

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO – USP
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS – IAG
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS – DCA

**Distribuições de Tamanho, Composição Química e Identificação das
Fontes do Aerossol Atmosférico de São Paulo: Um Estudo de Caso Para
o Inverno de 2003.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aluna: Taciana Toledo de Almeida Albuquerque

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria de Fátima Andrade

São Paulo, abril de 2005.

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**Aos meus queridos pais, Tácito e Ana,
E a minha irmã Tássia.**

AGRADECIMENTOS

- ✓ Em especial, pela excelente orientação da Professora Maria de Fátima Andrade, através dos seus ensinamentos, dedicação ao trabalho e pela amizade a mim concebida;
- ✓ A todos os professores do Departamento de Ciências Atmosféricas - IAG / USP, que contribuíram para minha formação com seus ensinamentos e amizade, incentivando para não desistir do curso e conseguir superar minhas limitações;
- ✓ À Professora Márcia Yamasoe pela colaboração e acompanhamento deste trabalho;
- ✓ A todos do grupo LAPAt, que sempre me ajudaram com seus conhecimentos e pela paciência de muitos que perturbei durante estes dois anos no IAG, em especial Rosana, Edmilson, Regina, Rita, Odon, Fabiano, Leila e Jorge;
- ✓ A todos os funcionários do IAG que sempre me trataram com muito carinho, em especial a Marisa, Samuel, Fagner, Luciana e ao pessoal da biblioteca;
- ✓ Ao pessoal do LFA agradeço pelo apoio, em especial à Ana Lúcia e Tarsis pelo uso do laboratório, equipamentos e informações;
- ✓ Aos técnicos do LAMFI pelas irradiações dos filtros e auxílios nas mesmas;
- ✓ À Estação Climatológica do IAG, ao Laboratório Master e ao Departamento de Hidrografia e Navegação (DHN) pelo fornecimento dos dados Meteorológicos;
- ✓ Ao CNPq e CAPES agradeço pelo apoio financeiro, sem o qual este trabalho não teria sido realizado;
- ✓ Agradeço a todos meus familiares, que sempre me incentivaram, me apoiaram, se orgulharam de mim durante todo este caminho percorrido, em especial para meus queridos pais e irmã, que sempre estiveram ao meu lado em todas as escolhas e decisões;
- ✓ Aos meus AMIGOS do peito que desde o início da minha estadia em São Paulo estiveram ao meu lado: América, Santiago, Michel e Fabrício Branco;
- ✓ Aos amigos que conquistei ao longo destes dois anos, em especial a Mariana, Schneider, Robinson, Igor, “aos Paraíbas”, “aos Gaúchos”, “aos Paraenses”, meus amigos paulistas (Edmilson, Carlos Raupp Tatiana, Rachel, Rodrigo Gevaerd, Aline, Marcos Longo e Hallak) e também não poderia esquecer dos meus mais novos amigos: os cearenses (Sérgio, Marcio, Augusto e Lena);
- ✓ À Ana Elizabete e Gyrlene pela paciência em morar comigo e pela amizade que se fortaleceu durante estes dois anos de convivência;
- ✓ Agradeço por fim, aos meus velhos amigos – “aos alagoanos”, os quais sempre foram leais a nossa amizade e que apesar da distância sempre estiveram muito perto de mim, em especial ao Geórgenes, Susana, Hewlley e Daniel.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 POLUIÇÃO DO AR.....	2
1.2 AEROSSOL ATMOSFÉRICO.....	6
1.2.1 Propriedades Físicas do Aerossol.....	9
1.2.2 Distribuição de Tamanho do Aerossol.....	9
1.2.3 Efeitos dos Aerossóis Atmosféricos - Saúde e Clima.....	14
1.3 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR.....	16
1.4 REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO – RMSP.....	19
1.5 O AEROSSOL ATMOSFÉRICO DA RMSP.....	20
1.6 OBJETIVO.....	22
2. MATERIAIS E MÉTODOS	24
2.1 LOCAL DE ESTUDO.....	24
2.2 PERÍODO DO EXPERIMENTO E COLETA DO AEROSSOL.....	25
2.3 DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS PARA AMOSTRAGEM DO AEROSSOL.....	28
2.3.1 Impactador de Cascata com Deposição Uniforme (MOUDI):.....	28
2.3.2 Mini Vol.....	29
2.3.3 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS).....	30
2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	32
2.4.1 Análise Gravimétrica dos Dados.....	32
2.4.2 Análise de Refletância.....	33
2.4.3 Análise PIXE (Emissão de Raios-X Induzidas por Prótons).....	36
2.5 DADOS METEOROLÓGICOS.....	37
3. TRATAMENTO DOS DADOS	38
3.1 MODELOS RECEPTORES.....	38
3.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS.....	39
3.2.1 Análise de Componentes Principais - ACP.....	40
3.2.2 Determinação do Número de Fatores Retidos.....	43
3.2.3 Rotação dos Componentes Principais Retidos.....	44
3.2.4 Análise de Componentes Principais Absolutos – ACPA.....	47
4. RESULTADOS DOS DADOS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO PARA A MASSA DE AEROSSOL ATMOSFÉRICO	49
4.1 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS.....	49
4.2 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA.....	56
4.2.1 Distribuição de Tamanho do Aerossol Atmosférico.....	63
4.3 RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA PIXE.....	67
4.3.1 Composição Química do Aerossol Coletado.....	67
4.3.2 Comparação entre as Concentrações Médias da Moda Fina Coletada pelo MiniVol e pelo MOUDI para os Períodos Diurno e Noturno.....	69
4.4 BALANÇO DE MASSA.....	74

5. RESULTADOS DOS DADOS COLETADOS PELO SMPS.....	82
5.1 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO POR NÚMERO NA MODA DAS PARTÍCULAS FINAS	82
5.2 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO POR MASSA DAS PARTÍCULAS FINAS	90
6. RESULTADOS DA ANÁLISE DE FATOR	100
6.1 IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES NA RMSP	100
6.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS ABSOLUTOS.....	105
7. CONCLUSÕES	109
7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	116
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	117

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. A linha sólida é a clássica hipótese de Whitby e colaboradores, e a moda mais à esquerda representada pela linha pontilhada é referente à quarta moda, a moda das partículas ultrafinas (adaptado de Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).	12
Figura 2.1: Localização da área de amostragem, no centro da cidade (downtown) e da estação climatológica do IAG Água Funda.	25
Figura 2.2: O impactador MOUDI.	29
Figura 2.3: Ilustração do MinoVol, Coletor de PM ₁₀ .	30
Figura 2.4: Foto do equipamento SMPS.	31
Figura 2.5: Esquema de funcionamento do SMPS – Scanning Mobility Particle Sizer	32
Figura 4.1: Carta Sinótica referente ao dia 17 de julho de 2003 às 12Z, fornecida pelo DHN (Departamento de Hidrografia e Navegação).	50
Figura 4.2: Variação horária (hora local) da temperatura e umidade relativa do ar durante o período em que o Moudi e o Mini Vol estiveram em operação.	51
Figura 4.3: Variação horária (hora local) da Pressão Atmosférica em Superfície e da Nebulosidade do Ar no período em estudo.	53
Figura 4.4: Imagens do satélite GOES-12, no canal Infravermelho, para os dias 05 e 06 de agosto às 23:45Z (imagens cedidas pelo laboratório MASTER-IAG).	54
Figura 4.5: Carta Sinótica referente: a) dia 06 de agosto de 2003 as 12Z; b) 24 de agosto de 2003 as 12Z. Fornecidas pelo DHN.	54
Figura 4.6: Imagens do satélite GOES-12, no canal Infravermelho, para o dia 29 de agosto às 23:45Z e para o dia 03 de setembro as 11:45Z (imagens cedidas pelo laboratório MASTER-IAG).	54
Figura 4.7: Média diária da velocidade (m.s ⁻¹) e direção predominante diária do vento, no período em estudo. Números e círculos em vermelho correspondem aos dias de setembro enquanto que os em azul correspondem aos dias de agosto.	55
Figura 4.8: Variação Temporal da Concentração do Material Particulado Fino (MPF) e Grosso (MPG) na RMSP.	58
Figura 4.9: Variação Temporal da Concentração de Black Carbon na Moda Fina (BCF) e Grossa (BCG) na RMSP.	58
Figura 4.10: Variação das concentrações de PM ₁₀ obtidas pelo MOUDI e MV. Para o MOUDI foi considerado como PM ₁₀ a soma da concentração em massa de todos os estágios.	59
Figura 4.11: Comparações entre as concentrações do MP e BC (em µg/m ³), obtidas pelo Moudi e Mini Vol.	62
Figura 4.12: Ajuste da Função Log-Normal para a Distribuição do Tamanho do Aerossol coletado durante o período em que os dois equipamentos operaram simultaneamente (o MOUDI e o Mini Vol). Os valores foram calculados considerando-se a existência da moda fina e grossa.	66
Figura 4.13: Concentrações médias dos elementos-traço analisados pela técnica PIXE no inverno de 2003: a) Mini Vol Fino; b) Mini Vol Grosso; c) Moudi Fino. O BC e o MP estão em µg.m ⁻³ .	69
Figura 4.14: Comparação entre as concentrações médias dos elementos-traço (soma dos quatro estágios) coletados pelo MD e pelo MPF coletado pelo MV. Nos períodos: a) diurno; b) noturno. * Unidade em µg/m ³	71
Figura 4.15: Razão entre a diferença das concentrações (MV - MD) e a concentração média dos dois (MV + MD)/2 amostradores. Nos períodos: a) diurno; b) noturno.	74

Figura 5.1: Média da concentração do número de partículas a cada duas horas, em função do seu diâmetro de mobilidade elétrica.	84
Figura 5.2: Evolução temporal da concentração média do número de partículas em três faixas de tamanho por cm^3 de ar, comparada com a variação média temporal da concentração de O_3 e NO em $\mu\text{g.m}^{-3}$	84
Figura 5.3: Variação temporal da concentração em número de partículas (partículas por cm^3), em função do diâmetro equivalente de mobilidade elétrica (em nm).	87
Figura 5.4: Variação temporal da concentração do número de partículas (partículas por cm^3), em função do diâmetro equivalente de mobilidade elétrica (em nm).	88
Figura 5.5: Variação temporal do número total de partículas por hora (diâmetro de mobilidade elétrica). A curva em preto é um ajuste médio para a concentração em número.	90
Figura 5.6: Distribuição de tamanho por massa, para os períodos: a) diurno; b) noturno, obtida a partir de um ajuste da distribuição de número para os diâmetros em nm.	95
Figura 5.7: Distribuição de tamanho por massa para todos os dias analisados, nos períodos: a) Diurno; b) Noturno, recuperada a partir da distribuição de número.	96
Figura 5.8: Junção das distribuições de tamanho normalizada pela massa do aerossol do SMPS e MOUDI, durante o período de 01 a 04 de Setembro de 2003.	98
Figura 5.9: Variação Temporal da Concentração em massa estimada a partir do SMPS para a moda de acumulação do MPF: a) Período diurno; b) Período Noturno.	99
Figura 6.1: Porcentagem de participação de cada fonte identificada na massa total do aerossol coletado com o MiniVol: a) Fino; b) Grosso.	106
Figura 6.2: Participação de cada elemento nas fontes identificadas na moda fina: a) Veicular; b) Queima; c) Indústrias; d) Solo.	108
Figura 6.3: Participação de cada elemento nas fontes identificadas na moda grossa: a) Solo; b) Indústrias; c) Marinha.	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90). Fonte: Cetesb, 2003.....	18
Tabela 2.1: Campanha de amostragem de gases e partículas na RMSP, Inverno de 2003, realizado no Campus da Universidade Mackenzie.....	27
Tabela 2.2: Diâmetros de corte (D_{50}) para o MOUDI.....	29
Tabela 2.3: Concentrações em massa ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtidas a partir das amostragens com um Impactador de cascata MOUDI:	34
Tabela 2.4: Concentrações em massa de MPF e de black carbon ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtidas a partir das amostragens com o Mini Vol (Material Particulado Fino):	35
Tabela 2.5: Concentrações em massa de MPG e de black carbon ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtidas a partir das amostragens com o Mini Vol (Material Particulado Grosso):.....	36
Tabela 4.1: Concentrações de PM_{10} obtidas pelo MOUDI e Mini Vol (D indica as amostras coletadas no período diurno e N as coletadas no período noturno).	60
Tabela 4.2: Correlações entre as concentrações obtidas pelo MD e o MV.....	62
Tabela 4.3: Desvio padrão geométrico e diâmetro mediano da massa, para as amostras coletadas pelo Moudi no inverno de 2003.	66
Tabela 4.4: Estatística descritiva dos dados de concentração dos elementos-traço coletados pelo MV e MD (em ng/m^3) para o período diurno. As concentrações do MP e do BC estão em $\mu\text{g}/\text{m}^3$	72
Tabela 4.5: Estatística descritiva dos dados de concentração dos elementos-traço (em ng/m^3) coletados pelo MV e MD para o período noturno. As concentrações do MP e do BC estão em $\mu\text{g}/\text{m}^3$	72
Tabela 4.6: Concentrações médias (em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e desvios-padrão dos compostos constituintes das modas fina e grossa, durante os períodos diurno e noturno, coletadas pelo Mini Vol.	78
Tabela 4.7: Porcentagens de cada fração encontrada no aerossol amostrado com o Mini Vol.	78
Tabela 4.8: Concentrações médias dos compostos para os estágios do MD e respectivos desvios-padrão, no período diurno.....	79
Tabela 4.9: Participação em % das frações em massa encontradas por estágios do MD no período diurno.....	79
Tabela 4.10: Concentrações médias dos compostos estimados para os estágios do MD e respectivos desvios-padrão, no período noturno.	80
Tabela 4.11: Porcentagens de cada fração encontrada por concentração por estágio do MD no período noturno.	81
Tabela 5.1: Estatística descritiva, média de 24 horas do número de partículas por cm^3 de ar, em função do intervalo de tamanho.	90
Tabela 6.1: Análise de Fatores com rotação Varimax, estatística descritiva e comunalidade referentes aos dados de composição elementar coletados pelo MVF.	102
Tabela 6.2: Análise de Fatores com rotação Varimax, e estatística descritiva e comunalidade referentes aos dados coletados pelo MVG.	103
Tabela 6.3: Análise de Fatores com rotação Varimax, estatística descritiva e comunalidade referentes aos dados coletados pelo MDF.....	104
Tabela 6.4: Perfis das Fontes (em $\text{ng}/\mu\text{g}$) em função de seus Elementos-Traço....	107

