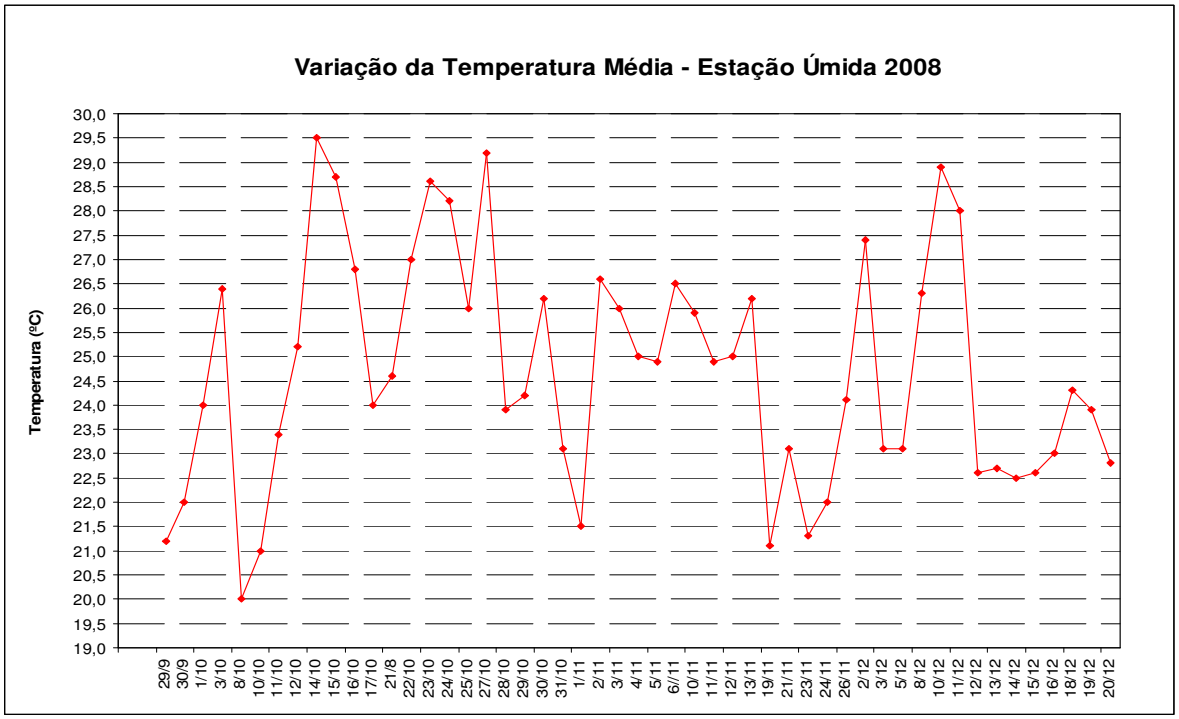


Figura 4.1 - Temperatura média diária observada durante a campanha de 2008. (REDEMET - Galeão)

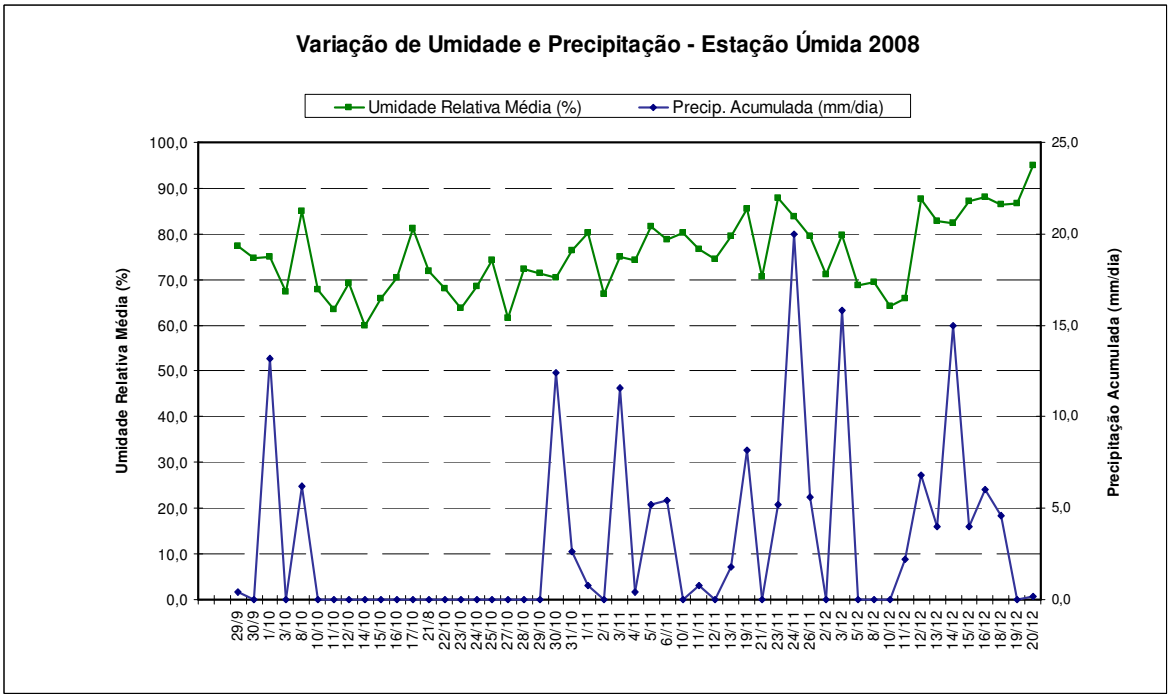


Figura 4.2 - Umidade relativa (dados da REDEMET - Galeão) e precipitação (dados da SMO – Ilha do Governador) observadas durante a campanha de 2008.

4.1.2 Série Temporal de Concentrações das Frações Fina e Grossa do MP

A série temporal das concentrações de particulado inalável, representado pela soma do particulado fino e grosso, apresenta grande variação de concentrações médias diárias no período estudado. É possível observar períodos de baixíssimas concentrações de $MP_{2,5}$, 0,07µg/m³ até dias com 2,65µg/m³, e no caso do MP_{10}, variando de 0,78 µg/m³ a 30,20 µg/m³, conforme Tabela 4.1 (o Apêndice C apresenta as massas obtidas através da análise gravimétrica para todo o período estudado). No referido período de amostragem alguns dias não foram contabilizados na análise por problemas com os equipamentos.

A grande variabilidade observada está intimamente relacionada às condições meteorológicas do período de amostragem. Em geral, as pequenas concentrações de poluentes observadas estão associadas à entrada de sistemas meteorológicos trazendo chuvas e processos de instabilidade atmosférica que favorecem a redução de particulado em suspensão, conforme descrito no item 4.1.1.

As concentrações médias da campanha foram, respectivamente, de 1,03 e 9,64 µg/m^3 para $MP_{2,5}$ e MP_{10} (Figura 4.3), valores bem abaixo daqueles prejudiciais à saúde preconizados pela WHO (25 µg/m^3 para $MP_{2,5}$ e 50 µg/m^3 para MP_{10}, em concentrações de 24 horas).

Nos dias mais secos, o particulado fino representou 6,87% do MP_{10}, enquanto em dias com chuvas esta razão subia para 22,40% do MP_{10}, mostrando a redução da fração de particulado grosso em dias chuvosos. Contudo, na média de todo o período, o particulado fino representou apenas cerca de 10,60% do particulado total inalável, mostrando que o particulado fino não integrou uma parcela significativa do material particulado inalável durante a estação úmida de 2008.

Tabela 4.1 - Dados de concentração do MP inalável amostrado na estação úmida de 2008.

DIA INICIAL DE AMOSTRAGEM	PARTICULADO INALÁVEL ($\mu g/m^3$)		DIA INICIAL DE AMOSTRAGEM	PARTICULADO INALÁVEL ($\mu g/m^3$)	
	$MP_{2,5}$	MP_{10}		$MP_{2,5}$	MP_{10}
29/09/08	0,18	2,14	**04/11/08**	0,96	6,60
30/09/08	0,45	12,60	**05/11/08**	0,79	5,63
01/10/08	2,56	17,93	**06/11/08**	1,02	3,07
03/10/08	1,62	6,82	**10/11/08**	0,98	1,88
08/10/08	2,13	8,54	**11/11/08**	0,59	6,23
10/10/08	1,49	7,72	**12/11/08**	1,14	4,60
11/10/08	0,93	5,20	**13/11/08**	0,62	2,86
12/10/08	0,58	2,94	**19/11/08**	0,40	0,78
14/10/08	3,83	30,20	**21/11/08**	0,68	4,79
15/10/08	0,16	26,00	**23/11/08**	0,69	7,40
16/10/08	1,48	15,48	**24/11/08**	0,47	6,58
17/10/08	1,42	13,83	**26/11/08**	1,26	4,07
21/10/08	1,23	14,23	**02/12/08**	0,96	20,55
22/10/08	1,12	11,71	**03/12/08**	0,42	3,96
23/10/08	1,81	13,89	**05/12/08**	0,97	3,95
24/10/08	1,60	21,75	**08/12/08**	1,02	6,52
25/10/08	2,65	14,85	**10/12/08**	1,05	14,04
27/10/08	0,27	15,60	**11/12/08**	1,45	5,21
28/10/08	1,18	21,62	**12/12/08**	0,41	2,98
29/10/08	0,73	13,50	**13/12/08**	0,99	10,68
30/10/08	1,05	6,47	**14/12/08**	0,93	7,68
31/10/08	0,90	8,90	**15/12/08**	0,81	2,88
01/11/08	0,81	12,33	**16/12/08**	0,66	8,67
02/11/08	0,07	8,27	**18/12/08**	0,47	11,50
03/11/08	0,90	3,44	**19/12/08**	0,38	13,11
MP_{10} médio: 9,64± 6,59 $\mu g/m^3$			**$MP_{2,5}$ médio: 1,03 ± 0,68 $\mu g/m^3$**		

Nos períodos nos quais perdurou a ZCAS, dias 3, 8, 10, 11 e 12 de outubro; 10, 12, 13 e 19 de novembro; e 3, 5, 12 e 15 de dezembro, foram registradas as menores concentrações de material particulado inalável, com concentrações de $MP_{2,5}$ quase sempre abaixo de 1,00 $\mu g/m^3$. O processo de remoção úmida é mais sensível no particulado grosso, porém, dependendo do período de duração das chuvas, também atinge a fração fina do particulado.

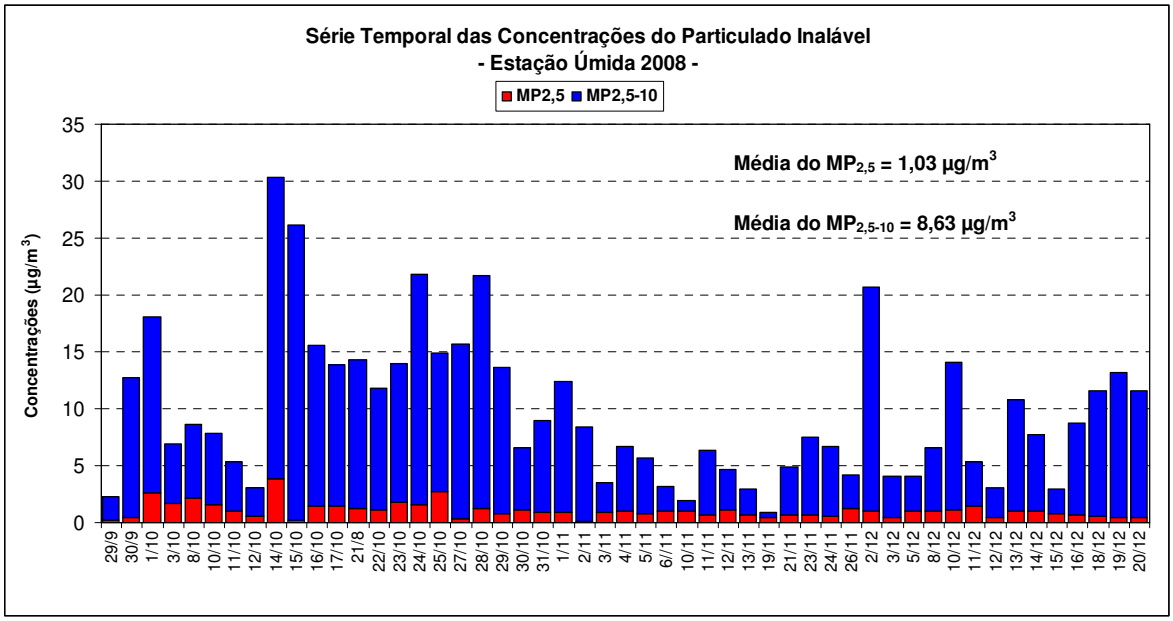


Figura 4.3 - Gráfico da variabilidade de concentração de MP inalável da campanha de 2008, na Ilha do Fundão/IEN.

As baixas concentrações podem ser devido a diversos fatores. A maior freqüência de chuvas no período de verão promove a redução da poeira em suspensão; ventos e instabilidade atmosférica propiciam a dispersão dos poluentes; no verão a formação da Camada Limite Noturna ocorre a altas altitudes não promovendo o acúmulo de poluentes como ocorre no inverno.

É válido ressaltar os motivos que inviabilizaram as análises de refletância e PIXE das amostras referentes a esta estação úmida. Após a análise gravimétrica, percebeu-se que a massa de particulado depositada nos filtros era insuficiente para a realização das análises subseqüentes, devido principalmente a dois fatores. A estação úmida de 2008 foi caracterizada, meteorologicamente, pela alta incidência de chuvas que se estenderam por longos períodos. Esse alto índice pluviométrico provocado, na maioria das vezes, pelas ZCAS, pode ter ocasionado uma redução da concentração de particulado através do processo de deposição úmida. A amostragem foi realizada em períodos de 24 h que, apesar de proporcionar resultados que evidenciam perfis de concentração diária de fontes locais, não se mostrou suficiente para a coleta de material particulado que viabilizasse as análises posteriores de refletância e detecção elementar por PIXE. Haveria, então, a necessidade neste caso de prolongar-se a duração de cada amostragem. Como os laboratórios da Escola

de Química não dispunham de balança com a precisão necessária para a pesagem das membranas no decorrer da campanha, só foi constatada a reduzida massa depositada nas membranas em período posterior à amostragem. Face a isso, somente foi possível cumprir todos os objetivos previstos na presente dissertação para a estação seca de 2009.

Uma nota importante a respeito de tal imprevisto é que o Instituto de Engenharia Nuclear (IEN) foi o único Instituto existente na Ilha do Fundão que ofereceu serviço de segurança integral ao sistema de amostragem utilizado nesta etapa do trabalho. Tais equipamentos empregados na campanha de 2008 estavam sob a responsabilidade da UFRJ, porém todos de propriedade do Instituto de Radioproteção e Dosimetria (IRD). Sendo assim, o grau de responsabilidade dos envolvidos no trabalho era consideravelmente alto.

4.2 Campanha Experimental de 2009

4.2.1 Síntese Sinótica do Período de Amostragem

Ao longo do mês de junho, cinco dos seis sistemas frontais monitorados pelo CPTEC atingiram o território brasileiro. A frente fria que se formou no final do mês de maio permaneceu atuando sobre o Brasil até o dia 4. Entre os dias 12 e 19, um sistema dinâmico na troposfera média propagou-se de sudoeste a nordeste entre as Regiões Sul e Sudeste do Brasil. Este sistema manteve a coluna da troposfera mais fria e causou dias com temperaturas relativamente mais baixas sobre parte destas Regiões. A partir do dia 25, os efeitos causados pelas massas de ar frio provenientes dos sistemas frontais que atingiram o Rio de Janeiro e, posteriormente, se deslocaram para nordeste não foram muito significativos (CPTEC, 2009a).

No mês de julho, nove sistemas frontais atuaram sobre a área de monitoramento do CPTEC, dos quais sete atingiram o território brasileiro. No decorrer do dia 19, a quinta frente fria do mês de julho chegou ao Rio de Janeiro, passando pelo interior do continente entre o nordeste de São Paulo e norte do Paraná. Embora o sistema estivesse muito enfraquecido ainda se notou certo gradiente de temperatura nesta área. No dia 24, a sétima frente fria do mês atingiu o estado do Rio de Janeiro. Na noite do dia 28 uma nova onda frontal, nono sistema, formou-se a leste do sul do Brasil. Seu ramo frio atuou entre Paraná,

Mato Grosso do Sul, São Paulo e Rio de Janeiro. A partir da atuação deste sistema o tempo ficou mais fechado e com chuvas fracas no leste de São Paulo e Rio de Janeiro até dia 31, devido à advecção de leste. Além disso, este sistema diminuiu as temperaturas na região que ficaram amenas até dia 31 (CPTEC, 2009b).

No mês de agosto, assim como julho, nove sistemas frontais atuaram sobre a área de monitoramento do CPTEC, dos quais seis atingiram o território brasileiro. Na manhã do dia 7 o segundo sistema de onda frontal manteve um canal de umidade entre o litoral de São Paulo e Rio de Janeiro. O quarto sistema, também decorrente de onda frontal, chegou à Região Sudeste no dia 9, com intensificação das chuvas. No dia 20, uma nova onda frontal, sétimo sistema, formou-se sobre o Rio Grande do Sul, cujo ramo frio deslocou-se pelo litoral até o sul da Bahia no dia 22. Pelo interior, este sistema atuou na Região Sul do Brasil, chegando ao Estado do Rio de Janeiro. No dia 25, a presença de umidade na média e alta troposfera manteve uma área de convergência de umidade desde o sul do Amazonas até o leste da Região Sudeste, áreas onde a instabilidade predominou (CPTEC, 2009c).

Ao longo do mês de setembro, seis sistemas frontais atuaram sobre a área de monitoramento do CPTEC e todos eles atingiram o território brasileiro. Durante a noite do dia 13 o segundo sistema frontal do mês com características subtropicais atingiu o leste de Santa Catarina. Este sistema deslocou-se rapidamente pelo litoral até o Sudeste, aumentando a umidade no sul do Rio de Janeiro. No dia 14 foram observadas fortes chuvas na capital do Estado. Durante a manhã do dia 21, o quarto sistema frontal atuou de forma estacionária no Rio de Janeiro, mantendo um canal de umidade entre o oceano e o continente. Esse quadro configurou na noite do mesmo dia uma zona de convergência de umidade que causou chuvas fortes e muita instabilidade no Estado nos dias 22 e 23. O quinto sistema frontal, que avançou pelo litoral, atingiu o Rio de Janeiro no dia 24. Por último, a sexta frente fria do mês atingiu a capital fluminense no dia 30 (CPTEC, 2009d).

O mês de outubro caracterizou-se por oito dos nove sistemas frontais, monitorados pelo CPTEC, atingirem o território brasileiro. No dia 06, o segundo e terceiro sistemas se acoplaram, chegando até o sul do Espírito Santo durante o dia 09 e provocando chuvas intensas no seu percurso em parte do Rio de Janeiro. No dia 12 o quarto sistema frontal do mês atingiu o sul do Rio de Janeiro. O oitavo sistema frontal atuou entre o litoral da

Argentina e o litoral sul do Rio de Janeiro entre os dias 26 e 27. O deslocamento deste sistema reforçou o canal de umidade que já existia entre a Amazônia e a Região Sudeste, determinando um evento de ZCAS (CPTEC, 2009e).

Os gráficos das Figuras 4.4 e 4.5 mostram, respectivamente, os perfis de temperatura média e umidade juntamente com a precipitação para a estação seca de 2009. Estes dados, juntamente com informações sobre precipitação, direção e velocidade dos ventos, são apresentados na forma de Tabela no Apêndice B.

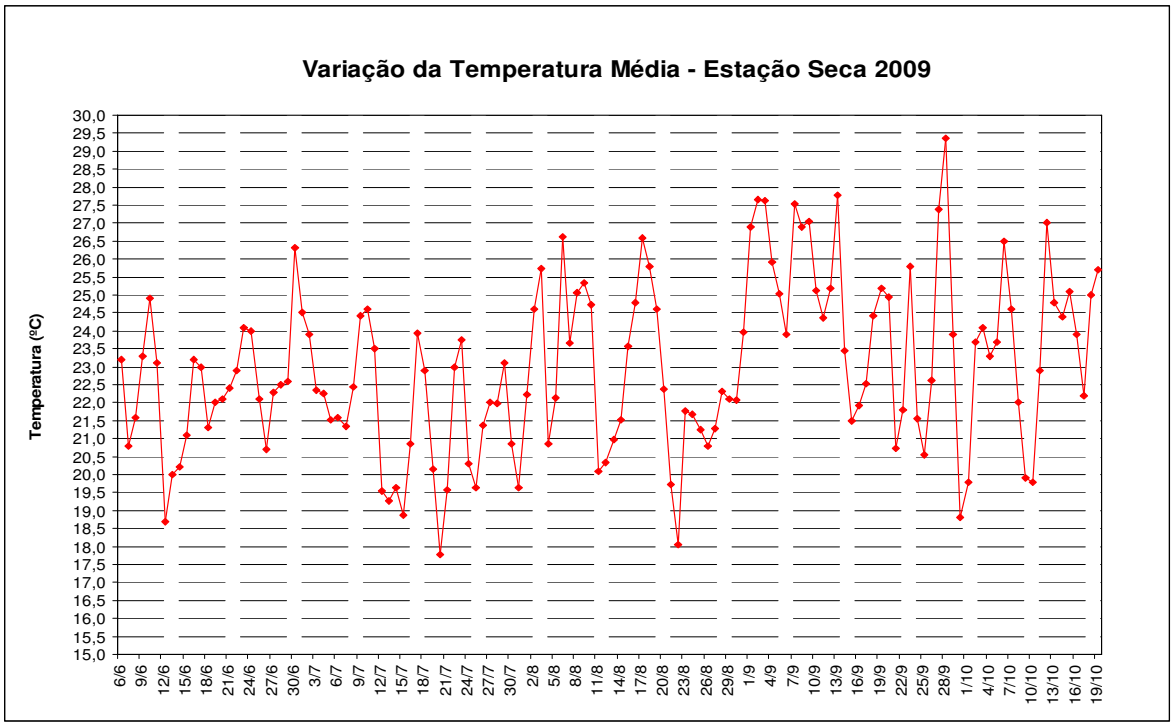


Figura 4.4 - Temperatura média diária observada durante a campanha de 2009 (REDEMET – Santos Dumont).

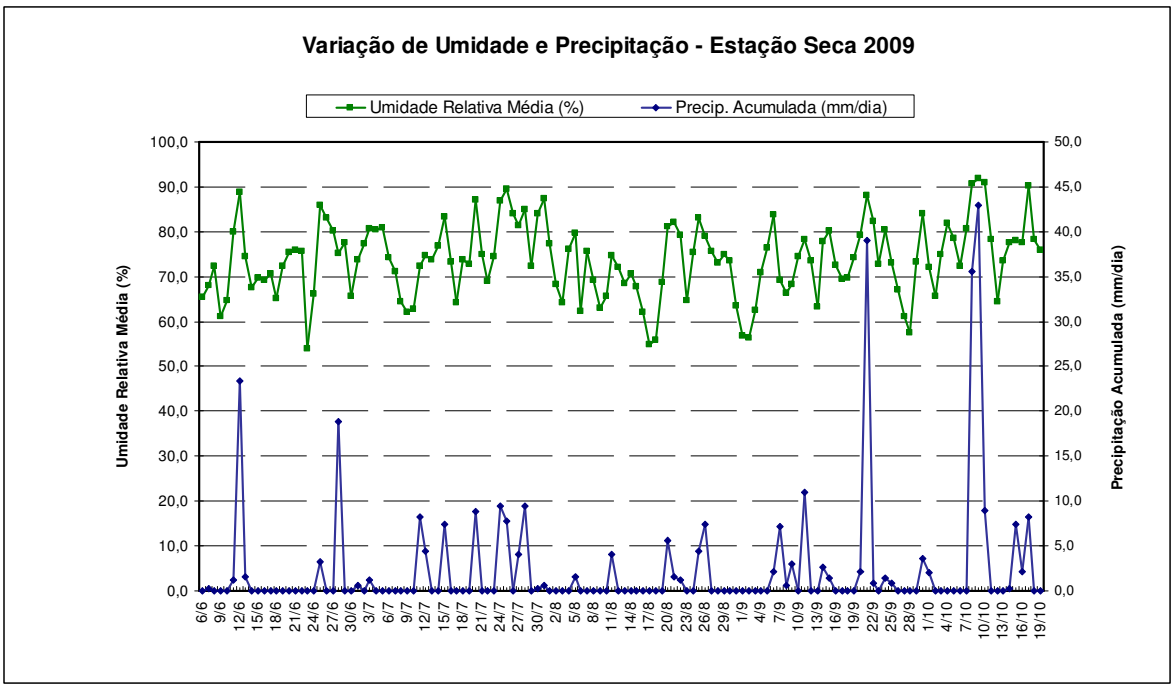


Figura 4.5 - Umidade relativa (dados da REDEMET – Santos Dumont) e precipitação (dados da SMO - Saúde) observadas durante a campanha de 2009.

4.2.2 Série Temporal de Concentrações das Frações Fina e Grossa do MP

Diferentemente do verão, no inverno as condições meteorológicas dificultam mais a dispersão de poluentes e espera-se, portanto, que as concentrações sejam maiores nesta época do ano. Em geral, durante o inverno, a umidade relativa e a velocidade dos ventos são menores, favorecendo condições de estabilidade atmosférica. Além das diferenças meteorológicas entre as estações, vale lembrar que houve alteração no local de amostragem, passando da Ilha do Fundão para o bairro da Gamboa, centro da cidade do Rio de Janeiro. A mudança de local também implica em possíveis diferenças nos resultados obtidos, mas foi considerada necessária em função dos baixos valores encontrados em 2008 que impossibilitaram a realização de diversas análises. Além disso, ampliou-se o período de cada amostragem para 48 h, durante a semana, e 72 h, aos finais de semana.

A série temporal das concentrações de particulado inalável mostrada na Figura 4.6, apresenta grande variabilidade das concentrações no período amostrado. As concentrações médias de $MP_{2,5}$ e MP_{10} foram, respectivamente, 7,98 e 33,07 µg/m³.

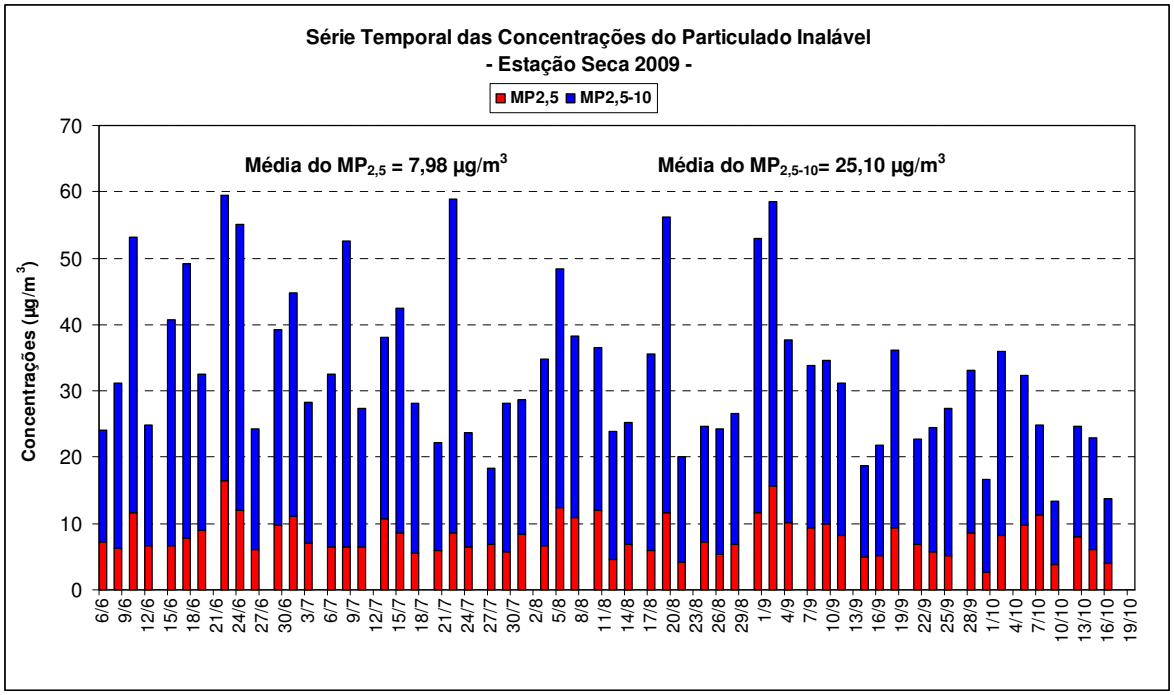


Figura 4.6 - Gráfico da série temporal de concentração de MP inalável da campanha de 2009, realizada na Gamboa.

De acordo com os dados do Apêndice D, há períodos de baixas concentrações do material inalável total em suspensão, de 13 µg/m³ até dias com concentrações mais elevadas, de até 59 µg/m³, este último valor já acima da referência da WHO, de 50 µg/m³ para MP_{10}. A grande variabilidade observada está fortemente relacionada às condições meteorológicas do período de amostragem.

Conforme caracterização meteorológica do item 4.2.1, verificou-se que os dias com baixas concentrações de poluentes estão associados, em geral, à entrada de sistemas meteorológicos trazendo chuvas e processos de instabilidade atmosférica, reduzindo a concentração de poluentes em suspensão.

A suscetibilidade das concentrações de poluentes às condições meteorológicas é visível novamente quando se observa as baixas concentrações de particulado no mês de outubro comparado com os demais meses. A precipitação acumulada até o dia 19 de outubro de 2009 foi de 107,6mm, bem superior a todos os outros meses de amostragem. As intensas chuvas no período propiciaram a remoção do particulado da atmosfera e reduziram de forma efetiva a concentração do particulado grosso. O contrário ocorre no mês de junho

onde a taxa de precipitação acumulada foi bem inferior a outubro (48,4mm) e a concentração média observada foi a maior comparada aos demais meses (Tabela 4.2), aproximadamente 39,0 $\mu g/m^3$ de particulado inalável total.

Tabela 4.2 - Dados de precipitação mensal acumulada e concentração média mensal de particulado inalável total (**Fonte:** SMO, 2009, dados de precipitação).

MESES	PRECIPITAÇÃO (mm)	CONCENTRAÇÃO ($\mu g/m^3$)
Junho	48,4	39,0
Julho	61,4	34,0
Agosto	25,8	34,0
Setembro	75,8	31,0
Outubro	107,6	24,0

Apesar do nível baixo de precipitação durante o mês de agosto, este apresentou concentração média de particulado inalável total comparável ao mês de julho e com pouca diferença em relação aos meses de junho e setembro, nos quais os índices de precipitação foram bem maiores. Apesar das poucas chuvas durante o mês, tal cenário pode ser explicado pelo canal de umidade instalado entre o litoral de São Paulo e Rio de Janeiro, além da presença de uma área de convergência de umidade no Atlântico à leste da Região Sudeste.

Nas amostragens, envolvendo os dias 12/06, 21/09, 08/10 e 09/10, caracterizados pelos episódios mais acentuados de precipitação no período, observa-se que o particulado fino representou 34±6% (± desvio padrão da série de medidas do particulado inalável para as referidas amostragens), sendo que na média correspondente a todo o período de amostragem o particulado fino representou 24±12% do particulado total inalável. Isso mostra que a parcela de particulado fino em relação ao total inalável aumenta consideravelmente em dias chuvosos.

A Tabela 4.3 compara o valores de concentração de $MP_{2,5-10}$ e $MP_{2,5}$ deste trabalho com outras publicações no Rio de Janeiro, São Paulo e outros países que possuem centros urbanos de destaque.

Da análise dos dados apresentados na Tabela 4.3, observa-se que o Rio de Janeiro apresenta concentrações de particulado grosso e fino inferiores a São Paulo e Santiago,

porém na estação seca a concentração de particulado grosso no Rio de Janeiro é consideravelmente superior a grandes centros urbanos como Zurich e um pouco inferior a cidade de Ho Chi Minh.

Tabela 4.3 - Comparação entre os resultados (concentração de grossos e finos) obtidos neste trabalho com os resultados publicados por outros autores em áreas urbanas.

FRAÇÃO	RJ (1)	RJ (2)	Niterói (2)	SP (3*)	Santiago (4*)	Ho Chi Minh (5)	Zurich (6)	Presente Trabalho (*)
GROSSA	18,6	31	34	19 - 46	41 - 94	31,77	6,3	**8,63±6,25 - 25,10±10,00**
FINA	9,77	31	24	15 - 30	36 - 54	16,11	20	**1,03±0,68 - 7,98±2,82**

1-Godoy *et al*. (2009), 2-Mariani (2001), 3-Castanho *et al.* (2001), 4- Artaxo *et al.* (1999a), 5-Hien *et al.* (2001), 6-Hueglin *et al.* (2005).
* - Valores correspondentes, respectivamente, ao verão e ao inverno. Concentrações em $\mu g/m^3$

A respeito do particulado fino, vale destacar que a concentração obtida no trabalho de Godoy *et al.* (2009) é um pouco maior que o valor encontrado no presente trabalho para a estação seca. Godoy *et al.* (2009) avaliou dez pontos diferentes da RMRJ de setembro de 2003 a dezembro de 2005 com duas interrupções de três meses, dezembro de 2003 a fevereiro de 2004 e janeiro de 2005 a março de 2005. É importante notar também que Niterói, Estado do Rio de Janeiro, apresenta concentração de $MP_{2,5}$ superior aos resultados apresentados neste trabalho e por Godoy *et al*. (2009) e inferior ao valor obtido por Mariani (2001) para a RMRJ.

São verificadas situações mais críticas em São Paulo e Santiago com concentrações de grossos e finos de, respectivamente, 46 e 30 $\mu g/m^3$, 94 e 54 $\mu g/m^3$, na estação seca. Até mesmo no verão, as concentrações das frações grossa e fina em Santiago superam os valores observados durante a mesma estação em São Paulo.

Vale ressaltar que os anos de estudo variam de um trabalho para outro, assim como as estações do ano. Com exceção deste trabalho e das publicações de Castanho *et al.* (2001) e Artaxo *et al.* (1999), os demais estudos não diferenciam as concentrações por estação do ano, o que corrobora para diferentes interpretações devido às peculiaridades de cada local e das diferentes condições meteorológicas das estações do ano.

4.2.3 Resultados de *Black Carbon*

As concentrações de *black carbon* foram calculadas através da Equação 3.2, utilizando-se os dados de refletância, área da membrana amostrada e volume de ar amostrado. De acordo com os dados apresentados no Apêndice D, o $MP_{2,5}$ apresentou uma refletância média baixa em torno de 33%, enquanto que o $MP_{2,5\text{-}10}$ teve 77% de refletância, em média, para todo o período de amostragem. Esses resultados confirmam dados da literatura que apontam para concentrações bem mais altas de *black carbon* na moda fina do que na moda grossa, uma vez que é representado pela fuligem gerada através da combustão incompleta de combustíveis fósseis. O gráfico da Figura 4.7 apresenta uma comparação entre as concentrações de BC fino e grosso para a amostragem realizada no período seco de 2009. A concentração média de BC fino foi de 3,29 $\mu g/m^3$ para uma concentração média da fração fina de 7,98 $\mu g/m^3$, enquanto que a média de BC grosso correspondeu apenas a 0,55 $\mu g/m^3$ para uma concentração média da fração grossa de 25,10 $\mu g/m^3$.

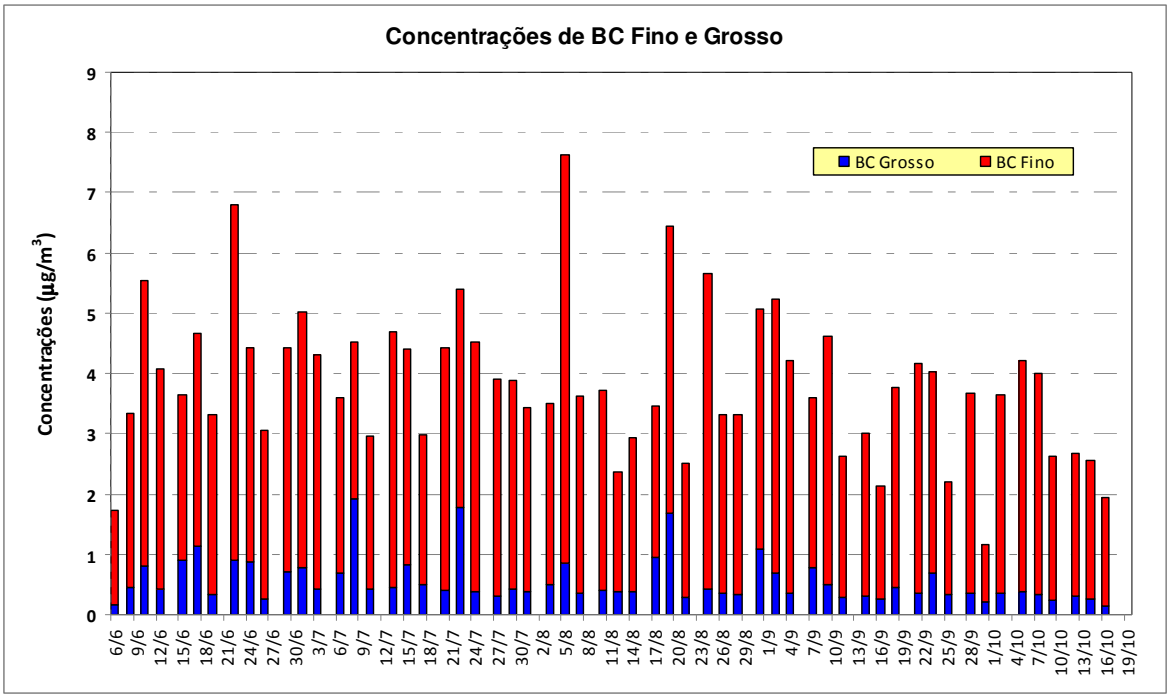


Figura 4.7 - Gráfico da variabilidade de concentrações de BC fino e grosso para o período.

A concentração de *black carbon* representou, em média, 43% do $MP_{2,5}$, enquanto que o $MP_{2,5\text{-}10}$ apresentou uma média de somente 2% de *black carbon* (Figura 4.8). O percentual de BC obtido para a moda fina nesta dissertação supera consideravelmente a

faixa de 5 a 15% apontada para áreas urbanas no trabalho de Husain *et al.* (2007).

Tal diferença pode ser explicada pelo intenso tráfego de veículos na região, principalmente na Avenida Rodrigues Alves e na Perimetral. Esse quadro agrava-se no período de inverno devido aos processos de dispersão serem menos eficientes e durante a madrugada ocorrerem inversões térmicas mais intensas.

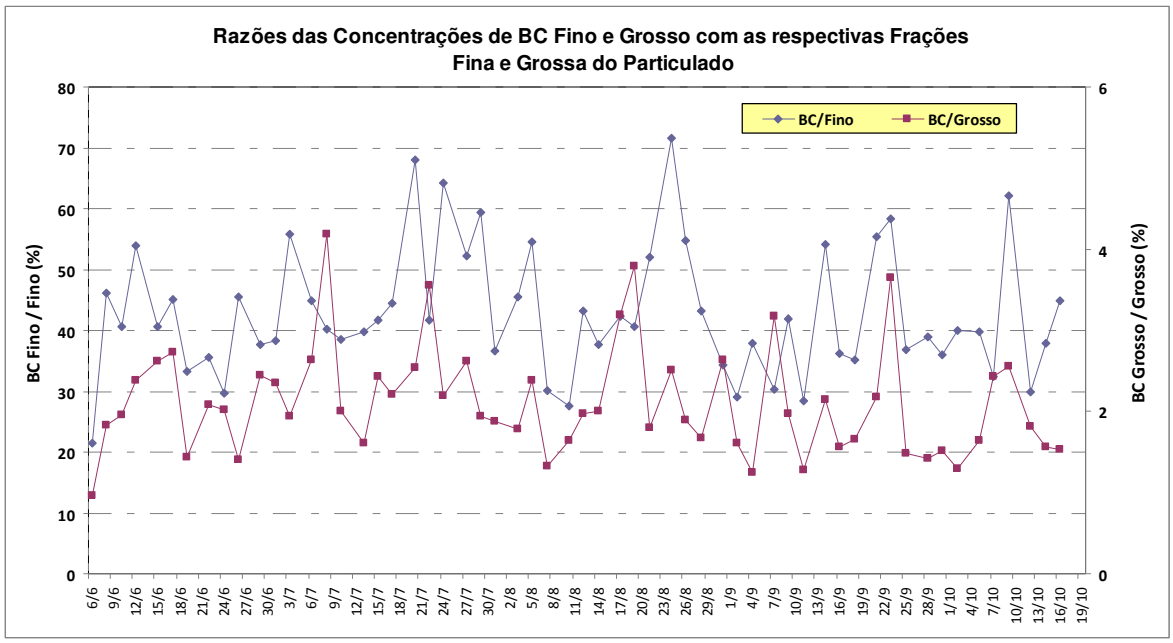


Figura 4.8 - Gráfico comparativo das relações BC/Fino e BC/Grosso para a estação seca de 2009.

A Figura 4.9 evidencia a série temporal das concentrações de fração fina e BC correspondente. Observa-se que, em geral, a oscilação das concentrações de BC acompanha o aumento ou declínio das concentrações da moda fina do material particulado.

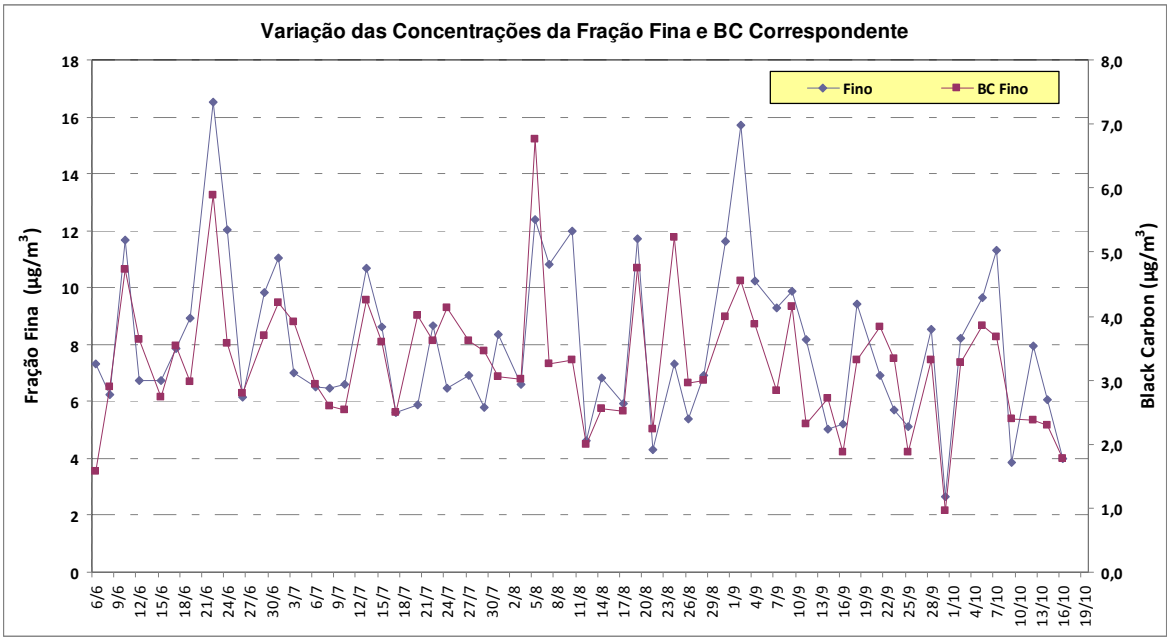


Figura 4.9 – Série temporal das concentrações da moda fina e BC correspondente.

O gráfico da Figura 4.10 mostra a regressão linear que relaciona as variáveis concentração da moda fina e de BC. O coeficiente de regressão é baixo (0,5075) e esperado devido às flutuações da própria natureza. As condições meteorológicas do local e sua dinâmica de tráfego apresentam um grau de variabilidade muito grande que durante o período estudado de aproximadamente 5 meses são notáveis. Apesar das flutuações, nota-se uma concentração nos valores de BC na faixa de 2 a 4 µg/m^3 relacionados a concentrações de moda fina que variam, na maioria das amostras, de 5 a 12 µg/m^3.

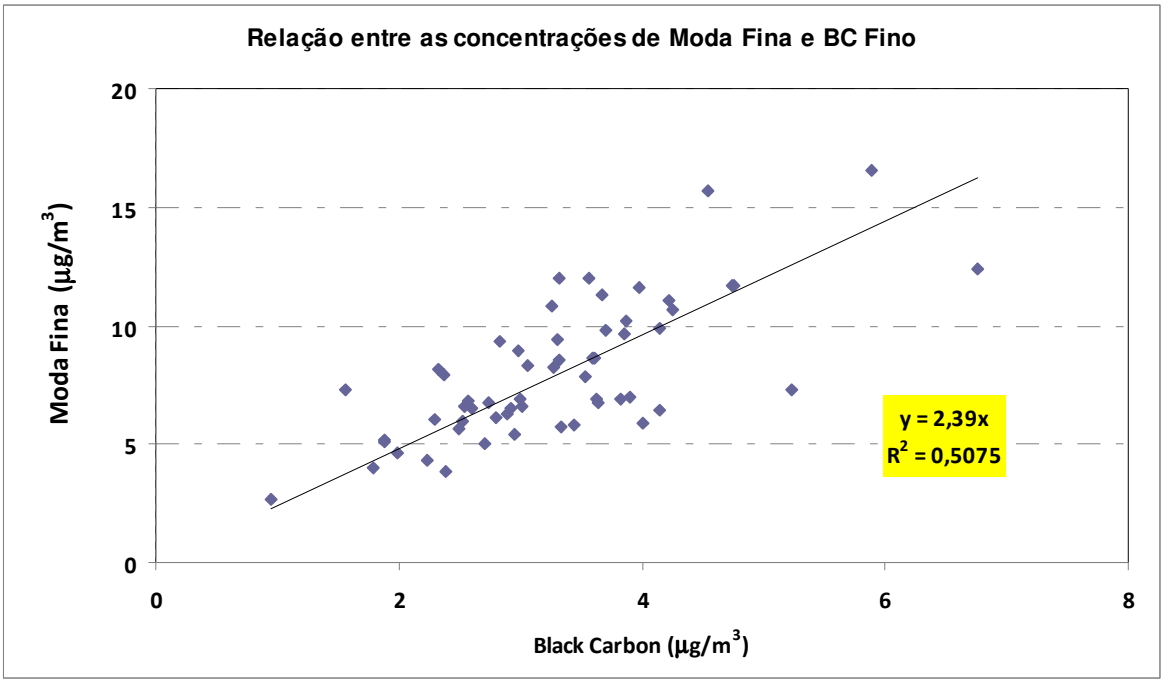


Figura 4.10 - Relação entre as concentrações da moda fina e BC fino para o inverno de 2009.

A Figura 4.11 mostra a variabilidade de concentrações da fração grossa e BC grosso. Assim como na moda fina as oscilações são muito freqüentes pelos mesmos motivos. Nota-se que as concentrações de BC grosso são bem reduzidas frente ao total de particulado da moda grossa. O valor máximo de BC grosso observado foi de 1,9 µg/m^3 para $MP_{2,5-10}$ igual a 46,1 µg/m^3. A maioria das amostragens com concentrações acima de 40 µg/m^3 ocorreram em dias com nenhuma precipitação e, conseqüentemente, as concentrações de BC desses dias acompanharam essa tendência de aumento do particulado inalável grosso. Contudo, amostragens como, por exemplo, de 09/10 a 12/10, com precipitação acumulada em torno de 52 mm, apresentaram as menores concentrações em torno de 9,5 µg/m^3 para o particulado inalável grosso e 0,240 µg/m^3 referente à concentração de BC.

De uma forma geral, as concentrações de *black carbon* acompanham a mesma variabilidade do particulado inalável, modelada pelos eventos meteorológicos associados fortemente à precipitação.

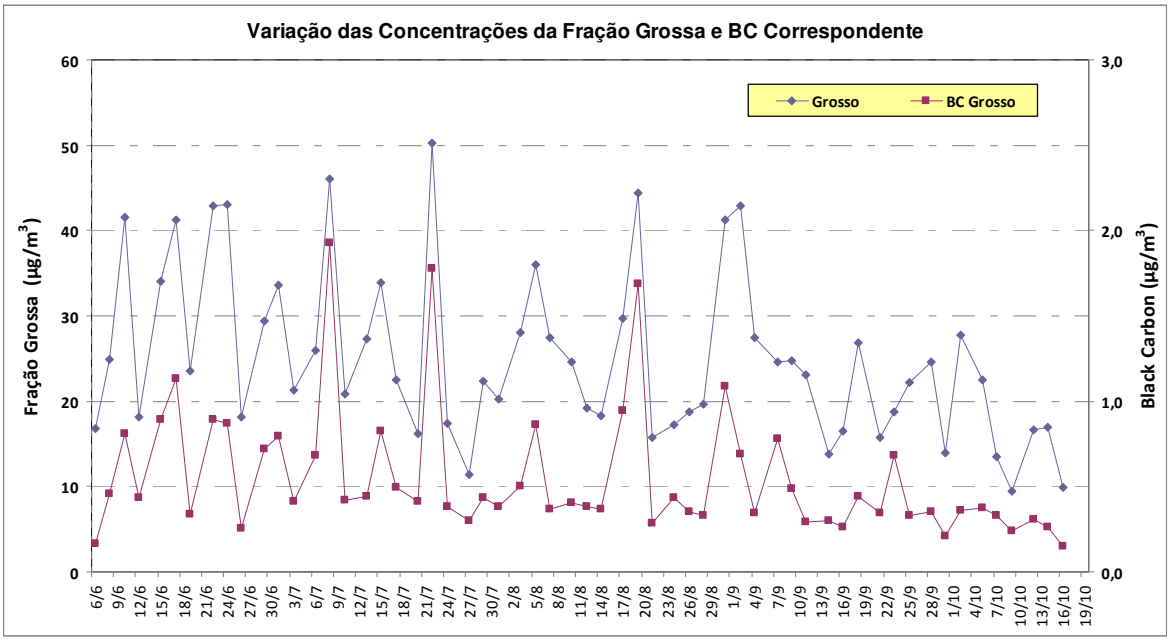


Figura 4.11 - Variabilidade das concentrações da moda grossa e BC grosso para o inverno de 2009.

A Figura 4.12 mostra a relação entre as concentrações da moda grossa com BC. Observa-se que três pontos estão muito distantes da linha de tendência traçada, o que corrobora para um coeficiente de regressão muito baixo (0,2233). Esses pontos correspondem às amostragens de 08/07 a 10/07, 22/07 a 24/07 e 19/08 a 21/08.

A amostragem de 08/07 a 10/07 apresentou condições meteorológicas de poucos ventos, sem precipitação e umidade relativa de 62 a 64%. As demais amostragens ocorreram em determinados dias com precipitação, mas com umidade relativa abaixo de 70% em alguns deles e também com poucos ventos. Essa condição de estabilidade atmosférica e ausência de chuvas na maioria dos dias referentes a essas amostragens podem ter contribuído para concentrações um pouco maiores do particulado inalável com concentrações também maiores de BC.

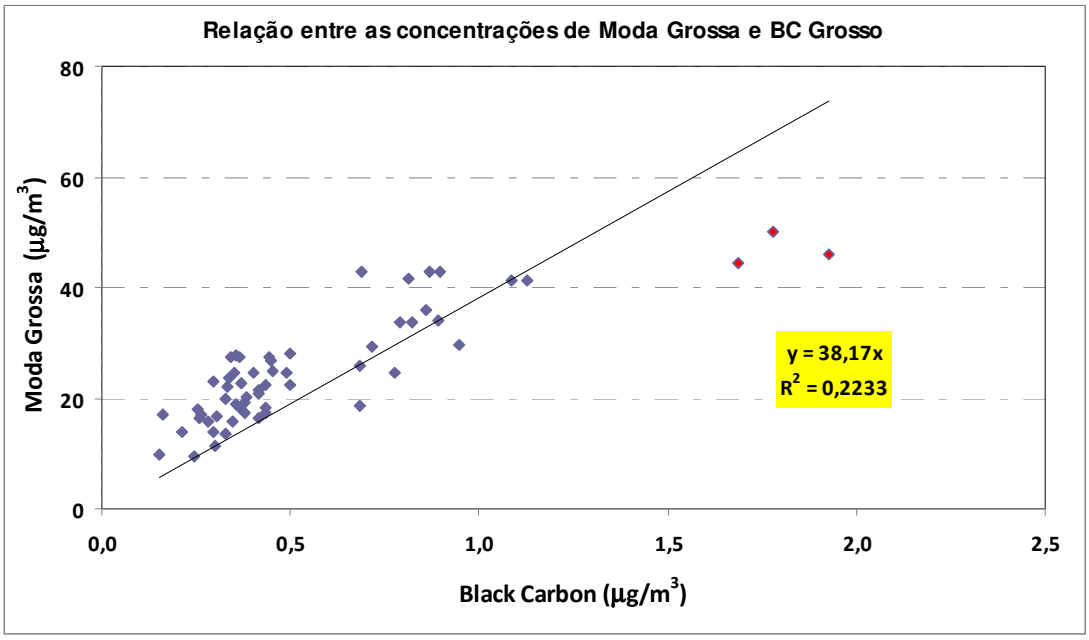


Figura 4.12 - Relação entre as concentrações da moda grossa e BC grosso para o inverno de 2009.

Excluindo-se os pontos citados no gráfico da Figura 4.12 o coeficiente de regressão aumenta substancialmente para 0,4983. Observa-se uma concentração dos pontos para valores de BC até 0,5 µg/m^3 para concentrações da moda grossa na faixa de 10 a 30 µg/m^3 (Figura 4.13).

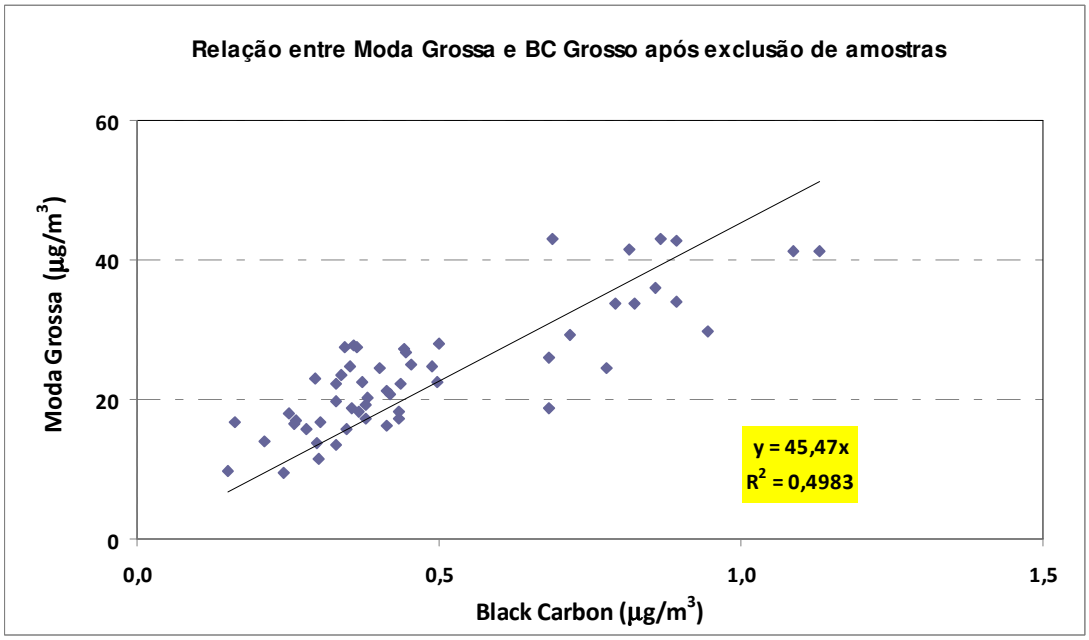


Figura 4.13 - Relação modificada entre as concentrações da moda grossa e BC grosso para o inverno de 2009.

A Tabela 4.4 faz comparações com outros trabalhos com relação às concentrações de BC da moda fina em áreas urbanas.

Tabela 4.4 - Comparação entre os resultados (concentrações de BC fino) obtidos neste trabalho com os resultados publicados por outros autores em áreas urbanas.

Moda Fina (ug/m^3)	**Rio de Janeiro (1)**	**Edinburgh (2)**	**São Paulo (3*)**	**Santiago (4*)**	**Bern (5)**	**Zurich (5)**	**Presente Trabalho**
Black Carbon	2,40	5,7	4,1 - 7,6	3,5 - 10,4	4,2	1,8	**3,29±1,03**

1-Godoy *et al*. (2009), 2- Heal *et al.* (2005), 3-Castanho *et al.* (2001), 4- Artaxo *et al.* (1999a), 5-Hueglin *et al.* (2005).
* - Valores correspondentes, respectivamente, ao verão e ao inverno.

A concentração de BC fino calculada neste trabalho está abaixo dos valores apontados para São Paulo e Santiago, na estação de inverno, e Bern. Porém, encontra-se acima dos valores apontados por Godoy *et al*. (2009) e Hueglin *et al*. (2005) para Zurich.

4.2.4 Composição química do aerossol coletado (Análise PIXE)

O aerossol estudado apresentou em sua composição basicamente os mesmos elementos químicos, tanto para a fração fina como a grossa. O gráfico da Figura 4.14 mostra as concentrações médias observadas para cada fração do particulado. Os elementos químicos detectados no aerossol deste estudo foram o Si, P, S, Cl, Ca, Cr, Br, Al, K, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb e Mg. As concentrações de todos os elementos químicos detectados por amostra são apresentadas no Apêndice E.

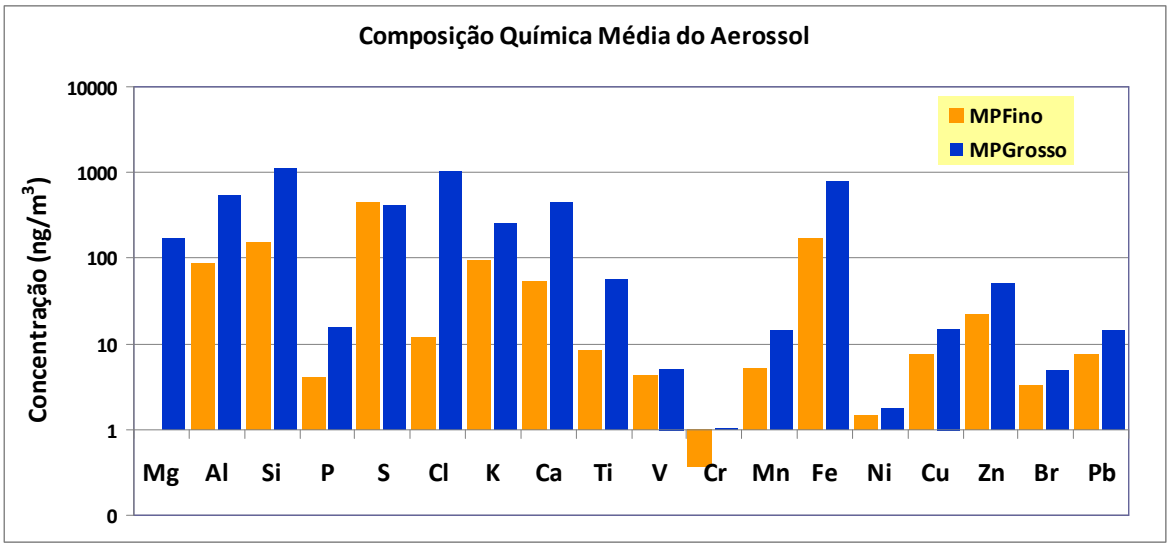


Figura 4.14 - Concentrações médias dos elementos analisados pela técnica PIXE para o período de inverno de 2009.

De acordo com a Figura 4.14, as mais altas concentrações são de elementos característicos do solo, porém partículas de origem antropogênica como o S, produto resultante de processos de combustão também foram detectadas. Este elemento é derivado da conversão gás-partícula, sendo que as formas gasosas podem relacionar-se ao SO_2 e H_2S, no qual o dióxido de enxofre deriva da queima de combustíveis fósseis e o segundo é produto do decaimento biológico da matéria orgânica. As concentrações médias de V e Ni observadas neste trabalho foram muito reduzidas para as duas frações de aerossol, estas partículas relacionam-se com a influência antropogênica e são resultado da queima de combustíveis fósseis e óleo combustível. Mn e Pb são elementos geralmente associados a emissões por processos industriais, já os incineradores de lixo podem emitir partículas de Zn e Pb, também identificadas neste trabalho. O Zn, apesar de ser característico da moda grossa, no cenário estudado aparece com concentração destacada na fração fina, o que indica a sua associação com processos de combustão. O Fe, quando presente na moda fina, também está relacionado a processos de combustão, porém neste estudo suas concentrações no particulado grosso são bem mais elevadas, atingindo uma média superior a 800 ng/m^3 na fração grossa. Essa concentração acentuada de Fe na fração grossa do aerossol estudado pode estar relacionada com o transporte de minério realizado por navios na região portuária, próxima ao ponto de amostragem (Figura 4.15). A emissão de K, de maneira geral, associa-se a fontes biogênicas (Seinfeld e Pandis, 1998).

Figura 4.15 - Transporte de minério realizado na região portuária da cidade do Rio de Janeiro. (Foto tirada do local de amostragem)

As Tabelas 4.5 e 4.6 apresentam as concentrações elementares de aerossóis em outros trabalhos no Brasil e no mundo, comparando-os aos resultados obtidos neste estudo.

Comparando-se alguns resultados, em especial com relação ao trabalho de Godoy *et al*. (2009), realizado também na RMRJ, observa-se em comum os elementos traço Al, K, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb. As concentrações desses elementos no material particulado fino (MPF) são semelhantes, porém com diferenças mais acentuadas para o Fe, onde a concentração é notavelmente maior neste trabalho, e para o K, na qual a concentração obtida por Godoy *et al.* (2009) é bem superior à encontrada nesta pesquisa. Contudo, ressalta-se que a duração do trabalho de amostragem realizado por Godoy *et al.* (2009) foi maior, envolvendo períodos de inverno e verão.

Tabela 4.5 - Comparação da concentração elementar do MPF com outros trabalhos.

VARIÁVEL (ng/m^3)	Rio de Janeiro (1)	Edinburgh (2)	São Paulo (3*)	Bern (4)	Zurich (4)	Ho Chi Minh (5)	Presente Trabalho*
Si	-	-	508	-	-	-	**155,71±89,72**
P	-	-	-	-	-	-	**4,01±2,71**
S	-	-	1468	-	-	-	**457,57±264,54**
Cl	-	-	-	-	-	-	**11,78±12,17**
Ca	-	-	142	-	-	-	**52,39±19,97**
Cr	-	-	-	-	-	-	**0,37±0,21**
Br	-	-	-	-	-	-	**3,29±1,81**
Na	252	-	-	84	96	196	ND
Mg	23,6	-	-	13	17	266	ND
Al	99,9	-	437	26	48	548	**87,77±48,27**
K	150	-	407	186	223	832	**94,38±48,36**
Ti	12,8	0,37	31,1	-	-	101	**8,56±3,81**
V	1,58	0,72	11,7	1,6	1,1	7,8	**4,24±2,21**
Mn	3,99	0,69	12,6	4,4	3,5	14	**5,24±2,17**
Fe	123	27,6	532	204	124	261	**174,35±67,60**
Co	0,051	-	-	-	-	1,03	ND
Ni	1,13	0,97	3,9	1,3	3,1	-	**1,46±0,79**
Cu	7,82	1,39	19,3	8,7	6,1	1,5	**7,42±5,59**
Zn	14	7,49	126	-	-	245	**21,89±19,73**
As	0,43	0,30	-	0,40	0,47	2,5	ND
Se	0,18	-	3,0	0,21	0,56	0,77	ND
Rb	0,44	-	4,6	0,44	0,50	-	ND
Mo	0,17	-	-	0,72	0,70	-	ND
Cd	0,37	0,38	-	0,21	0,31	-	ND
Sb	2,51	-	-	0,95	0,57	1,6	ND
La	0,20	-	-	0,09	0,06	0,18	ND
Nd	0,067	-	-	0,07	0,04	-	ND
Pb	11,2	13,6	42	30	21	-	**7,65±4,88**
Th	0,027	-	-	-	-	79	ND

1-Godoy *et al*. (2009), 2- Heal *et al.* (2005), 3-Castanho *et al.* (2001), 4-Hueglin *et al.* (2005), 5-Hien *et al.* (2001).

* Valores obtidos em período de inverno / ¯ Composição elementar não citada/ ND Não detectado

Especificamente, com relação ao trabalho de São Paulo, realizado durante a estação seca por Castanho *et al*. (2001), há em comum os elementos traço Al, K, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Pb com concentrações muito elevadas em São Paulo quando comparadas ao trabalho de Godoy *et al.* (2009) e a esta dissertação.

Destaca-se ainda que o trabalho de Godoy *et al.* (2009), realizado em vários pontos da RMRJ, não destacou concentrações de Si, P, S, Cl, Ca, Cr e Br, elementos estes identificados no aerossol deste trabalho em concentrações bem elevadas na sua fração grossa, como é o caso do Si, S, Cl e Ca.

Em geral, com relação ao material particulado grosso (MPG), as observações são semelhantes quanto à presença dos elementos traço já citados. Destacam-se as concentrações de Fe e V mais pronunciadas neste trabalho quando comparadas à pesquisa de Godoy *et al.* (2009), enquanto que com relação ao Al ocorre o inverso.

Tabela 4.6 - Comparação da concentração elementar do MPG com outros trabalhos.

VARIÁVEL (ng/m^3)	Rio de Janeiro (1)	Edinburgh (2)	São Paulo (3*)	Bern (4)	Zurich (4)	Ho Chi Minh (5)	Presente Trabalho *
Si	-	-	2273	-	-	-	**1153,32±621,69**
P	-	-	-	-	-	-	**16,01±6,09**
S	-	-	691	-	-	-	**435,52±192,42**
Cl	-	-	230	-	-	-	**996,77±688,65**
Ca	-	-	1148	-	-	-	**462,24±199,49**
Cr	-	-	-	-	-	-	**1,03±0,64**
Br	-	-	-	-	-	-	**4,99±3,35**
Na	1340	-	-	848	140	861	ND
Mg	200	-	-	76	33	635	**175,72±56,49**
Al	823	-	-	130	37	2130	**552,18±308,93**
K	329	-	1521	102	43	1756	**262,24±126,56**
Ti	59,7	3,66	486	-	-	374	**57,46±31,35**
V	1,3	1,14	217	1,0	0,3	12	**5,35±3,11**
Mn	11,4	2,94	12,6	20	5,1	52	**14,80±10,17**
Fe	553	183	32	1997	414	1222	**819,32±485,76**
Co	0,17	-	1981	-	-	1,8	ND
Ni	0,84	3,43	-	1,9	0,11	-	**1,77±1,08**
Cu	8,26	4,93	5,8	68	12	2,8	**15,58±11,12**
Zn	16,4	13,3	44	-	-	326	**53,75±45,92**
As	0,18	0,37	189	0,42	0,10	3,6	ND
Se	0,14	0,34	-	0,09	0,07	0,75	ND
Rb	1,23	-	3,0	0,34	0,12	-	ND
Mo	0,28	-	7,6	4,11	0,93	-	ND
Cd	0,17	0,34	-	0,08	0,03	-	ND
Sb	1,00	-	-	4,8	1,1	2,2	ND
La	0,78	-	-	0,14	0,05	0,67	ND
Nd	0,44	-	-	0,10	0,03	-	ND
Pb	8,23	14,1	37,6	22	5,9	73	**15,07±13,97**
Th	0,18	-	-	-	-	0,26	ND

1-Godoy *et al*. (2009), 2- Heal *et al.* (2005), 3-Castanho *et al.* (2001), 4-Hueglin *et al.* (2005), 5-Hien *et al.* (2001).

* Valores obtidos em período de inverno / ¯ Composição elementar não citada/ ND Não detectado

A concentração de Cl na fração grossa no presente estudo, quando comparada ao valor obtido por Castanho *et al*. (2001) para a cidade de São Paulo, é muito mais elevada. Esta constatação é justificada pela forte influência da brisa, uma vez que o local de amostragem é próximo ao mar. Além disso, frisa-se que nesta fração do aerossol

identificou-se a presença de Mg em concentração próxima ao trabalho realizado na RMRJ por Godoy *et al.* (2009), elemento este não identificado na fração fina do aerossol em estudo.

No estudo de Castanho *et al*. (2001) também se observam diferenças com relação à composição elementar do MPG. As concentrações de Mn, Cu, Zn e o Fe, em particular com concentração bem elevada, superam os valores quantificados por Castanho *et al.* (2001).

4.3 Identificação quantitativa de fontes – Campanha de 2009

Neste tópico destacam-se os resultados e as discussões da análise de identificação quantitativa de fontes de material particulado na cidade do Rio de Janeiro, obtidos pelos modelos receptores. São apresentados os resultados da Análise de Componentes Principais, da Análise de Componentes Principais Absoluta e da Análise de Clusters. Essas análises contribuíram para a identificação e quantificação das fontes emissoras de particulado fino e grosso no inverno de 2009.

4.3.1 Análise de Componentes Principais da fração fina

A análise de componentes principais obtida para o material particulado fino, foi realizada sobre uma base de dados com 18 variáveis (MPF, BC, K, Al, Si, Ti, Ca, S, Pb, Fe, Cr, Mn, Cu, Zn, Ni, V, Cl e Br) e 58 amostras. Apesar do quantitativo de amostras não ser tão elevado o número de graus de liberdade está acima do limite mínimo para o bom desempenho do modelo.

Após a rotação Varimax normalizada cinco fatores foram retidos, explicando 82,6% da variabilidade dos dados. As comunalidades foram predominantemente maiores que 0,83, indicando que os fatores obtidos explicam bem a variabilidade de cada elemento químico. A Tabela 4.7 apresenta a matriz de *factor loadings* obtida para a fração fina do aerossol. Cada fator é identificado como uma fonte ou processo de formação, pelas variáveis com *loadings* iguais ou superiores a 0,4. São apresentados apenas os *factor loadings* iguais ou superiores a 0,1.

Tabela 4.7 - Matriz de *Factor Loadings* obtida a partir da Análise de Componentes Principais da fração fina do aerossol coletado durante a Amostragem do Inverno de 2009.

MATERIAL PARTICULADO FINO (MPF)						
VARIÁVEL	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**F5**	**COMUNALIDADES**
MPF	**0,60**	0,36	0,27	**0,60**	-	0,93
BC	0,28	**0,58**	**0,49**	0,22	-	0,72
Al	**0,91**	0,22	-	0,17	0,10	0,92
Si	**0,90**	0,29	-	0,13	-	0,91
S	0,22	-	0,28	**0,85**	-	0,88
Cl	-	-	-	-	**0,88**	0,86
K	**0,83**	-	-	0,42	-	0,87
Ca	**0,82**	0,25	0,20	0,11	0,17	0,81
Ti	**0,88**	0,31	0,21	0,13	-	0,93
V	0,13	-	**0,93**	0,13	-	0,90
Cr	**0,42**	**0,62**	-	-	-	0,66
Mn	0,37	**0,64**	**0,40**	-	-	0,72
Fe	**0,68**	**0,61**	0,31	-	-	0,93
Ni	-	0,15	**0,91**	0,16	-	0,89
Cu	0,13	**0,81**	-	0,17	0,17	0,73
Zn	**0,58**	0,34	0,23	-	-	0,52
Br	**0,44**	0,31	0,12	0,38	**0,62**	0,83
Pb	0,37	**0,81**	0,10	0,16	0,19	0,85
Autovalor	5,7	3,5	2,6	1,8	1,3	**Variância Total**
Variância (%)	31,8	19,2	14,2	9,9	7,5	**82,6**

O Fator 1 obtido na ACP sobre o particulado fino coletado no inverno de 2009 possui forte associação com os elementos Al, Si, Ti, K e Ca e associação moderada com o Fe. Estes elementos são característicos da composição do solo (Mason, 1966). Por essa razão, o Fator 1 foi classificado como fonte de **ressuspensão de solo**.