RESUMO

No inverno de 2003 (de 7 de julho a 5 de setembro) foi realizada uma campanha para amostragem do aerossol na atmosfera da RMSP. Foram utilizados os seguintes equipamentos: impactador de cascata do tipo MOUDI (MD), que permite a determinação da concentração do aerossol depositado em faixas de tamanho para material particulado inalável, e o Mini Vol (MV), que coleta o aerossol fino e grosso. O material coletado pelos dois equipamentos foi analisado através da análise gravimétrica, refletância (Black Carbon - BC) e a técnica PIXE (Particle Induced X-Ray Emission). Como os processos associados aos aerossóis estão principalmente relacionados com seu tamanho, uma propriedade importante a ser discutida é a função de Distribuição de Tamanho por Número (DTN) e massa (DTM). Através dos dados coletados pelo MD, foi possível caracterizar a DTM das partículas em frações de tamanho. Foi utilizado o SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) para a obtenção da DTN, o qual fornece a concentração em número de partículas em diferentes faixas de tamanho. O equipamento utilizado está configurado para amostrar o intervalo de 0,009 a 0,414 μ m. As condições meteorológicas possuem uma grande influência na concentração total do aerossol em suspensão na atmosfera de São Paulo. As amostras coletadas apresentaram uma diferença significativa na massa do particulado entre os períodos analisados nos meses de agosto e setembro, os quais apresentaram diferentes padrões de condições meteorológicas. Através da técnica PIXE foram identificados os seguintes elementos-traço: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Sr, Zr, Pb. A concentração majoritária dos elementos químicos inorgânicos presentes nas amostras é a de compostos derivados de poeira do solo, como por exemplo: Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mn. Foi também estimada a concentração dos óxidos dos elementos encontrados, com o objetivo de calcular o balanço de massa. Os resultados obtidos mostraram que a massa das partículas finas é composta principalmente de BC, seguida dos compostos solúveis e insolúveis, durante os períodos diurno e noturno. A moda grossa é caracterizada principalmente pela presença dos compostos insolúveis, seguida dos solúveis e BC, também para os dois períodos. A Análise de Fatores com rotação Varimax foi aplicada à base de dados correspondente à composição elementar com o objetivo de identificar as fontes que produzem a variância desses dados. Através da Análise de Fatores e da DTN a emissão veicular foi identificada como principal fonte das partículas ultrafinas na região. A ressuspensão de poeira do solo é considerada como a maior fração da massa do aerossol na moda grossa. Esta dissertação vem confirmar outros trabalhos com relação à identificação de fontes em São Paulo - o tráfego de veículos e poeira do solo são as principais fontes de poluição do ar em São Paulo.

ABSTRACT

An aerosol sampling campaign was performed during the winter of 2003 (Jul, 07 – Sep, 05) in the Metropolitan Area of São Paulo (MASP). The following equipments were used: a cascade impactor type MOUDI (MD), which allows the determination of aerosol mass concentration deposited in different sizes distributions ($d_{50\%}$: 18, 10, 5.6, 3.2, 1.8, 1.0, 0.56, 0.32, 0.10 μm), and a Mini Vol (MV), which collects the coarse ($2.5 < d_a < 10 \mu\text{m}$) and fine aerosol ($d_a < 2.5 \mu\text{m}$). The material collected by the two equipments was analyzed through gravimetric procedures, reflectance (for Black Carbon determination), and the PIXE (Particle Induced X-ray Emission) technique (for elemental composition determination). As the processes associated to aerosol are mainly related to its size, an important property to be discussed is the Size Distribution of Particle Number (SDN) and Size Distribution of Mass (SDM) functions. Using the data collected by MD, it was possible to characterize the SDM of the particles as a function of the size. A SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) was used to obtain the SDN, which provides the particle number concentration for size intervals. In this study it was used the interval of 0.009 to 0.414 μm . The total sampled concentration of PM_{10} shows that meteorological conditions have a large influence in the total volume suspended aerosol in the atmosphere of São Paulo, with significant differences in the particle mass between August and September, which presented different meteorological conditions. Through the PIXE technique it was identified the following trace elements: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Sr, Zr, Pb. The majority of the inorganic chemical compounds presented in the sample are of composites derived from dust resuspension, as for example: Al, Si, Ti, Ca, Fe, Mn. It was estimated the oxide concentration of these elements. The obtained results show that the fine particles mass is mainly composed of BC, followed by soluble and insoluble compounds, during day and night periods. The coarse mode is mainly characterized by insoluble compounds, followed by soluble compounds and BC, also during day and night time periods. A statistical analysis of the identified elementary composition was performed using Factor Analysis with the VARIMAX rotation, which provides information about the sources of the pollutants. By means of the analysis performed, corroborated by the SDN, the vehicular emission source was identified as being the most significant of the particles ultrafine in the region. The resuspended soil dust accounted for a large fraction of the coarse mode aerosol mass. Automobile traffic and urban soil dust are the main air pollution sources in São Paulo Mega city area.

1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional e da atividade humana, em áreas urbanas de países em desenvolvimento têm provocado situações de impacto ambiental que englobam problemas sociais, econômicos, habitacionais, de saneamento básico e de poluição das águas, solo e ar (Brasseur et al., 1999). Devido a estas mudanças, a poluição do ar tem sido um tema extensivamente pesquisado nas últimas décadas, caracterizando-se como um fator de grande importância na busca da preservação do meio ambiente e na implementação de um desenvolvimento sustentável, pois seus efeitos afetam de diversas formas a saúde humana, os ecossistemas e os materiais (Cetesb, 2003).

Pode-se então definir poluição atmosférica como à presença de substâncias estranhas no ar, sejam estas gasosas, sólidas ou uma combinação de ambas, em quantidade e durante um tempo de permanência tal que possam provocar efeitos nocivos para a saúde humana, deteriorização dos bens de uso e da paisagem (Giorgio, 1977).

É necessário salientar que a existência da poluição atmosférica em uma determinada região está condicionada à presença de três elementos primários:

- I. Fontes de emissão de contaminantes (chaminés, tubos de escape, etc);
- II. Condições meteorológicas que determinem a dispersão dos contaminantes na baixa atmosfera;
- III. Receptores, animados ou inanimados, sobre os quais incidem e a quem afetam os contaminantes dispersos.

O material particulado em suspensão na atmosfera pode provocar efeitos danosos ao meio ambiente (fauna e flora) e à saúde do ser humano. O efeito no meio ambiente é principalmente devido às partículas depositadas ou absorvidas neste, já os efeitos prejudiciais à saúde são devidos à fração mais fina que permanece em suspensão por longo período de tempo. Contudo, a distribuição de tamanho do aerossol atmosférico torna-se um parâmetro importante de análise, uma vez que a extensão da penetração de partículas no trato respiratório humano depende fortemente desse parâmetro (Celli, 2002).

O presente trabalho tem como principal tema estudar a distribuição de tamanho do aerossol atmosférico da RMSP, tanto em função da massa quanto em função do número, para um estudo de caso que consiste num experimento realizado na região central da cidade durante o período de inverno de 2003 (07 de julho a 05 de setembro). As partículas foram caracterizadas quanto a sua composição, tamanho e fontes principais.

1.1 POLUIÇÃO DO AR

A poluição do ar não é um fenômeno recente. Gases como dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio e monóxido de carbono são continuamente lançados na atmosfera através de mecanismos naturais como atividade vulcânica, emissão pela vegetação, queima de florestas, etc; e processos antropogênicos.

Em meados do século XIII na Inglaterra, iniciou-se a substituição da madeira por carvão, utilizado para aquecimento doméstico e uso industrial. Desde essa época a fumaça decorrente da queima do carvão já era reconhecida como prejudicial para saúde humana. Em 1273, o Rei Edward fez a primeira tentativa para administrar a qualidade do ar, através da proibição do uso do carvão marinho -

carvão oriundo da costa da Inglaterra, o qual gerava mais fumaça quando queimado. O uso do carvão aumentou na Europa durante o século XIX, à medida que a madeira se tornou escassa – em especial próximo das áreas urbanas (Molina et al., 2002).

No final do século XIX tornou-se evidente que a industrialização foi a principal contribuição para o aumento da poluição do ar. A partir desta época, começaram a ser instituídos controles de emissão de fumaça e odores pelas fábricas.

A poluição do ar tem sido, desde a primeira metade do século XX, um grave problema nos centros urbanos industrializados, com a presença cada vez maior dos automóveis, que vieram a somar com as indústrias, como fontes poluidoras. Episódios de poluição excessiva causaram aumento do número de mortes em algumas cidades da Europa e Estados Unidos. O primeiro episódio ocorreu em 1930, no vale de Meuse, Bélgica, entre as cidades de Huy e Liège, uma região com grande concentração de indústrias, sendo distribuídas em uma faixa de aproximadamente vinte quilômetros de comprimento. Nos cinco primeiros dias do mês de dezembro, condições meteorológicas desfavoráveis, como a ausência de ventos, impediram a dispersão dos poluentes, que permaneceram estacionados sobre a região. Imediatamente foi registrado um aumento do número de doenças respiratórias e um excesso de óbitos (60 mortes) até dois dias após o início do episódio (Braga et al., 2002).

Porém o mais clássico, e mais grave, dos episódios acerca dos efeitos deletérios dos poluentes do ar foi o acontecido em Londres. Durante o inverno de 1952, um episódio de inversão térmica impediu a dispersão de poluentes, gerados então pelas indústrias e pelos aquecedores domiciliares que utilizavam carvão como combustível, e uma pluma, composta principalmente por material particulado e

enxofre (em concentrações até nove vezes maiores do que a média de ambos), permaneceu estacionada sobre a cidade por aproximadamente três dias, levando a um aumento de 4.000 mortes em relação à média de óbitos em períodos semelhantes (Molina et al., 2002).

Episódios significativos de poluição do ar também foram relatados em várias cidades dos Estados Unidos. No verão de 1943, a Califórnia registrou seu primeiro episódio de “smog” (termo atribuído à junção das palavras smoke, fumaça, e fog, que significa névoa). Esse episódio causou irritação nos olhos, desconforto respiratório, náuseas, e vômito. A causa foi atribuída a uma indústria local de fabricação de butadieno (atualmente sabe-se que este é um provável cancerígeno), mas quando a empresa fechou, o problema persistiu. Em 1950, cientistas da Universidade da Califórnia observaram que existia um perigo que ameaçava a colheita da agricultura em Los Angeles, e relataram ser um novo tipo de poluição do ar, atualmente conhecido como “Los Angeles Smog” ou “Smog” Fotoquímico. Em contraste com o smog de Londres, este foi gerado em dias quentes, e não em dias frios, nebulosos, caracterizado fortemente pela presença da oxidação de substâncias químicas no ar ambiental, que causam ressecamento dos olhos e desconforto respiratório (Molina et al., 2002).

Apesar de todos esses episódios, somente nos anos 90 surgiu uma consciência ambiental mundial, com a participação de governantes, grupos ambientalistas, população em geral, de que certas medidas eram necessárias, como a diminuição da produção de lixo e uso racional de recursos e desenvolvimento de produtos que não agredissem o meio ambiente (Miranda, 2001).

O Brasil, nas últimas décadas, vem sofrendo com os índices alarmantes de partículas emitidas à atmosfera pelos grandes centros urbanos e por queimadas, o

que vêm causando sérios danos ao meio ambiente como um todo. Mesmo com a vasta gama de equipamentos de proteção ambientais disponíveis, existe ainda um apreciável número de atividades industriais, fontes urbanas e agrícolas que concorrem para o empobrecimento da qualidade do ar (Celli, 2002).

O estado de São Paulo possui áreas com diferentes características e, por isso, necessitam de diferentes formas de monitoramento e controle da poluição. A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é uma área prioritária, já que apresenta uma forte degradação da qualidade do ar, condição característica da maior parte dos grandes centros urbanos. Os poluentes presentes na atmosfera da RMSP estão principalmente relacionados à grande emissão proveniente dos veículos automotores leves e pesados e secundariamente pelas emissões originadas em processos industriais (Cetesb, 2003).

Segundo Braga et al. (2002) as primeiras iniciativas no monitoramento da qualidade do ar ocorreram na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e datam do início dos anos 60. Por iniciativa dos municípios de Santo André, São Bernardo do Campo, São Caetano do Sul e Mauá, em 16 de agosto de 1960 foi firmado um convênio para o controle da poluição das águas e do ar na região, através da Comissão Intermunicipal de Controle da Poluição das Águas e do Ar (CICPAA).