O Fator 2 está associado a **emissões veiculares** (presença de BC e Cu). O BC é produto da emissão de queima de combustíveis fósseis e é caracterizado pelas emissões de veículos a diesel. De acordo com a literatura, o Cu é identificado como produto de emissões em motores a diesel (Puri *et al*., 1996). O Pb, elemento característico de processos industriais, também aparece de maneira significativa neste fator. Segundo Puri *et al*. (1996) a razão entre Pb/Zn encontra-se abaixo de 2,0 para emissões veiculares, no período de inverno, fato este observado no presente estudo (item 4.3.3). Contudo, a gasolina brasileira já não apresenta em sua constituição o Pb desde a década de 80. Sendo assim, uma hipótese levantada é a contaminação do MPF com o Pb presente nos minérios de ferro que são transportados freqüentemente pelos navios na região portuária.

O Fator 3 corresponde à **queima de óleo combustível**, pois existe alta associação com Ni e V. Estes elementos são traçadores da queima de óleo combustível que geralmente é realizada em caldeiras de indústrias para a produção de vapor ou para aquecimento em geral.

Apesar da ACP não identificar o S como variável estatisticamente significativa tanto para o fator 2 (emissões veiculares), como para o fator 3 (queima de óleo combustível), vale destacar que esse elemento é característico das duas fontes citadas.

O Fator 4 é caracterizado essencialmente pelas **emissões de enxofre**. O enxofre, conforme já mencionado, deriva da queima de combustíveis fósseis e também é produto do decaimento biológico da matéria orgânica. A área do entorno é muito degradada e uma enorme quantidade de lixo fica depositado nas ruas. Muitos desabrigados queimam parte desse lixo para se aquecerem principalmente durante o inverno, o que pode explicar em certo ponto a presença destacada de enxofre nesse fator.

O Fator 5, pela correlação muito alta com o Cl e moderada com o Br, representa a **emissão marítima da região**. Apesar do Cl ser característico da fração grossa, o ponto de amostragem localiza-se próximo ao mar e os ventos Sudeste e Sudoeste, observados com freqüência durante o período de campanha (Apêndice B), favorecem a presença dos elementos citados também nesta moda do particulado.

4.3.2 Análise por Agrupamento da fração fina

A análise por agrupamento de variáveis foi realizada sobre as mesmas bases de dados utilizados na ACP. O dendograma da Figura 4.16 apresenta graficamente o resultado da análise por agrupamento e ilustra qualitativamente o grau de associação entre os elementos do particulado fino para o inverno de 2009.

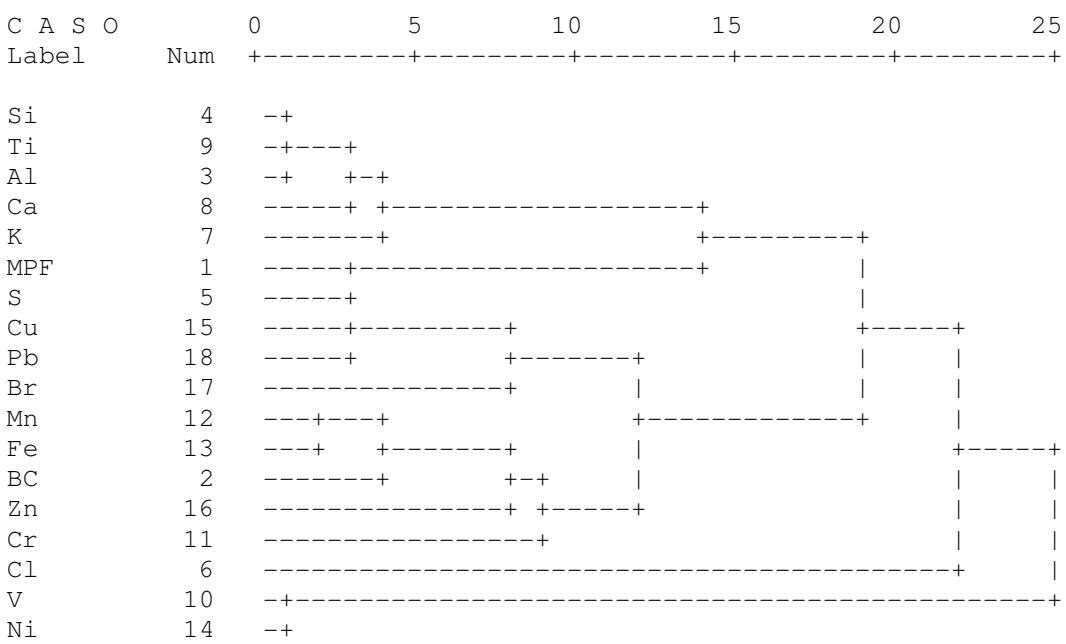


Figura 4.16 – Dendograma representativo da análise por agrupamento das variáveis obtidas do particulado fino coletado no inverno de 2009.

De acordo com o dendograma da Figura 4.16, existe uma forte associação entre os elementos Si, Ti e Al e em menor grau com o Ca, elementos traço de ressuspensão no solo.

O Cu e o BC, pelo dendograma, apresentam associação indireta através de outros *clusters* e estão relacionados a emissões veiculares. O Pb aparece associado de maneira secundária ao BC, porém fortemente relacionado ao Cu, elemento característico das emissões veiculares. O V, indicador da queima de óleo combustível, por sua vez, possui associação alta com o Ni.

O MPF e o S possuem considerável grau de associação entre si, como verificado no fator 4 da ACP, caracterizando as emissões de S. Estes elementos relacionam-se em menor intensidade com o Cl, através de associações entre outros *clusters*. Já o Br está relacionado de forma secundária ao Cl, elemento característico das emissões marítimas na região.

De maneira geral, foram obtidos resultados convergentes tanto para a análise de *clusters* quanto para a ACP, garantindo a qualidade da base de dados.

4.3.3 Análise de Componentes Principais Absoluta da fração fina

A Análise de Componentes Principais Absoluta quantificou a concentração elementar para cada fator obtido na ACP. Regressões lineares foram realizadas para todas as variáveis da ACP, incluindo-se o BC, para estimar a massa de cada elemento químico por fator obtido na análise da fração fina durante o inverno de 2009. A Tabela 4.8 evidencia as concentrações absolutas calculadas para cada fonte e a razão entre a concentração calculada pelo modelo e a medida. Esta razão foi muito próxima de 1,0 em quase todas as variáveis estudadas.

Tabela 4.8 – Matriz *Factor Loadings* Absoluta com as concentrações elementares associadas a cada fator, obtida por ACPA, para o particulado fino coletado durante o inverno de 2009.
*** Concentração em µg/m^3**

VARIÁVEL (ng/m^3)	F1	F2	F3	F4	F5	SOMA MODELO	MEDIDO FINO	RAZÃO
MPF*	3,0	1,6	2,2	1,3	-	8,1	8,0	**1,01**
BC*	0,7	0,9	1,4	0,2	-	3,2	3,3	**0,97**
Fe	73,7	53,6	46,3	-	-	173,6	174,3	**1,00**
Al	65,3	13,3	-	6,8	3,5	88,9	87,8	**1,01**
Si	116,6	29,3	-	8,1	-	154,0	155,7	**0,99**
Ni	-	0,1	1,3	0,1	-	1,5	1,5	**1,00**
S	110,2	-	181,1	173,5	-	464,8	457,6	**1,02**
Cl	-	-	-	-	10,1	10,1	11,8	**0,86**
K	64,5	8,2	-	17,3	-	90,0	94,4	**0,95**
Ca	26,5	8,1	11,0	2,5	3,8	51,9	52,4	**0,99**
Ti	5,1	1,5	1,6	0,4	-	8,5	8,6	**0,99**
V	0,5	-	3,8	0,2	-	4,5	4,2	**1,07**
Cr	0,2	0,2	-	-	-	0,4	0,4	**1,00**
Mn	1,5	1,8	2,0	-	-	5,4	5,2	**1,04**
Cu	1,0	6,1	-	0,8	-	7,8	7,4	**1,05**
Zn	16,0	6,0	5,9	-	-	27,9	21,9	**1,27**
Br	1,1	0,6	-	0,5	0,9	3,1	3,3	**0,94**
Pb	2,2	4,7	-	-	-	6,9	7,7	**0,90**

Com a quantificação da concentração da moda fina determinou-se a fração da concentração de massa relacionada a cada fator. A ACPA, em termos práticos, possibilita quantificar o grau de impacto que cada fator principal identificado representa na massa de particulado fino medida e, assim, permite definir melhor as estratégias de controle de emissão de poluentes. A Figura 4.17 apresenta, ilustrativamente, o percentual de concentração da moda fina associada a cada fonte emissora.

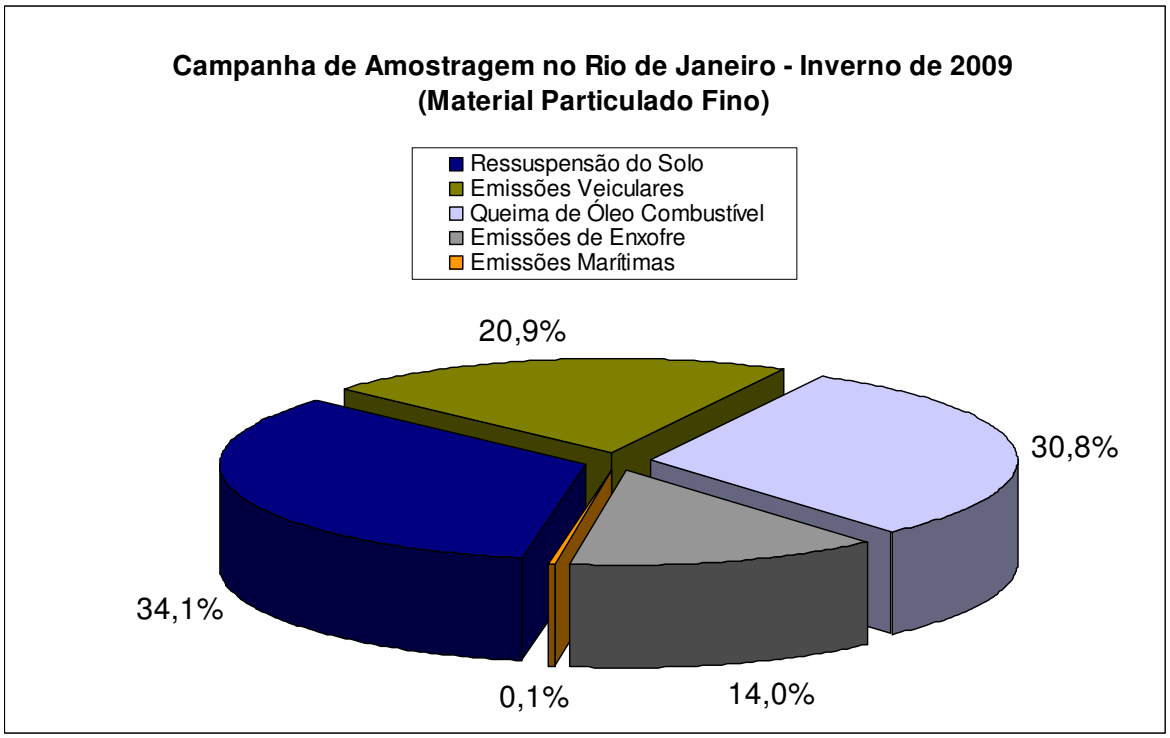


Figura 4.17 – Porcentagem de concentração de particulado fino associada a cada fonte identificada na ACP para a estação seca de 2009.

Da Figura 4.17, nota-se que a ressuspensão de solo representa o maior impacto na fração fina, com 34,1% das emissões durante a estação seca de 2009. As emissões veiculares correspondem a 20,9% em todo o período de amostragem. O fator correspondente a queima de óleo combustível representa 30,8% do $MP_{2,5}$. O fator identificado como emissões de enxofre foi responsável por 14% do $MP_{2,5}$ gerado, enquanto que as emissões marítimas atingiram percentuais pouco significativos. Vale ressaltar que com a ACPA, os cinco fatores identificados como as principais fontes emissoras locais explicaram aproximadamente 100% do total da fração fina.

Godoy *et al.* (2009), em trabalho também realizado na RMRJ, identificaram por ACP quatro fontes principais para a moda fina: a ressuspensão do solo, o tráfego veicular, a queima de óleos combustíveis e a influência marinha. A poeira do solo foi responsável, em média, por 30% das emissões, o tráfego veicular correspondeu com aproximadamente 23% das emissões, a queima de óleo combustível e as correntes marítimas contribuíram com, respectivamente, 34% e 1,5% das emissões de material particulado fino.

Comparando-se os resultados, observa-se que Godoy *et al*. (2009) não identificaram como fonte específica de particulado fino as emissões industriais, assim como este trabalho. Além disso, determinados valores obtidos em seu trabalho estão relativamente próximos dos resultados desta campanha. Ressalta-se ainda que no presente estudo identificou-se a fonte proveniente de S e a influência marítima não foi muito pronunciada, com apenas 0,1% do particulado fino.

Segundo o gráfico da Figura 4.18 a maior parcela de concentração do *black carbon* está relacionada à queima de óleo combustível, representando 42% das emissões por esta fonte. Em seguida aparecem as emissões veiculares com 28%. A participação do solo corresponde a 22% das emissões de BC no período, fato este que pode ser explicado pela contaminação do solo com BC. Por último, 6% das emissões de BC foram provenientes do enxofre gerado, a princípio, pelas emissões biogênicas decorrentes da decomposição da matéria orgânica presente no lixo exposto em grande quantidade nas áreas próximas ao ponto de amostragem. Cerca de 2% da massa de BC não foi explicada pela ACPA.

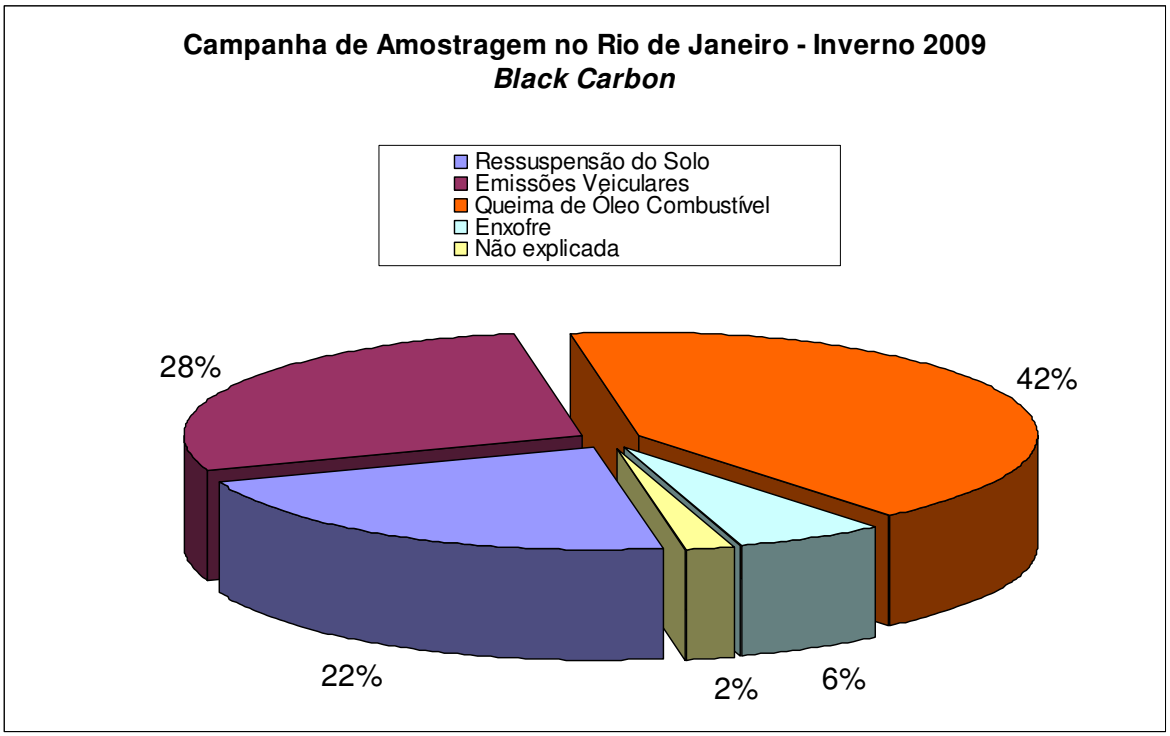


Figura 4.18 – Porcentagem de concentração do *black carbon* associada a cada fonte identificada na ACP para a campanha de inverno realizada em 2009.

4.3.4 Análise de Componentes Principais da fração grossa

A análise de componentes principais foi realizada sobre a base de dados da fração grossa do particulado, utilizando 19 variáveis (MPG, BC, K, Al, Si, Ti, Ca, S, Pb, Fe, Cr, Mn, Cu, Zn, P, V, Cl, Br e Mg) e 58 amostras obtidas na campanha de amostragem no período de inverno de 2009. Após a rotação Varimax normalizada, quatro componentes foram retidos da análise, explicando 88,7% da variabilidade dos dados. Para a maioria das variáveis, obteve-se comunalidades iguais ou superiores a 0,82, permitindo inferir que os fatores obtidos explicam a maior parte da variabilidade de cada elemento químico (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 - Matriz de *Factor Loadings* obtida a partir da Análise de Componentes Principais da fração grossa do aerossol coletado durante a Amostragem do Inverno de 2009.

MATERIAL PARTICULADO GROSSO (MPG)					
VARIÁVEL	**F1**	**F2**	**F3**	**F4**	**COMUNALIDADES**
MPG	**0,88**	0,26	0,23	-	0,91
BC	**0,81**	**0,43**	0,19	-	0,89
Ti	**0,95**	0,19	0,21	-	0,98
Si	**0,94**	0,21	0,20	-	0,97
Al	**0,94**	0,13	0,21	-	0,95
K	**0,92**	0,25	0,23	-	0,95
Fe	**0,90**	0,28	0,15	-	0,94
Ca	**0,90**	0,19	0,21	0,11	0,90
Mn	**0,84**	0,33	0,17	-	0,88
S	**0,82**	0,22	0,25	-	0,79
V	**0,82**	0,14	0,13	-	0,74
Cu	**0,82**	0,29	0,33	-	0,86
Pb	**0,77**	0,11	**0,46**	-	0,87
Zn	**0,74**	0,11	**0,42**	-	0,82
Mg	**0,68**	-	0,17	**0,67**	0,93
Cr	**0,65**	**0,54**	0,11	-	0,72
P	0,23	**0,90**	0,15	-	0,89
Br	0,36	0,22	**0,85**	0,23	0,96
Cl	-	-	-	**0,90**	0,91
Autovalor	11,6	2,0	1,7	1,6	**Variância Total**
Variância (%)	61,0	10,4	9,1	8,3	**88,7**

O Fator 1 apresenta associação de elementos como Ti, Al, Si, K, Ca e Fe, característicos de **composição do solo**, com elementos contaminantes como Cu, Zn, Pb, V, Mn e S que podem ter sido agregados à poeira de solo por deposição úmida ou seca. Com relação ao Fe, ressalta-se que próximo ao local de amostragem existe o transporte contínuo de minério de ferro.

O Fator 2 foi definido predominantemente pelo **P**, com associações secundárias ao BC e Cr. A presença do BC pode indicar fonte emissora veicular, no entanto esta possibilidade não está evidente.

O Fator 3 destacadamente é caracterizado pela presença de Br e elementos como o Pb e Zn, característicos da combustão do lixo, aparecem como interferentes. Contudo, optou-se por caracterizar essa fonte como **Br**, indicando a interferência marítima local.

O Fator 4 apresenta-se como um fator tipicamente de **Cl**, com alguma associação ao Mg. Este fator representa fonte de emissão marítima associada ao transporte de massas de ar no sentido da entrada de brisa marítima. Não é possível afirmar a influência explícita do sal marinho neste caso, pois o elemento Na não é detectado pela análise de PIXE.

4.3.5 Análise por Agrupamento da fração grossa

A análise de *clusters* foi realizada sobre a base de dados para o particulado grosso referente ao período de inverno de 2009. O dendograma da Figura 4.19 está coerente em grande parte com a classificação das possíveis fontes do particulado grosso realizada na análise de componentes principais.

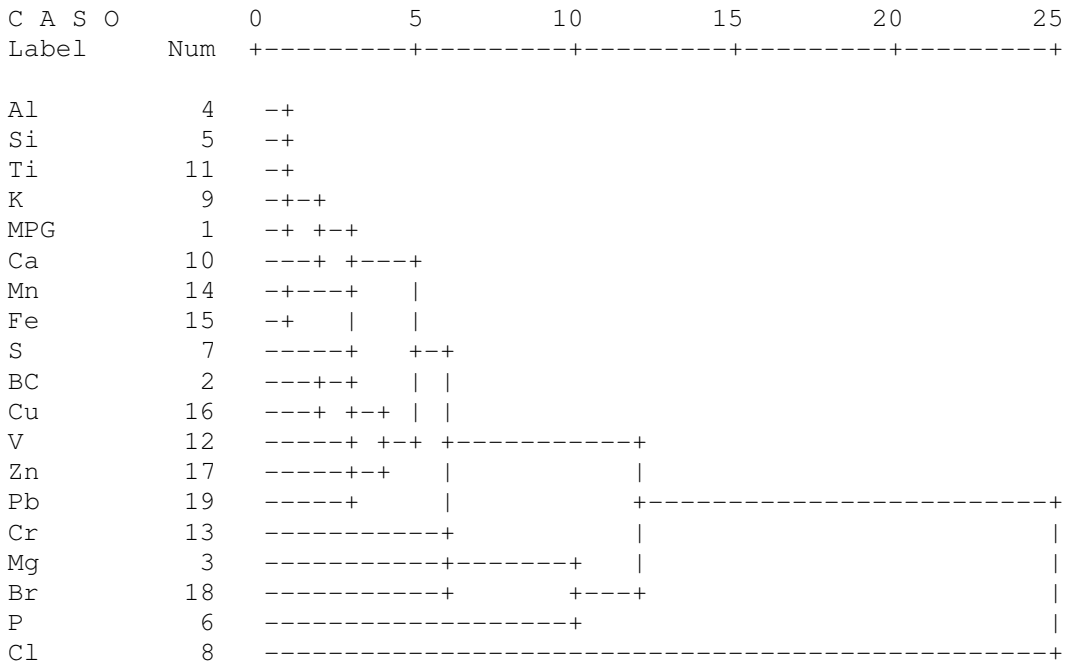


Figura 4.19 – Dendograma representativo da análise por agrupamento das variáveis obtidas do particulado grosso coletado no inverno de 2009.

De acordo com a discussão feita na ACP, identificou-se um grupo característico de solo, outro caracterizado pela presença de P e mais dois influenciados fortemente pelo Br e Cl, fatores estes característicos das emissões marinhas.

A análise de *clusters* reforça as fontes emissoras apontadas na ACP. Observou-se, de acordo com o dendograma da Figura 4.19, que os elementos Al, Si, Ti e K juntamente com o MPG apresentam alta associação. Todos os elementos citados são característicos de ressuspensão do solo.

Identificado como um fator independente de emissão, o P associou-se com elementos como o Cr que apresentou fator significativo na ACP (acima de 0,4). O fator 3, identificado como Br e característico das emissões marinhas, apresentou associação indireta com o Pb e Zn, verificada também pela ACP, indicando a mistura com material originário da queima de lixo. Por último, o Cl, também identificado como fonte independente de emissão, apresentou associação secundária com o Mg, fato este verificado na ACP, e justificado pela influência da emissão marítima.

Assim como para o particulado fino, foram obtidos resultados convergentes tanto para a análise de *clusters* quanto para a ACP, assegurando a qualidade da base de dados.

4.3.6 Análise de Componentes Principais Absoluta da fração grossa

Com base na ACPA, quantificou-se a concentração de massa elementar absoluta para cada um dos fatores identificados de particulado grosso, segundo a Tabela 4.10 que apresenta também as concentrações absolutas calculadas para cada fonte e a razão entre a concentração calculada pelo modelo e a medida.

Observa-se da Tabela 4.10 que existem alguns valores de concentração negativos para determinados elementos em fontes específicas de emissão. Tal cenário não representa a existência de um fator no qual ocorre a retirada de massa, mas sim que o aerossol característico de determinada fonte pode ser deslocado para locais distantes do ponto de amostragem. Isso ocorre por causa de condições meteorológicas particulares como, por exemplo, a instabilidade atmosférica e a direção dos ventos que podem propiciar a dispersão dos poluentes para diferentes locais. Sendo assim, o sinal negativo significa que

durante um período específico ocorreu uma maior dispersão de determinado elemento químico presente no aerossol para outros locais.

Assim como na ACPA realizada no particulado fino, a razão entre os valores calculados pelo modelo e medidos foi bem próxima de 1,0, revelando a adequação dos resultados obtidos pelo método.

Tabela 4.10 – Matriz *Factor Loadings* Absoluta com as concentrações elementares associadas a cada fator, obtida por ACPA, para o particulado grosso coletado durante o inverno de 2009.
*** Concentração em µg/m^3**

VARIÁVEL (ng/m^3)	F1	F2	F3	F4	SOMA MODELO	MEDIDO GROSSO	RAZÃO
MPG*	15,7	6,7	0,1	2,1	24,6	25,1	**0,98**
BC*	0,5	0,2	-	-0,1	0,6	0,6	**1,00**
Fe	697,0	245,1	3,5	-142,5	803,1	798,6	**1,01**
Mg	70,5	10,1	0,4	92,7	173,7	175,1	**0,99**
Al	464,2	75,6	2,7	-	542,5	541,1	**1,00**
Si	917,8	210,8	5,4	-	1134,0	1130,0	**1,00**
P	3,3	10,9	-	1,3	15,5	15,7	**0,99**
S	280,4	109,1	2,2	-	391,7	425,1	**0,92**
Cl	-316,2	-	-	1371,9	1055,7	1027,3	**1,03**
K	186,6	58,4	1,3	12,0	258,3	257,4	**1,00**
Ca	301,4	85,4	1,8	64,6	453,2	454,9	**1,00**
Ti	47,5	11,1	0,3	-2,4	56,5	56,3	**1,00**
V	4,2	1,2	-	-	5,4	5,1	**1,06**
Cr	0,6	0,5	-	-	1,1	1,0	**1,10**
Mn	13,4	5,7	0,1	-4,7	14,5	17,5	**0,83**
Cu	13,3	4,3	0,2	-2,2	15,6	15,1	**1,03**
Zn	57,7	13,2	0,8	-21,0	50,7	51,8	**0,98**
Br	1,9	1,3	0,1	1,6	4,9	4,9	**1,00**
Pb	17,4	3,0	0,3	-6,3	14,3	14,4	**0,99**

De acordo com o gráfico da Figura 4.20, nota-se que a ressuspensão de solo é responsável por aproximadamente 62% do particulado grosso obtido durante o inverno de 2009. O fator P representou 25% das emissões, enquanto que os fatores Br e Cl, representativos das emissões marítimas na região, contribuem juntos com 11,5% da fração grossa de aerossol. Portanto, é destacada a participação dos processos relacionados à ressuspensão do solo nas emissões da moda grossa de aerossol.

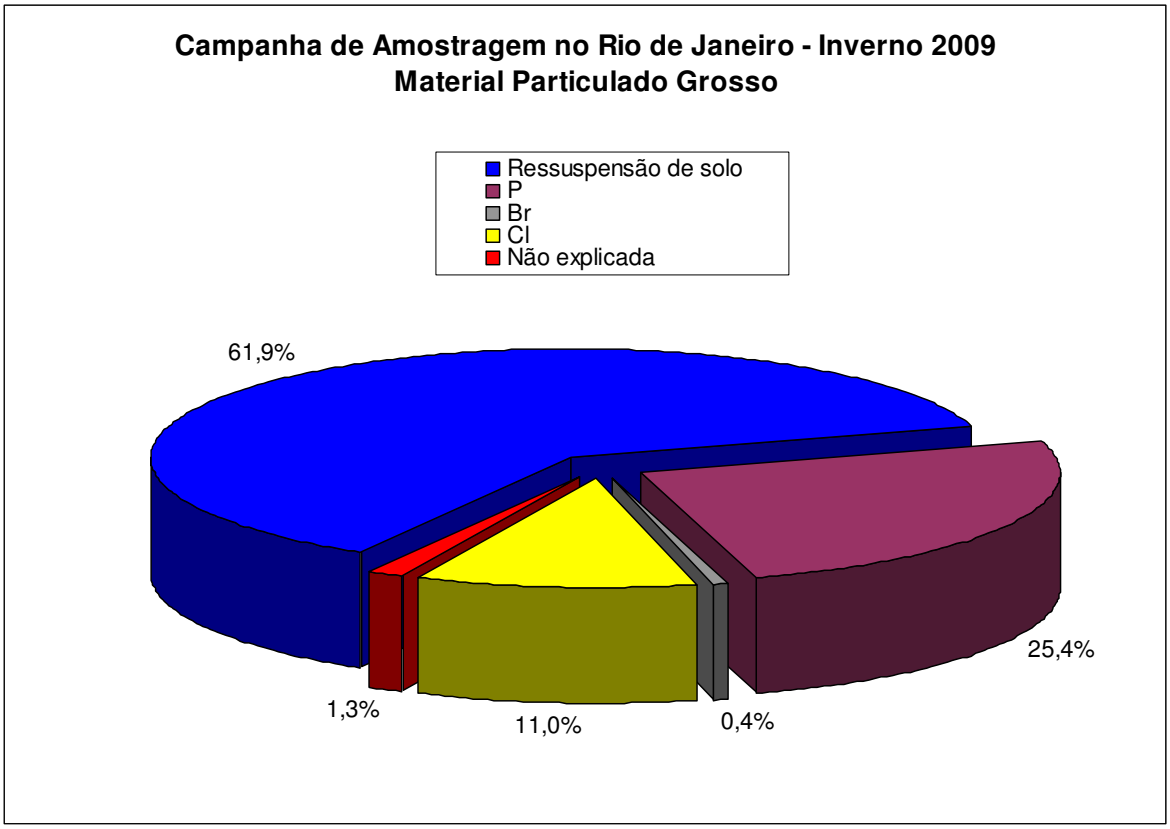


Figura 4.20 – Porcentagem de concentração de MP grosso associada a cada fonte identificada na ACP para a campanha de inverno realizada em 2009.

Adicionalmente, é importante citar que 1,3% da massa de particulado grosso não foi explicada pela ACPA. Este percentual pode estar relacionado com depósitos de farinha localizados nas proximidades do local de amostragem, cuja massa não é detectada pela análise PIXE.

Godoy *et al*. (2009) identificaram em diferentes pontos da RMRJ três fontes principais para a emissão de particulado grosso: ressuspensão de solo, tráfego veicular e o aerossol marinho. Estas fontes representaram, em média, respectivamente, 49%, 16% e 14% das emissões de particulado grosso.

Comparando-se os resultados de Godoy *et al*. (2009) com o presente estudo, observa-se algumas semelhanças e diferenças que merecem destaque. Assim como no trabalho de Godoy*, et al.,* (2009), identificou-se como fonte preponderante a ressuspensão de solo para o particulado grosso. Contudo, neste trabalho, diferentemente de Godoy *et al*. (2009) não foi identificada como fonte emissora a emissão veicular e sim o elemento P

como um dos fatores de emissão. Adicionalmente, os valores correspondentes às emissões marítimas, representadas pelos fatores de Br e Cl, estão próximos aos resultados encontrados por Godoy *et al*. (2009), com quase 12% das emissões.

4.4 Assinatura das Fontes

Os perfis característicos das fontes ressuspensão de solo, emissão veicular e queima de óleo combustível, da cidade do Rio de Janeiro, são apresentados neste tópico com base nos resultados obtidos pela ACPA e comparados com valores de outros trabalhos em diferentes cidades. A razão entre as concentrações elementares e a massa de particulado inalável, MP_{10}, define o perfil de ressuspensão do solo. Já o perfil das outras fontes é apresentado pela razão entre as concentrações elementares e o particulado fino ($MP_{2,5}$).

O perfil de ressuspensão do solo obtido neste estudo será comparado com as assinaturas de composição média do solo da crosta terrestre especificadas por Mason (1966); resultados de Castanho *et al*. (2001) para a cidade de São Paulo; e com resultados obtidos na própria RMRJ por Godoy *et al.* (2009).

Mason (1966) fornece a composição elementar natural da crosta terrestre. Sendo assim, espera-se que em grandes centros urbanos com elevada contaminação por emissão veicular, óleo e até mesmo a poeira do asfalto, elementos como, por exemplo, Cu, Pb e Zn estejam em concentrações mais acentuadas do que aquelas previstas no referido estudo. Tal cenário é comprovado no presente trabalho, uma vez que as composições preditas por Mason para tais elementos são inferiores a 0,01% e na RMRJ foram obtidos valores de Cu, Pb, Zn correspondentes, respectivamente, a 0,08%, 0,10% e 0,39%.

O estudo de Castanho *et al.* (2001), realizado na cidade de São Paulo, obteve alguns valores próximos deste trabalho referentes ao período de inverno, com destaque para o Al, Si e Ti com percentuais, respectivamente, em torno de 3%, 5% e 0,3%. Também convergindo com este estudo, Godoy *et al*. (2009) observaram a participação significativa do Al e Fe na composição da poeira do solo.

A Figura 4.21 mostra o perfil de ressuspensão de solo obtido a partir da ACPA para o período de inverno de 2009.

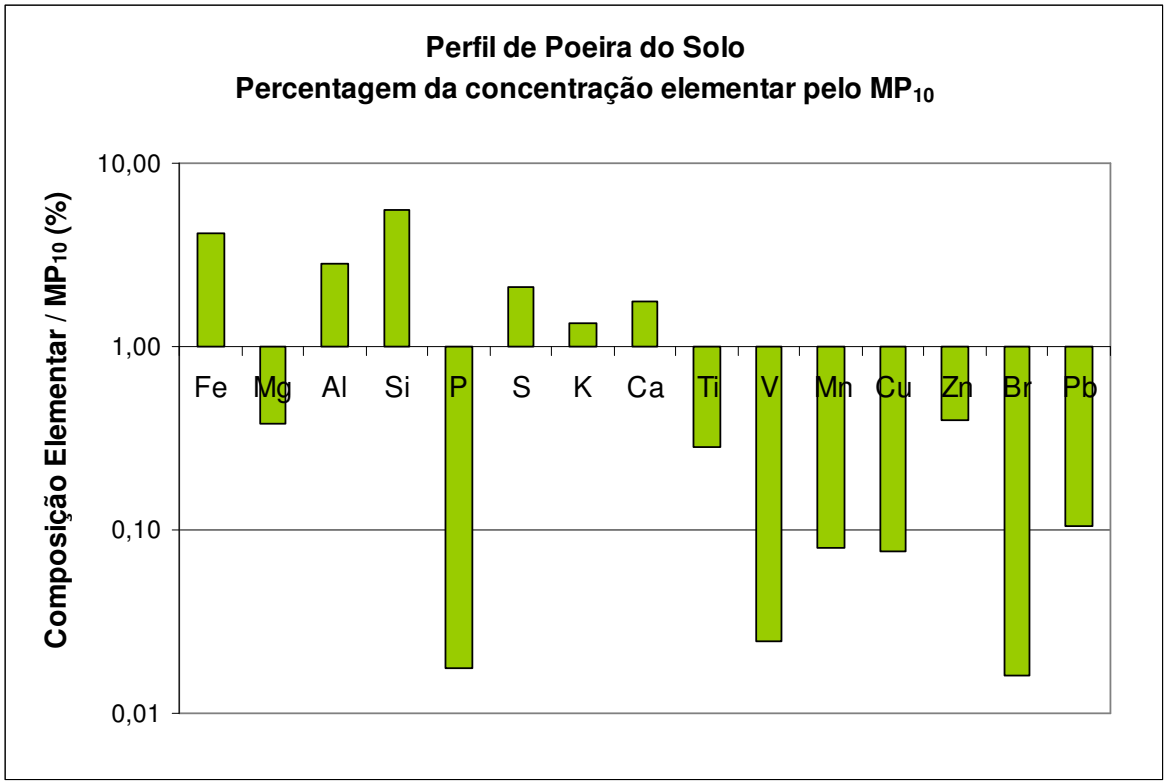


Figura 4.21 – Perfil de ressuspensão do solo obtido a partir da ACPA para a RMRJ no período de inverno de 2009.

A Figura 4.22 ilustra o perfil de emissão veicular obtido pela ACPA para a RMRJ. Os resultados são comparados com a assinatura de emissão direta do escapamento de vários veículos a diesel e gasolina. No geral, os perfis obtidos no Rio de Janeiro são compatíveis com as assinaturas de referência elaboradas por Chow *et al*. (1994). Porém, a concentração de BC destoa muito dos valores de referência apresentados por Chow *et al.* (1994). Enquanto Chow *et al*., (1994) indica valores pouco acima de 20%, o presente trabalho constatou que o BC representa aproximadamente 58% de toda a emissão veicular. O percentual de BC médio obtido por Godoy *et al*. (2009) é em torno de 46%, inferior ao encontrado neste estudo, contudo também muito acima do valor referência de Chow *et al*. (1994). O Cd, elemento não identificado neste trabalho, foi detectado por Godoy *et al*. (2009) em percentuais expressivos para as emissões veiculares.

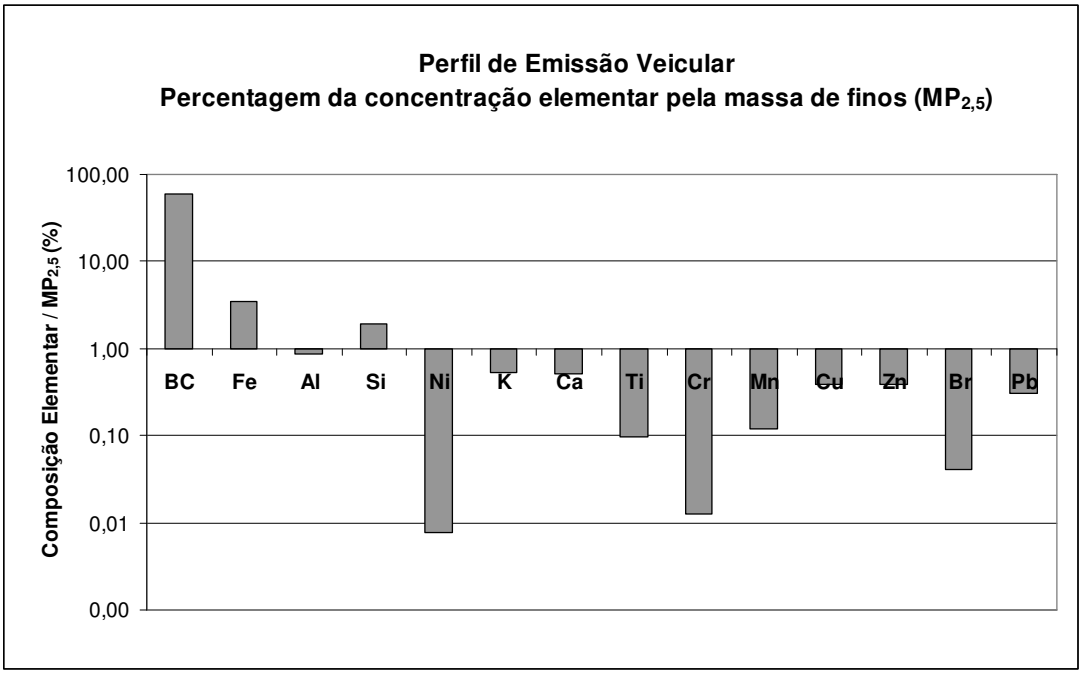


Figura 4.22 – Perfil de emissão veicular obtido a partir da ACPA para a RMRJ no período de inverno de 2009.

A Figura 4.23 mostra o perfil da fonte de queima de óleo combustível encontrado pela ACPA para a RMRJ em relação ao aerossol fino. Nesta fonte emissora, mencionam-se os percentuais de V e Ni, elementos traço característicos deste tipo de emissão. Os percentuais verificados foram, respectivamente, de 0,17% e 0,06%, bem abaixo da assinatura da EPA que preconiza valores para V e Ni na faixa de 3% e 5%, nesta ordem. Tal quadro observado pode ser devido ao fato dessa referência ser antiga quanto aos tipos de óleos utilizados atualmente.

Especificamente, com relação aos percentuais de V e Ni, Castanho *et al.* (2001) obteve valores próximos a este trabalho, aproximadamente 0,15% para o V e 0,05% para o Ni. Já Godoy *et al*. (2009) obteve como elementos mais relevantes da queima de óleo combustível BC, Cd, V e S. Dentre estes, o Cd não foi identificado neste trabalho, enquanto o Ni não consta nos resultados de ACPA apresentados por Godoy *et al.* (2009).

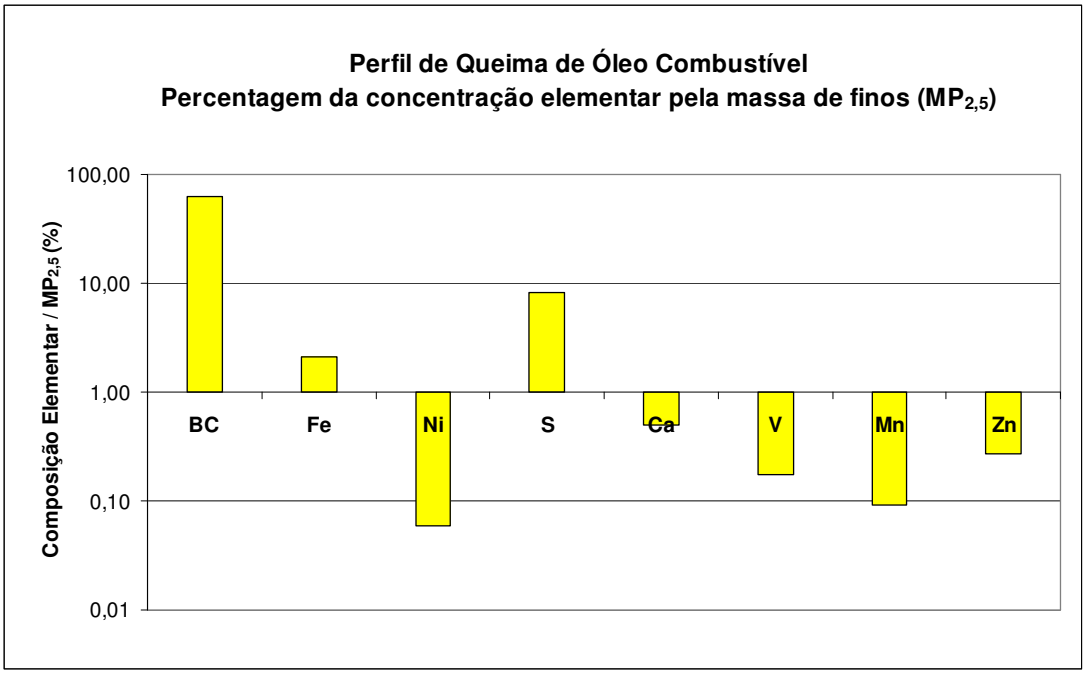


Figura 4.23 – Perfil de queima de óleo combustível obtido a partir da ACPA para a RMRJ no período de inverno de 2009.

A Análise de Componentes Principais Absoluta permitiu a identificação dos perfis das principais fontes poluidoras da região amostrada na cidade do Rio de Janeiro. A convergência, em grande parte, com dados da literatura e trabalhos anteriores realizados na área mostram a consistência dos resultados obtidos. Assim, as assinaturas das principais fontes caracterizadas neste estudo poderão ser usadas como referência de fontes emissoras para a RMRJ e auxiliar políticas de controle da poluição ambiental causada pela emissão de particulado inalável.

A campanha de amostragem realizada em 2009 permitiu uma abordagem diversificada sobre a poluição de partículas de aerossol na cidade do Rio de Janeiro. Porém, há muitos estudos que precisam ainda ser realizados para que ocorra um avanço importante na compreensão da poluição em centros urbanos. Estudos estes que são essenciais para uma melhor qualidade de vida da população e controle dos efeitos dos poluentes nas possíveis alterações climáticas locais e/ou regionais.

Apesar dos problemas que fazem parte de qualquer trabalho experimental, considera-se que o mesmo foi relevante para compreender um pouco mais as características

do aerossol do Rio de Janeiro, dentre elas a concentração, composição química e as principais fontes emissoras. Essas informações complementam pesquisas já realizadas e também poderão auxiliar na elaboração de trabalhos futuros na área.

Adicionalmente, é interessante mencionar que foram realizadas algumas análises preliminares com o programa EPA *Positive Matrix Factorization* (PMF) 3.0, lançado recentemente pela EPA e disponível em www.epa.gov/heasd/products/pmf/pmf.html. Esta ferramenta consiste em uma análise fatorial multivariada que decompõe a matriz de concentrações elementares em duas matrizes cujos fatores são contribuição e perfil, que devem ser analisados quanto à tipologia das fontes, condições meteorológicas, como a direção de ventos, e inventários de emissão. O programa permite obter a concentração temporal dos elementos químicos presentes no particulado por fonte emissora identificada. Também é possível obter relações quanto à intensidade de interação entre pares de variáveis, permitindo determinar se estas estão fortemente associadas entre si ou não para um determinado fator. Contudo, os resultados ainda são muito incipientes e a base de dados construída é insuficiente para qualquer conclusão mais profunda.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo o estudo do aerossol da RMRJ, através das concentrações das suas frações fina e grossa e da sua composição química. Adicionalmente, foram determinadas as principais fontes locais de emissão desse aerossol. Este foi coletado em dois períodos diferentes, verão de 2008 (Cidade Universitária - IEN) e inverno de 2009 (Gamboa - Região Portuária), utilizando amostradores AFG. Para a campanha de 2008 foi realizada apenas a análise gravimétrica, enquanto que na campanha de 2009 foram utilizadas as técnicas analíticas de gravimetria, refletância e PIXE.

Em uma região urbana, com atmosfera de composição complexa como a cidade do Rio de Janeiro, foi possível, por meio da metodologia de amostragem e das técnicas analíticas, identificar as principais fontes emissoras de poluentes durante a campanha de 2009. Nas duas campanhas de amostragem realizadas uma larga base de dados com informações sobre o material particulado foi obtida. Para a amostragem de 2008 foram registrados os dados de concentração das frações fina e grossa do material particulado, enquanto que para o ano de 2009, foi gerada uma base de dados que contemplou as concentrações de MP ($MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$) e *black carbon*, refletância e composição química.

O verão de 2008 foi caracterizado por baixas concentrações do particulado fino e grosso, com média do particulado inalável total (MP_{10}) muito baixa, em torno de 9,64 µg/m³, provavelmente associada às freqüentes e contínuas chuvas ocorridas durante a estação. No período de inverno de 2009 foi observada, de maneira geral, uma grande variabilidade das concentrações de particulado inalável. As concentrações de particulado inalável total, em períodos de 48 e 72 h, variaram de 13 a 59 µg/m³, este último acima da referência estimada pela WHO. Contudo, apesar das medições não serem diárias nesta estação, a concentração média obtida de 33,07 µg/m³ foi inferior ao padrão nacional de qualidade do ar (150 µg/m³).

Comparando-se os dois períodos, verifica-se um aumento significativo das concentrações de MP_{10} durante o inverno devido à diferença entre as condições meteorológicas que são mais favoráveis à dispersão dos poluentes no período de verão. Estes somente se dispersam na ocorrência de entradas de frentes frias ou condições

meteorológicas favoráveis. Estas condições estão associadas a situações de instabilidade no perfil termodinâmico atmosférico, à presença de ventos fortes ou processos de turbulência na atmosfera e ainda à ocorrência de precipitação pluviométrica. Além disso, a mudança do local de amostragem, associada aos diferentes intervalos de amostragem em cada estação, influenciou de alguma forma nessa diferença observada.

Com relação à amostragem de 2009, a refletância elevada na fração grossa, em torno de 77%, em média, representou uma concentração de apenas 2% de BC, enquanto que com uma refletância de 33%, em média, na fração fina, o percentual de BC correspondeu a 43%. Isso indica a acentuada emissão de fuligem pelos veículos.

A técnica PIXE, realizada na campanha de 2009, permitiu a identificação de diversos elementos químicos presentes nas amostras de particulado fino e grosso. Foram detectados pela análise os elementos Si, P, S, Cl, Ca, Cr, Br, Al, K, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb e Mg. A partir dos resultados de concentração obtidos pela técnica PIXE foram realizadas a ACP, AC e ACPA das modas fina e grossa que permitiram, em conjunto, a identificação e quantificação das principais fontes de emissão. As principais fontes de particulado fino foram a poeira do solo (34,1%), as emissões veiculares (20,9%), de enxofre (14%) e marinha (0,1%), além da queima de óleo combustível (30,8%). Como fontes do particulado grosso destacaram-se a poeira do solo (61,9%), P (25,4%), Br e Cl, estas duas últimas relacionadas às emissões marinhas (11,4%). Para ambas as frações de particulado, a poeira do solo foi a fonte que apareceu com o maior percentual de contribuição, porém muito menos pronunciada para a fração fina, onde a queima de óleo combustível e as emissões veiculares tiveram destaque. Por esse motivo foram caracterizadas as assinaturas destas fontes mais expressivas durante a campanha.

Elementos característicos do solo foram detectados em concentrações significativas como é o caso do Al, Si, Ti e Ca. Além disso, elementos representativos da ação antropogênica também foram identificados como Cu, Pb e Zn. As emissões veiculares e a queima de óleo combustível apresentaram percentuais elevados de BC. Elementos como o V e Ni apareceram de forma destacada no fator classificado como queima de óleo combustível.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Sugere-se, em trabalhos futuros relacionados à poluição atmosférica na RMRJ, a utilização de outros equipamentos de amostragem como o *Microorifice Uniform Deposit Impactor* (MOUDI) e o aetalômetro. O MOUDI é um impactador de cascata que permite determinar as concentrações do aerossol em 9 estágios através de placas de impactação rotativas. Dessa forma, é possível dividir-se as frações fina e grossa do aerossol em diâmetros de corte ainda menores e, conseqüentemente, associar as concentrações obtidas com os resultados da técnica de PIXE. Já o aetalômetro é um medidor de carbono elementar em tempo real constituído por um compressor, sensores eletrônicos de monitoramento e um computador conectado aos sensores. Em períodos onde as condições meteorológicas são menos favoráveis à dispersão de poluentes, as concentrações de carbono elementar, em geral, são mais elevadas. Sendo assim, as medidas de carbono elementar podem ser analisadas em paralelo com as condições meteorológicas para a identificação das principais fontes poluidoras.

Trabalhos futuros podem envolver, por exemplo, a utilização de medidas térmicas de carbono, com diferenciações de frações de *black carbon* e carbono orgânico (Watson, 1994), já que os compostos orgânicos presentes na atmosfera vem se mostrando cada vez mais relevantes devido a sua significativa presença na fração do particulado fino. A forma de medição proposta permite a diferenciação entre as emissões de veículos que utilizam a gasolina e o diesel. Assim, medidas preventivas mais eficazes para as emissões citadas poderiam ser tomadas.

Outra possibilidade de trabalho seria o monitoramento de gases como O_3, CO_2, CO, SO_x e NO_x, paralelamente à concentração de particulado total em suspensão e particulado inalável. A caracterização do perfil vertical das concentrações de material particulado e gases na atmosfera, juntamente com o monitoramento meteorológico, seria importante para a compreensão da dinâmica desses compostos e dos processos de envelhecimento das partículas na atmosfera. Conhecendo-se a variação de composição e tamanho das partículas e suas propriedades higroscópicas ao longo do perfil vertical, pode-

se identificar a potencialidade destes compostos na formação de nuvens e na alteração das condições radiativas da atmosfera.

De maneira complementar, as imagens de satélites, resultantes do processamento de informações obtidas a partir de sensoriamento remoto, podem fornecer diferentes propriedades da camada de poluentes formada em grandes centros urbanos, como é o caso do Rio de Janeiro. Essas informações são fundamentais para subsidiar as análises das propriedades ópticas do aerossol urbano e identificar qual o impacto radiativo dos compostos desse aerossol em uma escala regional.

Por fim, seriam interessantes trabalhos comparando e discutindo os resultados obtidos pelos métodos de análise multivariada do programa PMF 3.0 com aqueles dos modelos receptores de ACP, ACPA e AC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, T.L.A. Distribuições de Tamanho, Composição Química e Identificação das Fontes do Aerossol Atmosférico de São Paulo: Um Estudo de Caso para o Inverno de 2003. 2005. (Dissertação de Mestrado) - IAG, USP, São Paulo.

ANDRADE, M. F. Identificação de Fontes de Matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo. 1993. (Tese de Doutorado) - IF, USP, São Paulo.

ANDRADE, M.F., ORSINI, C., MAENHAUT, W. *Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo city*, *Brazil*. Atmospheric Environment, vol. 28, n. 14, p. 2307-2315, 1994.

ANDREAE, M.O.; CRUTZEN, P.J. *Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry*. Science, vol. 276, p. 1052-1058, 1997.

ARI SANO, M. Avaliação Metrológica de emisores e detectores ópticos aplicados à caracterização de poluentes particulados atmosféricos. 2003. (Dissertação de Mestrado) – PUC, Rio de Janeiro.

ARTAXO, P., CASTANHO, A.D.A., YAMASOE, M.A., MARTINS, J.V., LONGO, K.M. *Analysis of Atmospheric aerosols by PIXE: the importance of real time and complementary measurements*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, vol. B 150, p. 312-321, 1999.

ARTAXO, P., OYOLA, P., MARTINEZ, R. *Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile*. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. vol. B 150, p. 409–416, 1999a.

ARTAXO, P.; CASTRO, W.E.; FREITAS, M.; LONGO, K.M. *Receptor modeling of atmospheric aerosols in the urban area of São Paulo, in: Applied Research in air pollution using nuclear-related analytical techniques*. Report International Atomic Energy Agency, Vienna, NAHRES-26, IAEA, 1995.

ARTAXO, P.; OLIVEIRA, P.H.; LARA, L.L. *et al.* Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia. Revista Brasileira de Meteorologia, vol.21, n.3a, p. 168-189, 2006.

AZEVEDO, D.A.; MOREIRA, L.S.; SIQUEIRA, D.S. *Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil*. Atmospheric Environment, vol. 33, p. 4987-5001, 1999.

AZEVEDO, D.A.; SANTOS, C.Y.M.; NETO, F.R.A. *Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes*, *Brazil.* Atmospheric Environment, vol.36, p. 2383-2395, 2002.

BAIRD, C. Química Ambiental, Bookman, 2º ed., Porto Alegre, 2002.

BORBON, A.; CODDEVILLE, P. ; LOCOGE, N. *et al. Characterizing sources and sinks of rural VOC in eastern France,* vol. 57, p.931-942, 2004.

CAHILL, T.A.; ASHBAUGH, L.L.; BARONE, J.B. *et al. Analysis of Respirable Fractions in Atmospheric Particulates via Sequential Filtration.* Journal of the Air Pollution Control Association, vol. 27, n. 7, p. 675-678, 1977 *apud* GODOY, M.L.D. Avaliação do impacto ambiental causado pela emissão atmosférica de elementos traço pelo Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, Capivari de Baixo, SC. 2001. (Tese de Doutorado) - Departamento de Química, PUC, Rio de Janeiro.

CARDU, M.; BAICA, M. *Regarding a global methodology to estimative the energy-ecologic efficiency of thermopower plants*. Energy Conversion and Management, vol. 40, p. 71 – 87, 1999.

CASTANHO, A.D.A. A Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Paulo. 1999. (Dissertação de Mestrado) - IF, USP, São Paulo.

CASTANHO, A.D.A., ARTAXO, P. *Wintertime and summertime Sao Paulo aerosol source apportionment study*. Atmospheric Environment, vol. 35, p. 4889–4902, 2001.

CASTRO, H.M.; GOUVEIA, N.; ESCAMILLA-CEJUDO, J.A. *Methodological issues of the research on the health effects of air pollution*. Revista Brasileira de Epidemiologia, vol.6, n.2, p. 135-149, 2003.

CCOYLLO, O. R. Identificação da contribuição das fontes locais e remotas de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo. 2002. (Tese de Doutorado) - IAG, USP, São Paulo.

CHOW, J.C., WATSON, J.G., HOUCK, J.E. *et al*. *A laboratory Resuspension Chamber to Measure Fugitive Dust Size Distributions and Chemical Compositions*. Atmospheric Environment, vol. 28, n.21, p.3463-3481, 1994.

CIDE. Centro de Informações e dados do Rio de Janeiro – Fundação CIDE do Governo do Rio de Janeiro. Disponível em www.cide.rj.gov.br. Acesso em: out. 2008.

CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA Nº 3, de 28 de junho de 1990. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano.cfm?codlegitipo=3. Acesso em out. 2008.

CPTEC (2008a) – Síntese Sinótica Mensal de Outubro de 2008 http://www6.cptec.inpe.br/tempo/sintese_sinotica_out08.pdf. Acesso em jan. 2009.

CPTEC (2008b) – Síntese Sinótica Mensal de Novembro de 2008. Disponível em: http://www6.cptec.inpe.br/tempo/sintese_sinotica_nov08.pdf. Acesso em jan. 2009.

CPTEC (2008c) – Síntese Sinótica Mensal de Dezembro de 2008. Disponível em: http://www6.cptec.inpe.br/tempo/sintese_sinotica_dez08.pdf. Acesso em jan. 2009.

CPTEC (2009a) – Síntese Sinótica Mensal de Junho de 2009. http://www6.cptec.inpe.br/tempo/sintese_sinotica_jun09.pdf. Acesso em nov. 2009.

CPTEC (2009b) – Síntese Sinótica Mensal de Julho de 2009. http://www6.cptec.inpe.br/tempo/sintese_sinotica_dez08.pdf. Acesso em nov. 2009.

CPTEC (2009c) – Síntese Sinótica Mensal de Agosto de 2009. http://www6.cptec.inpe.br/tempo/sintese_sinotica_ago09.pdf. Acesso em nov. 2009.

CPTEC (2009d) – Síntese Sinótica Mensal de Setembro de 2009. http://www6.cptec.inpe.br/tempo/sintese_sinotica_set09.pdf. Acesso em nov. 2009.

CPTEC (2009e) – Síntese Sinótica Mensal de Outubro de 2009. http://www6.cptec.inpe.br/tempo/sintese_sinotica_out09.pdf. Acesso em nov. 2009.

CORREIA, A. L. Aerossóis Atmosféricos na Antártica: sazonalidade, composição elementar e relação com "El Nino". 1998. (Dissertação de Mestrado) - IF, USP, São Paulo.

DAUMAS, R.P.; MENDONÇA, G.A.; PONCE, D.L. A poluição do ar e a mortalidade em idosos no Município do Rio de Janeiro: análise de série temporal. Cadernos de Saúde Pública, vol.20, n.1, p. 311-319, 2004.

DETRAN- RJ. Disponível em http://www.detran.rj.gov.br/_estatisticas.veiculos/02.asp. Acesso em: jan. 2010.

DUCHIADE, M.P. Poluição do ar e doenças respiratórias: uma revisão. Cadernos de Saúde Pública, vol.8, n.3, p. 115-137, 1992.

EPA, U. S. Environmental Protection Agency. *National air pollutant emission trends.* 1900 1996. EPA. 454/R-97 – 011. 1997.

EPA, U.S. Environmental Protection Agency. Disponível em http://www.epa.gov/air/criteria.html. Acesso em: ago. 2008.

EPA, U.S. Environmental Protection Agency. Disponível em http://www.epa.gov/heasd/products/pmf/pmf.html. Acesso em: fev. 2010.

FERNANDES, E. Mercúrio Atmosférico na Amazônia e Estudo de Caso em Alta Floresta. 1997. (Dissertação de Mestrado) - IF, USP, São Paulo.

FRONDZI, C.A. Monitoramento da Qualidade do Ar: Teoria e Prática. E-papers Ltda., p. 276, ISBN: 978-85-7650-132-9, 2008.

FUCKNER, M.A.; MORAES, E.C.; FLORENZANO, T.G. Estudo preliminar da influência da concentração de material particulado no ar sobre dados de imagens de satélite. Anais XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, INPE, p. 6689-6696, 2009.

GERAB, F. Técnicas Analíticas Nucleares Aplicadas à Medida em Larga escala de Aerossóis Atmosféricos na Região Amazônica. 1996. (Tese de Doutorado) – IF, USP, São Paulo.

GEROMINI, M.P. Análise qualiquantitativa do balanço de carbono em empresa do setor florestal destinada à produção de molduras. 2004. (Dissertação de Mestrado) - FURB, Santa Catarina.

GODOY, M.L.D.; GODOY, J.M.; ROLDÃO, L.A. *et al. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil.* Atmospheric Environment, vol. 43, p. 2366-2374, 2009.

GOUVEIA, N.; FLETCHER, T. *Respiratory diseases in children and outdoor air pollution in São Paulo, Brazil: a time series analysis.* Journal of Occupational and Environmental Medicine, vol. 57, n. 7, p. 477-483, 2000.

HEAL, M.R., HIBBS, L.R., AGIUS, R.M., BEVERLAND, I.J. *Total and water-soluble trace metal content of urban background PM_{10}, $PM_{2.5}$ and black smoke in Edinburgh, UK*. Atmospheric Environment, vol. 39, p.1417–1430, 2005.

HEIDAM, N.Z. *Atmospheric aerosol factor models, mass and missing data*. Atmospheric Environment, vol. 16, p.1923-1931, 1982.

HIEN, P.D., BINH, N.T., TROUNG, Y., NGO, N.T., SIEU, L.N. *Comparative receptor modelling study of TSP, PM_2 and PM_{2-10} in Ho Chi Minh City.* Atmospheric Environment, vol. 35, p. 2669–2678, 2001.

HINDS, W. *Aerosol Technology: properties, behavior and measurement of airborne particles.* 1ª edition. New York: Willey Interscience Publication, John Willey & Sons Inc., 1982.

HOPKE, P. K.; RAUNRMAA, T.; ARTAXO, P. *et al. Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM_{10} Sampler*, 1997.

HOPKE, P.K. *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*. Wiley, New York, 1985.

HOUGHTON, J. T.; MEIRA FILHO, L. G.; CALLANDER B. A. *et al. Climatic Change: The science of climate change.* Cambridge, University Press, 1996.

HUEGLIN, C., GEHRIG, R., BALTENSPERGER, U., GYSEL, M., MONN, C., VONMONT, H. *Chemical characterization of $PM_{2.5}$, PM_{10} and coarse particles at urban, nearcity and rural sites in Switzerland.* Atmospheric Environment vol. 39, p. 637–651, 2005.

HUSAIN, L.; DUTKIEWICZ, V.A.; KHAN, A.J. *et al. Characterization of carbonaceous aerosols in urban air*. Atmospheric Environment, vol.41, p. 6872-6883, 2007.

INEA – Relatório da Qualidade da água e do ar no Estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1984.

INEA – Relatório da Qualidade do Ar na Região Metropolitana do Rio de Janeiro, 1995.

INEA – Inventário de Fontes Emissoras de Poluentes Atmosféricos da Região Metropolitana do Rio de Janeiro, 2004.

INEA – Relatório Anual de Qualidade do Ar, 2007.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia. Disponível em www.inmet.gov.br. Acesso em: out. 2008.

IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis.* Summary for Policymakers was formally approved at the 10th Session of Working Group I of the IPCC, Paris, 2007.

JACOMINO, V.M.F.; QUEIROZ, P.G.M.; MENEZES, M.A.B. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. Química Nova. vol.30, n.5, p. 1233-1239, 2007.

JOHANSSON, S.A.E.; CAMPBELL, J.L. *PIXE: A novel technique for elemental analysis*, John Wiley and Sons ltd, 1988.

JONAS, P.R.; CHARLSON, R.J.; RODHE, H. *Aerosols, In: J.T. Houghton et al., eds., Climate Change 1994: Radiative Forcing of Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, p. 127-162, 1995.

JÚNIOR, M. M. Análise de Agrupamento: Propriedades e Aplicações. Documento 09. EMBRAPA. ISSN 0101-9805, 2005.

KLACHQUIN, G.A.; MARQUES, L.F.C.; MACHADO. M.C.S. Contribuição da queima de combustíveis fósseis derivados do petróleo às emissões de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's), 4º PDPETRO, Campinas, 2007.

KONDRATYEV, K.; Ivlev, L.S.; KRAPIVIN, V.F. *et al*. *Atmospheric Aerosol Properties Formation, Processes and Impacts*. Praxis Publishing Ltd., Chichester, UK, 2006.

KONIG, G.; BRUNDA, M.; PUXBAUM, H.; HEWITT, C. N.; DUCKHAM, S. C.; RUDOLPH, J. *Relative contribution oxygenated hydrocarbons to the biogenic VOC emissions of selected mid- European agricultural and natural plant species,* vol. 29, p. 861-874, 1995.

LIN, C.A. *et al. Air pollution and neonatal deaths in Sao Paulo, Brazil*. Braz. J. Med. Res., vol. 37, n. 5, p. 765-777, 2004.

LIOU, K. *An Introduction to Atmospheric Radiation*, Orlando, Florida, Academic Press, 1980.

LOUREIRO, A.L.; RIBEIRO, A.C.; ARTAXO, P., YAMASOE, M.A. *Calibration of refletometer system to measure black carbon and field intercomparation in the Amazon Basin*. 5th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Berkley, California, USA, 1994.

LOUREIRO, L.N. Panorâmica sobre emissões atmosféricas. Estudo de caso: Avaliação do inventário de emissões atmosféricas da Região Metropolitana do Rio de Janeiro para fontes móveis. 2005. (Dissertação de Mestrado) - COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro.

LUNG, C. H.; HORNG, T. J. *et al. VOC concentration profiles in an ozone non attainment area: A case study in an urban and industrial complex metroplex in southern Taiwan.* vol. 41, p. 1848-1860, 2007.

MAENHAUT, W.; FRANÇOIS, F.; CAFMEYER, J. *The "GENT" Stacked Filter Unit (SFU) Sampler for the Collection of Atmospheric Aerosols in two Size Fractions: Description and Instructions for Installation and Use.* Report N. NAHRES-19, International Atomic Energy Agency, Vienna, p. 249-263, 1993.

MARIANI, R. L., N. Distribuição e fontes dos contribuintes inorgânicos solúveis associados às partículas inaláveis grossas e finas na região metropolitana do Rio de Janeiro. 2001. (Tese de Doutorado) – Geociências (Geoquímica), UFF, Rio de Janeiro.

MASON, J. *Principles of Geochemistry*. John Wiley & Sons. 1966 *apud* CASTANHO, A.D.A. A Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Paulo. 1999. (Dissertação de Mestrado) - IF, USP, São Paulo.

MIRANDA, R.M. Caracterização físico-química e propriedades ópticas do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo. 2001. (Tese de Doutorado) - USP, São Paulo.

MITRA, A.P.; MORAWSKA, L.; SHARMA, C. *et al. Chapter two: methodologies for characterization of combustion sources and for quantification of their emissions*. Chemosphere, vol.49, p. 903-922, 2002.

MMA – Qualidade do ar e efeitos na saúde da população do município do Rio de Janeiro: relatório de conclusão. Secretaria de Qualidade Ambiental nos Assentamentos Humanos/ MMA, Instituto de Medicina Social/UERJ, Centro de Estudos da Saúde do Trabalhador e Ecologia Humana DA ENSP/FIOCRUZ. Rio de Janeiro, 2005.

MOREIRA, D; TIRABASSI, T. Modelo Matemático de Dispersão de Poluentes na Atmosfera: Um Instrumento Técnico para a Gestão Ambiental. Ambiente & Sociedade. vol. VII, n.2, 2004.

NEGRI, J.C. Modelo Preditivo da Emissão e Dispersão do NO_x Gerado em Usinas Termoelétricas como Instrumento de Análise de Inserção e Capacidade de Suporte Regional da Qualidade do Ar. 2002. (Tese de Doutorado) - Escola Politécnica, USP. São Paulo.

NIOSH - National Institute for Occupational Safety and Health. *Manual of Analytical Methods (NMAM),* Fourth Edition, 1998.

OLIVEIRA, J.L.F; SANTOS, I.A.; LANDAU, L. *et al.* Bacia Aérea III : uma unidade de gerenciamento da qualidade do ar da RM do Rio de Janeiro. Anais do VII Congresso Brasileiro de Defesa do Meio Ambiente. Rio de Janeiro, 2003.

OLIVEIRA, V.; FERREIRA, A.P. *Use of indicator as the basis to evaluate the exposure to PM_{10} air pollution and its sginificance in public health: case study – Rio de Janeiro, Brazil*. Revista Biomédica, vol.18, n.2, p. 35-43, 2007.

PROCOPIO, A. S.; REMER, L. A.; ARTAXO, P. *et al*. *Modeled spectral optical properties for smoke aerosols in Amazonia. Geophysical Research Letters***,** vol. 30, n.24, p. 2.265 – 2.270, 2003.

PURI, E. S. S., HANSSON, H. C., EDNER, H. *Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques*. Atmospheric Environment, vol. 30, n.15, p. 2795-2809, 1996.

QUITERIO, S.L.; MOREIRA, F.R.; SILVA, C.R. *et al.* Avaliação da poluição ambiental causada por particulado de chumbo emitido por uma reformadora de baterias na cidade do Rio de Janeiro, Brasil. Caderno de Saúde Pública, Rio de Janeiro, vol. 22, n.9, p. 1817-1823, 2006.

RAES, F.; VAN DINGENEN, R.; VIGNATI, E. *et al. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere*. Atmospheric Environment, vol. 34, p. 4215-4240, 2000.

REDEMET - Rede de Meteorologia do Comando da Aeronáutica. Disponível em http://www.redemet.aer.mil.br. Acesso em: nov/09.

SALDIVA, P. H. N. Efeitos dos poluentes no sistema respiratório. Experimental Atmospheric Pollution Laboratory, Escola de Medicina / USP. CETESB Library, 1991.

SALDIVA, P.H.N.; POPE, C.A. SCHWARTZ, J. *et al. Air Pollution and mortality in enderly People: a time-series study in São Paulo, Brazil*. Archives of Encironmental Health, vol. 50, n.2, p. 159-163, 1995.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R., ANDRADE, M. F. *The influence of meteorological condition on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil*. Environmental Pollution, vol. 116, p.257-263, 2002.

SANTOS, M. A.; RODRIGUES, M. G. *Air Quality Management in the Thermopower Generation in Brazil*. Ensaio sobre Mudanças Institucionais no Setor de Energia. Instituto Virtual Internacional de Mudanças Globais (IVIG). Disponível em http://www.ivig.coppe.ufrj.br/doc/gmi.pdf. Acesso em: nov. 2007.

SANTOS, M. A.; RODRIGUES, M. G. *Environmental issues arising from the thermopower generation in Brazil*. Energy Policy, vol. 26, n.14, p.1065-1070, 1998.

SEINFELD, J.H., PANDIS, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*. Wiley, New York, U.S.A, 1998.

SELLA, S. M.; NETTO, A. D. P.; SILVA FILHO, E. V. *et al. Short-term and spatial variation of selected metals in the atmosphere of Niterói City, Brazil*. Microchemical Journal, vol. 78, p. 85-90, 2004.