Já na década de 70 as atribuições de controle da qualidade do ar e da água foram transferidas para a Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico (CETESB), inicialmente um centro de tecnologia em engenharia sanitária, fundado em 1968, que com o passar dos anos veio a assumir o controle de todas as atividades relacionadas ao controle da qualidade da água, do ar e do solo no Estado de São Paulo (Braga et al., 2002).

1.2 AEROSSOL ATMOSFÉRICO

O aerossol atmosférico (ou material particulado) é constituído por partículas sólidas e líquidas em suspensão na atmosfera, que variam de alguns nanômetros a dezenas de micrômetros (Seinfeld e Pandis, 1998). Sua composição e tamanho dependem das fontes de emissão e de processos físico-químicos que ocorrem na atmosfera. O tamanho das partículas é, em geral, expresso em relação ao seu tamanho aerodinâmico, definido como o diâmetro de uma esfera que possui densidade unitária e com a mesma velocidade de sedimentação que a partícula em questão (Hinds, 1982).

Como apresentado em Seinfeld e Pandis (1998), o aerossol atmosférico é dividido em dois grupos de diferentes tamanhos: a moda das partículas finas, com diâmetro aerodinâmico menor que $2,5\mu\text{m}$ ($d_a < 2,5\mu\text{m}$), e a moda das partículas grossas, com diâmetro aerodinâmico maior ou igual a $2,5\mu\text{m}$ ($d_a \geq 2,5\mu\text{m}$). Segundo a EPA (Agência de Proteção Ambiental norte-americana) o controle das partículas menores ou iguais a $10\mu\text{m}$ (MP_{10}), também chamadas de partículas inaláveis, se baseou no fato de que estas são as partículas que podem atingir as vias respiratórias inferiores, e não na sua composição química. Este material particulado inalável apresenta uma característica importante que é a de transportar gases adsorvidos em sua superfície até as porções mais distais das vias aéreas, onde ocorrem as trocas de gases no pulmão (Braga et al., 2002).

As partículas de aerossol atmosférico são constituídas por uma mistura de partículas de origem primária (emissões de origem direta da fonte) e secundária (conversão da fase gasosa para a fase particulada). Com relação a sua origem, os aerossóis podem ser originados por fontes naturais ou antropogênicas. Os

processos naturais estão associados em geral aos seguintes processos: ação do vento no solo, gerando poeira, e no mar, resultando no spray marinho; processos de origem biológica (pólen, fungos e bactérias); e por emissões de vulcões. Esses processos mecânicos em geral originam o aerossol primário. O aerossol antropogênico é aquele originado das ações humanas, através de processos industriais e de queima, que em geral levam a emissões de gases que na atmosfera se convertem para a fase particulado, sendo, portanto esse aerossol de origem secundária (Castanho, 1999).

O impacto antropogênico na formação dos aerossóis através da queima de biomassa e combustíveis fósseis e por indústrias, tem aumentado significativamente o número de partículas em suspensão na atmosfera, principalmente em áreas urbanas, como as grandes metrópoles (Raes et al., 2000).

Os aerossóis troposféricos são basicamente compostos por sulfatos, nitratos, amônio, aerossol carbonáceo, sais marinhos (NaCl), metais do solo (Al, Si, Ti, Ca, Fe), metais pesados (Pb, Zn, Cu, V, Ni, Cd, Cr, outros) e água. O aerossol carbonáceo é hoje reconhecido como componente mais abundante em massa do aerossol urbano. Os carbonáceos são constituídos pelo carbono orgânico e o elementar. O primeiro é emitido diretamente por fontes ou é resultado de condensação atmosférica de gases de baixa volatilidade; o segundo também conhecido como Black Carbon, é emitido diretamente na atmosfera por processos de combustão incompleta do carbono (Prospero et al., 1983).

Alguns aerossóis são cancerígenos, como metais constituídos por arsênio, cromo, cádmio, chumbo, cobre, zinco e compostos orgânicos. Os gases poluentes presentes em uma atmosfera urbana são oriundos de produção primária e secundária. Os principais gases tóxicos primários são o NO_x (óxidos de nitrogênio),

SO_x (óxidos de enxofre), CO (monóxido de carbono), CO₂ (dióxido de carbono), NH₃ (amônia), CH₄ (metano), VOC (compostos orgânicos voláteis). Os gases de produção secundária são formados a partir de reações químicas e fotoquímicas na atmosfera como ozônio e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (Castanho, 1999).

Os contaminantes gasosos produzem uma série de efeitos indesejáveis no ser humano e seu ambiente físico, tais como odores desagradáveis, que podem chegar a insuportáveis, irritação nos olhos e tecidos, complicações nos sistemas circulatório e respiratório. Os gases atacam, decompõem e corroem os bens de uso, chegando a provocar prejuízos econômicos de grande magnitude, e no caso de obras de arte expostas aos distintos gases difundidos na atmosfera, os danos além de importantes podem chegar a irreparáveis (Giorgio, 1977).

Os gases do efeito estufa (CO₂, CH₄, O₃ troposférico, N₂O e compostos halogenados) possuem importante papel nas alterações climáticas globais. Compostos gasosos como os clorofluorcarbonos (CFC) e NO_x, emitidos na troposfera e que atingem a estratosfera, são os responsáveis pela destruição do ozônio estratosférico, sendo este o principal absorvedor da radiação ultravioleta prejudicial ao desenvolvimento dos seres vivos.

É evidente que a atmosfera contaminada de uma grande cidade que possua outros tipos de fontes, conterá outros contaminantes além dos descritos, os quais geralmente não se medem de forma contínua, mas que em alguns casos resulta necessário detectá-los e conhecer seu valor médio num curto espaço de tempo. Um conhecimento mais aprofundado da composição e dos processos de formação dos compostos na atmosfera deverá levar a uma necessidade de monitoramento de outros poluentes que não os presentes na legislação. Com o aprimoramento dos

métodos analíticos um número maior de espécies poderá ser monitorado de forma contínua.

1.2.1 Propriedades Físicas do Aerossol

As partículas mais importantes, que influenciam a química e física da atmosfera, são aquelas que estão entre o intervalo de tamanho de 0,002 a 10 μ m. Existem várias propriedades das partículas que são importantes para os processos atmosféricos, as quais são: concentração em número e massa, tamanho, composição química e propriedades aerodinâmicas e ópticas. De todas estas propriedades de descrição do aerossol, o tamanho é a mais importante; está relacionado não apenas com as fontes das partículas, mas também com seus efeitos na saúde, visibilidade e clima (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

1.2.2 Distribuição de Tamanho do Aerossol

O tamanho das partículas de um aerossol monodisperso é definido por um único parâmetro, o diâmetro da partícula. A maioria dos aerossóis, no entanto, são polidispersos com tamanhos variando de duas ou mais ordens de magnitude. Como as propriedades físicas e químicas dos aerossóis são fortemente dependentes do tamanho da partícula, torna-se necessária uma caracterização mais detalhada da distribuição de tamanho por meios estatísticos (Hinds, 1982). Conseqüentemente foi necessário desenvolver métodos que caracterizassem matematicamente as distribuições de tamanho do aerossol. Detalhes das funções matemáticas para a construção das diversas formas de distribuições de tamanho podem ser encontradas

em Hinds (1982), Seinfeld e Pandis (1998), Finlayson-Pitts e Pitts (2000) e Miranda (2001).

Whitby e colaboradores, numa série de artigos clássicos (Whitby et al., 1972a, 1972b; Husar et al., 1972), foram os primeiros a estabelecer e explorar em detalhes o significado da distribuição de tamanho em termos de origem, características químicas e processos de remoção dos grupos de partículas de tamanhos diferentes. Segundo Finlayson-Pitts e Pitts (2000), nesta série de artigos, Whitby e colaboradores sugeriram a existência de três grupos distintos de partícula. Partículas com diâmetro aerodinâmico maior que $2,5\mu\text{m}$, denominadas de partículas grossas e aquelas com diâmetro aerodinâmico menor que $2,5\mu\text{m}$, denominadas de partículas finas. A moda das partículas finas pode ser dividida em partículas com diâmetro aerodinâmico entre $0,08$ e 1 a $2\mu\text{m}$, conhecidas como moda de acumulação, e aquelas com diâmetro aerodinâmico entre $0,01$ e $0,08\mu\text{m}$, chamadas de moda de núcleos de Aitken.

Com os avanços tecnológicos na área de medição das partículas, partículas ultrafinas vêm sendo estudadas cada vez mais, porém como ainda não se estabeleceu uma definição clara para estas partículas, elas são usualmente classificadas como aquelas que possuem diâmetro menor que $0,01\ \mu\text{m}$ (10nm), e são geradas por processos de nucleação homogênea, os quais ainda não são completamente compreendidos (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000). Estudos recentes têm mostrado que o material particulado fino é potencialmente prejudicial à saúde humana, pois pode penetrar no sistema respiratório inferior do pulmão humano (Ynoue e Andrade, 2004).

A Figura 1.1 apresenta o esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico com as quatro modas adaptado por Finlayson-Pitts e Pitts (2000), sendo

a hipótese original com três modas de Whitby e colaboradores, mostrada pela linha sólida. A quarta moda (das partículas ultrafinas), assim como os dois picos observados na moda de acumulação, são representados pela linha pontilhada. A Figura 1.1 também apresenta as principais fontes e processos de remoção para cada uma das modas.

Uma vez liberadas na atmosfera, as partículas de aerossol sofrem processos físicos e químicos, mudando continuamente a distribuição de tamanho. Conjuntos de partículas de diferentes fontes misturam-se em pequenas escalas, por difusão e coagulação, e em grandes escalas por processos de mistura atmosférica. A distribuição de tamanho das partículas é geralmente dividida em duas formas: partículas com diâmetros menores que $1\mu\text{m}$ são formadas pela conversão gás-partícula e as de diâmetros maiores que $1\mu\text{m}$, diretamente por processos mecânicos (ressuspensão de poeira do solo, sal marinho, fragmentos de plantas, etc.). As partículas pertencentes à moda dos núcleos de Aitken têm curto tempo de residência devido à sua alta reatividade química e física. Os componentes desta moda são incorporados em partículas da moda de acumulação. Não existem mecanismos eficientes onde partículas das primeiras duas modas podem converter-se às partículas da terceira, bem como da terceira para as duas primeiras. Os processos de combustão são as principais fontes dos núcleos de Aitken (Prospero et al., 1983).

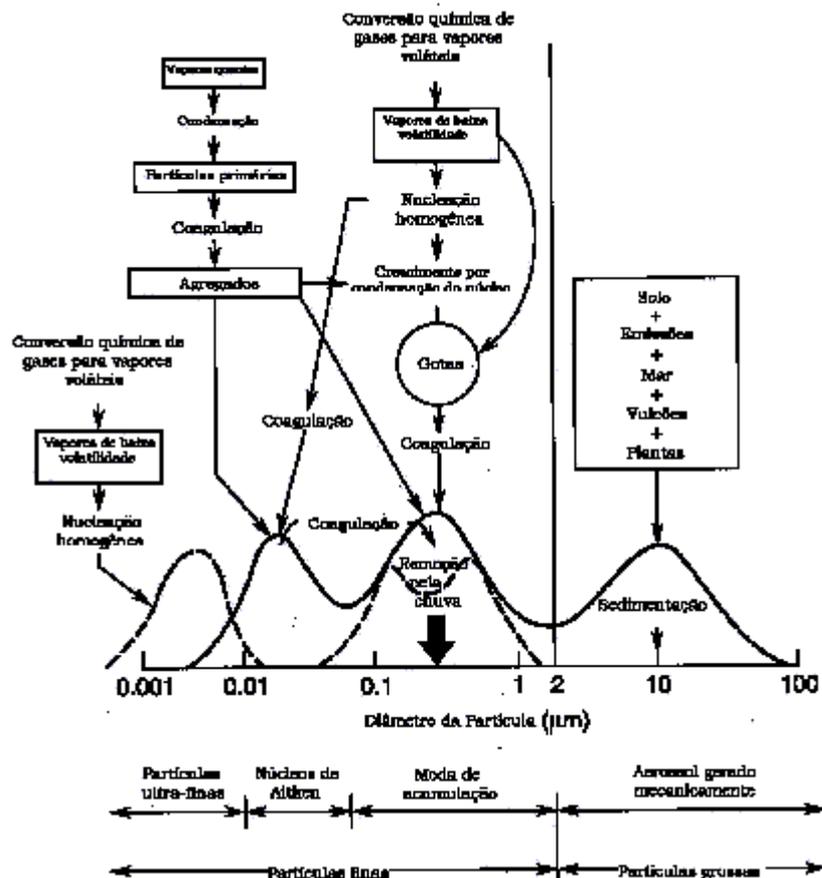


Figura 1.1: Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. A linha sólida é a clássica hipótese de Whitby e colaboradores, e a moda mais à esquerda representada pela linha pontilhada é referente à quarta moda, a moda das partículas ultrafinas (adaptado de Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

As partículas pertencentes à moda grossa, geralmente produzidas por processos mecânicos, como mencionado anteriormente, possuem baixas concentrações e tamanhos maiores. Em função dessas condições, estas partículas primárias normalmente não coagulam entre si, mas outras espécies podem se misturar a elas por meio de troca de massa com a fase gasosa. Em função de seu tamanho, estas partículas grossas são rapidamente removidas pelo processo de lavagem atmosférica através da precipitação. Sua composição química reflete a sua origem, predominando os compostos inorgânicos como poeira e sal marinho. A maioria das partículas biológicas como esporos e pólen também tendem a se encontrar na moda grossa (Ynoue, 2004).

Apesar dessa relação entre tamanho e origem das partículas, isso não significa que compostos e elementos associados a processos mecânicos são sempre encontrados exclusivamente na moda grossa.