SHER, E., *Handbook of Air Pollution from Internal Combustion Engines: Pollutant Formation and Control*. Academic Press, 1998.

SMO - Secretaria Municipal de Obras do Rio de Janeiro. Disponível em http://www.rio.rj.gov.br/obras/. Acesso em: nov/09.

STULL, R.B. *An introduction to Boundary Layer Meteorology*. Kluwer Academic Publishers, Boston, p. 666, 1991.

TABACNIKS, M. Calibração do sistema PIXE-SP de análise elementar. 1983. (Dissertação de Mestrado) - IF, USP, São Paulo.

TRINDADE, C.C. Avaliação do uso de diferentes modelos receptores com dados de $PM_{2,5}$: Balanço Químico de Massa (BQM) e Fatoração de Matriz Positiva (FMP). 2009. (Dissertação de Mestrado) - PPGEA, UFES, Espírito Santo.

TURPIN, B. *Options for Characterizing Organic Particulate Matter.* Environmental Science & Technology, p. 76A-78A, 1999.

UMBUZEIRO, G.A.; FRANCO, A.; MARTINS, M.A. *et al. Mutagenicity and DNA adduct formation of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH fractions of atmospheric particulate matter from São Paulo, Brazil*. Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 652, p. 72-80, 2008.

VALLERO, D.A. *Fundamentals of Air Pollution*. Academic Press, Fourth Edition, ISBN: 978-0-12-373615-4, 2008.

VAREJÃO-SILVA, M.A. Meteorologia e Climatologia. Recife, p. 449, 2006.

VILLELA, I. A. C.; SILVEIRA, J. L., *Ecological efficiency in thermoelectric power plants*. Elsevier Ltd, 2006.

WATSON, J.G., CHOW, J.C., LOWENTHAL, D.H. *et al. Differences in the Carbon Composition of Source Proffiles for Diesel and Gasoline Powered Vehicles*. Atmospheric Environment, vol. 28, n. 15, p. 2493-2505, 1994.

WHO - World Health Organization. *Air Qual Atmos Health*, vol. 1, p. 7–13, DOI 10.1007/s11869-008-0008-9, 2008.

WORLD BANK. Gestão da Poluição Ambiental no Estado do Rio de Janeiro, vol. 1, 1º edição, Rio de Janeiro, p. 43, 1996.

WORLD BANK. *Brazil: Managing Pollution Problems*. The Brown Environmental Agenda. Policy Report, vol. I, 1998.

YAMASOE, M.A. Estudo da composição elementar e Iônica de Aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia. 1994. (Dissertação de Mestrado) - IF, USP, São Paulo.

APÊNDICE A

DADOS DOS SISTEMAS DE AMOSTRAGEM

AMOSTRAGEM - ESTAÇÃO ÚMIDA 2008

DIA DE INÍCIO	HORA		INTEGRADOR (m^3)		VOLUME MEDIDO (m^3)		HORÍMETRO (h)		TEMPO (h)	VAZÃO (l/min)		FATOR CORREÇÃO
	início	final	início	final	Medido	Corrigido	início	final		Medida	Corrigida	
29/09/08	8:10	8:10	3010,919	3033,652	22,733	22,435	3003,00	3027,00	24,00	15,79	15,58	0,9869
30/09/08	8:00	8:00	2788,027	2811,182	23,155	23,153	2641,25	2665,25	24,00	16,08	16,08	0,9999
01/10/08	8:00	8:00	3033,652	3055,638	21,986	21,698	3027,00	3051,00	24,00	15,27	15,07	0,9869
03/10/08	8:00	8:00	3055,638	3078,828	23,190	22,886	3051,00	3075,00	24,00	16,10	15,89	0,9869
08/10/08	8:00	8:00	3102,091	3124,879	22,788	22,489	3099,00	3123,00	24,00	15,83	15,62	0,9869
10/10/08	8:00	8:00	3124,879	3147,982	23,103	22,800	3123,00	3147,01	24,01	16,04	15,83	0,9869
11/10/08	8:00	8:00	3000,442	3023,258	22,816	23,156	2972,20	2996,20	24,00	15,84	16,08	1,0149
12/10/08	8:00	8:00	2857,576	2880,890	23,314	23,312	2713,25	2737,26	24,01	16,18	16,18	0,9999
14/10/08	8:00	8:00	3023,258	3045,539	22,281	22,613	2996,20	3020,20	24,00	15,47	15,70	1,0149
15/10/08	8:00	8:00	3170,962	3193,175	22,213	21,922	3171,01	3195,01	24,00	15,43	15,22	0,9869
16/10/08	8:00	8:00	3045,539	3069,891	24,352	24,715	3020,20	3044,20	24,00	16,91	17,16	1,0149
17/10/08	8:00	8:00	3193,175	3216,653	23,478	23,170	3195,01	3219,01	24,00	16,30	16,09	0,9869
21/10/08	8:00	8:00	3069,891	3092,779	22,888	23,229	3044,20	3068,21	24,01	15,89	16,12	1,0149
22/10/08	8:05	8:05	3238,636	3260,448	21,812	21,526	3243,01	3267,01	24,00	15,15	14,95	0,9869
23/10/08	8:00	8:00	3092,779	3115,935	23,156	23,501	3068,21	3092,21	24,00	16,08	16,32	1,0149
24/10/08	8:00	8:00	3260,448	3282,602	22,154	21,864	3267,01	3291,01	24,00	15,38	15,18	0,9869
25/10/08	8:00	8:00	3115,935	3138,996	23,061	23,405	3092,21	3116,21	24,00	16,01	16,25	1,0149
27/10/08	8:20	8:20	3282,602	3301,309	18,707	18,462	3291,01	3315,01	24,00	12,99	12,82	0,9869
28/10/08	8:00	8:00	3138,996	3161,992	22,996	23,339	3116,21	3140,21	24,00	15,97	16,21	1,0149
29/10/08	8:10	8:10	3301,309	3323,605	22,296	22,004	3315,01	3339,01	24,00	15,48	15,28	0,9869
30/10/08	8:00	8:00	3161,992	3185,077	23,085	23,429	3140,21	3164,21	24,00	16,03	16,27	1,0149
31/10/08	8:00	8:00	3323,605	3345,628	22,023	21,734	3339,01	3363,01	24,00	15,29	15,09	0,9869
01/11/08	8:00	8:00	3185,077	3207,606	22,529	22,865	3164,21	3188,22	24,01	15,64	15,87	1,0149
02/11/08	8:10	8:10	3345,628	3367,321	21,693	21,409	3363,01	3387,02	24,01	15,06	14,86	0,9869
03/11/08	8:00	8:00	3207,606	3230,504	22,898	23,239	3188,22	3212,22	24,00	15,90	16,14	1,0149
04/11/08	8:13	8:13	3230,504	3254,622	24,118	24,477	3212,22	3236,22	24,00	16,75	17,00	1,0149
05/11/08	8:00	8:00	3367,321	3389,190	21,869	21,583	3387,02	3411,02	24,00	15,19	14,99	0,9869
06/11/08	8:00	8:00	3254,622	3278,402	23,780	24,134	3236,22	3260,22	24,00	16,51	16,76	1,0149
10/11/08	8:10	8:10	3411,167	3432,856	21,689	21,405	3435,02	3459,02	24,00	15,06	14,86	0,9869
11/11/08	8:00	8:00	3302,064	3325,457	23,393	23,742	3284,22	3308,22	24,00	16,25	16,49	1,0149

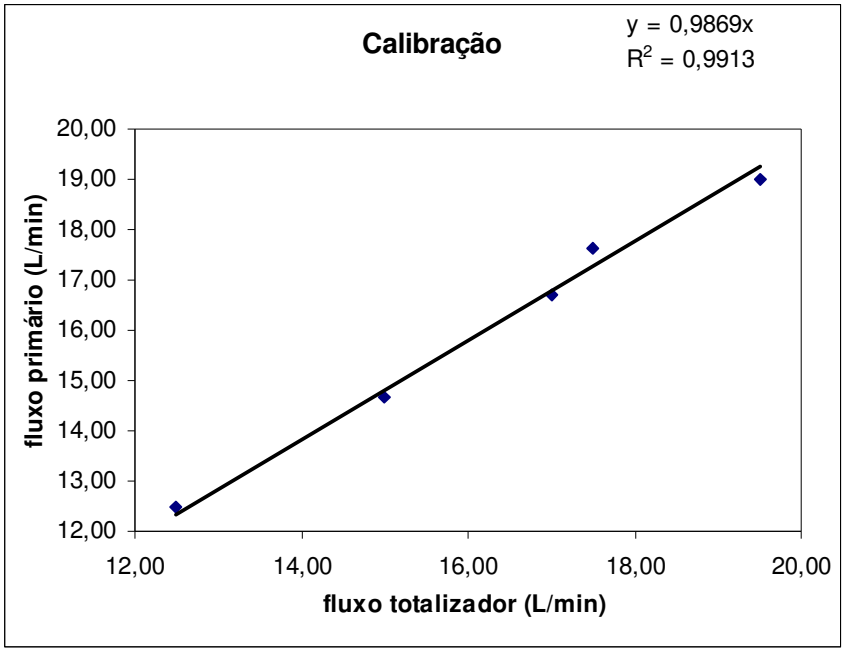
DIA DE INÍCIO	HORA		INTEGRADOR (m^3)		VOLUME MEDIDO (m^3)		HORÍMETRO (h)		TEMPO (h)	VAZÃO (l/min)		FATOR CORREÇÃO
	início	final	início	final	Medido	Corrigido	início	final		Medida	Corrigida	
12/11/08	8:00	8:00	3432,856	3454,684	21,828	21,542	3459,02	3483,02	24,00	15,16	14,96	0,9869
13/11/08	8:00	8:00	3325,457	3349,925	24,468	24,833	3308,22	3332,22	24,00	16,99	17,24	1,0149
19/11/08	8:30	8:30	3519,228	3540,658	21,430	21,149	3555,03	3579,03	24,00	14,88	14,69	0,9869
21/11/08	8:00	8:00	3540,658	3562,345	21,687	21,403	3579,03	3603,03	24,00	15,06	14,86	0,9869
23/11/08	8:40	8:40	3398,366	3421,870	23,504	23,854	3380,23	3404,23	24,00	16,32	16,57	1,0149
24/11/08	8:30	8:30	3562,345	3584,069	21,724	21,439	3603,03	3627,03	24,00	15,09	14,89	0,9869
26/11/08	8:05	8:05	3584,069	3605,846	21,777	21,492	3627,03	3651,03	24,00	15,12	14,92	0,9869
02/12/08	8:00	8:00	2880,958	2903,953	22,995	22,993	2737,33	2761,33	24,00	15,97	15,97	0,9999
03/12/08	8:00	8:00	3648,937	3670,449	21,512	21,230	3699,03	3723,03	24,00	14,94	14,74	0,9869
05/12/08	8:00	8:00	3670,449	3691,893	21,444	21,163	3723,03	3747,03	24,00	14,89	14,70	0,9869
08/12/08	8:00	8:00	2953,726	2977,828	24,102	24,100	2809,33	2833,33	24,00	16,74	16,74	0,9999
10/12/08	8:05	8:05	3732,905	3754,089	21,184	20,906	3795,04	3819,04	24,00	14,71	14,52	0,9869
11/12/08	8:00	8:00	2977,828	3001,580	23,752	23,750	2833,33	2857,33	24,00	16,49	16,49	0,9999
12/12/08	8:00	8:00	3754,089	3775,000	20,911	20,637	3819,04	3843,04	24,00	14,52	14,33	0,9869
13/12/08	8:00	8:00	3001,580	3025,397	23,817	23,815	2857,33	2881,33	24,00	16,54	16,54	0,9999
14/12/08	8:05	8:05	3775,000	3795,725	20,725	20,454	3843,04	3867,04	24,00	14,39	14,20	0,9869
15/12/08	8:00	8:00	3025,397	3049,000	23,603	23,601	2881,33	2905,33	24,00	16,39	16,39	0,9999
16/12/08	8:00	8:00	3795,725	3815,721	19,996	19,734	3867,04	3891,04	24,00	13,89	13,70	0,9869
18/12/08	8:00	8:00	3815,721	3837,390	21,669	21,385	3891,04	3915,04	24,00	15,05	14,85	0,9869
19/12/08	8:00	8:00	3072,601	3096,159	23,558	23,556	2929,34	2953,34	24,00	16,36	16,36	0,9999

AMOSTRAGEM - ESTAÇÃO SECA 2009

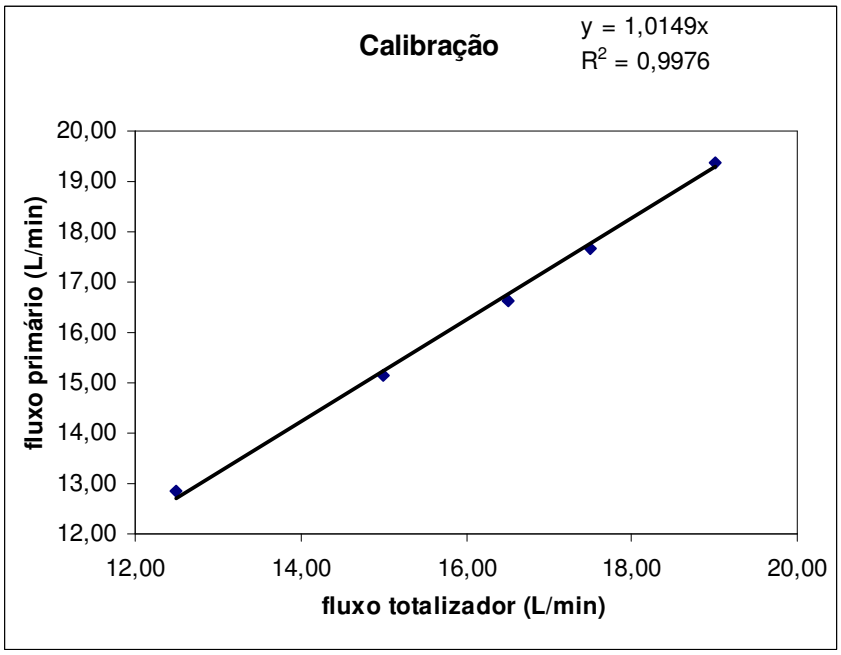
DIA DE INÍCIO	HORA		INTEGRADOR (m^3)		VOLUME MEDIDO (m^3)		HORÍMETRO (h)		TEMPO (h)	VAZÃO (L/min)		FATOR
	início	final	início	final	medido	corrigido	início	final		medida	corrigida	CORREÇÃO
06/06/09	14:10	07:00	7067,706	7104,150	36,444	33,638	0,00	40,67	40,67	14,93	13,78	0,9230
08/06/09	07:48	07:40	7104,150	7144,814	40,664	37,533	0,00	47,87	47,87	14,16	13,07	0,9230
10/06/09	08:32	07:30	7144,814	7169,895	25,081	23,150	0,00	46,99	46,99	8,90	8,21	0,9230
12/06/09	08:35	07:30	7169,895	7221,858	51,963	47,962	0,00	70,93	70,93	12,21	11,27	0,9230
15/06/09	09:20	07:00	7221,858	7258,336	36,478	33,669	0,00	45,69	45,69	13,31	12,28	0,9230
17/06/09	07:45	07:00	7258,336	7281,398	23,062	21,286	0,00	47,27	47,27	8,13	7,51	0,9230
19/06/09	08:10	07:00	7281,398	7328,967	47,569	43,906	0,00	70,85	70,85	11,19	10,33	0,9230
22/06/09	08:15	07:00	7328,967	7360,792	31,825	29,374	0,00	46,77	46,77	11,34	10,47	0,9230
24/06/09	07:35	07:00	7360,792	7386,095	25,303	23,355	0,00	47,44	47,44	8,89	8,20	0,9230
26/06/09	07:50	07:00	7386,095	7448,611	62,516	57,702	0,00	71,17	71,17	14,64	13,51	0,9230
29/06/09	07:30	07:00	7448,611	7486,446	37,835	34,922	0,00	47,48	47,48	13,28	12,26	0,9230
01/07/09	07:42	07:00	7486,446	7512,218	25,772	23,788	0,00	47,32	47,32	9,08	8,38	0,9230
03/07/09	07:50	07:00	7512,218	7558,96	46,742	43,143	0,00	71,18	71,18	10,94	10,10	0,9230
06/07/09	07:30	06:45	7558,96	7597,128	38,168	35,229	0,00	47,25	47,25	13,46	12,43	0,9230
08/07/09	06:55	07:00	7597,128	7628,031	30,903	28,523	0,00	48,1	48,10	10,71	9,88	0,9230
10/07/09	07:50	07:00	7628,031	7677,123	49,092	45,312	0,00	70,25	70,25	11,65	10,75	0,9230
13/07/09	07:42	07:00	7677,123	7716,427	39,304	36,278	0,00	47,32	47,32	13,84	12,78	0,9230
15/07/09	08:02	07:00	7716,427	7752,319	35,892	33,128	0,00	47,01	47,01	12,72	11,75	0,9230
17/07/09	07:45	07:00	7752,319	7800,866	48,547	44,809	0,00	71,27	71,27	11,35	10,48	0,9230
20/07/09	08:05	07:00	7800,866	7842,909	42,043	38,806	0,00	46,94	46,94	14,93	13,78	0,9230
22/07/09	07:52	07:00	7842,909	7869,647	26,738	24,679	0,00	47,15	47,15	9,45	8,72	0,9230
24/07/09	07:57	07:00	7869,647	7924,325	54,678	50,468	0,00	71,07	71,07	12,82	11,84	0,9230
27/07/09	07:52	07:00	7924,325	7967,125	42,800	39,504	0,00	47,29	47,29	15,08	13,92	0,9230
29/07/09	07:51	07:00	7967,125	8000,649	33,524	30,943	0,00	47,15	47,15	11,85	10,94	0,9230
31/07/09	07:50	07:00	8000,649	8056,916	56,267	51,934	0,00	71,17	71,17	13,18	12,16	0,9230
03/08/09	07:50	07:00	8056,916	8089,136	32,220	29,739	0,00	47,19	47,19	11,38	10,50	0,9230
05/08/09	07:45	07:00	8089,136	8125,857	36,721	33,893	0,00	47,29	47,29	12,94	11,95	0,9230
07/08/09	08:00	07:00	8125,857	8176,501	50,644	46,744	0,00	71,02	71,02	11,88	10,97	0,9230
10/08/09	08:00	07:00	8176,501	8205,589	29,088	26,848	0,00	47,02	47,02	10,31	9,52	0,9230
12/08/09	07:44	07:00	8205,589	8248,149	42,560	39,283	0,00	47,27	47,27	15,01	13,85	0,9230

DIA DE INÍCIO	HORA		INTEGRADOR (m^3)		VOLUME MEDIDO (m^3)		HORÍMETRO (h)		TEMPO (h)	VAZÃO (L/min)		FATOR CORREÇÃO
	início	final	início	final	medido	corrigido	início	final		medida	corrigida	
14/08/09	07:50	07:00	8248,149	8302,793	54,644	50,436	0,00	71,18	71,18	12,79	11,81	0,9230
17/08/09	07:47	07:00	8302,793	8337,235	34,442	31,790	0,00	47,24	47,24	12,15	11,22	0,9230
19/08/09	07:44	07:00	8337,235	8366,432	29,197	26,949	0,00	47,28	47,28	10,29	9,50	0,9230
21/08/09	08:03	07:00	8366,432	8432,078	65,646	60,591	0,00	70,97	70,97	15,42	14,23	0,9230
24/08/09	08:03	07:00	8432,078	8469,506	37,428	34,546	0,00	46,97	46,97	13,28	12,26	0,9230
26/08/09	07:41	07:00	8469,506	8513,186	43,680	40,317	0,00	47,34	47,34	15,38	14,19	0,9230
28/08/09	08:04	07:00	8513,186	8567,086	53,900	49,750	0,00	70,87	70,87	12,68	11,70	0,9230
31/08/09	08:02	07:00	8567,086	8599,846	32,760	30,237	0,00	46,99	46,99	11,62	10,72	0,9230
02/09/09	07:37	07:00	8599,846	8627,843	27,997	25,841	0,00	47,40	47,40	9,84	9,09	0,9230
04/09/09	07:49	07:00	8627,743	8676,162	48,419	44,691	0,00	71,20	71,20	11,33	10,46	0,9230
07/09/09	08:20	07:00	8676,162	8705,446	29,284	27,029	0,00	46,69	46,69	10,45	9,65	0,9230
09/09/09	08:14	07:00	8705,446	8739,675	34,229	31,593	0,00	47,43	47,43	12,03	11,10	0,9230
11/09/09	07:35	07:00	8739,675	8793,220	53,545	49,422	0,00	70,78	70,78	12,61	11,64	0,9230
14/09/09	08:02	07:00	8793,220	8838,874	45,654	42,139	0,00	47,01	47,01	16,19	14,94	0,9230
16/09/09	07:31	07:00	8838,874	8884,96	46,086	42,537	0,00	47,41	47,41	16,20	14,95	0,9230
18/09/09	07:16	07:00	8884,960	8933,331	48,371	44,646	0,00	71,70	71,70	11,24	10,38	0,9230
21/09/09	08:07	07:00	8933,331	8976,395	43,064	39,748	0,00	46,91	46,91	15,30	14,12	0,9230
23/09/09	07:45	07:00	8976,395	9012,870	36,475	33,666	0,00	47,27	47,27	12,86	11,87	0,9230
25/09/09	08:01	07:00	9012,870	9074,930	62,060	57,281	0,00	70,89	70,89	14,59	13,47	0,9230
28/09/09	08:12	07:00	9074,930	9111,904	36,974	34,127	0,00	46,82	46,82	13,16	12,15	0,9230
30/09/09	07:34	07:00	9111,904	9163,195	51,291	47,342	0,00	47,45	47,45	18,02	16,63	0,9230
02/10/09	07:31	07:00	9163,195	9215,431	52,236	48,214	0,00	71,50	71,50	12,18	11,24	0,9230
05/10/09	07:52	07:00	9215,431	9254,371	38,940	35,942	0,00	47,15	47,15	13,76	12,70	0,9230
07/10/09	07:40	07:00	9254,371	9290,207	35,836	33,077	0,00	47,35	47,35	12,61	11,64	0,9230
09/10/09	07:55	07:00	9290,207	9354,376	64,169	59,228	0,00	71,10	71,10	15,04	13,88	0,9230
12/10/09	08:03	07:00	9354,376	9395,905	41,529	38,331	0,00	46,99	46,99	14,73	13,60	0,9230
14/10/09	07:27	07:00	9395,905	9442,952	47,047	43,424	0,00	47,57	47,57	16,48	15,21	0,9230
16/10/09	07:22	06:27	9442,952	9519,842	76,890	70,969	0,00	71,08	71,08	18,03	16,64	0,9230

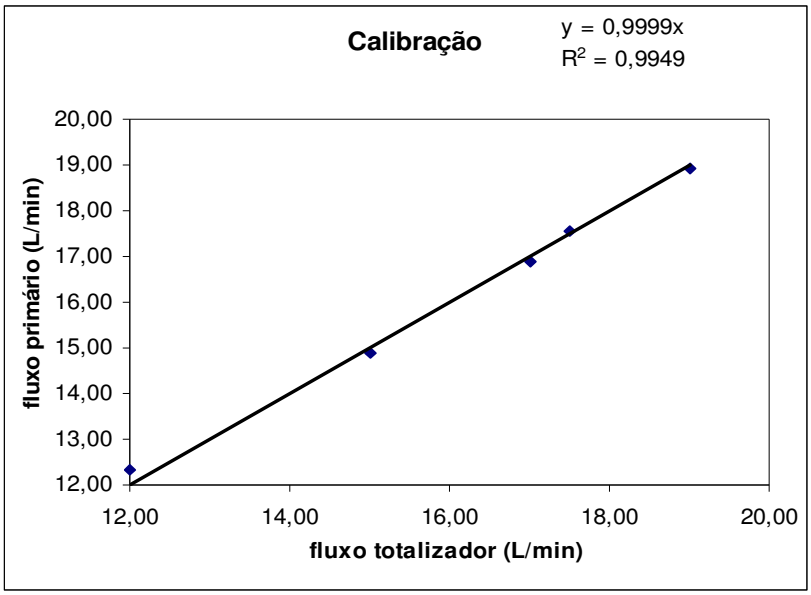
Curva de Calibração - Integrador 1 (Estação Úmida 2008)



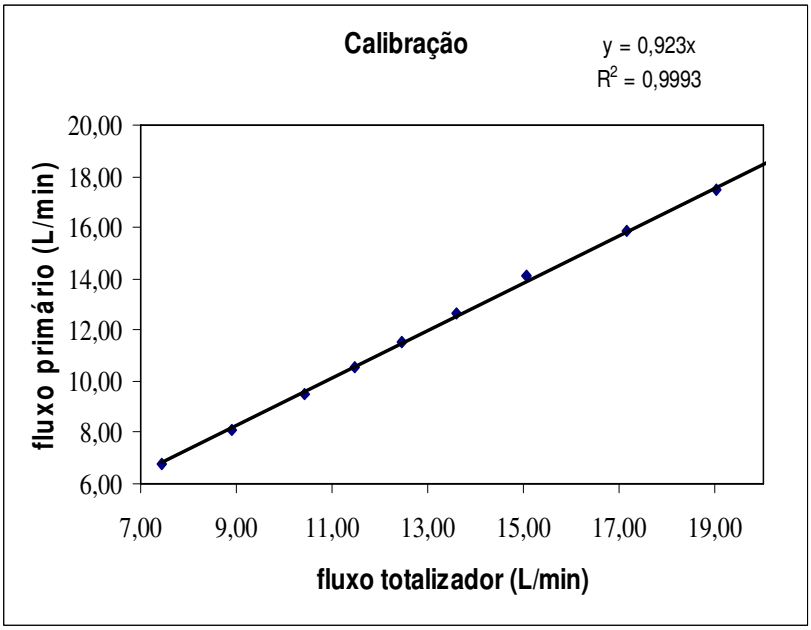
Curva de Calibração - Integrador 2 (Estação Úmida 2008)



Curva de Calibração - Integrador 3 (Estação Úmida 2008)



Curva de Calibração do Integrador (Estação Seca 2009)



APÊNDICE B

DADOS METEOROLÓGICOS DAS CAMPANHAS DE 2008 E 2009

ESTAÇÃO ÚMIDA 2008

Dia	Dir.Preferencial Vento	Vel. Média Vento (m/s)	Temp. Média (ºC)	Pressão Média (hPa)	Umidade Relativa Média (%)	Precip. Acumulada (mm/dia)
29/09/2008	S	2,2	21,2	1017,7	77,3	0,4
30/09/2008	S	2,4	22,0	1014,9	74,6	0,0
01/10/2008	S, SO	2,2	24,0	1009,7	75,0	13,2
03/10/2008	S, SO	2,1	26,4	1010,3	67,2	0,0
08/10/2008	SO	1,9	20,0	1022,3	84,9	6,2
10/10/2008	S	3,0	21,0	1020,0	67,7	0,0
11/10/2008	S	2,6	23,4	1016,9	63,6	0,0
12/10/2008	S	2,1	25,2	1014,9	69,1	0,0
14/10/2008	S, SE	2,0	29,5	1009,9	59,8	0,0
15/10/2008	S, SE	1,9	28,7	1010,5	65,9	0,0
16/10/2008	S	2,2	26,8	1013,0	70,5	0,0
17/10/2008	S, SO	2,0	24,0	1013,8	81,1	0,0
21/08/2008	S	2,5	24,6	1017,3	71,9	0,0
22/10/2008	S, SE	1,7	27,0	1014,2	67,9	0,0
23/10/2008	S, SE	2,1	28,6	1011,8	63,8	0,0
24/10/2008	SE	2,0	28,2	1012,0	68,4	0,0
25/10/2008	S	2,0	26,0	1012,3	74,3	0,0
27/10/2008	S, SO	1,9	29,2	1007,7	61,5	0,0
28/10/2008	O	2,2	23,9	1012,8	72,2	0,0
29/10/2008	S, SO	3,0	24,2	1010,6	71,3	0,0
30/10/2008	S, SO	2,1	26,2	1009,5	70,3	12,4
31/10/2008	S, SO	1,7	23,1	1014,6	76,3	2,6
01/11/2008	S	2,1	21,5	1015,4	80,1	0,8
02/11/2008	S, SE	2,0	26,6	1011,1	66,8	0,0
03/11/2008	S	1,9	26,0	1010,5	75,0	11,6
04/11/2008	S, SO	1,8	25,0	1011,6	74,2	0,4
05/11/2008	S	2,2	24,9	1009,5	81,6	5,2
06//11/2008	SE	2,6	26,5	1005,8	78,8	5,4
10/11/2008	S, SO	2,1	25,9	1009,4	80,2	0,0
11/11/2008	S, SO	2,7	24,9	1011,1	76,7	0,8
12/11/2008	S, SO	2,6	25,0	1008,3	74,5	0,0
13/11/2008	SE	1,5	26,2	1004,8	79,4	1,8
19/11/2008	SE	1,4	21,1	1013,7	85,5	8,2
21/11/2008	S	2,6	23,1	1017,3	70,6	0,0
23/11/2008	S, SO	1,8	21,3	1016,0	87,8	5,2
24/11/2008	S, SO	1,8	22,0	1014,4	83,7	20,0
26/11/2008	S, SO	2,7	24,1	1014,2	79,4	5,6
02/12/2008	S, SE	1,8	27,4	1003,1	71,1	0,0
03/12/2008	S, SO	2,2	23,1	1002,4	79,8	15,8
05/12/2008	S	2,3	23,1	1014,5	68,7	0,0
08/12/2008	S	2,6	26,3	1014,1	69,5	0,0
10/12/2008	S, SE	3,9	28,9	1006,4	64,1	0,0
11/12/2008	S	2,2	28,0	1006,4	65,9	2,2
12/12/2008	L, SE	1,4	22,6	1010,4	87,5	6,8

Dia	Dir.Preferencial Vento	Vel. Média Vento (m/s)	Temp. Média (ºC)	Pressão Média (hPa)	Umidade Relativa Média (%)	Precip. Acumulada (mm/dia)
13/12/2008	L	1,7	22,7	1012,1	82,7	4,0
14/12/2008	S, SE	1,5	22,5	1011,4	82,4	15,0
15/12/2008	S, SE	1,6	22,6	1005,4	87,0	4,0
16/12/2008	SE	1,3	23,0	1004,4	88,0	6,0
18/12/2008	SE	1,3	24,3	1010,0	86,4	4,6
19/12/2008	S	1,3	23,9	1010,6	86,7	0,0
20/12/2008	L, SE	0,7	22,8	1009,8	95,0	0,2

ESTAÇÃO SECA 2009

Dia	Dir.Preferencial Vento	Vel. Média Vento (m/s)	Temp. Média (ºC)	Pressão Média (hPa)	Umidade Relativa Média (%)	Precip. Acumulada (mm/dia)
6/6/2009	NO, O	1,3	23,2	1017,9	65,3	0,0
7/6/2009	SO, O	0,7	20,8	1021,1	68,0	0,2
8/6/2009	SO, S	1,9	21,6	1019,3	72,3	0,0
9/6/2009	SO	1,3	23,3	1015,1	61,1	0,0
10/6/2009	SO, S	1,0	24,9	1015,2	64,7	0,0
11/6/2009	S	0,4	23,1	1016,2	79,9	1,2
12/6/2009	SE, S	0,9	18,7	1018,1	88,8	23,4
13/6/2009	SO	0,9	20,0	1017,2	74,5	1,6
14/6/2009	SO, O	0,6	20,2	1017,9	67,5	0,0
15/6/2009	SO	1,7	21,1	1016,3	69,6	0,0
16/6/2009	SO, O	0,8	23,2	1010,2	69,1	0,0
17/6/2009	NO	1,7	23,0	1012,5	70,7	0,0
18/6/2009	NO, O	1,1	21,3	1016,2	65,1	0,0
19/6/2009	SO, S	1,4	22,0	1017,3	72,3	0,0
20/6/2009	SO	2,4	22,1	1018,1	75,4	0,0
21/6/2009	SO	1,9	22,4	1016,2	76,0	0,0
22/6/2009	SO, S	1,5	22,9	1013,9	75,7	0,0
23/6/2009	SO, S	0,7	24,1	1012,6	53,9	0,0
24/6/2009	SO, S	0,9	24,0	1015,6	66,2	0,0
25/6/2009	SE, S	0,6	22,1	1015,0	85,8	3,2
26/6/2009	SO	2,2	20,7	1019,9	83,1	0,0
27/6/2009	SO, S	1,7	22,3	1017,6	80,1	0,0
28/6/2009	SO, S	0,2	22,5	1016,0	75,2	18,8
29/6/2009	SO, S	1,9	22,6	1014,1	77,5	0,0
30/6/2009	SE, S	0,6	26,3	1009,5	65,7	0,0
1/7/2009	SE, S	0,8	24,5	1011,7	73,7	0,6
2/7/2009	SO, S	1,0	23,9	1013,1	77,3	0,0
3/7/2009	SE	0,4	22,3	1015,8	80,6	1,2
4/7/2009	SE	0,6	22,2	1017,4	80,3	0,0
5/7/2009	S	1,4	21,5	1013,9	80,9	0,0
6/7/2009	SE, S	2,2	21,6	1023,7	74,1	0,0
7/7/2009	SE, S	0,6	21,3	1019,9	71,2	0,0
8/7/2009	SE, S	0,6	22,5	1018,5	64,5	0,0
9/7/2009	SO, S	0,7	24,4	1016,6	62,1	0,0
10/7/2009	SE, S	0,6	24,6	1014,4	62,7	0,0
11/7/2009	SO, S	1,3	23,5	1009,5	72,3	8,2
12/7/2009	SO, S	2,1	19,5	1015,7	74,8	4,4
13/7/2009	SE	1,0	19,3	1021,7	73,7	0,0
14/7/2009	SE	1,0	19,6	1021,2	77,0	0,0
15/7/2009	SE	0,7	18,9	1024,2	83,2	7,4
16/7/2009	SO, S	0,7	20,9	1022,3	73,3	0,0
17/7/2009	SO, S	0,8	23,9	1020,1	64,2	0,0
18/7/2009	SE, S	1,2	22,9	1018,0	73,8	0,0
19/7/2009	SO, S	1,7	20,2	1018,0	72,9	0,0
20/7/2009	SE, L	1,0	17,8	1019,3	87,2	8,8
21/7/2009	SE, S	0,7	19,6	1018,7	74,8	0,0

Dia	Dir.Preferencial Vento	Vel. Média Vento (m/s)	Temp. Média (ºC)	Pressão Média (hPa)	Umidade Relativa Média (%)	Precip. Acumulada (mm/dia)
22/7/2009	SO, S	0,5	23,0	1013,9	68,9	0,0
23/7/2009	SE, S	0,8	23,7	1013,9	74,4	0,0
24/7/2009	SE, S	0,7	20,3	1017,4	86,8	9,4
25/7/2009	SE, S	0,5	19,6	1019,8	89,5	7,8
26/7/2009	SO, S	0,5	21,4	1018,7	84,0	0,0
27/7/2009	SO, S	1,7	22,3	1017,6	80,1	0,0
28/7/2009	SE	0,9	22,0	1017,4	85,0	9,4
29/7/2009	S	0,5	23,1	1015,2	72,4	0,0
30/7/2009	S	1,2	20,9	1020,3	84,0	0,2
31/7/2009	SO, S	1,3	19,6	1022,4	87,4	0,6
1/8/2009	S	0,9	22,2	1014,8	77,3	0,0
2/8/2009	S	0,6	24,6	1011,8	68,3	0,0
3/8/2009	SO, S	0,9	25,7	1012,1	64,3	0,0
4/8/2009	S	0,8	20,9	1016,8	76,2	0,0
5/8/2009	SE, S	0,8	22,1	1014,1	79,7	1,6
6/8/2009	SE, L	0,6	26,6	110,3	62,2	0,0
7/8/2009	SO, S	1,3	23,7	1015,8	75,6	0,0
8/8/2009	S	1,1	25,1	1015,2	69,2	0,0
9/8/2009	S	0,9	25,3	1011,7	63,1	0,0
10/8/209	S	1,6	24,7	1010,4	65,7	0,0
11/8/2009	SO, S	1,4	20,1	1018,9	74,7	4,0
12/8/2009	S	1,4	20,3	1020,9	72,1	0,0
13/8/2009	S	1,6	21,0	1019,2	68,4	0,0
14/8/2009	SE, S	1,7	21,5	1015,6	70,8	0,0
15/8/2009	SE, S	1,4	23,6	1014,2	67,9	0,0
16/8/2009	SE, S	1,3	24,8	1014,3	62,2	0,0
17/8/2009	SE, S	1,0	26,6	1010,6	55,0	0,0
18/8/2009	SO, S	1,0	25,8	1008,9	55,9	0,0
19/8/2009	SE, S	0,7	24,6	1006,4	68,7	0,0
20/8/2009	SE, S	0,5	22,4	1007,3	81,1	5,6
21/8/2009	S	1,1	19,7	1011,1	82,1	1,6
22/8/2009	SE	1,1	18,0	1016,9	79,3	1,2
23/8/2009	SE	1,2	21,8	1014,9	64,6	0,0
24/8/2009	S	0,3	21,7	1013,0	75,4	0,0
25/8/2009	SE, S	0,8	21,2	1015,7	83,1	4,4
26/8/2009	SO, S	1,3	20,8	1018,3	78,9	7,4
27/8/2009	SO, S	1,0	21,3	1017,9	75,7	0,0
28/8/2009	S	0,9	22,3	1016,4	72,9	0,0
29/8/2009	SO, S	2,0	22,1	1016,9	74,9	0,0
30/8/2009	S	2,1	22,1	1016,4	73,4	0,0
31/8/2009	SE, S	1,1	24,0	1012,9	63,4	0,0
1/9/2009	S	0,8	26,9	1010,5	56,8	0,0
2/9/2009	S	0,8	27,7	1010,4	56,3	0,0
3/9/2009	SE, S	1,4	27,6	1008,8	62,6	0,0
4/9/2009	SE, S	0,9	25,9	1008,8	70,9	0,0
5/9/2009	SE, S	1,1	25,0	1011,2	76,3	0,0

Dia	Dir.Preferencial Vento	Vel. Média Vento (m/s)	Temp. Média (ºC)	Pressão Média (hPa)	Umidade Relativa Média (%)	Precip. Acumulada (mm/dia)
6/9/2009	SE, S	0,6	23,9	1010,9	83,8	2,2
7/9/2009	S	0,8	27,5	1006,0	69,2	7,2
8/9/2009	SO, S	1,6	26,9	1008,1	66,2	0,6
9/9/2009	SE, S	1,2	27,0	1011,4	68,2	3,0
10/9/2009	S	1,0	25,1	1017,2	74,4	0,0
11/9/2009	SE, S	1,9	24,3	1018,4	78,3	11,0
12/9/2009	SE, S	1,6	25,2	1013,9	73,4	0,0
13/9/2009	SE, S	1,2	27,8	1010,4	63,3	0,0
14/9/2009	S	1,3	23,4	1014,2	77,7	2,6
15/9/2009	S	1,1	21,5	1016,0	80,1	1,4
16/9/2009	SO, S	2,0	21,9	1014,5	72,7	0,0
17/9/2009	S	2,7	22,5	1012,1	69,5	0,0
18/9/2009	S	2,0	24,4	1008,7	69,6	0,0
19/9/2009	SE, S	1,4	25,2	1008,2	74,2	0,0
20/9/2009	SO, S	1,6	24,9	1010,2	79,2	2,2
21/9/2009	SO, S	2,4	20,7	1012,8	88,0	39,0
22/9/2009	S	0,6	21,8	1009,9	82,4	0,8
23/9/2009	SO, S	0,6	25,8	1003,8	72,7	0,0
24/9/2009	S	0,7	21,6	1010,6	80,5	1,4
25/9/2009	SE, S	1,0	20,5	1015,9	73,1	0,8
26/9/2009	SO, S	2,2	22,6	1013,4	67,2	0,0
27/9/2009	SE, S	0,8	27,4	1008,4	61,1	0,0
28/9/2009	S	1,1	29,4	1007,6	57,4	0,0
29/9/2009	SO, S	1,5	23,9	1012,7	73,3	0,0
30/9/2009	SO, S	1,2	18,8	1018,5	84,1	3,6
1/10/2009	SE,S	1,4	19,8	1017,6	72,1	2,0
2/10/2009	SE,S	1,3	23,7	1011,6	65,6	0,0
3/10/2009	S	0,9	24,1	1012,9	75,0	0,0
4/10/2009	S	0,9	23,3	1013,6	81,8	0,0
5/10/2009	SO, S	1,8	23,7	1011,4	78,5	0,0
6/10/2009	SE, S, L	1,1	26,5	1009,7	72,2	0,0
7/10/2009	S	1,1	24,6	1011,9	80,7	0,0
8/10/2009	SE, S	0,8	22,0	1011,4	90,8	35,6
9/10/2009	SE, S	1,0	19,9	1012,4	91,9	43,0
10/10/2009	S	1,3	19,8	1012,5	91,0	9,0
11/10/2009	SO, S	1,7	22,9	1009,2	78,4	0,0
12/10/2009	SO, S	1,4	27,0	1005,2	64,5	0,0
13/10/2009	SO, S	1,3	24,8	1008,5	73,4	0,0
14/10/2009	S	1,6	24,4	1008,3	77,6	0,2
15/10/2009	SE, S	1,2	25,1	1005,8	78,0	7,4
16/10/2009	SO, S	1,1	23,9	1011,1	77,6	2,2
17//10/2009	SO, S	1,2	22,2	1011,3	90,3	8,2
18/10/2009	SE, S	1,3	25,0	1007,0	78,4	0,0
19/10/2009	SE, S	1,3	25,7	1006,8	76,0	0,0

APÊNDICE C

Resultados das Análises Gravimétricas

MASSAS MÉDIAS DEPOSITADAS - ESTAÇÃO ÚMIDA 2008

DIA DE INÍCIO	FRAÇÃO FINA (ug)			FRAÇÃO GROSSA (ug)			DIA	FRAÇÃO FINA (ug)			FRAÇÃO GROSSA (ug)		
	Massa Inicial	Massa Final	Massa Depósito	Massa Inicial	Massa Final	Massa Depósito		Massa Inicial	Massa Final	Massa Depósito	Massa Inicial	Massa Final	Massa Depósito
29/09/08	16088	16108	**20**	24213	24279	**66**	**4/11/08**	16205	16245	**40**	25064	25224	**160**
30/09/08	16328	16355	**27**	24378	24681	**303**	**5/11/08**	14676	14709	**33**	25129	25256	**127**
1/10/08	16279	16351	**72**	24393	24749	**356**	**6/11/08**	15720	15761	**41**	25226	25298	**72**
3/10/08	14933	14986	**53**	24159	24300	**141**	**10/11/08**	14919	14956	**37**	25332	25373	**41**
8/10/08	14866	14930	**64**	23964	24130	**166**	**11/11/08**	14563	14593	**30**	25782	25938	**156**
10/10/08	15405	15455	**50**	24373	24537	**164**	**12/11/08**	15266	15307	**41**	25268	25365	**97**
11/10/08	15233	15271	**38**	24407	24528	**121**	**13/11/08**	14711	14743	**32**	25660	25738	**78**
12/10/08	15880	15910	**30**	24433	24510	**77**	**19/11/08**	14436	14461	**25**	24864	24894	**30**
14/10/08	14815	14918	**103**	24314	24933	**619**	**21/11/08**	16841	16872	**31**	25409	25519	**110**
15/10/08	14726	14746	**20**	24197	24786	**589**	**23/11/08**	16233	16266	**33**	25753	25935	**182**
16/10/08	16226	16279	**53**	24271	24639	**368**	**24/11/08**	15849	15875	**26**	25772	25925	**153**
17/10/08	15667	15716	**49**	24734	25044	**310**	**26/11/08**	16107	16150	**43**	25150	25233	**83**
21/10/08	14549	14594	**45**	24218	24542	**324**	**2/12/08**	15253	15291	**38**	25391	25863	**472**
22/10/08	15036	15076	**40**	24294	24544	**250**	**3/12/08**	15757	15782	**25**	25368	25465	**97**
23/10/08	16178	16237	**59**	24485	24791	**306**	**5/12/08**	15984	16021	**37**	24779	24864	**85**
24/10/08	15704	15755	**51**	24536	24999	**463**	**8/12/08**	15371	15412	**41**	25364	25519	**155**
25/10/08	15529	15607	**78**	24404	24712	**308**	**10/12/08**	15912	15950	**38**	25286	25580	**294**
27/10/08	15932	15953	**21**	24365	24670	**305**	**11/12/08**	14830	14881	**51**	25363	25474	**111**
28/10/08	15191	15235	**44**	24422	24921	**499**	**12/12/08**	15841	15866	**25**	24993	25068	**75**
29/10/08	15024	15056	**32**	24358	24661	**303**	**13/12/08**	15240	15280	**40**	25339	25592	**253**
30/10/08	15167	15208	**41**	24253	24402	**149**	**14/12/08**	16033	16068	**35**	24288	24448	**160**
31/10/08	16713	16749	**36**	24308	24504	**196**	**15/12/08**	15107	15142	**35**	24643	24714	**71**
1/11/08	16128	16163	**35**	24295	24581	**286**	**16/12/08**	14972	15001	**29**	24424	24604	**180**
2/11/08	16796	16814	**18**	24304	24502	**198**	**18/12/08**	17164	17190	**26**	24648	24906	**258**
3/11/08	16609	16646	**37**	23949	24030	**81**	**19/12/08**	16531	16556	**25**	24846	25168	**322**
B1	16159	16172	**13**	24128	24150	**22**	**B4**	16775	16790	**15**	23535	23553	**18**
B2	14997	15013	**16**	24931	24954	**23**	**B5**	15315	15330	**15**	25409	25430	**21**
B3	15455	15475	**20**	25034	25059	**25**	**B6**	15991	16009	**18**	25040	25062	**22**

MASSAS MÉDIAS DEPOSITADAS - ESTAÇÃO SECA 2009

DIA DE INÍCIO	FRAÇÃO FINA (ug)			FRAÇÃO GROSSA (ug)			DIA	FRAÇÃO FINA (ug)			FRAÇÃO GROSSA (ug)		
	Massa Inicial	Massa Final	Massa Depósito	Massa Inicial	Massa Final	Massa Depósito		Massa Inicial	Massa Final	Massa Depósito	Massa Inicial	Massa Final	Massa Depósito
6/06/09	16136	16427	**291**	18122	18704	**582**	**14/08/09**	15963	16351	**388**	18481	19421	**940**
8/06/09	15626	15905	**279**	18058	19007	**949**	**17/08/09**	16348	16581	**233**	18157	19116	**959**
10/06/09	15825	16139	**314**	18333	19311	**978**	**19/08/09**	16027	16387	**360**	18062	19275	**1213**
12/06/09	15775	16143	**368**	17906	18791	**885**	**21/08/09**	15909	16214	**305**	17875	18841	**966**
15/06/09	15671	15942	**271**	18179	19341	**1162**	**24/08/09**	15654	15951	**297**	18130	18743	**613**
17/06/09	15780	15992	**212**	18622	19515	**893**	**26/08/09**	15726	15988	**262**	18223	18996	**773**
19/06/09	15759	16196	**437**	18367	19417	**1050**	**28/08/09**	16011	16400	**389**	18199	19195	**996**
22/06/09	15668	16198	**530**	18327	19601	**1274**	**31/08/09**	15924	16320	**396**	18115	19379	**1264**
24/06/09	16014	16339	**325**	18110	19129	**1019**	**2/09/09**	15705	16155	**450**	18155	19279	**1124**
26/06/09	15834	16233	**399**	18171	19230	**1059**	**4/09/09**	15963	16464	**501**	18512	19752	**1240**
29/06/09	15797	16184	**387**	18441	19481	**1040**	**7/09/09**	16021	16317	**296**	18071	18749	**678**
1/07/09	16143	16450	**307**	17768	18584	**816**	**9/09/09**	15727	16084	**357**	18438	19234	**796**
3/07/09	15956	16303	**347**	18156	19091	**935**	**11/09/09**	15808	16255	**447**	18175	19332	**1157**
6/07/09	15815	16089	**274**	18081	19010	**929**	**14/09/09**	15971	16227	**256**	18388	18985	**597**
8/07/09	16085	16314	**229**	18125	19454	**1329**	**16/09/09**	16178	16443	**265**	18017	18735	**718**
10/07/09	15859	16202	**343**	18376	19335	**959**	**18/09/09**	16008	16473	**465**	18243	19455	**1212**
13/07/09	15919	16351	**432**	18143	19150	**1007**	**21/09/09**	16144	16463	**319**	17953	18597	**644**
15/07/09	15966	16296	**330**	18744	19880	**1136**	**23/09/09**	16028	16265	**237**	18180	18825	**645**
17/07/09	15940	16236	**296**	18216	19237	**1021**	**25/09/09**	15631	15968	**337**	18485	19770	**1285**
20/07/09	15956	16229	**273**	18474	19119	**645**	**28/09/09**	15683	16018	**335**	18313	19169	**856**
22/07/09	16208	16466	**258**	18117	19371	**1254**	**30/09/09**	15916	16086	**170**	18079	18754	**675**
24/07/09	15988	16358	**370**	18381	19271	**890**	**2/10/09**	15953	16393	**440**	18187	19538	**1351**
27/07/09	15866	16184	**318**	18266	18731	**465**	**5/10/09**	15816	16208	**392**	18294	19120	**826**
29/07/09	15789	16013	**224**	18210	18916	**706**	**7/10/09**	15801	16219	**418**	17850	18313	**463**
31/07/09	15888	16365	**477**	18467	19537	**1070**	**9/10/09**	15848	16120	**272**	18140	18717	**577**
3/08/09	15853	16094	**241**	18144	18995	**851**	**12/10/09**	15824	16152	**328**	18346	18996	**650**
5/08/09	15946	16411	**465**	17771	19007	**1236**	**14/10/09**	15682	15968	**286**	18034	18780	**746**
7/08/09	15734	16284	**550**	18228	19526	**1298**	**16/10/09**	15689	15995	**306**	17891	18601	**710**
10/08/09	16075	16441	**366**	18368	19042	**674**							
12/08/09	16318	16544	**226**	17800	18571	**771**							

BRANCOS	FRAÇÃO FINA (ug)			FRAÇÃO GROSSA (ug)			DIA	FRAÇÃO FINA (ug)			FRAÇÃO GROSSA (ug)		
	Massa Inicial	Massa Final	Massa Depósito	Massa Inicial	Massa Final	Massa Depósito		Massa Inicial	Massa Final	Massa Depósito	Massa Inicial	Massa Final	Massa Depósito
B1	15755	15802	**47**	18246	18260	**14**	**B4**	15875	15916	**41**	18243	18258	**15**
B2	15911	15957	**46**	18507	18525	**18**	**B5**	15676	15716	**40**	18480	18492	**12**
B3	16052	16101	**49**	18232	18250	**18**	**B6**	15593	15636	**43**	18489	18502	**13**

APÊNDICE D

DADOS DE CONCENTRAÇÃO E REFLETÂNCIA DA ESTAÇÃO SECA DE 2009

DADOS DE CONCENTRAÇÃO E REFLETÂNCIA - ESTAÇÃO SECA 2009

DIA DE INÍCIO	CONCENTRAÇÃO (ug/m^3)			REFLETÂNCIA (%)		CONCENTRAÇÃO (ug/m^3)			RELAÇÃO BC/MP (%)	
	FINO	GROSSO	INALÁVEL	FINO	GROSSO	BC FINO	BC GROSSO	BC INALÁVEL	BC / FINO	BC / GROSSO
6/06/09	7,33	16,86	24,19	53,9	91,8	1,57	0,16	1,73	21,4	1,0
8/06/09	6,25	24,89	31,14	34,9	78,4	2,89	0,46	3,35	46,2	1,8
10/06/09	11,65	41,60	53,25	34,6	76,7	4,73	0,81	5,54	40,6	2,0
12/06/09	6,75	18,14	24,89	23,2	74,9	3,64	0,43	4,07	53,9	2,4
15/06/09	6,73	34,07	40,80	39,1	67,4	2,74	0,89	3,63	40,7	2,6
17/06/09	7,88	41,25	49,13	44,5	72,1	3,54	1,13	4,67	44,9	2,7
19/06/09	8,94	23,57	32,51	30,1	80,6	2,98	0,34	3,32	33,3	1,4
22/06/09	16,53	42,86	59,39	23,4	70,3	5,89	0,89	6,78	35,6	2,1
24/06/09	12,02	42,99	55,01	41,8	75,4	3,57	0,87	4,44	29,7	2,0
26/06/09	6,15	18,10	24,25	25,0	80,9	2,80	0,25	3,05	45,5	1,4
29/06/09	9,81	29,35	39,16	30,4	71,3	3,70	0,72	4,42	37,7	2,4
1/07/09	11,04	33,67	44,71	36,9	76,7	4,22	0,79	5,01	38,2	2,4
3/07/09	7,02	21,32	28,34	24,0	77,6	3,91	0,42	4,33	55,7	1,9
6/07/09	6,54	25,94	32,48	36,2	72,1	2,93	0,68	3,61	44,9	2,6
8/07/09	6,47	46,07	52,54	44,9	52,8	2,60	1,93	4,53	40,2	4,2
10/07/09	6,59	20,83	27,42	33,4	76,6	2,53	0,42	2,95	38,4	2,0
13/07/09	10,69	27,35	38,04	26,1	79,4	4,25	0,44	4,69	39,7	1,6
15/07/09	8,62	33,84	42,46	32,5	69,5	3,59	0,82	4,41	41,6	2,4
17/07/09	5,62	22,45	28,07	34,1	73,6	2,49	0,50	2,99	44,4	2,2
20/07/09	5,90	16,24	22,13	25,9	79,4	4,01	0,41	4,42	68,0	2,5
22/07/09	8,66	50,20	58,86	40,0	58,5	3,62	1,78	5,40	41,8	3,5
24/07/09	6,45	17,34	23,79	19,3	76,4	4,14	0,38	4,52	64,1	2,2
27/07/09	6,93	11,39	18,32	27,9	83,9	3,62	0,30	3,92	52,3	2,6
29/07/09	5,81	22,33	28,14	35,3	82,1	3,45	0,44	3,89	59,4	1,9
31/07/09	8,33	20,31	28,64	25,4	75,8	3,06	0,38	3,44	36,7	1,9
3/08/09	6,61	28,11	34,72	39,9	80,6	3,01	0,50	3,51	45,6	1,8
5/08/09	12,41	36,03	48,44	17,4	68,1	6,77	0,86	7,63	54,5	2,4
7/08/09	10,82	27,45	38,27	26,4	78,4	3,26	0,37	3,63	30,1	1,3
10/08/09	11,98	24,55	36,53	40,1	85,1	3,31	0,40	3,71	27,6	1,6
12/08/09	4,63	19,25	23,88	43,5	80,6	1,99	0,38	2,37	43,1	2,0

DIA DE INÍCIO	CONCENTRAÇÃO (ug/m^3)			REFLETÂNCIA (%)		CONCENTRAÇÃO (ug/m^3)			RELAÇÃO BC/MP (%)	
	FINO	GROSSO	INALÁVEL	FINO	GROSSO	BC FINO	BC GROSSO	BC INALÁVEL	BC / FINO	BC / GROSSO
14/08/09	6,81	18,34	25,15	30,4	77,0	2,56	0,37	2,93	37,6	2,0
17/08/09	5,94	29,70	35,64	42,9	67,4	2,52	0,95	3,47	42,4	3,2
19/08/09	11,71	44,46	56,17	30,6	57,7	4,76	1,68	6,44	40,6	3,8
21/08/09	4,30	15,70	20,00	29,2	78,4	2,24	0,28	2,52	52,0	1,8
24/08/09	7,31	17,31	24,624	22,4	80,5	5,24	0,43	5,67	71,6	2,5
26/08/09	5,40	18,80	24,62	32,5	81,2	2,96	0,36	3,32	54,6	1,9
28/08/09	6,93	19,72	26,65	26,9	79,1	3,00	0,33	3,33	43,2	1,7
31/08/09	11,63	41,31	52,94	32,2	65,4	3,98	1,09	5,07	34,2	2,6
2/09/09	15,70	42,92	58,62	32,8	77,7	4,55	0,69	5,24	29,0	1,6
4/09/09	10,22	27,41	37,63	23,4	80,1	3,87	0,34	4,21	37,9	1,3
7/09/09	9,31	24,53	33,84	44,1	74,7	2,83	0,78	3,61	30,4	3,2
9/09/09	9,90	24,72	34,62	30,1	80,0	4,14	0,49	4,63	41,8	2,0
11/09/09	8,15	23,11	31,26	33,4	80,9	2,32	0,30	2,62	28,5	1,3
14/09/09	5,02	13,81	18,83	33,5	83,1	2,72	0,30	3,02	54,0	2,2
16/09/09	5,19	16,53	21,72	43,0	84,8	1,87	0,26	2,13	36,1	1,6
18/09/09	9,42	26,81	36,23	27,1	75,7	3,31	0,45	3,76	35,1	1,7
21/09/09	6,91	15,83	22,74	26,4	81,8	3,83	0,35	4,18	55,4	2,2
23/09/09	5,72	18,71	24,43	34,0	73,0	3,33	0,68	4,01	58,2	3,6
25/09/09	5,11	22,17	27,28	35,1	76,6	1,88	0,33	2,21	36,7	1,5
28/09/09	8,52	24,64	33,16	33,8	83,7	3,31	0,35	3,66	38,9	1,4
30/09/09	2,65	13,94	16,59	57,8	86,0	0,96	0,21	1,17	36,0	1,5
2/10/09	8,21	27,71	35,92	25,5	78,2	3,28	0,36	3,64	39,9	1,3
5/10/09	9,67	22,56	32,23	28,7	82,2	3,85	0,37	4,22	39,8	1,6
7/10/09	11,30	13,54	24,84	32,0	85,0	3,67	0,33	4,00	32,5	2,4
9/10/09	3,84	9,49	13,33	28,2	81,1	2,39	0,24	2,63	62,0	2,6
12/10/09	7,40	16,57	23,97	39,5	84,1	2,37	0,30	2,67	32,1	1,8
14/10/09	5,57	16,83	22,40	37,1	84,3	2,29	0,26	2,55	41,2	1,6
16/10/09	3,69	9,79	13,48	30,9	85,2	1,79	0,15	1,94	48,4	1,5
MÉDIA	**7,98**	**25,10**	**33,07**	**33,0**	**77,0**	**3,29**	**0,55**	**3,84**	**42,87**	**2,11**
DESVIO PADRÃO	**2,84**	**10,00**	**12,05**	**7,93**	**7,19**	**1,03**	**0,38**	**1,22**	**10,53**	**0,67**

APÊNDICE E

RESULTADOS DA ANÁLISE PIXE - ESTAÇÃO SECA DE 2009

CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES DE MATERIAL PARTICULADO FINO

Intervalo de Amostragem	ng/m³																		µg/m³	
	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb	MPF	BC
06/06 - 08/06	ND	152,24	185,62	ND	490,68	7,15	230,49	62,33	10,14	1,08	0,30	2,22	117,85	0,56	3,20	7,68	4,90	4,26	7,33	1,57
08/06 - 10/06	ND	65,10	105,97	2,77	242,55	10,17	95,19	53,23	7,67	4,97	0,20	6,25	183,61	1,99	4,33	11,99	2,65	3,83	6,25	2,89
10/06 - 12/06	ND	148,20	220,28	ND	517,29	8,82	133,04	75,67	14,33	6,73	0,04	10,95	279,24	3,32	7,69	48,37	3,63	12,10	11,65	4,74
12/06 - 15/06	ND	70,27	102,92	2,41	304,14	13,23	92,81	46,78	7,49	3,08	0,40	4,60	188,87	0,94	14,62	22,92	4,36	10,79	6,75	3,64
15/06 - 17/06	ND	62,68	119,52	ND	445,28	7,77	67,48	44,52	6,51	4,70	0,22	4,77	152,63	1,67	8,44	33,12	2,89	13,52	6,73	2,74
17/06 - 19/06	ND	132,57	236,42	ND	239,20	16,80	73,06	80,50	12,69	5,16	0,78	5,60	253,19	2,74	24,69	24,86	4,92	22,45	7,88	3,54
19/06 - 22/06	ND	79,40	118,24	3,31	603,49	3,59	143,64	44,31	6,47	3,10	0,15	4,36	130,68	1,29	5,46	23,33	3,44	7,71	8,94	2,98
22/06 - 24/06	ND	122,51	238,48	ND	1162,80	13,37	147,19	67,85	12,21	4,17	0,69	7,85	241,83	1,40	9,35	25,37	6,44	18,04	16,53	5,89
24/06 - 26/06	ND	221,72	369,18	ND	418,38	19,04	205,17	81,41	16,36	1,30	0,90	11,57	367,67	0,91	35,44	39,01	4,71	24,22	12,02	3,57
26/06 - 29/06	ND	53,20	72,56	12,51	302,67	5,02	69,64	37,21	4,49	3,34	0,40	3,34	104,77	1,06	4,57	7,93	2,17	5,12	6,15	2,80
29/06 - 01/07	ND	85,41	114,55	ND	691,54	6,54	89,79	51,03	6,82	4,95	0,47	8,39	186,16	1,66	6,45	48,27	2,19	7,52	9,81	3,70
01/07 - 03/07	ND	145,02	319,30	ND	454,01	14,52	136,28	57,07	14,01	3,81	0,80	7,56	242,35	1,28	7,60	114,54	3,17	18,74	11,04	4,22
03/07 - 06/07	ND	41,27	81,01	ND	294,22	3,41	68,81	34,20	5,73	3,16	0,11	4,51	151,21	1,14	5,89	17,96	2,17	6,59	7,02	3,91
06/07 - 08/07	ND	53,81	95,20	3,17	208,33	18,64	62,01	46,84	6,07	1,69	0,42	5,37	157,83	0,63	5,23	14,49	2,98	4,06	6,52	2,93
08/07 - 10/07	ND	80,85	236,06	ND	230,97	2,35	82,58	57,19	9,48	1,11	0,36	7,56	210,37	0,56	5,14	16,16	1,81	4,50	6,47	2,60
10/07 - 13/07	ND	89,26	201,51	ND	198,63	9,13	73,15	59,75	9,16	2,64	0,73	5,38	194,80	1,07	4,51	13,49	1,95	7,37	6,59	2,53
13/07 - 15/07	ND	74,00	137,61	2,93	716,09	7,86	89,35	85,66	7,02	5,28	0,76	6,82	177,42	1,71	13,23	18,81	4,36	11,68	10,69	4,25
15/07 - 17/07	ND	130,90	280,65	3,97	335,07	9,90	115,45	58,14	10,75	2,41	0,43	4,51	188,26	0,69	15,03	11,00	4,09	8,33	8,62	3,59
17/07 - 20/07	ND	53,87	113,46	2,31	238,89	4,32	48,95	31,84	5,99	2,29	0,39	4,85	137,76	0,73	12,32	8,27	1,98	6,49	5,62	2,49
20/07 - 22/07	ND	40,70	68,04	2,42	219,66	5,37	41,03	33,50	5,79	2,45	0,41	5,76	146,05	1,19	6,78	12,42	2,12	3,92	5,89	4,00
22/07 - 24/07	ND	110,36	213,49	ND	451,17	2,91	79,97	61,75	12,49	9,89	0,48	8,53	230,83	3,60	6,17	11,72	1,10	4,95	8,66	3,62
24/07 - 27/07	ND	41,00	76,04	3,39	285,99	2,92	47,13	38,38	5,67	4,41	0,21	3,36	125,10	1,59	7,42	14,10	1,32	7,98	6,45	4,14
27/07 - 29/07	ND	42,15	55,88	5,94	562,80	2,01	48,15	37,70	6,23	10,95	0,18	7,21	147,03	3,06	4,85	9,43	1,02	3,79	6,93	3,62
29/07 - 31/07	ND	44,00	96,26	4,45	174,17	1,94	43,55	44,90	8,30	2,89	0,65	3,93	187,82	0,79	5,72	11,20	1,08	4,88	5,81	3,45
31/07 - 03/08	ND	63,39	122,52	3,67	676,79	2,76	86,52	35,96	7,00	9,32	0,20	3,40	143,07	2,88	5,73	12,68	4,11	4,19	8,33	3,06
03/08 - 05/08	ND	98,70	233,40	ND	276,06	6,54	61,93	73,66	10,52	3,00	0,51	5,08	222,77	0,98	7,84	31,14	2,94	8,72	6,61	3,01
05/08 - 07/08	ND	141,30	282,51	4,64	434,99	15,45	136,91	85,61	15,96	8,08	0,51	8,83	402,70	3,00	13,17	54,71	10,27	20,64	12,41	6,77
07/08 - 10/08	ND	115,88	192,61	3,57	787,67	9,05	165,95	58,30	12,69	4,35	0,58	4,29	192,10	1,92	6,73	16,04	4,64	8,12	10,82	3,26
10/08 - 12/08	ND	126,65	222,40	ND	1141,74	3,01	122,09	55,36	12,44	6,68	0,01	5,15	192,55	2,61	20,67	15,23	5,46	10,44	11,98	3,31
12/08 - 14/08	ND	68,69	100,13	2,35	180,40	17,88	58,74	40,57	5,90	3,47	0,25	2,87	123,30	0,96	4,23	11,56	2,74	2,38	4,62	1,99

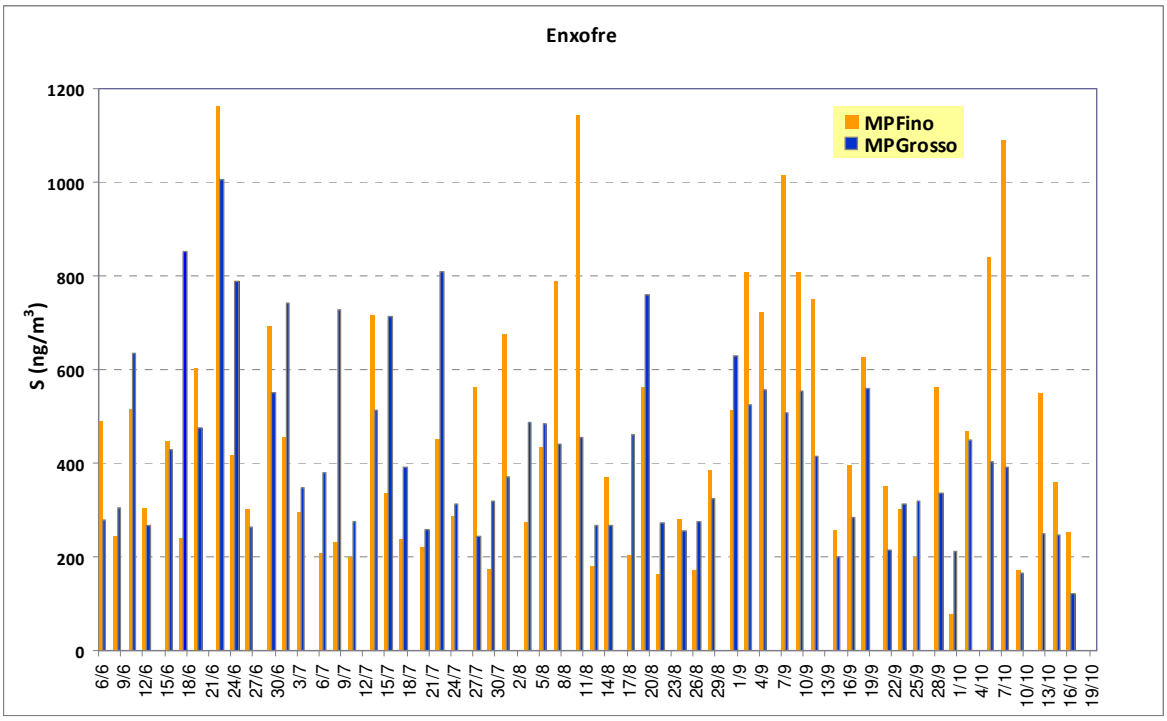
Intervalo de Amostragem	ng/m³																		µg/m³	
	Mg	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**K**	**Ca**	**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Ni**	**Cu**	**Zn**	**Br**	**Pb**	**MPF**	**BC**
14/08 - 16/08	ND	127,06	188,46	ND	370,04	9,03	127,23	47,80	10,49	4,05	0,32	3,88	156,86	1,37	4,27	31,75	3,05	7,32	6,81	2,56
16/08 - 18/08	ND	107,79	148,37	ND	203,35	8,92	90,45	55,06	9,40	5,84	0,48	4,57	193,16	1,42	4,95	16,00	2,32	5,46	5,93	2,52
18/08 - 21/08	ND	132,41	191,08	3,58	562,92	7,72	160,05	50,90	10,59	4,26	0,67	8,57	241,71	1,73	6,14	29,62	3,73	9,54	11,71	4,76
21/08 - 23/08	ND	38,46	56,04	2,42	163,47	44,33	37,28	28,23	3,61	1,80	0,10	2,47	80,78	0,57	11,21	10,49	2,58	6,53	4,30	2,24
23/08 - 25/08	ND	67,65	88,77	3,49	281,32	15,70	55,13	46,93	7,89	2,85	0,50	8,75	213,98	1,33	7,17	24,10	2,51	5,79	7,31	5,24
25/08 - 28/08	ND	50,90	61,25	ND	170,25	43,75	64,10	40,26	5,23	3,76	0,15	4,26	124,47	0,92	6,38	8,92	2,85	4,44	5,40	2,95
28/08 - 30/08	ND	75,87	103,41	ND	384,97	6,66	60,79	45,20	7,17	4,09	0,35	2,72	137,81	1,22	5,01	14,34	2,30	6,19	6,93	3,00
30/08 - 02/09	ND	219,69	379,76	ND	511,60	18,85	180,04	92,66	19,42	7,19	0,53	5,40	312,88	1,31	6,81	96,02	5,80	8,96	11,63	3,98
02/09 - 05/09	ND	249,58	450,64	6,37	808,34	13,04	254,07	125,26	21,23	5,18	0,39	6,93	289,21	1,26	6,67	28,72	5,73	10,06	15,70	4,55
05/09 - 07/09	ND	72,28	138,98	14,27	720,63	4,97	102,90	50,80	7,11	4,70	0,36	5,16	161,82	1,61	4,61	13,30	3,10	5,32	10,22	3,87
07/09 - 09/09	ND	61,85	189,95	ND	1013,78	5,35	66,72	30,24	6,05	3,06	0,22	3,71	142,20	1,56	4,22	11,41	3,06	6,13	9,31	2,83
09/09 - 12/09	ND	77,28	175,90	6,55	807,92	9,93	126,82	60,90	9,14	4,87	0,73	7,53	245,96	2,30	8,40	49,06	4,73	7,58	9,90	4,14
12/09 - 14/09	ND	91,42	95,25	ND	750,23	2,39	81,07	34,77	5,40	4,28	0,25	2,75	90,63	0,99	2,88	11,09	2,25	4,28	8,15	2,32
14/09 - 16/09	ND	88,83	118,35	3,89	258,06	56,00	68,41	62,96	7,00	4,86	0,35	6,06	140,51	1,34	5,51	12,99	9,67	11,22	5,02	2,71
16/09 - 18/09	ND	93,32	118,69	3,59	397,55	5,15	90,32	52,96	5,75	1,30	0,18	4,42	123,22	0,34	3,25	10,23	3,11	3,50	5,19	1,87
18/09 - 21/09	ND	122,53	172,21	3,06	625,69	4,47	108,60	53,32	7,57	3,82	0,31	2,65	131,10	1,15	4,19	19,93	3,06	7,18	9,42	3,31
21/09 - 23/09	ND	43,27	91,43	4,77	350,12	5,46	61,61	42,05	6,25	2,74	0,23	5,80	147,46	0,84	7,42	16,22	2,57	4,93	6,91	3,83
23/09 - 25/09	ND	50,12	117,46	3,35	301,15	9,50	40,30	33,58	6,77	5,49	0,45	5,73	151,43	2,30	4,90	26,66	1,02	8,85	5,72	3,33
25/09 - 28/09	ND	66,19	95,24	3,44	200,99	53,08	61,62	39,65	4,90	2,03	0,27	2,51	93,87	0,73	2,57	10,88	2,55	2,13	5,11	1,88
28/09 - 30/09	ND	116,72	292,18	ND	561,89	16,51	120,09	99,39	9,82	8,16	0,53	5,91	196,84	2,17	5,91	11,83	3,61	5,99	8,52	3,31
30/09 - 02/10	ND	15,98	41,40	ND	77,64	38,98	32,40	24,75	3,23	0,95	0,25	2,79	67,75	0,14	2,14	4,38	1,99	1,53	2,65	0,96
02/10 - 05/10	ND	76,89	174,44	2,31	468,41	14,91	102,17	53,60	8,30	2,79	0,32	4,24	152,71	0,83	5,42	12,31	3,96	4,39	8,21	3,28
05/10 - 07/10	ND	60,13	126,05	ND	839,76	13,85	110,33	60,18	7,87	7,11	0,06	5,06	155,70	2,39	5,57	13,85	3,56	6,51	9,67	3,85
07/10 - 09/10	ND	48,73	104,39	3,51	1089,38	4,48	80,70	46,71	8,16	5,54	0,16	5,74	167,19	2,11	6,17	35,22	3,00	6,19	11,30	3,67
09/10 - 12/10	ND	18,53	37,23	1,99	171,57	8,46	29,76	21,70	3,01	4,77	0,27	2,33	75,62	2,28	3,32	9,36	1,02	2,32	3,84	2,38
12/10 - 14/10	ND	77,86	146,79	4,12	550,05	3,85	89,69	45,18	9,54	5,51	0,23	3,41	156,50	1,67	5,47	17,00	2,23	6,41	7,94	2,37
14/10 - 16/10	ND	60,17	76,56	ND	360,37	4,00	124,93	32,23	5,93	1,77	0,24	2,88	105,43	0,41	4,03	8,93	2,19	4,26	6,04	2,29
16/10 - 19/10	ND	23,92	39,28	1,93	251,66	2,67	30,61	20,42	3,46	2,78	0,12	2,57	75,58	0,68	3,51	7,37	1,57	3,57	3,98	1,79
Média	-	**87,77**	**155,71**	**4,01**	**457,57**	**11,78**	**94,38**	**52,39**	**8,56**	**4,24**	**0,37**	**5,24**	**174,35**	**1,46**	**7,42**	**21,89**	**3,29**	**7,65**	**7,98**	**3,29**
Desvio Padrão	-	**48,27**	**89,72**	**2,71**	**264,54**	**12,17**	**48,36**	**19,97**	**3,81**	**2,21**	**0,21**	**2,17**	**67,60**	**0,79**	**5,59**	**19,73**	**1,81**	**4,88**	**2,82**	**1,03**