Partículas da moda de acumulação com diâmetros de 0,08 a 1-2 μ m são normalmente geradas pela condensação heterogênea de vapores de baixa volatilidade em partículas já existentes e pela coagulação entre as partículas da moda de nucleação ou, mais provavelmente, pela coagulação entre as partículas da moda de nucleação e a moda de acumulação. As taxas de coagulação para partículas da moda de nucleação com partículas maiores da moda de acumulação são normalmente muito maiores do que as taxas de coagulação entre as partículas da moda de nucleação, pois há uma combinação de alta mobilidade das partículas pequenas com as áreas maiores das partículas grandes (Finlayson-Pitts e Pitts, 2000).

Chama-se de nucleação o processo que ocorre quando as moléculas gasosas se agregam formando aglomerados. Se o raio deste aglomerado atingir o raio crítico, este aglomerado se torna estável, originando uma partícula. A coagulação ocorre quando duas partículas colidem devido a movimentos relativos entre as duas e se juntam formando partículas maiores, fazendo com que haja uma redução na concentração em número, porém uma conservação na concentração em massa das partículas da atmosfera (Ynoue, 2004).

A remoção dos poluentes atmosféricos envolve dois processos básicos: a) deposição seca (partículas se sedimentam em direção à superfície por ação da gravidade, e ainda da impactação e difusão); b) deposição úmida, que envolve o processo chamado de rainout (incorporação de partículas em gotas de chuva, em processos que ocorrem dentro da nuvem) e outro chamado de washout

(incorporação de partículas em gotas de chuva, em processos que ocorrem abaixo da base da nuvem, ou seja, é o processo conhecido como lavagem atmosférica) (Miranda, 2001).

1.2.3 Efeitos dos Aerossóis Atmosféricos - Saúde e Clima

Uma das características mais evidentes da poluição é a redução da visibilidade. Esta é reduzida pela absorção e espalhamento de luz por gases e partículas. A absorção em certos comprimentos de onda por moléculas de gases e partículas é em alguns casos responsável pelas colorações na atmosfera (em geral alaranjada em áreas urbanas). Já o espalhamento por partículas causa a redução da visibilidade. Os principais aerossóis que contribuem para reduzir a visibilidade são os que envolvem compostos de sulfatos, nitratos, orgânicos, carbono elementar e poeira do solo. Partículas com diâmetros entre 0,1 e 1 μ m são as que mais contribuem para a redução da visibilidade (Miranda, 2001).

Em São Paulo, este problema da visibilidade tem chamado a atenção dos órgãos competentes, podendo estar relacionado à presença, maior ou menor, de aerossol solúvel naquela localização e período, e portanto, também à umidade relativa (Ccyollo e Andrade, 2002).

Os aerossóis podem espalhar ou absorver a radiação solar incidente na atmosfera. As partículas podem diminuir a radiação que atinge a superfície, aumentando ou diminuindo o albedo planetário. Caso a partícula seja absorvedora, causa aquecimento da atmosfera como, por exemplo, o Black Carbon que é um forte absorvedor da luz visível, ou partículas derivadas dos minerais, os quais absorvem energia no comprimento de onda longa (infravermelho). Ocorrendo o espalhamento,

parte da radiação é refletida de volta para o espaço, provocando assim resfriamento na superfície da Terra. Partículas finas são efetivas no espalhamento da radiação solar. A composição química do aerossol e seu tamanho determinam o tipo de interação característica entre o material particulado e a radiação.

Os aerossóis podem também influenciar no crescimento de nuvens e na formação de chuva. Muitos são eficientes como núcleos de condensação de nuvens (NCN), mas também podem ser afetados pelas nuvens, ocorrendo condensação de vapor d' água em partículas, ou incorporação de partículas por gotas. Se houver precipitação, o aerossol é removido; se a água evapora, o aerossol é regenerado, entretanto seu tamanho e composição terão sido modificados. Ainda alguns gases podem reagir na atmosfera e formar partículas, as quais são incorporadas em nuvens, onde servem também como NCN. Um exemplo clássico é a incorporação das partículas de sulfato numa nuvem de chuva e sua deposição na água de chuva (Miranda, 2001).

Cerca de 80% dos núcleos de condensação de nuvens gerados globalmente provêm de aerossóis marinhos, o que os torna muito importantes no balanço de radiação (Ccoyllo e Andrade, 2002). Os núcleos de condensação de nuvens podem estar alterando o regime de chuvas na região de São Paulo (Andrade e Dias, 1999).

Além de todas estas implicações na visibilidade e no clima, os aerossóis têm impactos significativos na saúde. Os efeitos adversos da poluição na saúde são mais notados em crianças, idosos e em pessoas que sofrem de doenças respiratórias e cardiovasculares. Nestas pessoas, os poluentes levam a um agravamento nas doenças de base, promovendo infecções mais graves como bronquites, pneumonia, asma, câncer, chegando até a morte (Seinfeld, 1986; Castanho, 1999; Braga et al., 2002).

Através de uma análise dos estudos realizados em diversos centros urbanos, Braga e colaboradores (2002) chegaram as seguintes conclusões:

- ✓ As concentrações de poluentes atmosféricos encontradas em grandes cidades acarretam infecções agudas e crônicas no trato respiratório, mesmo em concentrações abaixo do padrão de qualidade do ar. A maior incidência de patologias, tais como asma e bronquite, está associada com as variações das concentrações de vários poluentes atmosféricos;
- ✓ A mortalidade por patologias do sistema respiratório apresenta uma forte associação com a poluição atmosférica; as populações mais vulneráveis são as crianças, idosos e aquelas que apresentam doenças respiratórias crônicas;
- ✓ O material particulado inalável, com dimensão inferior a $10\mu\text{m}$ e mais recentemente o inferior a $2,5\mu\text{m}$, é apontado como o poluente mais freqüentemente relacionado com danos à saúde;
- ✓ Sinais, cada vez mais evidentes, mostram serem os padrões de qualidade do ar inadequados para a proteção da população mais susceptível à poluição atmosférica. Vários estudos demonstraram ocorrência de efeitos mórbidos em concentrações abaixo dos padrões de qualidade do ar.

Devido aos efeitos prejudiciais dos poluentes aos seres humanos foram definidos padrões de qualidade do ar.

1.3 PADRÕES DE QUALIDADE DO AR

Um padrão de qualidade do ar define legalmente o limite máximo para a concentração de um componente atmosférico que garanta a proteção da saúde e do bem estar das pessoas. Os padrões de qualidade do ar são baseados em estudos

científicos dos efeitos produzidos por poluentes específicos e são fixados em níveis que possam propiciar uma margem de segurança adequada (Cetesb, 2003)

Através da Portaria Normativa nº348 de 14/03/90 o IBAMA (Instituto Brasileiro de Apoio ao Meio Ambiente) estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar e os respectivos métodos de referência, ampliando o número de parâmetros anteriormente regulamentados através da Portaria GM0231 de 27/04/76. Os padrões estabelecidos através dessa portaria foram submetidos ao CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) em 28/06/90 e transformados na Resolução CONAMA nº. 03/90.

Existem dois tipos de padrões de qualidade do ar: o primário e o secundário. São padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo. São padrões secundários de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Os padrões secundários podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo. Nas áreas urbanas aplicam-se somente os padrões primários, os secundários são aplicados em áreas de preservação (Castanho, 1999). A Tabela 1.1 apresenta os valores dos padrões nacionais de qualidade do ar para os poluentes presentes na legislação, isto é, para o particulado total em suspensão, para as partículas inaláveis, fuligem (black carbon), particulado fino e os gases dióxido de enxofre, dióxido de nitrogênio, monóxido de carbono e ozônio.

Tabela 1.1 Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90). Fonte: Cetesb, 2003.

POLUENTE	TEMPO DE AMOSTRAGEM	PADRÃO PRIMÁRIO	PADRÃO SECUNDÁRIO	MÉTODO DE MEDIÇÃO
		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	
partículas totais em suspensão	24 horas ¹	240	150	amostrador de grandes volumes
	MGA ²	80	60	
partículas inaláveis	24 horas ¹	150	150	separação inercial/filtração
	MAA ³	50	50	
fumaça	24 horas ¹	150	100	refletância
	MAA ³	60	40	
dióxido de enxofre	24 horas ¹	365	100	pararosanilina
	MAA ³	80	40	
dióxido de nitrogênio	1 hora ¹	320	190	quimiluminescência
	MAA ³	100	100	
monóxido de carbono	1 hora ¹	40.000	40.000	infravermelho não dispersivo
		35ppm	35ppm	
	8 horas ¹	10.000	10.000	
ozônio	1 hora ¹	9ppm	9ppm	quimiluminescência
		160	160	

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

2 - Média geométrica anual.

3 - Média aritmética anual.

A determinação sistemática da qualidade do ar deve ser, por questões de ordem prática, limitada a um restrito número de poluentes, definidos em função de sua importância e dos recursos materiais e humanos disponíveis. De uma forma geral, a escolha recai sempre sobre um grupo de poluentes que servem como indicadores de qualidade do ar, consagrados universalmente: dióxido de enxofre (SO_2), material particulado (MP), monóxido de carbono (CO), ozônio (O_3) e dióxido de nitrogênio (NO_2). A razão da escolha desses parâmetros como indicadores de qualidade do ar está ligada à sua maior frequência de ocorrência de violação dos padrões e aos efeitos adversos que causam ao meio ambiente (Cetesb, 2003).

1.4 REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO – RMSP

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é um dos dez maiores conglomerados urbanos do mundo, com aproximadamente dezessete milhões de habitantes. O clima na RMSP pode ser resumido como seco no inverno e úmido no verão. De setembro a abril, a área é dominada por vento úmido do Sul e ocorrência de sistemas frontais, resultando em precipitações e nuvens de baixa altitude. Durante o inverno, formações de alta pressão no Oceano Atlântico ao leste, dirigem-se para o norte, produzindo ventos fracos provenientes da costa (normalmente inferior a $1,5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, e muitas horas de calmaria - velocidade do vento em superfície inferior a $0,5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), fortes inversões térmicas de subsidência (abaixo de 200m) e céu claro. Sua precipitação média anual é de 1900 mm, com temperatura média que varia entre 15 e 22°C (INMET, 2004).

Durante o período chuvoso, grandes áreas de instabilidade alimentadas pela umidade proveniente do oceano, se formam na região sul e sudeste e se associam à passagem de frentes frias organizando, dessa forma, intensa atividade convectiva e aumentando sobremaneira a precipitação na faixa leste do estado, onde se encontra a RMSP. Dessa forma, durante este período as condições de dispersão dos poluentes emitidos na atmosfera são bastante favoráveis. Já no período seco, a região encontra-se sob o domínio dos anticiclones (sistemas de altas pressões) subtropical e polar. Os sistemas frontais, provenientes do extremo sul do continente, atuam de maneira rápida na região, causando pouca precipitação (Cetesb, 2003).

A qualidade do ar na Região Metropolitana de São Paulo é determinada por um complexo sistema de fontes móveis (veículos automotores) e fixas (indústrias), pela topografia e pelas condições meteorológicas da região. As emissões veiculares

desempenham hoje um papel de destaque no nível de poluição do ar na RMSP, uma vez que as emissões industriais, principalmente de dióxido de enxofre e material particulado, já se encontram em avançado estágio de controle (Cetesb, 2003). Segundo o Relatório de Qualidade do Ar do Estado de São Paulo elaborado pela Cetesb em 2003, os padrões diários ($150\mu\text{g.m}^{-3}$) e anual ($50\mu\text{g.m}^{-3}$) do PM_{10} são frequentemente ultrapassados. Quanto ao nível de atenção ($250\mu\text{g.m}^{-3}$ - 24 horas), não houve ultrapassagens nos últimos quatro anos. Com relação ao material particulado fino ($\text{PM}_{2,5}$) utiliza-se o padrão anual proposto pelos Estados Unidos ($15\mu\text{g.m}^{-3}$) como referência para comparação. Verifica-se que este valor é excedido nas estações que amostram este poluente.

1.5 O AEROSSOL ATMOSFÉRICO DA RMSP

O aerossol atmosférico de São Paulo vem sendo estudado há muitos anos, sendo que os primeiros trabalhos do Grupo de Estudos de Poluição do Ar (GEPA), atual LFA (Laboratório de Física Aplicada), do Instituto de Física da USP datam de 1976 (Orsini e Bouéres, 1977). A preocupação inicial era com a caracterização do aerossol do ponto de vista de sua composição química elementar e distribuição de tamanho. Inicialmente grandes avanços foram alcançados nas metodologias de amostragem e metodologias analíticas. Essas metodologias foram aplicadas para várias regiões urbanas e remotas, como exemplos podem ser citados os trabalhos do LFA na Antártica (Artaxo et al., 1990; Artaxo et al., 1992), na Amazônia (Artaxo et al., 1988; Artaxo et al., 1990; Artaxo, 1990), em São Paulo (Andrade, 1993; Andrade et al., 1994), Cubatão (Kerr, 1996, Chalita, 1987 e Echalar, 1991) e em outras cidades brasileiras (Orsini et al., 1986). Muitos trabalhos têm sido realizados sobre o aerossol atmosférico da Região Metropolitana de São Paulo. Os primeiros trabalhos

concentraram-se em um levantamento da composição elementar desse aerossol como em Orsini e Bouéres (1977), Orsini et al. (1984). Numa segunda etapa foram buscadas as fontes desse particulado como em Andrade, (1986); Andrade et al. (1994); e em Ccoyllo e Andrade (2002) estudaram-se as relações entre a concentração de aerossóis e as condições meteorológicas. Nos trabalhos mais recentes foram determinadas as relações entre o aerossol e a radiação como em Miranda et al. (2002). Ynoue (2004) realizou um estudo com a aplicação de modelos numéricos para a descrição da formação, crescimento e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano da RMSP.

Vários estudos foram realizados com base no uso dos modelos receptores para a identificação de fontes de material particulado na RMSP, em especial, desde 1983. Os resultados sofrem variações em função do local, período do ano e evolução ao longo dos anos, mas algumas consistências se mantêm, principalmente aquelas relacionadas às categorias de fontes e participação na massa do material particulado fino (Ccoyllo, 2002).

No período de 1983 a 1984 (inverno de 1983, verão de 1984 e inverno de 1984), foram realizadas campanhas de amostragem no IFUSP, sendo realizado um estudo para a identificação das fontes para o Material Particulado Fino (MPF) e para o Material Particulado Grosso (MPG) por Andrade (1986). Em outro experimento realizado de 30/09/86 à 11/12/86 com amostragens no telhado do edifício principal do Instituto de Física, também foi feita a identificação das fontes de MPF e MPG por Andrade (1993). De 19 de junho a 8 de agosto de 1989 foi realizado um experimento denominado SPACEX (São Paulo Atmosphere Characterization Experiment), com a participação de vários grupos de pesquisa. As fontes identificadas podem ser encontradas em Andrade et al. (1994). Dados de aerossóis

foram coletados na Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (FMUSP) pelo LFA de 13 de junho a 2 de setembro de 1994. Os resultados da identificação das fontes podem ser encontrados em Ccoyllo e Andrade (2002). Outra campanha de amostragem de aerossol foi realizada, pelo LFA, entre 10 de junho e 10 de setembro de 1997 e no período de 16 de janeiro a 06 de março de 1998. A identificação das fontes foi realizada por Castanho (1999).

1.6 OBJETIVO

O objetivo central deste trabalho é contribuir na caracterização do aerossol atmosférico na região central de São Paulo, no período de inverno, principalmente para a moda correspondente às partículas finas. Essa análise baseia-se na determinação das distribuições de tamanho por massa e número do aerossol atmosférico, na determinação da sua composição elementar, de suas fontes e o balanço de massa.

O estudo de caso constituiu-se em uma campanha de amostragem no centro da cidade, no teto do edifício principal da Universidade Mackenzie (coordenadas 23° 32,35' S, 46° 39,08' W), no período de inverno de 2003. Nesse estudo buscou-se:

- ✓ Caracterizar o material inalável (MP_{10}) e o material particulado fino ($MP_{2,5}$), através da determinação da sua composição elementar em diferentes tamanhos;
- ✓ Determinar as distribuições de tamanho das partículas medidas em massa e número;
- ✓ Verificar a influência das condições meteorológicas na variabilidade das concentrações dos poluentes;

- ✓ Obter o balanço de massa, identificando as frações dos compostos inorgânicos, dividido em solúveis e insolúveis, e a fração de black carbon constituintes das amostras coletadas;
- ✓ Identificar as principais fontes através de modelos receptores;
- ✓ Quantificar a contribuição de cada fonte nas concentrações do particulado medido;
- ✓ Identificar o perfil da concentração elementar de cada uma das fontes.

É importante ressaltar que a escolha do lugar para este estudo foi o interesse em estudar-se um local central mais próximo das emissões primárias dos poluentes. Estudos anteriores concentraram-se na sua maioria em áreas mais afastadas das emissões diretas, em especial das fontes móveis.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 LOCAL DE ESTUDO

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) está localizada a 23°S e 46°W, na porção sudeste do Brasil. Possui uma área de 8051km² com uma população superior a 17 milhões de habitantes, distribuída em uma área urbanizada de maneira desordenada em 1747km² dessa área, consistindo na região mais industrializada e mais populosa da América Latina. A região sofre todo tipo de problemas ambientais, dentre os quais está a deterioração da qualidade do ar, devida às emissões atmosféricas de cerca de 2000 indústrias de alto potencial poluidor e por uma frota de aproximadamente 7,5 milhões de veículos, frota esta que representa 1/5 do total nacional (Cetesb, 2003).

Saliente-se que o Brasil é o único país no mundo que conta com uma frota veicular que utiliza etanol em larga escala como combustível. Os veículos movidos a etanol hidratado representam 15,1% da frota de RMSP e os movidos à gasolina (mistura 22% de etanol e 78% de gasolina) representam 70,2%, sendo, portanto que o álcool corresponde a 34% do combustível consumido. Os veículos do tipo “flex-fuel” (bicombustível), lançados recentemente no mercado, correspondem a 0,1%, e as motocicletas representam 8,8%. Já os veículos movidos à diesel representam 5,8% da frota. Deve-se também destacar que a frota da RMSP é bastante antiga, sendo que cerca de 50% desta é anterior ao ano de 1994 (Cetesb, 2003).

As coletas de aerossol foram realizadas na Universidade Mackenzie, localizada à 23° 32,35' S, 46° 39,08' W na região central da cidade de São Paulo (Figura 2.1). Os dados meteorológicos foram obtidos junto à Estação Climatológica

do IAG, situada no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (PEFI), no bairro da Água Funda, parte sudeste da cidade (23°39' S, 46°37' W).

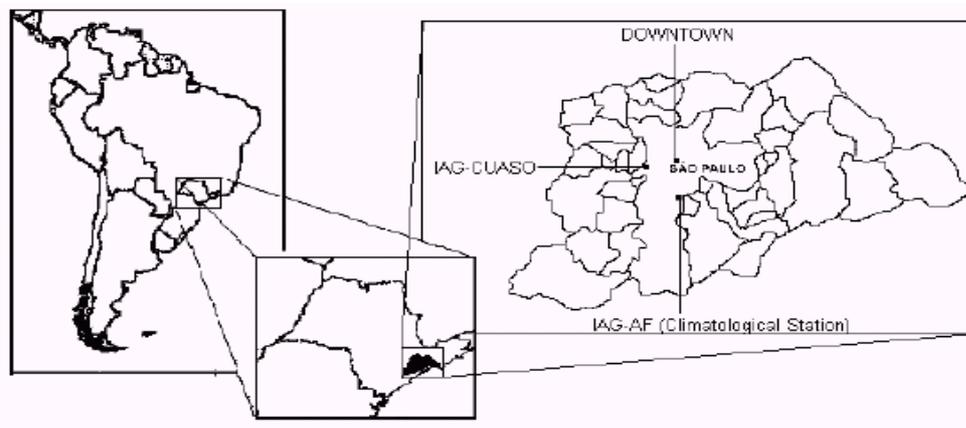


Figura 2.1: Localização da área de amostragem, no centro da cidade (downtown) e da estação climatólogica do IAG Água Funda.

2.2 PERÍODO DO EXPERIMENTO E COLETA DO AEROSSOL

No inverno de 2003 (07 de julho a 05 de setembro) foi realizada uma campanha de amostragem de aerossol atmosférico da RMSP. Esta campanha foi organizada pelo Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt – IAG/USP) utilizando os seguintes equipamentos: impactador em cascata tipo MOUDI (Microorifice Uniform Deposit Impactor), que permite a determinação da concentração do aerossol depositado em faixas de tamanho para material particulado inalável e o Mini Vol, que foi utilizado neste trabalho para amostrar o aerossol em duas modas: moda grossa ($2,5 < d_a \leq 10,0 \mu\text{m}$) e moda fina ($d_a \leq 2,5 \mu\text{m}$). Para a determinação da distribuição de número foi utilizado o equipamento SMPS – Scanning Mobility Particle Sizer, da TSI, pertencente ao LFA do Instituto de Física da USP.

O MOUDI esteve em operação durante 12 horas do período diurno (7h às 19h) e 12 horas no período noturno (19h às 7h), entre os dias 04 e 06 de agosto e

de 01 a 05 de setembro, num total de 8 dias de amostragem. Considerou-se neste trabalho como Material Particulado Fino (MPF) a soma dos estágios com $D_{50} \leq 1 \mu\text{m}$.

O Mini Vol operou durante todo o experimento, sendo seus filtros trocados de 12 em 12 horas, separando assim o período diurno e noturno da mesma forma que para o MOUDI. O SMPS esteve em operação de 15 de agosto a 04 de setembro, com seus dados computados para médias horárias. Neste experimento houve a participação de outros grupos de pesquisa, o que possibilitou um levantamento mais detalhado da composição de gases e partículas traço na RMSP (Tabela 2.1). Nessa tabela são apresentados os parâmetros que foram analisados durante a campanha experimental e o grupo responsável por cada parâmetro medido. Neste trabalho serão apresentados os resultados referentes à descrição das características dos aerossóis atmosféricos.

Tabela 2.1: Campanha de amostragem de gases e partículas na RMSP, Inverno de 2003, realizado no Campus da Universidade Mackenzie.

Variáveis medidas	Espécies	Grupo	Instrumento / método analítico
^{2,3} Dist. de tamanho do AA, composição	Elementos, íons, cátions,	LAPAt	Impactador em cascata – MOUDI Minivol / PIXE e HPLC
² COVS	Alcanos, isopreno, Benz, m,p xileno, 1,3,5-tri	LAPAt e LEMA	Cartuchos com Tenax TA e Carbotrap CG/MS – dessorção térmica
² Carbonilas	Formal, acetal e etc.	LAPAt e LEMA	Sepaks, com DNPH HPLC / espectrofotometria de absorção (visível)
² COVS	Benz, n-hept, tol, clorob, etilbenz, o, m, p-xileno, cumeno, 1,3,5-tri e n-decano	LPDTA	STS 25 / Cartuchos com adsorvente Tenax TA/ CG/MS
² COVS	43 compostos podem ser identif e quantif.	LQA	Canister / CG/MS
⁴ Carbonilas	Formal, acetal e etc	LQA	HPLC / espectrofotometria de absorção (visível)
Carbono total	frações “soot” e orgânico	LFA	Aetalômetro/ Automático
Material Particulado	Inálavel	LFA	TEOM/ Automático
Material Particulado		LFA	Nefelômetro
³ Material particulado	10 µm	LEMA e LAPAt	Hivol
¹ Material particulado	Distribuição de número	LFA	SMPS

1- início em 10/08/03; 2- coletados somente na fase intensiva de 04/08/03 à 06/08/03; 3- coletados de 01/09 a 05/09; 4- coletado no IPEN; LAPAt = Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos - IAG/USP; LEMA = Laboratório de Estudos do Meio Ambiente – IQ/USP; LFA = Laboratório de Física Aplicada – IF/USP LQA = Laboratório de Química Ambiental – IPEN; LPDTA = Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais – FEQ/UNICAMP; MOUDI= Micro-Orifice Uniform Deposit Impactador; PIXE= Proton Induced X-Ray Emission; HPLC= Hight Performance Liquid Chromatography; CG/MS= Cromatografia Gasosa/Espectrômetro de Massa; DNPH= 2,4-dinitrofenil-hidrazina; STS25= Sequential Tube Sample; TEOM= Tapered Element Oscillating Microscale; CG/FID= Cromatografia Gasosa/Flame Ionization Detector; SMPS= Scanning Mobility Particle Sizer; Dist.=distribuição; AA= aerossol; benz= benzeno; tol= tolueno; n-hept= n-heptano; clorob= clorobenzeno; etibenz= etilbenzeno; 1,3,5-tri= 1,3,5-trimetilbenzeno; formal= formaldeído; acetal=acetaldeído;

2.3 DESCRIÇÃO DOS EQUIPAMENTOS PARA AMOSTRAGEM DO AEROSSOL

2.3.1 Impactador de Cascata com Deposição Uniforme (MOUDI):

O MOUDI é um impactador de cascata de nove estágios com placas de impactação rotativas de forma a ocorrer uma deposição uniforme em áreas circulares de aproximadamente 25mm de diâmetro. O fluxo é de aproximadamente 20lpm e os diâmetros de corte variam de 10 a 0,05 μ m. Um pré-impactador fica no inlet e ainda um filtro final na base do equipamento. Cada estágio consiste de uma placa de impactação para o estágio precedente e uma de orifícios para o mesmo. Pela rotação alternada dos estágios, a deposição é distribuída uniformemente (Marple et al., 1986).

O princípio de operação do MOUDI é semelhante ao de outros impactadores de cascata com múltiplos orifícios: em cada estágio, um jato de ar atinge a placa de impactação e partículas maiores que o diâmetro de corte do estágio são coletadas. As menores são coletadas no próximo estágio, onde os orifícios são menores. Este processo continua até que as menores partículas sejam retidas no after-filter. A

Tabela 2.2 mostra os diâmetros de corte (D_{50}) do MOUDI utilizados para todos os estágios - esse diâmetro é definido como aquele onde são coletadas 50% das partículas com esse diâmetro. O inlet tem como objetivo limitar as partículas que entram no impactador, ou seja, é um limite para as partículas coletadas no primeiro estágio.

Na Figura 2.2 tem-se uma vista do equipamento. Neste estudo utilizaram-se filtros de policarbonato de 47mm de diâmetro e orifícios de espessura 8 μ m (Nuclepore[®]); para o after-filter foi utilizado um filtro de teflon de 37 mm de diâmetro, que permite a coleta de todas as partículas menores que 0,1 μ m.

Tabela 2.2: Diâmetros de corte (D_{50}) para o MOUDI.