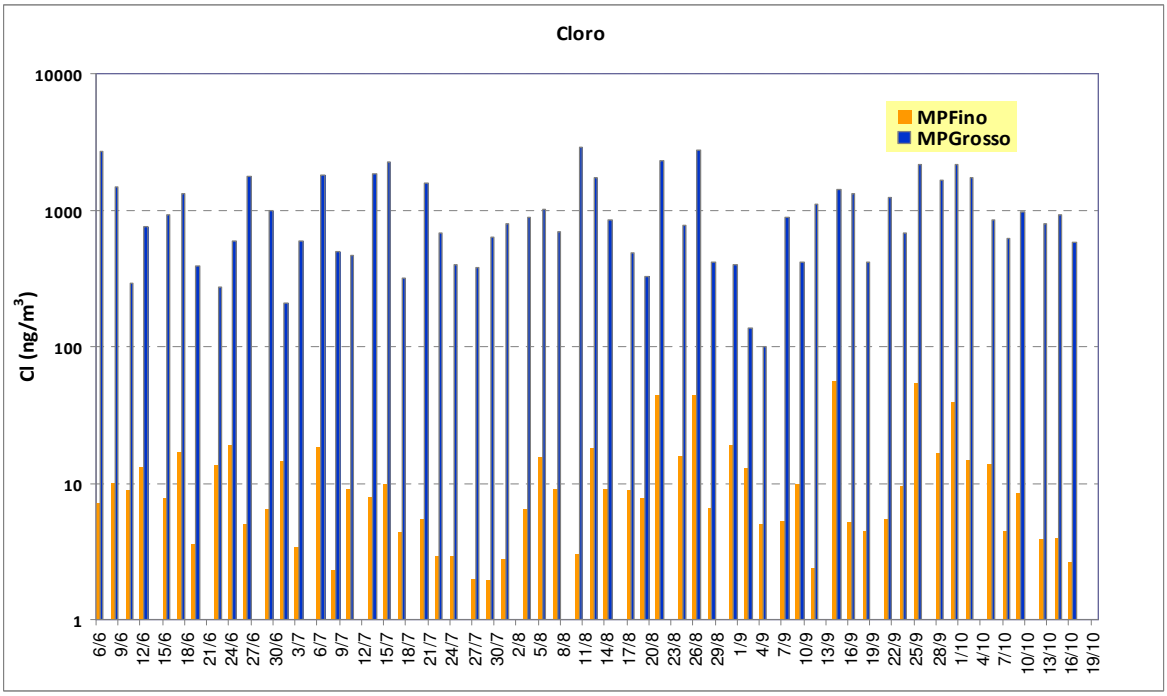
CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES DE MATERIAL PARTICULADO GROSSO

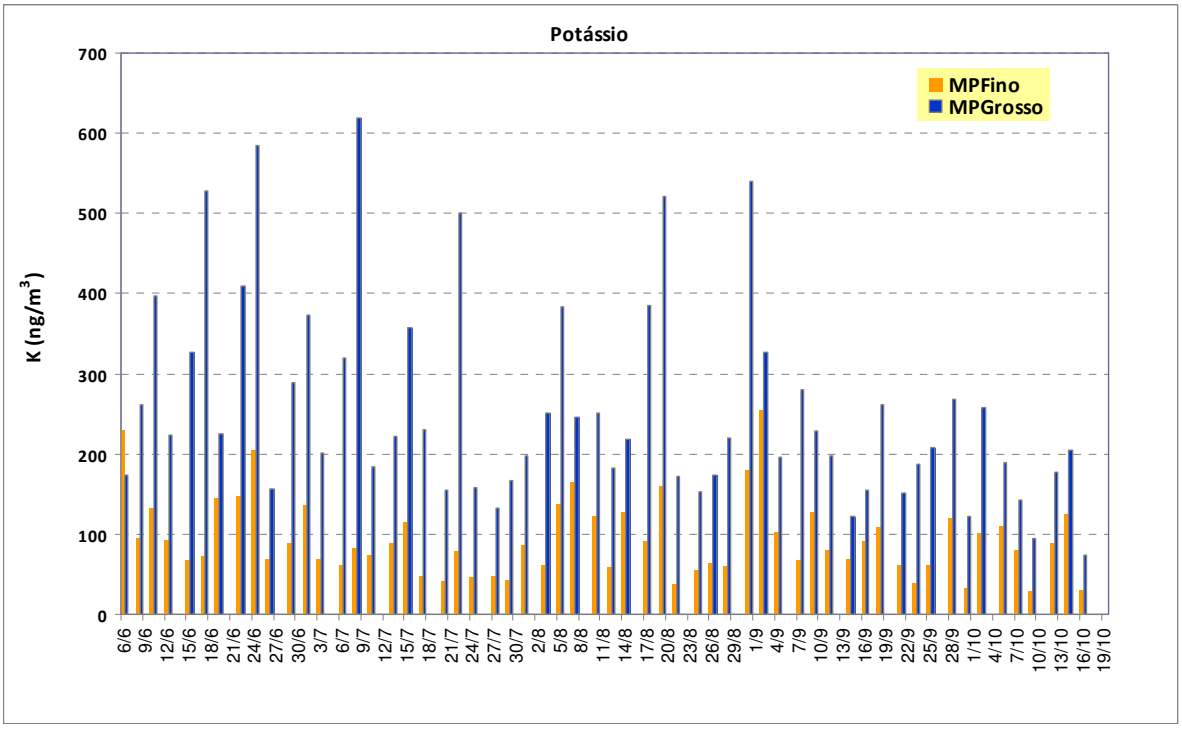
Intervalo de Amostragem	ng/m³																		µg/m³	
	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb	MPG	BC
06/06 - 08/06	240,08	364,93	765,77	9,82	278,86	2696,58	173,07	313,88	35,31	1,37	1,18	4,60	316,13	0,00	2,94	9,74	4,75	2,92	16,86	0,16
08/06 - 10/06	181,49	544,82	1142,28	11,50	304,35	1484,81	260,63	531,35	56,47	5,27	0,75	13,64	789,17	1,49	9,99	33,27	3,44	4,84	24,88	0,45
10/06 - 12/06	158,58	913,18	1794,61	12,35	636,05	288,71	397,57	685,01	90,25	6,93	1,36	21,73	1255,68	3,88	22,64	153,60	11,07	23,70	41,60	0,81
12/06 - 15/06	128,57	383,97	863,84	13,04	268,07	759,95	223,54	343,03	41,47	3,13	0,87	12,39	775,58	0,48	15,47	42,98	4,76	9,28	18,14	0,43
15/06 - 17/06	178,18	719,98	1521,01	29,94	428,10	921,57	327,15	610,44	74,11	4,40	1,67	17,85	925,65	1,96	23,09	75,75	16,19	25,93	34,07	0,89
17/06 - 19/06	336,07	1069,87	2463,24	21,09	853,51	1319,68	528,66	1014,90	124,20	8,32	2,01	33,62	1717,87	3,63	41,47	161,04	15,54	43,00	41,25	1,13
19/06 - 22/06	156,79	373,32	787,64	16,52	474,66	392,70	225,63	356,72	36,91	4,46	0,74	7,61	457,47	1,04	8,29	22,14	3,47	4,54	23,57	0,34
22/06 - 24/06	196,06	947,23	1935,90	16,63	1006,54	271,58	409,74	615,72	91,09	5,20	1,77	25,50	1383,86	2,44	23,10	105,31	11,62	48,42	42,86	0,89
24/06 - 26/06	289,84	1219,13	2275,22	13,23	789,81	589,99	585,59	792,96	114,13	5,57	2,09	37,99	1700,87	2,74	40,71	110,40	10,98	36,10	42,99	0,87
26/06 - 29/06	160,06	201,02	427,64	23,23	262,37	1780,54	156,71	221,27	21,37	1,66	0,33	4,51	279,61	ND	5,65	11,57	6,24	4,29	18,09	0,25
29/06 - 01/07	88,28	560,77	1232,67	35,67	550,17	978,95	288,68	473,53	60,30	4,97	1,43	16,13	848,34	1,64	14,82	74,47	4,52	8,58	29,35	0,72
01/07 - 03/07	216,46	902,91	1959,63	18,67	741,96	207,12	373,79	626,03	92,69	7,16	1,66	25,30	2028,54	3,10	24,55	94,86	2,20	20,30	33,67	0,79
03/07 - 06/07	133,01	337,07	783,58	15,97	348,27	586,48	200,61	369,94	40,34	3,13	1,30	12,82	734,81	1,64	12,65	28,40	5,22	10,01	21,32	0,41
06/07 - 08/07	221,86	619,11	1370,39	13,76	379,40	1794,65	319,60	486,90	61,62	4,90	1,20	16,46	912,36	1,09	15,96	43,22	3,46	7,46	25,94	0,68
08/07 - 10/07	283,26	1412,59	2906,55	23,98	727,08	496,60	619,16	957,51	135,56	9,70	2,98	36,48	2010,59	3,72	29,90	111,72	6,89	43,87	46,07	1,93
10/07 - 13/07	113,68	412,90	865,32	7,03	276,43	461,92	183,91	336,72	43,44	4,55	1,17	12,53	689,35	1,72	8,96	31,61	2,40	10,53	20,83	0,42
13/07 - 15/07	211,30	426,09	977,99	12,66	514,07	1834,39	221,73	701,44	47,21	4,00	1,09	13,80	750,47	2,00	16,88	29,27	2,46	10,60	27,34	0,44
15/07 - 17/07	250,19	710,14	1843,07	18,02	714,04	2250,47	357,35	517,65	73,70	5,79	2,08	19,58	1006,99	3,09	25,61	36,49	6,34	10,21	33,84	0,82
17/07 - 20/07	124,19	470,50	990,07	8,18	392,35	320,21	230,95	379,36	44,71	5,52	0,87	12,75	679,53	ND	17,80	35,63	6,07	10,08	22,45	0,50
20/07 - 22/07	151,51	233,18	562,43	11,07	257,80	1582,67	154,76	247,80	27,14	3,34	0,35	6,34	416,96	0,82	12,19	18,70	4,82	5,26	16,23	0,41
22/07 - 24/07	270,81	1157,82	2346,12	22,21	808,10	672,92	499,66	841,05	136,83	16,72	1,91	31,64	1738,52	3,93	58,57	91,69	8,45	53,12	50,20	1,78
24/07 - 27/07	99,42	296,37	646,26	15,27	313,80	400,24	157,47	273,38	34,41	5,23	1,10	8,05	475,38	1,80	12,29	50,85	5,13	16,04	17,34	0,38
27/07 - 29/07	86,93	211,88	477,99	20,84	242,20	376,63	131,65	231,13	25,12	3,71	0,59	6,12	368,59	0,77	6,58	16,61	1,35	1,10	11,39	0,30
29/07 - 31/07	114,22	338,61	710,83	19,25	318,67	632,88	167,47	398,82	39,03	3,17	1,00	8,31	536,06	ND	11,74	30,07	2,55	6,18	22,33	0,43
31/07 - 03/08	160,04	466,15	827,24	17,71	370,47	789,76	197,08	296,26	45,07	7,75	0,21	8,51	556,87	2,09	7,78	25,42	6,14	6,57	20,31	0,38
03/08 - 05/08	153,18	596,01	1224,62	10,48	487,22	880,29	250,39	584,86	65,28	6,70	0,93	16,48	814,83	1,55	16,82	153,18	3,58	19,50	28,11	0,50
05/08 - 07/08	219,02	1001,03	1991,12	16,32	483,75	1016,11	384,39	628,07	100,87	9,14	1,80	23,06	1486,85	2,96	28,26	137,71	6,66	22,37	36,02	0,86
07/08 - 10/08	186,89	634,52	1069,84	9,36	441,88	695,06	245,39	395,98	66,34	4,20	0,63	10,15	673,15	1,14	9,25	30,01	2,43	4,65	27,45	0,36
10/08 - 12/08	276,62	727,87	1277,46	11,55	454,32	2908,55	251,22	598,84	69,53	5,60	0,96	10,49	702,66	ND	22,32	26,00	11,49	11,02	24,55	0,40
12/08 - 14/08	197,91	379,36	793,60	14,83	266,61	1726,60	183,07	344,98	35,26	3,73	0,87	5,97	418,96	1,05	7,76	16,32	4,79	5,77	19,25	0,38

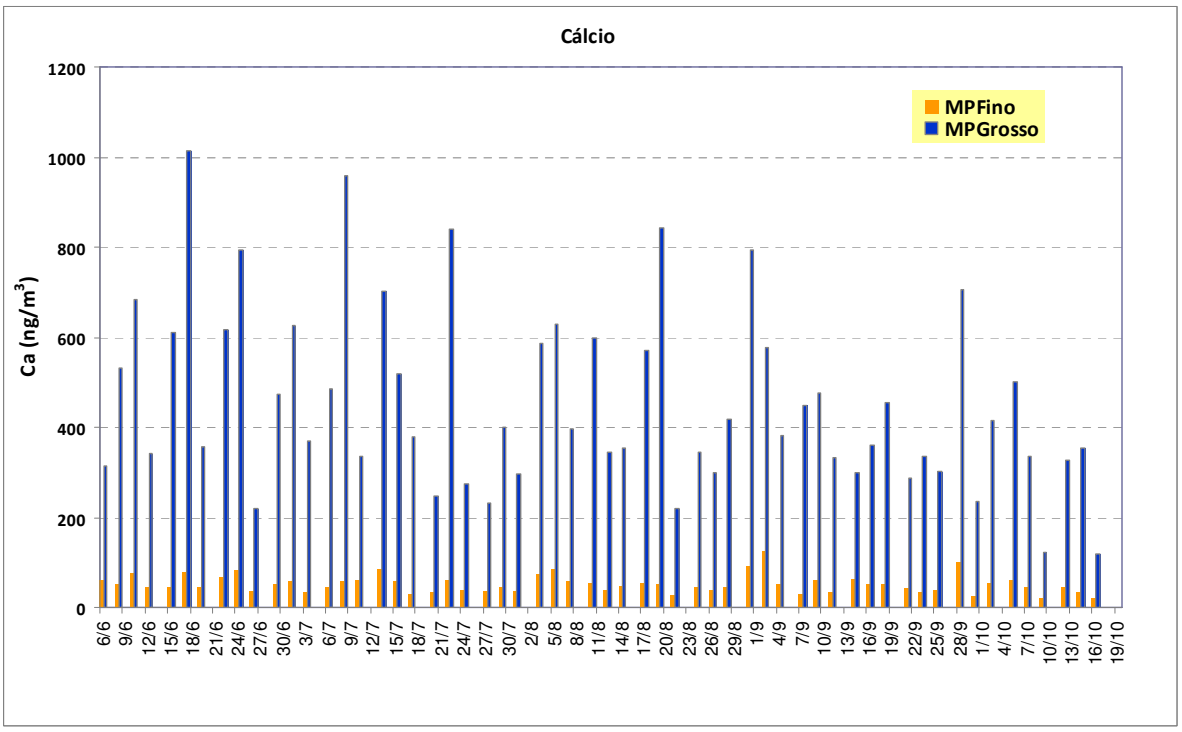
Intervalo de Amostragem	ng/m³																		µg/m³	
	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb	MPG	BC
14/08 - 16/08	173,43	597,91	1099,01	12,36	267,24	837,95	217,85	355,36	53,84	4,85	0,57	8,03	583,50	0,56	7,11	33,83	1,63	4,55	18,34	0,37
16/08 - 18/08	168,98	903,16	1698,08	13,46	459,54	485,27	384,57	570,46	86,23	11,49	0,36	21,46	1256,92	2,24	21,49	131,44	7,53	57,65	29,69	0,95
18/08 - 21/08	222,48	1066,18	2311,03	37,44	758,52	328,19	520,73	843,19	120,79	11,51	2,81	46,16	2129,58	3,91	44,82	172,60	8,58	40,25	44,45	1,68
21/08 - 23/08	215,54	224,02	538,25	14,15	272,84	2287,01	171,44	220,25	23,58	2,87	0,74	4,53	290,82	0,49	7,37	11,39	4,67	4,36	15,70	0,28
23/08 - 25/08	136,71	306,99	728,88	9,92	254,73	782,16	153,10	344,27	40,75	3,39	1,63	10,63	610,42	0,49	13,45	40,44	2,08	7,07	17,31	0,43
25/08 - 28/08	175,48	222,12	541,12	15,90	276,25	2780,65	174,36	298,65	25,09	2,65	0,98	5,36	334,07	0,35	6,98	13,76	5,09	3,35	18,80	0,35
28/08 - 30/08	184,28	462,87	1037,71	12,00	325,70	413,57	219,44	418,24	52,04	4,22	0,60	10,88	634,63	1,36	9,26	48,73	2,60	9,57	19,72	0,33
30/08 - 02/09	249,34	1173,97	2407,81	27,34	628,63	395,24	540,15	793,25	113,08	11,19	1,37	28,59	1565,56	ND	28,49	103,93	4,96	25,04	41,31	1,09
02/09 - 05/09	119,54	790,69	1449,68	15,95	524,84	136,32	326,15	577,63	89,89	5,39	1,50	26,57	1040,00	ND	11,32	47,89	2,00	23,90	42,92	0,69
05/09 - 07/09	94,29	353,33	793,63	13,92	555,52	100,37	195,47	381,81	53,01	4,55	1,90	37,23	1020,00	1,96	11,50	36,55	2,90	21,45	27,41	0,34
07/09 - 09/09	183,81	522,20	1260,55	18,80	507,34	880,96	280,15	448,61	55,03	7,14	0,62	13,83	840,42	1,82	13,74	45,14	3,64	12,69	24,53	0,78
09/09 - 12/09	170,61	450,49	956,01	19,85	552,62	414,58	228,10	474,94	45,24	5,97	0,70	11,78	697,18	0,53	12,14	53,12	3,00	5,06	24,72	0,49
12/09 - 14/09	170,96	515,86	923,64	12,79	414,42	1109,32	197,72	332,04	47,11	4,15	0,09	9,45	555,34	0,87	6,18	14,82	3,65	8,70	23,11	0,30
14/09 - 16/09	124,23	215,84	502,75	15,73	200,87	1419,58	122,97	298,52	28,95	2,00	0,69	8,23	827,41	ND	6,33	14,98	4,80	6,40	13,81	0,30
16/09 - 18/09	185,25	301,70	678,22	13,69	283,09	1313,74	154,53	360,46	29,44	2,25	0,80	6,30	414,94	ND	4,58	14,42	3,44	4,35	16,53	0,26
18/09 - 21/09	188,50	639,46	1253,94	11,42	560,56	417,54	260,65	456,11	61,82	6,24	0,40	13,44	761,41	1,95	12,66	134,67	4,25	23,20	26,81	0,45
21/09 - 23/09	138,01	240,48	579,71	19,03	215,16	1236,66	151,39	285,83	27,98	2,28	0,82	6,16	381,27	1,00	10,65	15,05	4,13	3,72	15,82	0,35
23/09 - 25/09	108,65	341,29	859,96	13,96	314,34	673,49	186,73	336,22	41,92	4,60	0,52	19,03	666,39	1,57	14,71	66,84	2,28	25,59	18,71	0,68
25/09 - 28/09	216,38	351,40	688,83	15,73	320,00	2163,92	208,93	300,88	25,82	3,71	0,65	5,43	329,86	0,60	5,08	13,74	4,53	7,90	22,17	0,33
28/09 - 30/09	238,89	591,83	1358,46	14,33	337,67	1648,72	267,95	705,40	64,83	5,80	0,38	12,78	762,84	ND	12,84	30,93	4,67	8,90	24,64	0,35
30/09 - 02/10	180,14	150,95	378,06	13,26	212,49	2161,50	122,36	234,03	17,44	1,12	0,76	3,85	227,57	ND	4,63	6,63	3,96	3,03	13,94	0,21
02/10 - 05/10	196,53	535,80	1114,27	13,78	449,36	1740,37	257,44	416,30	48,44	3,93	0,55	9,12	617,58	ND	9,03	29,30	3,88	14,20	27,71	0,36
05/10 - 07/10	190,60	399,05	848,89	14,51	402,03	842,76	189,03	499,57	39,53	4,83	0,62	7,70	520,85	ND	12,09	19,14	2,06	8,70	22,56	0,37
07/10 - 09/10	127,97	305,88	658,97	9,05	390,85	623,96	142,37	337,14	36,48	3,39	0,53	7,18	494,38	ND	9,62	25,75	2,23	0,50	13,54	0,33
09/10 - 12/10	89,18	136,96	262,52	11,19	165,73	961,95	94,01	122,98	13,30	2,55	0,55	2,42	196,24	0,64	4,32	9,62	2,65	1,89	9,49	0,24
12/10 - 14/10	145,35	434,59	839,65	9,20	247,99	799,42	177,99	326,34	45,23	4,25	0,59	8,50	510,42	ND	7,80	34,07	0,66	11,10	16,68	0,30
14/10 - 16/10	106,70	412,36	737,11	13,19	247,63	930,09	204,81	354,49	35,44	3,34	0,10	7,08	446,74	ND	7,42	22,38	1,67	6,99	16,94	0,26
16/10 - 19/10	69,32	101,87	200,53	10,37	121,62	580,44	73,91	118,20	10,58	1,43	0,49	2,06	150,00	ND	4,03	5,26	1,78	0,50	9,86	0,15
Média	**175,72**	**552,18**	**1153,32**	**16,01**	**435,52**	**996,77**	**262,24**	**462,24**	**57,46**	**5,35**	**1,03**	**14,80**	**819,32**	**1,77**	**15,58**	**53,75**	**4,99**	**15,07**	**25,10**	**0,55**
Desvio Padrão	**56,49**	**308,93**	**621,69**	**6,09**	**192,42**	**688,65**	**126,56**	**199,49**	**31,35**	**3,11**	**0,64**	**10,17**	**485,76**	**1,08**	**11,12**	**45,92**	**3,35**	**13,97**	**10,00**	**0,38**

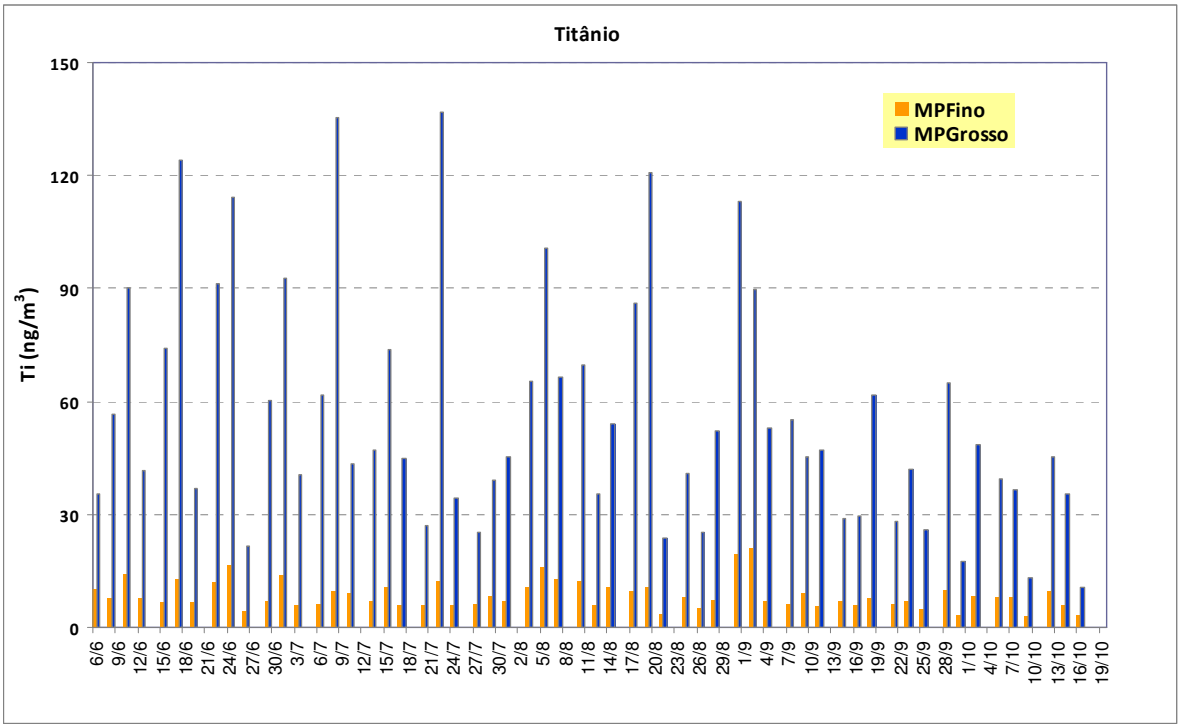
GRÁFICOS COM AS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS PARA O PERÍODO DE AMOSTRAGEM

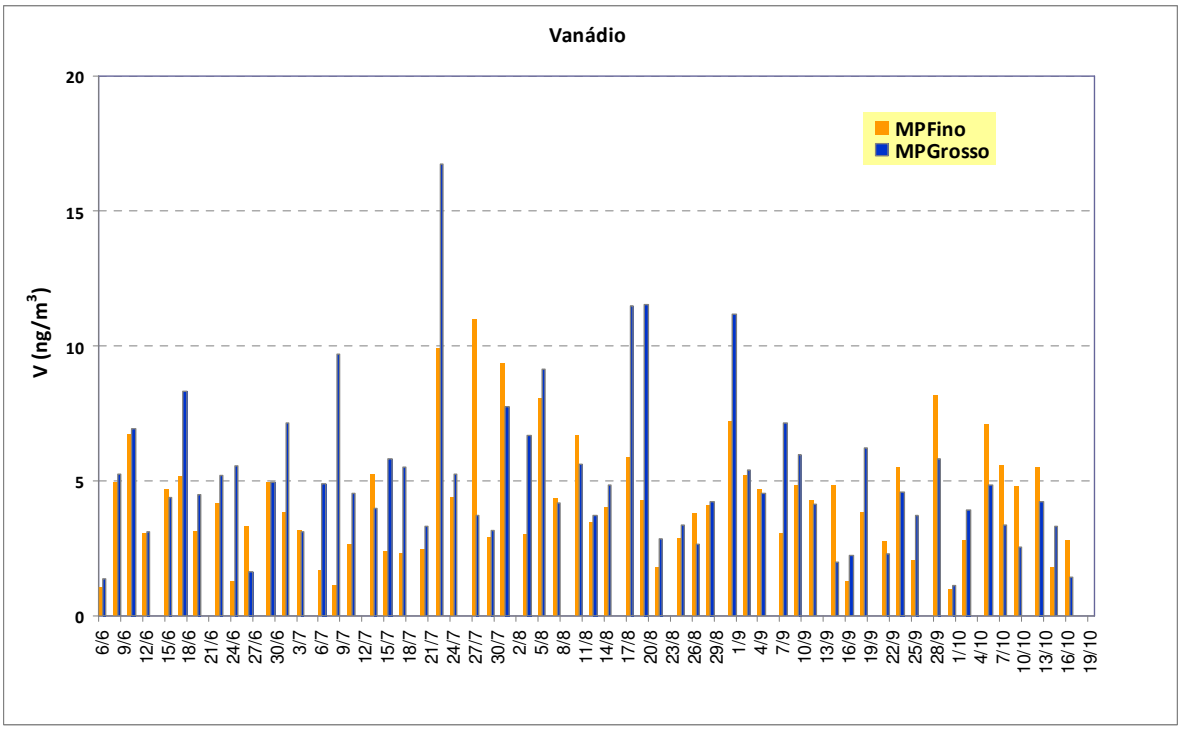


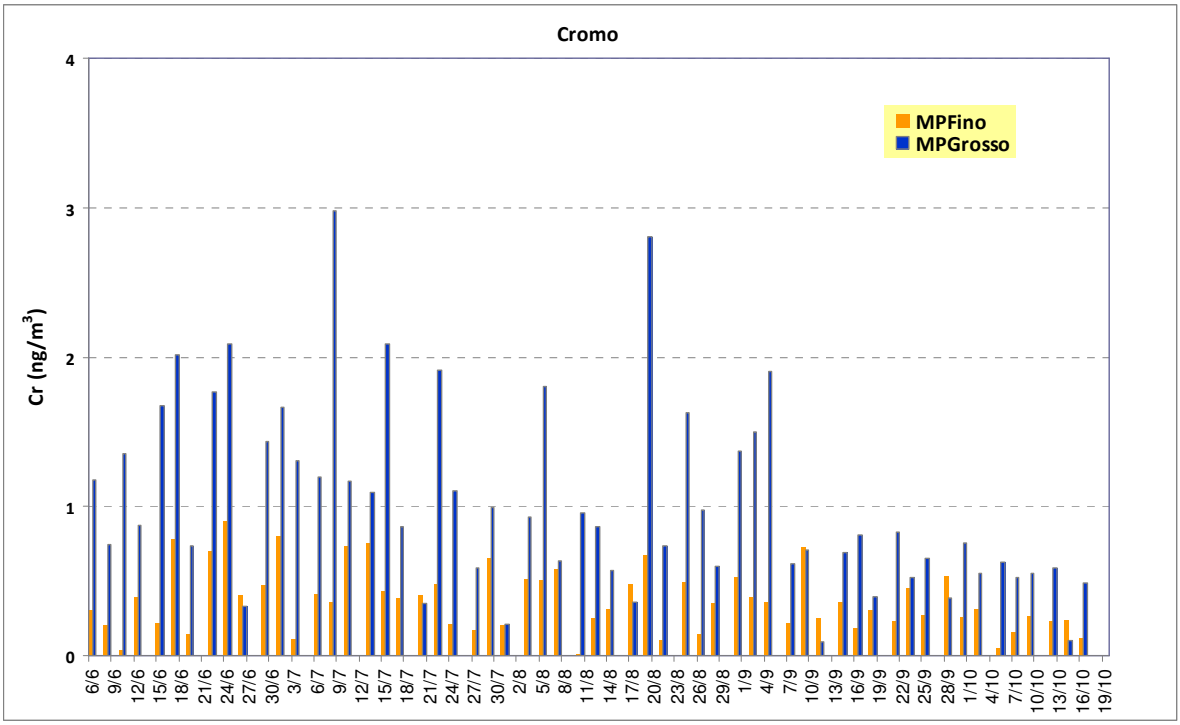


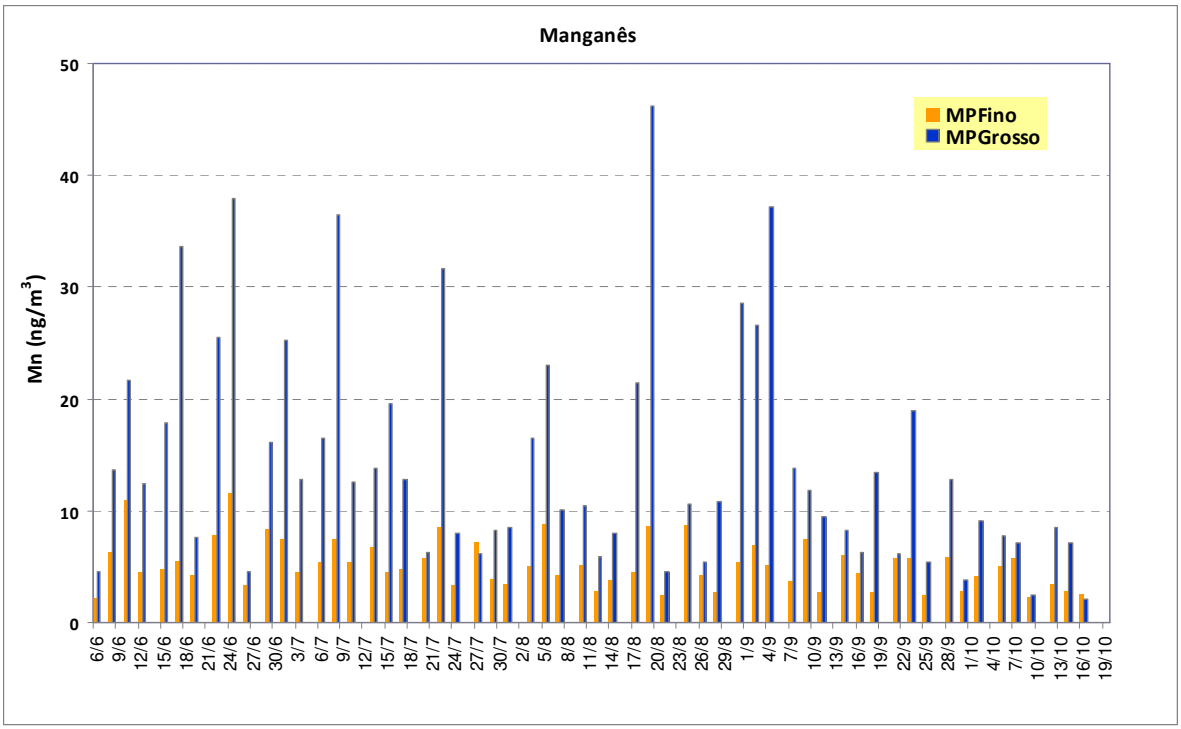

Potássio
MPFino
MPGrosso
K (ng/m3)
0
100
200
300
400
500
600
700
6/6
9/6
12/6
15/6
18/6
21/6
24/6
27/6
30/6
3/7
6/7
9/7
12/7
15/7
18/7
21/7
24/7
27/7
30/7
2/8
5/8
8/8
11/8
14/8
17/8
20/8
23/8
26/8
29/8
1/9
4/9
7/9
10/9
13/9
16/9
19/9
22/9
25/9
28/9
1/10
4/10
7/10
10/10
13/10
16/10
19/10