Estágio	Diâmetro de Corte(μm) – D_{50}	Número de Orifícios
<i>inlet</i>	18,0	1
1A	10,0	1
2A	5,60	10
3A	3,20	10
4A	1,80	20
5A	1,0	40
6A	0,56	80
7A	0,32	900
8A	0,18 (não funcionou)	900
9A	0,10	2000
10A	0,056 (não funcionou)	2000
<i>After filter</i>	0	--



Figura 2.2: O impactador MOUDI.

2.3.2 Mini Vol

O Mini-Vol da “Airmetrics” é um amostrador portátil para monitorar PM_{10} . É basicamente composto de um compressor (funcionando a aproximadamente 5 lpm) controlado por um timer programável, um totalizador de tempo para registrar o número de horas que o compressor funcionou e um rotâmetro para medida do fluxo de ar durante o período de amostragem.

O princípio de operação consiste na aspiração do ar através de um separador de tamanho de partículas e depois até a superfície do filtro. A separação das

partículas é conseguida por filtração e impactação nos filtros. O sistema de amostragem consiste de dois filtros para coleta de material particulado fino e grosso (Figura 2.3).



Figura 2.3: Ilustração do MiniVol, Coletor de PM₁₀.

2.3.3 Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS)

Este equipamento foi operado pelo grupo de Física Aplicada do IF/USP com o objetivo de obter a distribuição de tamanho do aerossol atmosférico por número. O Scanning Mobility Particle Sizer consiste de um classificador eletrostático que separa as partículas por tamanho de acordo com sua habilidade em atravessar um campo elétrico, e ainda de um contador de partículas (Harrison et al., 1999; Morawska et al., 1999, Shi et al., 2001).

O equipamento usa uma técnica de detecção por cargas elétricas. Primeiramente o aerossol passa por um impactador inercial onde as partículas maiores que o limite de detecção são removidas. Em seguida as partículas entram num neutralizador de íons bipolar. Num analisador diferencial, as partículas são separadas de acordo com sua carga elétrica (num potencial negativo), assim partículas com carga negativa são repelidas e depositadas em outra superfície, as

de carga neutra saem com o fluxo de ar e as positivamente carregadas depositam-se na superfície carregada negativamente (Figura 2.5).

A mobilidade elétrica é inversamente proporcional ao tamanho das partículas. Para partículas esféricas pode-se considerar que o diâmetro de mobilidade elétrica é igual ao diâmetro de Stokes. Saindo desse analisador diferencial, as partículas entram num contador, resultando na concentração em número. O intervalo de tamanho é para partículas na moda fina (de 0,003 a 1,0 μm) e devido à configuração e ao classificador eletrostático e contador de partículas, o equipamento é bastante flexível, podendo-se utilizar, por exemplo, somente o contador. Outras aplicações consistem em estudos dos processos de combustão, medida de poluição indoor e toxicologia do aerossol inalável.

O modelo utilizado foi o 3936NL25, o qual inclui como principais componentes um classificador eletrostático (modelo TSI 3080N), um contador de partículas (modelo TSI 3025A-S) e o software AIM3936 (Figura 2.4). Neste estudo o intervalo de tamanho utilizado foi entre 0,009 μm e 0,414 μm . O SMPS esteve em operação de 15 de agosto a 04 de setembro de 2003, com seus dados processados para média horária.



Figura 2.4: Foto do equipamento SMPS.

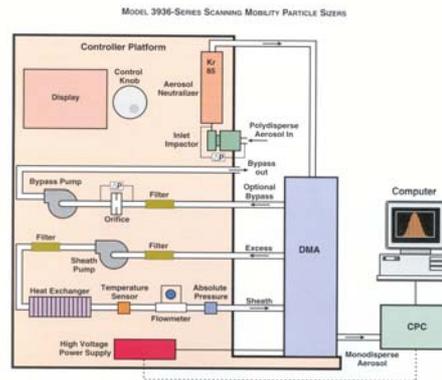


Figura 2.5: Esquema de funcionamento do SMPS – Scanning Mobility Particle Sizer

2.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

2.4.1 Análise Gravimétrica dos Dados

Todos os filtros Nuclepore amostrados com o MOUDI e Mini Vol foram submetidos à análise gravimétrica, isto é, foram pesados, antes e depois da amostragem, em uma balança eletrônica de precisão nominal $1\mu\text{g}$ (METTLER), pertencente ao LFA (IF-USP). Neste procedimento, antes da pesagem, os filtros ficam sob a ação de fontes de Po^{210} a fim de serem descarregados eletrostaticamente. Então são feitas duas pesagens com um intervalo médio de 24 horas, calculando-se uma média entre as duas medidas. Este procedimento é realizado dentro de uma sala com temperatura ambiente de 25°C e umidade relativa de 60%. De posse das massas antes e depois da amostragem, do volume total amostrado (obtido com um totalizador de volume), foram calculadas as concentrações em massa depositadas subtraindo-se os valores dos filtros de controle, isto é, não amostrados. Estes filtros não amostrados são chamados de “brancos”, os quais são utilizados para determinar uma possível contaminação, durante o processo de transporte, manuseio e realização dos experimentos.

2.4.2 Análise de Refletância

Para determinação das concentrações de carbono elementar (“**Black Carbon**” - **BC**) presentes nas amostras, utilizou-se a técnica de refletância de luz, com um Reflectômetro, marca “Diffusion Systems Ltd.” modelo “Smoke Stain Reflectometer-Model 43” (Yamasoe, 1994; Longo, 1999; Ccyollo, 2002), o qual pertence ao LFA do Instituto de Física da USP. Foram analisados os filtros finos e grossos coletados pelo MOUDI e Mini Vol.

O carbono elementar é produto da queima de combustíveis fósseis, funcionando como traçador da emissão veicular, particularmente de veículos à diesel. Por esta razão em vários trabalhos são realizadas medidas de BC em regiões urbanas, para identificação das fontes veiculares (Watson et al.,2002).

A técnica de refletância consiste na incidência de luz de uma lâmpada de Tungstênio no filtro amostrado, que reflete uma intensidade inversamente proporcional à quantidade de BC presente (Yamasoe, 1994). Como as partículas de BC são boas absorvedoras de luz, quanto maior a sua presença, menor a intensidade de luz refletida pelo filtro e menor a detectada pelo fotosensor. A curva de calibração da luz refletida pela quantidade de Black Carbon foi obtida empiricamente para o equipamento utilizado neste trabalho, por Loureiro et al. (1994) e posteriormente, utilizada por Castanho (1999) e Ccyollo (2002), e é dada pela equação 2.1, que indica como a partir da refletância medida pode-se determinar a massa do BC presente na atmosfera (Castanho, 1999).

$$BC\left(\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}\right) = (30,90 - 15,454 * \log(R)) * \frac{A}{V} \quad (2.1)$$

onde:

R é a refletância (%); A é a área do filtro - no Mini Vol a área é de 13,2cm² e no Moudi a área é de 15,14cm²; e V é o volume de ar amostrado (m³).

Os dados da análise gravimétrica e da refletância dos filtros coletados são apresentados nas Tabela 2.3, 2.4 e 2.5, coletados no experimento realizado de 07 de julho a 05 de setembro de 2003 no campus da Universidade Mackenzie. São apresentados os dados de concentração em massa de particulado fino, grosso e BC para cada período de amostragem, por amostrador.

Tabela 2.3: Concentrações em massa ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtidas a partir das amostragens com um Impactador de cascata MOUDI:

Período	Data	Estágios D ₅₀ (μm)	μg.m ⁻³	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	9A	AF
				10	5,6	3,2	1,8	1	0,56	0,32	0,1	0,05
7 - 19h	4/ago	MD 1	Massa	7,76	30,61	6,24	5,28	5,25	9,21	11,23	13,18	11,86
			BC	0,05	0,04	0,04	0,05	0,07	0,19	0,15	0,18	2,94
19 - 7h	4/ago	MD 2	Massa	7,72	11,65	10,97	8,80	10,70	13,27	17,03	29,49	16,15
			BC	0,04	0,06	0,12	0,06	0,18	0,32	0,21	0,32	3,48
7 - 19h	5/ago	MD 3	Massa	12,57	9,67	6,28	3,97	3,87	3,87	7,22	10,08	13,29
			BC	0,05	0,08	0,08	0,05	0,07	0,07	0,16	0,16	1,96
19 - 7h	5/ago	MD 4	Massa	7,87	9,04	6,22	4,67	4,60	4,17	8,20	13,34	8,23
			BC	0,10	0,08	0,05	0,04	0,05	0,05	0,12	0,19	2,17
7 - 19h	6/ago	MD 5	Massa	11,54	9,43	7,37	5,91	3,59	4,24	8,27	10,12	9,47
			BC	0,06	0,05	0,06	0,10	0,09	0,11	0,15	0,17	3,06
19 - 7h	1/set	MD 7	Massa	3,80	3,56	3,25	2,61	5,04	11,93	6,78	6,04	1,74
			BC	0,04	0,03	0,08	0,04	0,12	0,29	0,12	0,14	0,87
7 - 19h	2/set	MD 8	Massa	4,12	3,67	4,55	3,04	2,38	7,88	7,05	5,76	3,24
			BC	0,02	0,04	0,05	0,02	0,05	0,16	0,14	0,17	1,09
19 - 7h	2/set	MD 9	Massa	3,09	4,07	3,14	2,41	3,96	5,66	6,51	4,92	2,11
			BC	0,05	0,04	0,07	0,06	0,06	0,15	0,19	0,13	0,78
7 - 19h	3/set	MD10	Massa	4,82	4,31	3,48	2,71	1,90	3,36	6,90	7,14	1,79
			BC	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,10	0,12	0,16	0,97
19 - 7h	3/set	MD11	Massa	3,47	4,38	3,80	3,17	4,24	5,37	5,59	6,39	2,64
			BC	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,13	0,12	0,12	0,86
7 - 19h	4/set	MD12	Massa	7,00	5,82	4,87	9,83	3,48	6,64	9,68	9,01	4,61
			BC	0,05	0,04	0,06	0,04	0,04	0,14	0,14	0,17	1,65
19 - 7h	4/set	MD13	Massa	4,22	5,24	5,22	3,97	2,07	9,75	9,41	9,92	4,88
			BC	0,04	0,04	0,07	0,17	0,10	0,26	0,17	0,15	1,32
7 - 19h	5/set	MD14	Massa	8,45	6,95	6,24	5,95	3,46	6,15	9,32	9,80	6,79
			BC	0,04	0,03	0,08	0,05	0,07	0,14	0,15	0,20	1,71

Tabela 2.4: Concentrações em massa de MPF e de black carbon ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtidas a partir das amostragens com o Mini Vol (Material Particulado Fino):

Amostra	Data	Período	Massa	BC	Amostra	Data	Período	Massa	BC
MV-f 01	07/jul	7 - 19h	39,96	6,66	MV-f 43	05/ago	19 - 7h	32,77	4,98
MV-f 02	07/jul	19 - 7h	36,72	6,79	MV-f 44	06/ago	7 - 19h	29,39	6,43
MV-f 03	08/jul	7 - 19h	20,85	3,52	MV-f 45	06/ago	19 - 7h	25,91	3,83
MV-f 04	08/jul	19 - 7h	48,43	6,05	MV-f 47	07/ago	19 - 7h	37,63	6,71
MV-f 05	09/jul	7 - 19h	24,91	2,41	MV-f 48	08/ago	7 - 19h	43,39	6,92
MV-f 07	10/jul	19 - 7h	26,72	1,84	MV-f 49	08/ago	19 - 7h	46,17	9,09
MV-f 09	11/jul	19 - 7h	25,64	1,64	MV-f 59	18/ago	7 - 19h	15,52	2,62
MV-f 10	14/jul	7 - 19h	18,17	3,36	MV-f 60	18/ago	19 - 7h	19,56	2,75
MV-f 12	15/jul	7 - 19h	22,84	4,09	MV-f 61	19/ago	7 - 19h	29,19	5,54
MV-f 13	15/jul	19 - 7h	27,50	6,08	MV-f 62	19/ago	19 - 7h	36,64	7,84
MV-f 14	16/jul	7 - 19h	23,59	5,42	MV-f 63	20/ago	7 - 19h	32,20	6,74
MV-f 15	16/jul	19 - 7h	36,50	2,86	MV-f 64	20/ago	19 - 7h	45,10	10,86
MV-f 16	17/jul	7 - 19h	23,23	4,30	MV-f 65	21/ago	7 - 19h	38,52	9,04
MV-f 17	17/jul	19 - 7h	19,20	2,69	MV-f 66	21/ago	19 - 7h	46,98	12,30
MV-f 18	18/jul	7 - 19h	39,72	7,73	MV-f 67	22/ago	7 - 19h	27,56	6,25
MV-f 19	18/jul	19 - 7h	45,08	11,18	MV-f 68	22/ago	19 - 7h	71,03	14,93
MV-f 20	21/jul	7 - 19h	36,16	8,26	MV-f 69	25/ago	7 - 19h	19,46	3,46
MV-f 21	21/jul	19 - 7h	47,84	13,79	MV-f 70	25/ago	19 - 7h	8,74	1,17
MV-f 22	22/jul	7 - 19h	43,49	7,86	MV-f 71	26/ago	7 - 19h	21,55	3,13
MV-f 24	23/jul	7 - 19h	34,62	7,36	MV-f 72	26/ago	19 - 7h	24,82	2,58
MV-f 25	23/jul	19 - 7h	25,41	6,49	MV-f 73	27/ago	7 - 19h	6,45	3,32
MV-f 27	24/jul	19 - 7h	39,52	9,61	MV-f 74	27/ago	19 - 7h	10,33	1,44
MV-f 28	25/jul	7 - 19h	33,16	7,18	MV-f 75	28/ago	7 - 19h	10,89	2,60
MV-f 29	25/jul	19 - 7h	43,09	5,81	MV-f 76	28/ago	19 - 7h	10,62	1,58
MV-f 31	28/jul	19 - 7h	21,05	2,81	MV-f 77	29/ago	7 - 19h	14,40	2,70
MV-f 32	29/jul	7 - 19h	33,66	5,36	MV-f 78	29/ago	19 - 7h	17,97	2,52
MV-f 33	29/jul	19 - 7h	43,79	8,68	MV-f 79	01/set	7 - 19h	24,87	3,90
MV-f 34	30/jul	7 - 19h	21,62	3,41	MV-f 80	01/set	19 - 7h	35,05	3,36
MV-f 35	30/jul	19 - 7h	56,30	7,68	MV-f 81	02/set	7 - 19h	26,91	3,36
MV-f 36	31/jul	7 - 19h	46,37	5,89	MV-f 82	02/set	19 - 7h	25,22	2,41
MV-f 37	31/jul	19 - 7h	29,39	2,52	MV-f 83	03/set	7 - 19h	20,54	2,65
MV-f 39	01/ago	19 - 7h	26,91	3,05	MV-f 84	03/set	19 - 7h	17,97	2,13
MV-f 40	04/ago	7 - 19h	35,74	7,21	MV-f 86	04/set	19 - 7h	31,57	4,41
MV-f 41	04/ago	19 - 7h	63,74	13,17	MV-f 87	05/set	7 - 19h	22,56	4,06
MV-f 42	05/ago	7 - 19h	18,30	2,99					

Tabela 2.5: Concentrações em massa de MPG e de black carbon ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) obtidas a partir das amostragens com o Mini Vol (Material Particulado Grosso):

Amostra	Data	Período	Massa	BC	Amostra	Data	Período	Massa	BC
MV-g 01	07/jul	7 - 19h	54,68	0,95	MV-g 44	06/ago	7 - 19h	48,06	1,26
MV-g 02	07/jul	19 - 7h	22,82	0,78	MV-g 45	06/ago	19 - 7h	19,46	0,45
MV-g 03	08/jul	7 - 19h	39,18	0,56	MV-g 47	07/ago	19 - 7h	18,77	0,64
MV-g 05	09/jul	7 - 19h	48,19	0,42	MV-g 48	08/ago	7 - 19h	22,14	0,57
MV-g 07	10/jul	19 - 7h	26,44	0,19	MV-g 49	08/ago	19 - 7h	25,42	0,75
MV-g 09	11/jul	19 - 7h	30,26	0,32	MV-g 59	18/ago	7 - 19h	15,37	0,31
MV-g 10	14/jul	7 - 19h	17,77	0,35	MV-g 60	18/ago	19 - 7h	16,88	0,32
MV-g 12	15/jul	7 - 19h	30,28	0,46	MV-g 61	19/ago	7 - 19h	34,95	0,68
MV-g 13	15/jul	19 - 7h	28,69	0,85	MV-g 62	19/ago	19 - 7h	30,18	0,93
MV-g 14	16/jul	7 - 19h	27,80	0,62	MV-g 63	20/ago	7 - 19h	28,03	0,73
MV-g 15	16/jul	19 - 7h	21,23	0,39	MV-g 64	20/ago	19 - 7h	79,23	2,81
MV-g 16	17/jul	7 - 19h	20,75	0,34	MV-g 65	21/ago	7 - 19h	41,01	1,08
MV-g 17	17/jul	19 - 7h	11,99	0,19	MV-g 66	21/ago	19 - 7h	80,62	3,17
MV-g 18	18/jul	7 - 19h	40,01	0,73	MV-g 67	22/ago	7 - 19h	41,70	1,21
MV-g 19	18/jul	19 - 7h	22,34	1,17	MV-g 68	22/ago	19 - 7h	77,15	2,51
MV-g 20	21/jul	7 - 19h	101,25	3,09	MV-g 70	25/ago	19 - 7h	34,55	0,28
MV-g 21	21/jul	19 - 7h	112,65	4,08	MV-g 71	26/ago	7 - 19h	17,92	0,31
MV-g 22	22/jul	7 - 19h	37,43	0,89	MV-g 72	26/ago	19 - 7h	44,48	0,43
MV-g 27	24/jul	19 - 7h	39,81	1,60	MV-g 73	27/ago	7 - 19h	15,39	0,39
MV-g 28	25/jul	7 - 19h	43,09	0,91	MV-g 74	27/ago	19 - 7h	4,87	0,10
MV-g 29	25/jul	19 - 7h	30,78	0,68	MV-g 75	28/ago	7 - 19h	9,19	0,25
MV-g 31	28/jul	19 - 7h	12,21	0,44	MV-g 76	28/ago	19 - 7h	11,22	0,19
MV-g 32	29/jul	7 - 19h	30,98	0,42	MV-g 77	29/ago	7 - 19h	10,23	0,25
MV-g 33	29/jul	19 - 7h	34,25	1,05	MV-g 78	29/ago	19 - 7h	9,93	0,28
MV-g 34	30/jul	7 - 19h	24,56	0,30	MV-g 79	01/set	7 - 19h	18,61	0,35
MV-g 35	30/jul	19 - 7h	17,38	0,62	MV-g 80	01/set	19 - 7h	15,19	0,27
MV-g 36	31/jul	7 - 19h	34,75	0,53	MV-g 81	02/set	7 - 19h	16,78	0,32
MV-g 37	31/jul	19 - 7h	16,98	0,29	MV-g 82	02/set	19 - 7h	14,10	0,19
MV-g 39	01/ago	19 - 7h	16,58	0,31	MV-g 83	03/set	7 - 19h	17,38	0,27
MV-g 40	04/ago	7 - 19h	38,82	0,75	MV-g 84	03/set	19 - 7h	12,31	0,28
MV-g 41	04/ago	19 - 7h	50,14	1,56	MV-g 85	04/set	7 - 19h	27,50	0,47
MV-g 42	05/ago	7 - 19h	37,69	0,45	MV-g 86	04/set	19 - 7h	18,17	0,46
MV-g 43	05/ago	19 - 7h	40,85	0,75	MV-g 87	05/set	7 - 19h	27,72	0,56

2.4.3 Análise PIXE (Emissão de Raios-X Induzidas por Prótons)

As amostras de material particulado fino e grosso foram analisadas pelo método PIXE. Nesta técnica prótons são acelerados com uma energia em geral de 1 a 4 MeV em um acelerador de partículas. Numa câmara de vácuo o feixe atinge a amostra de aerossol, colidindo com os átomos desta e removendo os elétrons das camadas eletrônicas mais internas. As vacâncias nestas camadas são preenchidas

por elétrons de camadas mais externas, e nessa transferência ocorre liberação de energia característica de cada elemento, a qual é emitida como raios-X, possibilitando a identificação química do elemento (Johansson e Campbell, 1988).

Neste experimento os filtros foram irradiados 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 (Van Espen et al., 1986). Elementos com $Z < 11$ não são identificados devido à presença de uma janela de Be em frente ao detector (Tabacniks, 1983).

2.5 DADOS METEOROLÓGICOS

Neste trabalho foram utilizados os dados de temperatura do ar ($^{\circ}C$), umidade relativa (%), pressão (hPa), nebulosidade (décimos), velocidade e direção predominante diária do vento ($m.s^{-1}$ - graus), os quais foram coletados na estação Climatológica do IAG – Água Funda. As posições dos anticiclones e das frentes foram determinadas através das cartas sinóticas de superfície, elaboradas pela Diretoria de Hidrografia e Navegação do Ministério da Marinha (DHN), juntamente com imagens de satélite, no canal Infravermelho (GOES-12).

3. TRATAMENTO DOS DADOS

3.1 MODELOS RECEPTORES

Em problemas de poluição do ar, os modelos matemáticos utilizados para identificação das possíveis fontes de emissão, em uma determinada região, são os modelos de dispersão ou os modelos receptores (Yamasoe, 1994). Modelos receptores, em poluição do ar, são modelos que, a partir das medidas das concentrações dos poluentes nos receptores, têm como objetivo, identificar suas fontes, determinar as assinaturas (perfis) das mesmas e estimar a responsabilidade em termos de massa total de cada fonte identificada.

Os modelos de dispersão utilizam informações obtidas nas fontes emissoras, juntamente com medidas meteorológicas, que fornecem informações da dispersão dos poluentes na atmosfera, para verificar o impacto dessas emissões em regiões vizinhas ou em áreas de influência. Modelos de dispersão são utilizados, em geral, para as fontes fixas ou móveis. Seu uso é inviável na RMSP, por esta região possuir um grande número de fontes móveis, as quais são as majoritárias para a maioria dos poluentes legislados, e inúmeras fontes fixas. Já os modelos receptores utilizam medidas experimentais realizadas no receptor para obter informações sobre as fontes emissoras. Muitos trabalhos foram realizados para a RMSP e outros locais no Brasil, com a aplicação de modelos receptores, alguns deles são: Artaxo (1985), Artaxo e Orsini (1987), Artaxo (1988), Artaxo et al. (1988), Andrade (1993), Andrade et al. (1993), Yamasoe (1994), Nascimento (1997), Ccyollo (1998), Castanho (1999), Astofo (2000), Castanho e Artaxo (2001), Ccyollo e Andrade (2001), Ccyollo (2002).

Os modelos receptores podem ser divididos em dois tipos: Modelo de Balanço Químico de Massa e Análises Multivariadas, as quais englobam as seguintes

análises estatísticas: Fator de Enriquecimento (EF), Análise de Componentes Principais (ACP), Análises de Fatores (AF), Análise de Componentes Principais Absolutos (ACPA), Funções Ortogonais Empíricas (EOF), Regressão Linear Múltipla e Análise de Cluster (Hopke, 1991).

Neste trabalho empregou-se um modelo receptor para a identificação das fontes locais de aerossóis na RMSP, através da aplicação de metodologias de Análises Multivariadas. Neste capítulo são descritas as análises multivariadas que foram utilizadas neste trabalho, como ACP, ACPA e AF.

3.2 ANÁLISES ESTATÍSTICAS MULTIVARIADAS

A análise de estatística multivariada auxilia na redução e interpretação dos resultados de uma base de dados com um grande número de variáveis e amostras (casos). Segundo Yamasoe (1994), em geral, algumas variáveis estão intercorrelacionadas entre si e, portanto, podem ser agrupadas em um número menor de variáveis sem que haja perda significativa de informação, diminuindo-se a complexidade do problema em questão.

Os métodos de análises multivariadas, como ACP, ACPA e Análise Cluster têm muitas aplicações: a redução da base de dados sem comprometer o valor da informação inicial; identificação de grupos de objetos ou variáveis similares; identificação das relações entre as variáveis e como elas se correlacionam; previsão de algumas variáveis em função das outras. Estes métodos aplicados ao estudo de aerossóis atmosféricos permitem, a partir de medidas no receptor, o conhecimento de suas assinaturas e a estimativa de sua composição química (Castanho, 1999).

3.2.1 Análise de Componentes Principais - ACP

A Análise de componentes principais é uma técnica aplicada a um conjunto de variáveis com o objetivo de reduzir sua dimensão, isto é, substituir um grupo de variáveis intercorrelacionadas por uma variável independente (Thurston e Spenger, 1985). Isto permite extrair as informações essenciais dos dados, as quais não são percebidas em uma análise individual de cada caso. Para que os resultados obtidos através da ACP sejam estatisticamente significativos, é necessário um número considerável de amostras. Henry et al. (1984) sugeriram, como condição mínima para aplicação da ACP, que fosse satisfeita a seguinte relação:

$$N \geq 30 + \frac{n + 3}{2} \quad (3.1)$$

Onde N é o número total de amostras e n é o número de variáveis.

O presente trabalho contém três grupos de dados distintos. Os dados amostrados pelo MOUDI constituem-se em 52 amostras e 16 variáveis; o particulado fino amostrado pelo MiniVol é composto por um total de 69 amostras e 15 variáveis; e o particulado grosso amostrado pelo MiniVol possui um total de 69 amostras e 20 variáveis. 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 da seguinte forma:

$$Z_{ji} = \sum_{p=1}^m a_{jp} F_{pi} \quad (3.2)$$

Onde: $i = (1, 2, \dots, N)$ é o índice associado às amostras;

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

m é o número total de componentes retidos;

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

Z_{ji} é a matriz dos dados originais normalizados, F_{pi} é o valor de um fator comum p para um indivíduo, sendo N o número total de amostras e cada um dos m termos $a_{jp} F_{pi}$ representam a contribuição do fator (componente) correspondente para a composição linear (Andrade, 1993).

✓ Normalização da Base de Dados

Na aplicação da ACP, geralmente normalizam-se as variáveis para média zero e desvio padrão um. O procedimento adotado permite a inclusão de variáveis com diferentes unidades e ordens de grandeza sem prejudicar a análise, já que a ACP analisa apenas a variabilidade dos dados (Andrade, 1993; Artaxo, 1985; Echalar, 1991; Yamasoe, 1994). A normalização dos dados originais foi feita através das seguintes expressões:

$$Z_{ji} = \frac{(x_{ji} - \bar{x}_j)^2}{\sigma_j} \quad (3.3)$$

sendo

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{I}{N-I} \left(\sum_{i=1}^N x_{ji} - \bar{x}_j \right)^2} \quad (3.4)$$

onde Z_{ji} é a concentração padronizada sem dimensão do elemento j na amostra i ; x_{ji} é concentração elementar da amostra i na variável j ; \bar{x}_j é a concentração média da variável j sobre todas as N amostras; σ_j é o desvio padrão da distribuição de concentrações do elemento j .