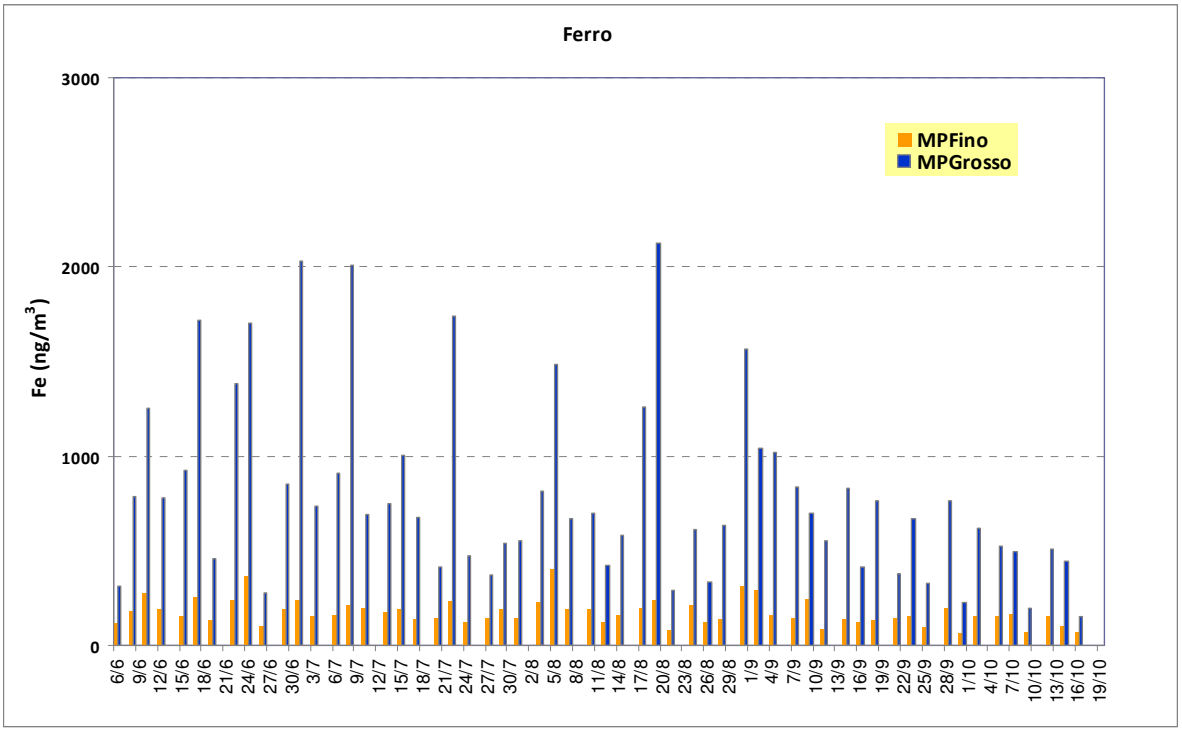

Cálcio
MPFino
MPGrosso
Ca (ng/m3)
0
200
400
600
800
1000
1200
6/6
9/6
12/6
15/6
18/6
21/6
24/6
27/6
30/6
3/7
6/7
9/7
12/7
15/7
18/7
21/7
24/7
27/7
30/7
2/8
5/8
8/8
11/8
14/8
17/8
20/8
23/8
26/8
29/8
1/9
4/9
7/9
10/9
13/9
16/9
19/9
22/9
25/9
28/9
1/10
4/10
7/10
10/10
13/10
16/10
19/10

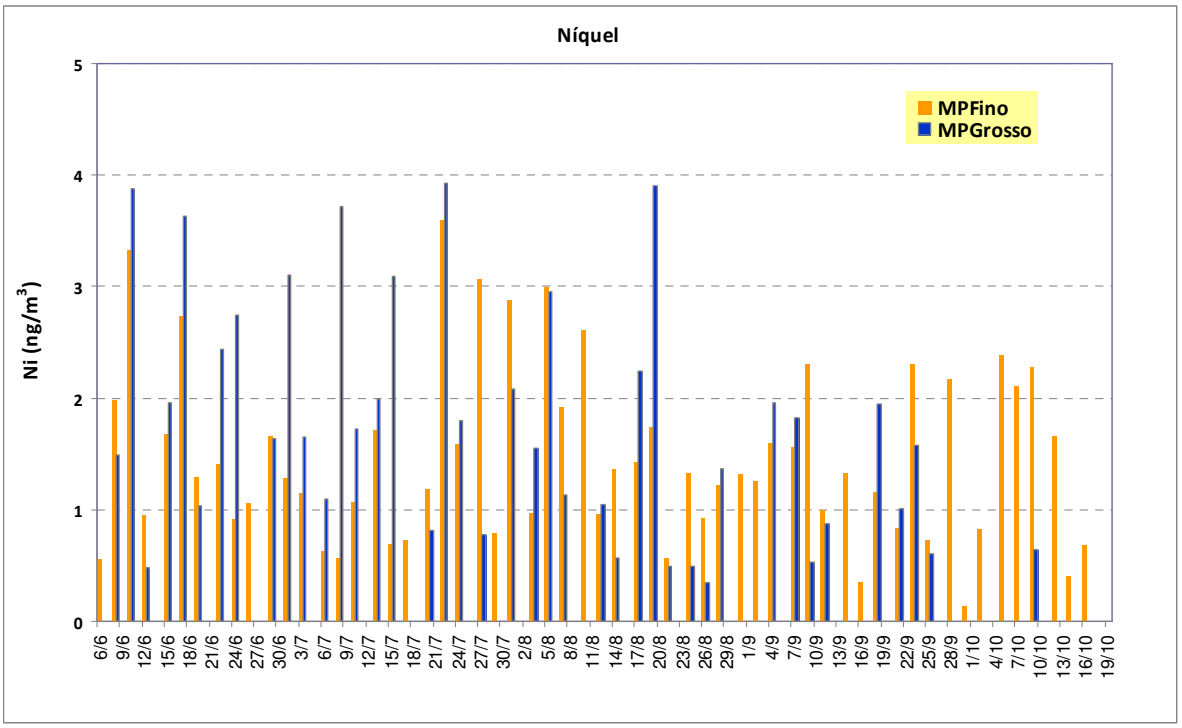

Titânio
Ti (ng/m³)
150
120
90
60
30
0
MPFino
MPGrosso
6/6
9/6
12/6
15/6
18/6
21/6
24/6
27/6
30/6
3/7
6/7
9/7
12/7
15/7
18/7
21/7
24/7
27/7
30/7
2/8
5/8
8/8
11/8
14/8
17/8
20/8
23/8
26/8
29/8
1/9
4/9
7/9
10/9
13/9
16/9
19/9
22/9
25/9
28/9
1/10
4/10
7/10
10/10
13/10
16/10
19/10

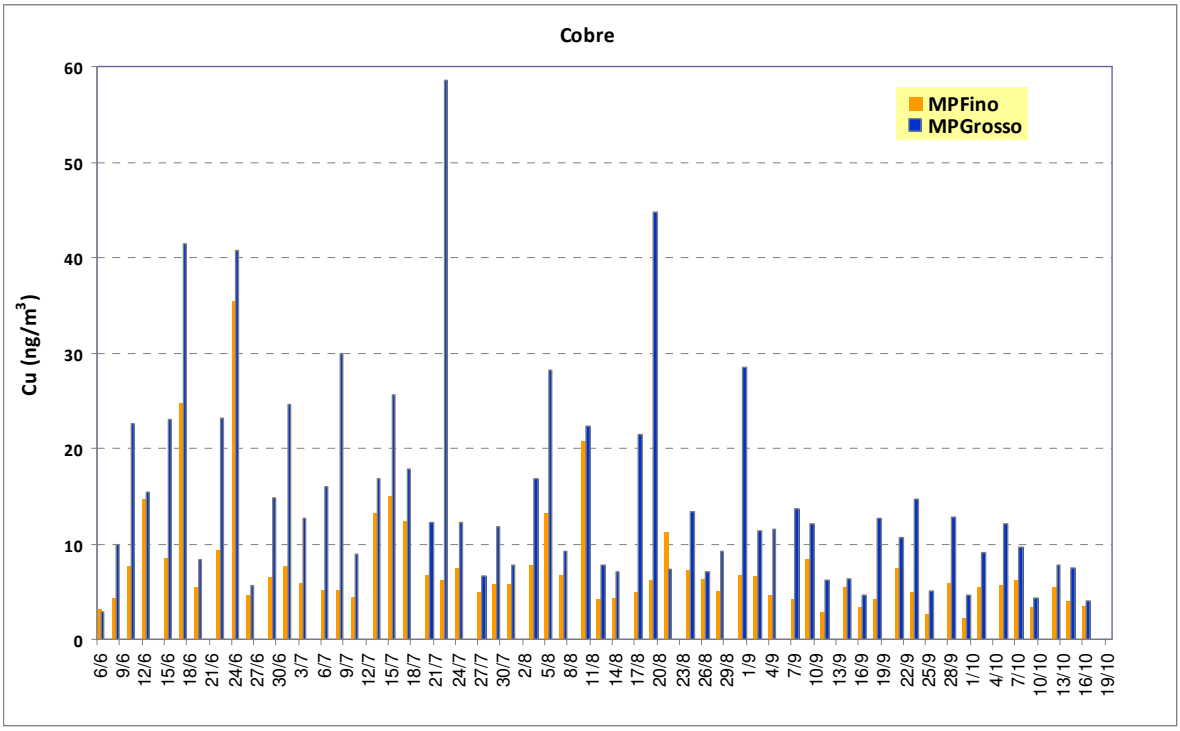

Vanádio
V (ng/m³)
20
15
10
5
0
MPFino
MPGrosso
6/6
9/6
12/6
15/6
18/6
21/6
24/6
27/6
30/6
3/7
6/7
9/7
12/7
15/7
18/7
21/7
24/7
27/7
30/7
2/8
5/8
8/8
11/8
14/8
17/8
20/8
23/8
26/8
29/8
1/9
4/9
7/9
10/9
13/9
16/9
19/9
22/9
25/9
28/9
1/10
4/10
7/10
10/10
13/10
16/10
19/10

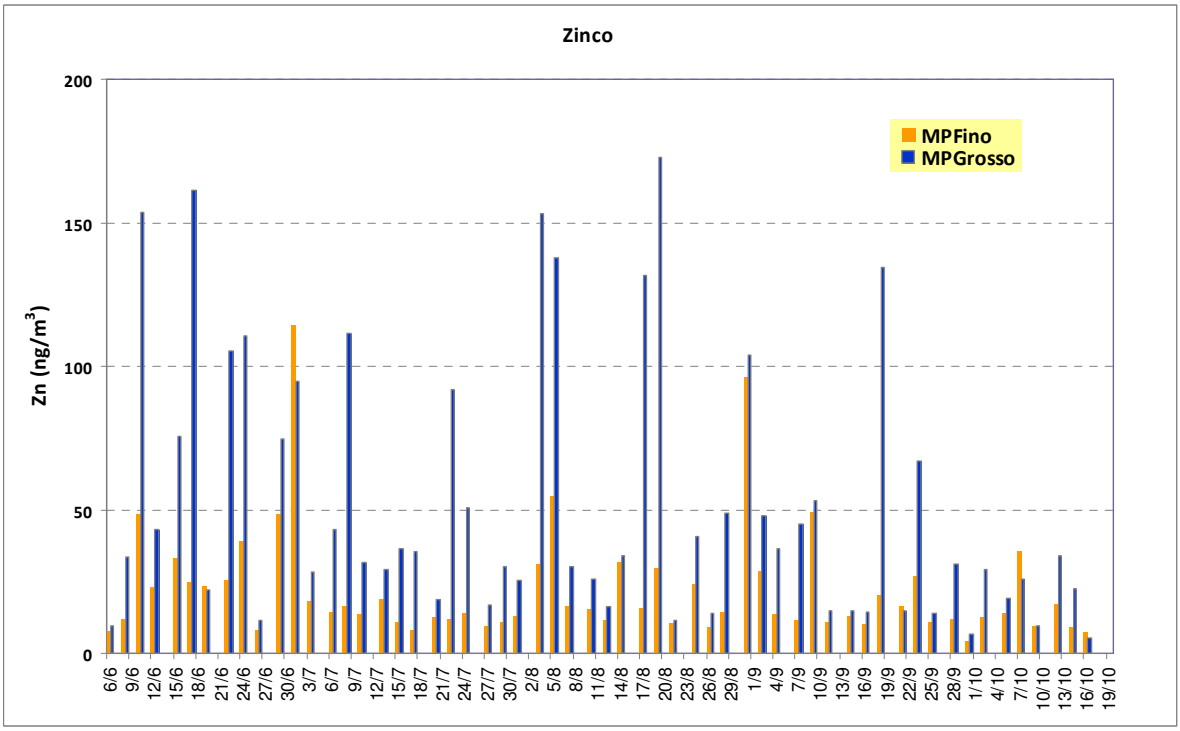

Cromo
MPFino
MPGrosso
Cr (ng/m3)
0
1
2
3
4
6/6
9/6
12/6
15/6
18/6
21/6
24/6
27/6
30/6
3/7
6/7
9/7
12/7
15/7
18/7
21/7
24/7
27/7
30/7
2/8
5/8
8/8
11/8
14/8
17/8
20/8
23/8
26/8
29/8
1/9
4/9
7/9
10/9
13/9
16/9
19/9
22/9
25/9
28/9
1/10
4/10
7/10
10/10
13/10
16/10
19/10

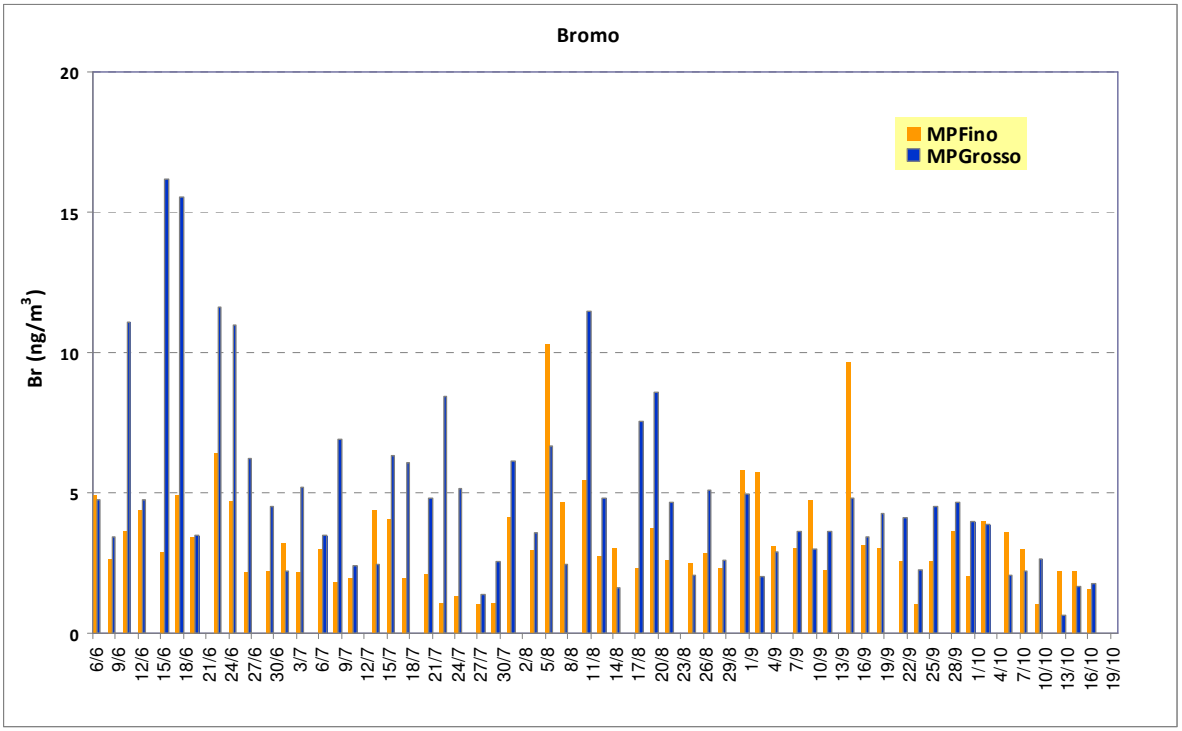

Manganês
MPFino
MPGrosso
Mn (ng/m3)
0
10
20
30
40
50
6/6
9/6
12/6
15/6
18/6
21/6
24/6
27/6
30/6
3/7
6/7
9/7
12/7
15/7
18/7
21/7
24/7
27/7
30/7
2/8
5/8
8/8
11/8
14/8
17/8
20/8
23/8
26/8
29/8
1/9
4/9
7/9
10/9
13/9
16/9
19/9
22/9
25/9
28/9
1/10
4/10
7/10
10/10
13/10
16/10
19/10

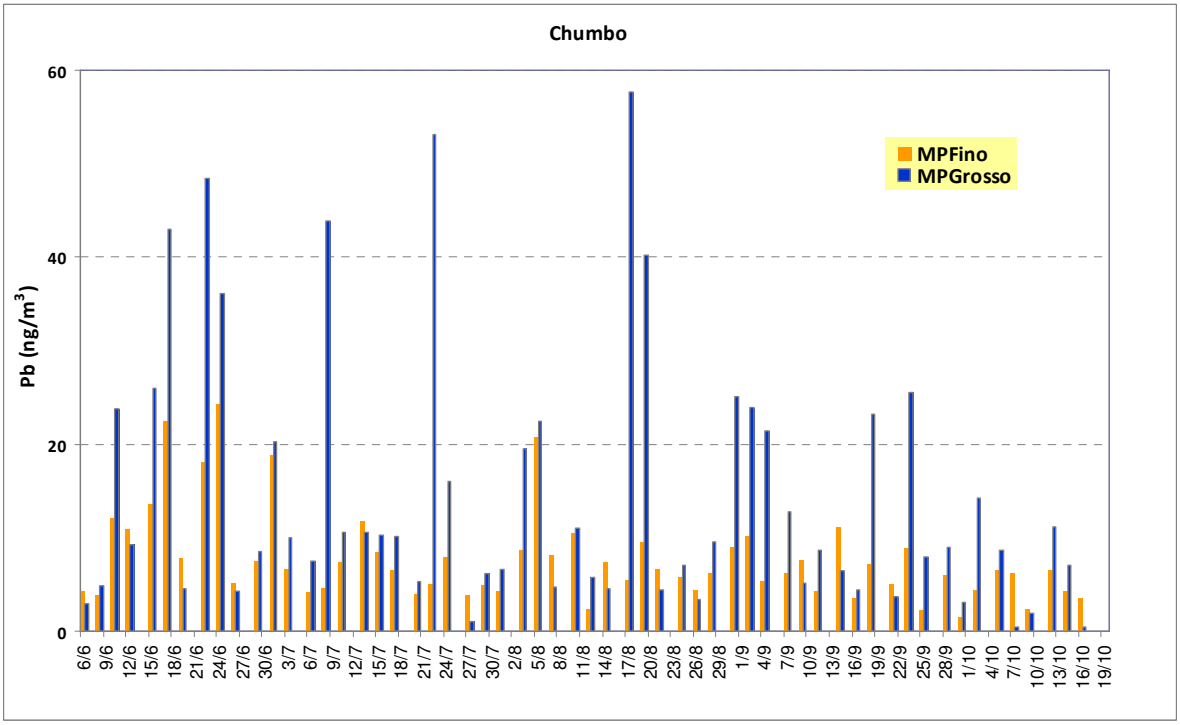

Ferro
MPFino
MPGrosso
Fe (ng/m3)
3000
2000
1000
0
6/6 9/6 12/6 15/6 18/6 21/6 24/6 27/6 30/6 3/7 6/7 9/7 12/7 15/7 18/7 21/7 24/7 27/7 30/7 2/8 5/8 8/8 11/8 14/8 17/8 20/8 23/8 26/8 29/8 1/9 4/9 7/9 10/9 13/9 16/9 19/9 22/9 25/9 28/9 1/10 4/10 7/10 10/10 13/10 16/10 19/10

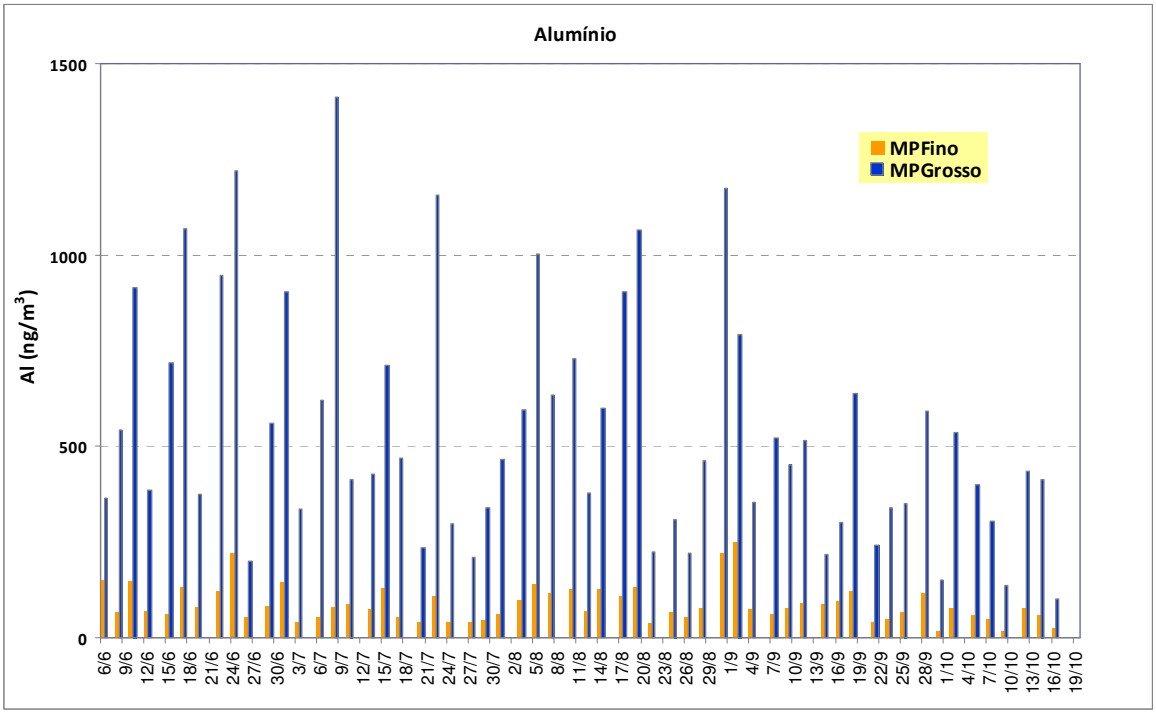

Níquel
MPFino
MPGrosso
Ni (ng/m3)
5
4
3
2
1
0
6/6 9/6 12/6 15/6 18/6 21/6 24/6 27/6 30/6 3/7 6/7 9/7 12/7 15/7 18/7 21/7 24/7 27/7 30/7 2/8 5/8 8/8 11/8 14/8 17/8 20/8 23/8 26/8 29/8 1/9 4/9 7/9 10/9 13/9 16/9 19/9 22/9 25/9 28/9 1/10 4/10 7/10 10/10 13/10 16/10 19/10

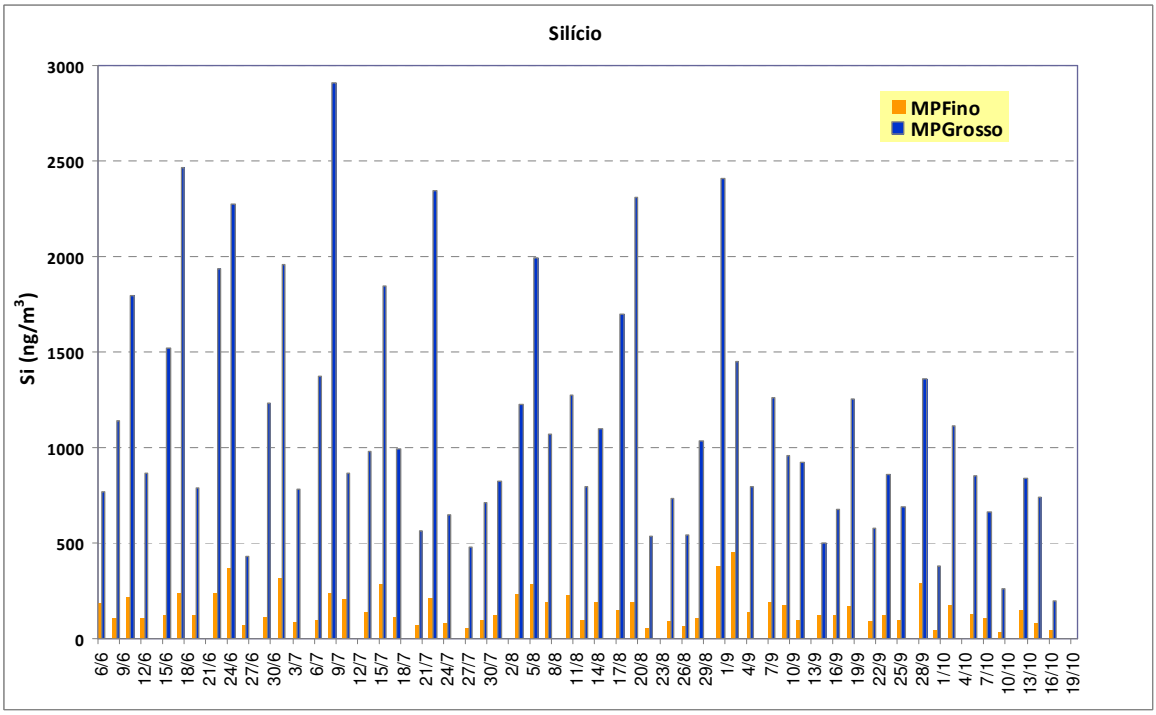

Cobre
Cu (ng/m³)
MPFino
MPGrosso
0
10
20
30
40
50
60
6/6
9/6
12/6
15/6
18/6
21/6
24/6
27/6
30/6
3/7
6/7
9/7
12/7
15/7
18/7
21/7
24/7
27/7
30/7
2/8
5/8
8/8
11/8
14/8
17/8
20/8
23/8
26/8
29/8
1/9
4/9
7/9
10/9
13/9
16/9
19/9
22/9
25/9
28/9
1/10
4/10
7/10
10/10
13/10
16/10
19/10

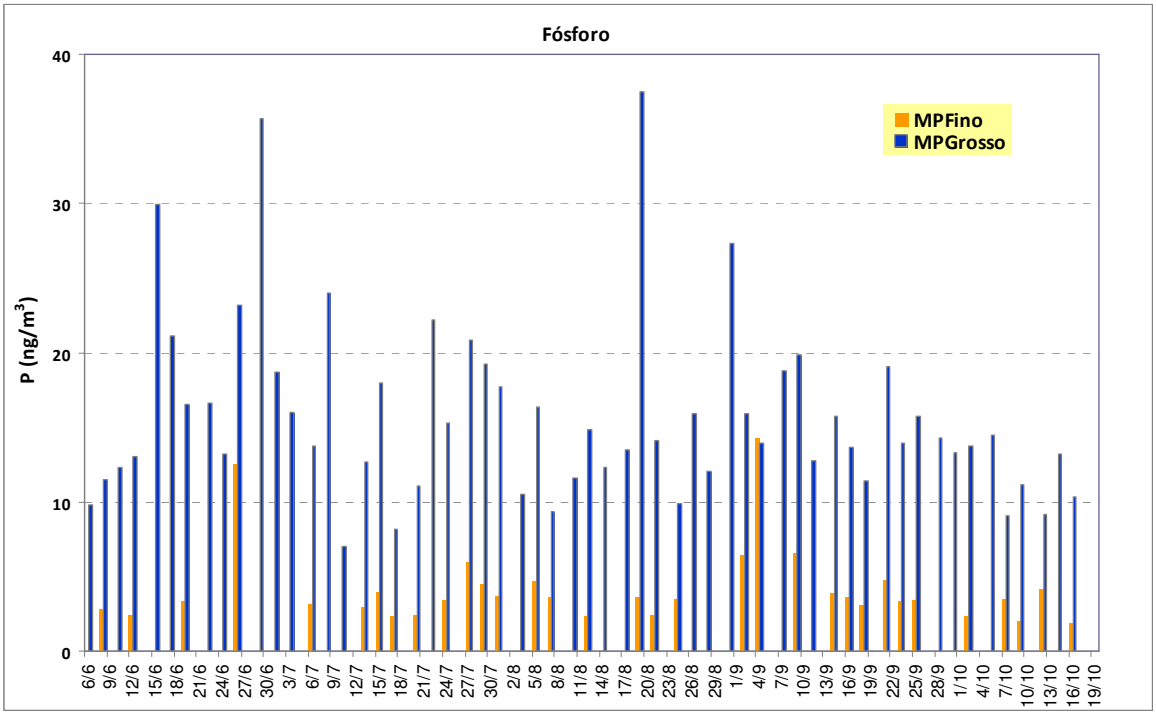

Zinco
Zn (ng/m³)
MPFino
MPGrosso
0
50
100
150
200
6/6
9/6
12/6
15/6
18/6
21/6
24/6
27/6
30/6
3/7
6/7
9/7
12/7
15/7
18/7
21/7
24/7
27/7
30/7
2/8
5/8
8/8
11/8
14/8
17/8
20/8
23/8
26/8
29/8
1/9
4/9
7/9
10/9
13/9
16/9
19/9
22/9
25/9
28/9
1/10
4/10
7/10
10/10
13/10
16/10
19/10

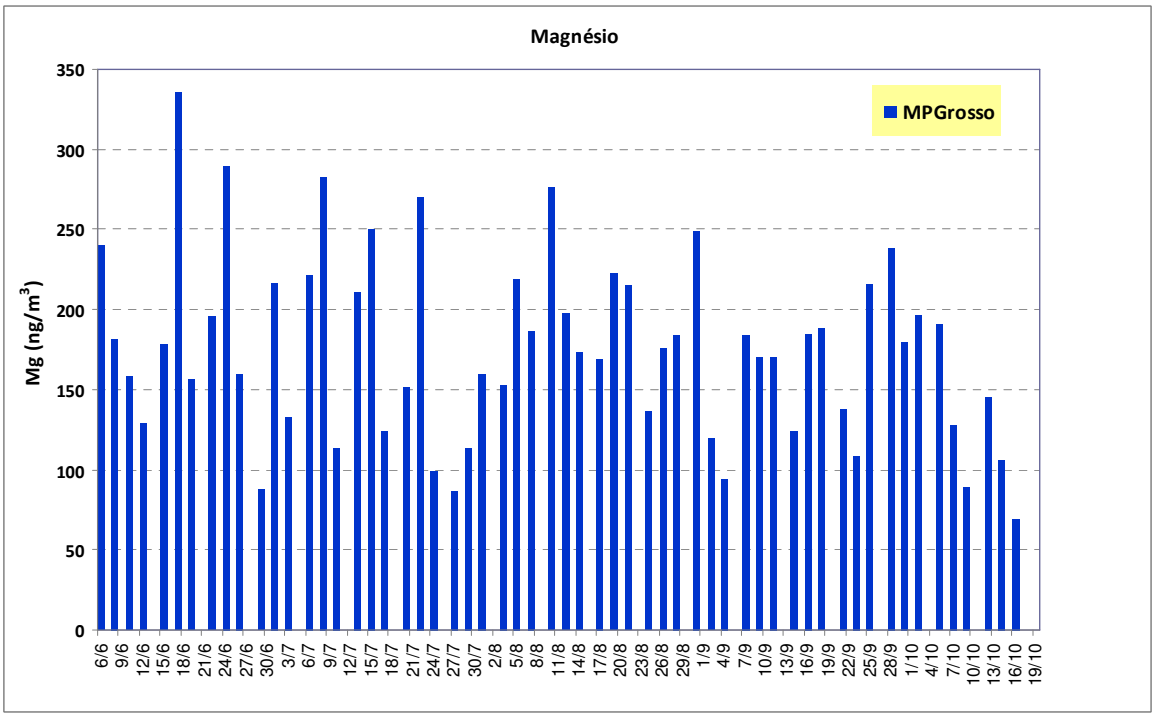

Bromo
Br (ng/m3)
MPFino
MPGrosso
0
5
10
15
20
6/6
9/6
12/6
15/6
18/6
21/6
24/6
27/6
30/6
3/7
6/7
9/7
12/7
15/7
18/7
21/7
24/7
27/7
30/7
2/8
5/8
8/8
11/8
14/8
17/8
20/8
23/8
26/8
29/8
1/9
4/9
7/9
10/9
13/9
16/9
19/9
22/9
25/9
28/9
1/10
4/10
7/10
10/10
13/10
16/10
19/10


Chumbo
Pb (ng/m3)
MPFino
MPGrosso
0
20
40
60
6/6
9/6
12/6
15/6
18/6
21/6
24/6
27/6
30/6
3/7
6/7
9/7
12/7
15/7
18/7
21/7
24/7
27/7
30/7
2/8
5/8
8/8
11/8
14/8
17/8
20/8
23/8
26/8
29/8
1/9
4/9
7/9
10/9
13/9
16/9
19/9
22/9
25/9
28/9
1/10
4/10
7/10
10/10
13/10
16/10
19/10


Alumínio
Al (ng/m³)
1500
1000
500
0
MPFino
MPGrosso
6/6 9/6 12/6 15/6 18/6 21/6 24/6 27/6 30/6 3/7 6/7 9/7 12/7 15/7 18/7 21/7 24/7 27/7 30/7 2/8 5/8 8/8 11/8 14/8 17/8 20/8 23/8 26/8 29/8 1/9 4/9 7/9 10/9 13/9 16/9 19/9 22/9 25/9 28/9 1/10 4/10 7/10 10/10 13/10 16/10 19/10


Silício
Si (ng/m³)
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
MPFino
MPGrosso
6/6 9/6 12/6 15/6 18/6 21/6 24/6 27/6 30/6 3/7 6/7 9/7 12/7 15/7 18/7 21/7 24/7 27/7 30/7 2/8 5/8 8/8 11/8 14/8 17/8 20/8 23/8 26/8 29/8 1/9 4/9 7/9 10/9 13/9 16/9 19/9 22/9 25/9 28/9 1/10 4/10 7/10 10/10 13/10 16/10 19/10


Fósforo
P (ng/m³)
MPFino
MPGrosso
0
10
20
30
40
6/6
9/6
12/6
15/6
18/6
21/6
24/6
27/6
30/6
3/7
6/7
9/7
12/7
15/7
18/7
21/7
24/7
27/7
30/7
2/8
5/8
8/8
11/8
14/8
17/8
20/8
23/8
26/8
29/8
1/9
4/9
7/9
10/9
13/9
16/9
19/9
22/9
25/9
28/9
1/10
4/10
7/10
10/10
13/10
16/10
19/10


Magnésio
Mg (ng/m³)
MPGrosso
0
50
100
150
200
250
300
350
6/6
9/6
12/6
15/6
18/6
21/6
24/6
27/6
30/6
3/7
6/7
9/7
12/7
15/7
18/7
21/7
24/7
27/7
30/7
2/8
5/8
8/8
11/8
14/8
17/8
20/8
23/8
26/8
29/8
1/9
4/9
7/9
10/9
13/9
16/9
19/9
22/9
25/9
28/9
1/10
4/10
7/10
10/10
13/10
16/10
19/10