Segundo Andrade (1993) o efeito desta transformação é que as concentrações originais com média \bar{x}_j e desvio padrão σ_j são convertidas para os novos dados com média zero e desvio padrão unitário, o que significa trabalhar com os mesmos pesos para todas as variáveis, isto é, todos os elementos químicos teriam a mesma importância na análise.

A variância explicada de uma variável pode ser expressa em termos dos componentes identificados. A contribuição total de um componente F_p para a variância de todas as variáveis é definida como:

$$V_p = \sum_{j=1}^n a_{jp}^2 \quad (p = 1, 2, \dots, m) \quad (3.5)$$

Esta relação mostra que a variância dos elementos é explicada pela soma dos quadrados dos pesos ("loadings") a_{jp} dos componentes F_p .

Na ACP um conceito muito importante é utilizado: a comunalidade.

A comunalidade (h_j^2) de uma variável Z_{ji} , é a soma dos quadrados dos coeficientes dos fatores comuns:

$$h_j^2 = a_{j1}^2 + a_{j2}^2 + \dots + a_{jm}^2 \quad (j = 1, 2, \dots, n) \quad (3.6)$$

Logo, a comunalidade fornece a informação de quanto da variância foi explicada pelos fatores retidos por cada variável avaliada (isto é, o elemento-traço ou gás-traço medido) (Andrade, 1993).

✓ Matriz de Correlação

A partir da matriz dos dados originais normalizados, determina-se a matriz de correlação ($R_{p \times p}$) (Poissant et al., 1996).

$$R_{p \times p} = \langle (Z) (Z)^t \rangle \quad (3.7)$$

As informações que se buscam na base de dados estão sintetizadas nos autovalores e autovetores desta matriz de correlação R .

✓ Autovalores e Autovetores a Partir da Matriz de Correlação ($R_{p \times p}$)

Os autovalores e autovetores são obtidos a partir da matriz de correlação ($R_{p \times p}$), que podem ser descritos da seguinte forma (Ccyollo, 2001):

$$Rv = v\lambda \quad (3.8)$$

Onde o autovetor de R é o vetor v ; λ é o autovalor escalar desconhecido.

Para obter o valor de Rv , que é proporcional ao vetor v a equação anterior pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} Rv - v\lambda &= 0 \\ v(R - \lambda I) &= 0, \text{ para } v \neq 0 \\ \text{Logo, } R - \lambda I &= 0 \end{aligned} \quad (3.9)$$

Esta equação só é válida se e somente se: $|R - \lambda I| = 0$

Portanto a matriz de correlação $R_{p \times p}$ pode ser representada em função dos termos de seus autovalores (λ) e autovetores (v):

$$R = \lambda_1 v_1 v_1' + \lambda_2 v_2 v_2' + \dots + \lambda_p v_p v_p' \quad (3.10)$$

3.2.2 Determinação do Número de Fatores Retidos

Segundo Yamasoe (1994) inicialmente o número de CP obtido é igual ao número de variáveis iniciais; sendo esta uma solução exata, explicando a variância total do conjunto de dados. Porém, quando as variáveis iniciais são intercorrelacionadas, é possível truncar o modelo, ou seja, forçar o modelo a obter

um número menor de componentes principais do que de variáveis ($m < n$), e que expliquem o máximo possível da variância dos dados. Geralmente os últimos autovalores são suficientemente pequenos para não representarem uma direção de variabilidade significativa, podendo, portanto, serem desprezados, obtendo-se uma base de dados reduzida (Castanho, 1999). Existem vários critérios para realização do truncamento. Neste trabalho foram examinados dois critérios estatísticos, os quais foram adotados em alguns trabalhos como em Andrade (1993), Yamasoe (1994), Castanho (1999), Ccyollo (2002). Os critérios foram:

- 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.

A razão da escolha destes dois critérios é que o autovalor representa o número de variáveis explicadas para cada componente retido. Contudo, se o autovalor for menor do que um significa que este autovalor explica menos que uma variável, o que perde totalmente o seu significado físico.

3.2.3 Rotação dos Componentes Principais Retidos

Os componentes principais (CP) retidos geralmente possuem pouco significado físico. Para maximizar a variância explicada por estes componentes e facilitar sua interpretação é usual submetê-los a uma rotação ortogonal, que preserva a independência estatística dos CP retidos (Hopke, 1991; Yamasoe, 1994).

Portanto 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 os componentes de tal forma a maximizar os loadings dos autovetores para valores mais próximos de um. Esta rotação é chamada de rotação VARIMAX. Este método é bastante utilizado, onde vários autores obtiveram bons resultados na área de identificação de fontes de poluição do ar (Artaxo, 1990, 1995; Andrade, 1993; Puri, 1996; Castanho, 1999; Ccyollo, 2002).

Para os p componentes principais retidos, é feita uma rotação VARIMAX.

Onde:

$A = a_{jp}$ é a matriz dos pesos (“loadings”) dos componentes iniciais;

$B = b_{jp}$ é a matriz dos pesos (“loadings”) dos fatores finais;

T é a matriz da transformação ortogonal tal que,

$$B = AT \quad (3.11)$$

Após a rotação VARIMAX a comunalidade de qualquer variável permanece invariante:

$$h_j^2 = \sum_{p=1}^m a_{jp}^2 = \sum_p b_{jp}^2 \quad (3.12)$$

Para maximizar a variância explicada por estes componentes, é utilizada a seguinte função:

$$V = n \sum_{p=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{bjp}{hj} \right)^4 - \sum_{p=1}^m \left(\sum_{j=1}^n \frac{bjp^2}{hj^2} \right)^2 \quad (3.13)$$

✓ Factor Loadings

Neste trabalho serão apresentados a matriz dos autovetores rotacionada, a comunalidade de cada variável e o autovalor obtido para cada fator na ACP.

Para cada componente principal (CP_p) retido serão apresentados os loadings (b_{jp}) 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 um, maior a associação da variável com o CP, e quanto mais próximo de -1 maior a dissociação da variável com o componente.

Os autovalores obtidos para cada componente estão representados nas tabelas do capítulo 4. Foi feito o cálculo percentual de cada autovalor em relação ao número total de variáveis, fornecendo uma idéia da fração que cada CP explica da variabilidade da base de dados. A soma é o quanto o modelo explica da variabilidade da base de dados com os m CP retidos.

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

$$C = F.L \quad (3.14)$$

Cada CP sintetiza um grupo de elementos que caracterizam 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 (Castanho, 1999).

3.2.4 Análise de Componentes Principais Absolutos – ACPA

A ACPA estima o perfil absoluto das fontes identificadas pela ACP (Correia, 1998; Castanho, 1999; Ccyollo, 2002). Na ACP as variáveis estão padronizadas, portanto elas não podem ser avaliadas em termos de massa. Para estimar o perfil de cada fonte em termos de concentração, utiliza-se a ACPA.

Yamasoe (1994) desenvolveu um método analítico que recupera as concentrações a partir dos resultados da ACP, sem introduzir qualquer interferência externa à matriz de concentrações originais. Esta metodologia foi também utilizada por Correia (1998), Castanho (1999) e Ccyollo (2002), sendo aplicada neste trabalho através da seguinte expressão:

$$G = (B'.B)^{-1} B.Z \quad (3.15)$$

$$Z_{ji} = \frac{X_{ji}}{\sigma_j} \quad (3.16)$$

Onde $G_{N \times p}$ é a matriz dos “componentes scores absolutos”, que representa o valor recuperado da concentração dos poluentes.

$B_{n \times p}$ é a matriz dos “factor loadings”;

$B_{p \times n}^t$ é a matriz transposta dos “factor loadings”;

$Z_{N \times n}$ é a matriz das concentrações originais padronizadas apenas pelo desvio padrão (σ_j) de cada variável para todas as amostras;

X_{ji} é a concentração original de cada variável j em cada amostra i .

Os “componentes scores absolutos” podem ser utilizados para se obter a contribuição de cada fonte para cada amostra de aerossol através de uma análise de regressão. Esta por sua vez é feita com os dados das concentrações originais do material particulado (MP) e os scores absolutos (G) recuperados. Através dos

coeficientes da reta (β) obtidos nesta regressão, calcula-se a porcentagem de cada fonte identificada na ACP. Logo, tem-se:

$$Fonte_1 = \frac{\left(\beta_{fonte1} \cdot \overline{G_{fonte1}} \right)}{\frac{MP}{\sigma_{MP}}} (x100) = \% fonte_1 \quad (3.17)$$

Para determinar a porcentagem da massa não explicada, foi feito o seguinte cálculo:

$$N\tilde{a}oidentificada = \frac{\beta}{\frac{MP}{\sigma_{MP}}} (x100) \quad (3.18)$$

β é o valor que intercepta a reta e \overline{MP} é o valor médio da concentração do Material Particulado.

Outra forma de se obter os perfis absolutos (a_{jp}) das fontes identificadas para cada elemento é o método aplicado por Keiding et al. (1986) da seguinte forma:

$$a_{jp} = \frac{\sigma_j B_{jp}}{\sigma_{MP} C_p} \quad (3.19)$$

Onde:

σ_j é o desvio padrão da variável j para todas as amostras N.

B_{jp} é o valor dos “factor loadings” rodados para a variável j num fator p.

σ_{MP} é o desvio padrão do material particulado para todas as amostras N.

C_p é o valor do “factor loading” referente ao material particulado num fator p.

4. RESULTADOS DOS DADOS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO PARA A MASSA DE AEROSSOL ATMOSFÉRICO.

4.1 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS

Na caracterização de um evento de poluição do ar, as condições meteorológicas desempenham um importante papel, podendo determinar o aumento ou diminuição da concentração de aerossóis atmosféricos em suspensão. Frequentemente a ocorrência de subsidência e inversão térmica fornece condições desfavoráveis para dispersão de poluentes durante a maior parte da estação de inverno em São Paulo, a qual é classificada como a estação seca (Cetesb, 1997; Andrade, 1993; Castanho, 1999).

Para este trabalho as variáveis meteorológicas foram coletadas na estação Climatológica do IAG no Parque Estadual das Fontes do Ipiranga (Água Funda), localizada na parte sudeste da cidade. Como essa estação está localizada em um local diferente da coleta, os dados foram usados apenas para classificar as condições meteorológicas gerais da região, basicamente para analisar se a atmosfera estava favorável ou não para dispersão dos poluentes. Como o experimento foi realizado nos meses de julho, agosto e setembro, apresenta-se a seguir uma breve discussão das condições meteorológicas na região para estes três meses, dando-se maior ênfase aos dias em que o MOUDI (MD) e Mini Vol (MV) operaram simultaneamente.

No mês de julho, dos sete sistemas frontais que atuaram na Região, apenas dois contribuíram para a ocorrência de chuvas mais significativas. O primeiro entre os dias 06 e 10 e o segundo no dia 24. Na maior parte da Região Sudeste, os totais

de chuva foram inferiores a 25mm. As chuvas ficaram abaixo da normal climatológica no Vale do Paraíba - nordeste do Estado de São Paulo. Entre os dias 13 e 23 (Figura 4.1), o centro de um anticiclone permaneceu no oceano, causando declínio de temperatura no litoral da Região Sudeste e nos setores sul e sudeste da Bahia (Climanálise, 2003). Sob a influência deste anticiclone, a concentração dos poluentes em suspensão na atmosfera aumentou, como apresentado no próximo item.

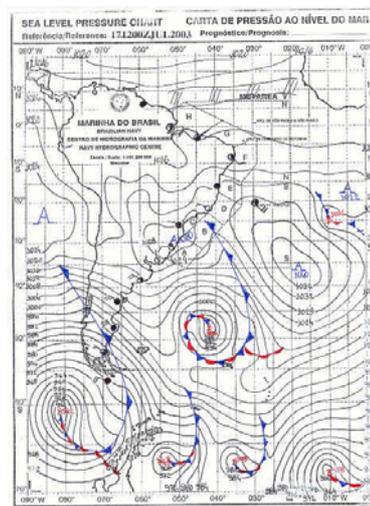


Figura 4.1: Carta Sinótica referente ao dia 17 de julho de 2003 às 12Z, fornecida pelo DHN (Departamento de Hidrografia e Navegação).

Agosto foi o mês mais frio do inverno de 2003. A atuação de intensas massas de ar frio ao longo do mês resultou em temperaturas abaixo da média em toda a Região Sul e em parte das Regiões Sudeste e Centro-Oeste. No Estado de São Paulo, a temperatura média variou entre 14°C e 20°C, com destaque para os valores acima da média histórica em até 1,5°C no sudeste e abaixo da média em até 1°C no setor oeste do Estado (Climanálise, 2003).

A variação diária da temperatura do ar e da umidade relativa (UR) para os dias em que o Moudi e o Mini Vol operaram simultaneamente na RMSP é apresentada na Figura 4.2. Observa-se para agosto, que a máxima temperatura foi

no dia 05 com 27°C e mínima de 12,5°C para o mesmo dia. Já a umidade relativa, como esperado, apresentou uma variação inversa à da temperatura. A máxima UR observada nos dias analisados em agosto foi de 98% para o dia 04, e a mínima foi em torno de 30% no dia 05 de agosto. Observa-se que o horário de mínima UR (12 às 15h) coincide com a máxima incidência de radiação solar na superfície, período em que se encontram as temperaturas mais elevadas.

Nos dias analisados no mês de setembro, verifica-se que de 01 a 04 de setembro a temperatura manteve praticamente o mesmo padrão, oscilando apenas durante o período de maior insolação (das 12 às 15 horas). Apenas o dia 05 de setembro é que mais se distanciou da média, atingindo uma temperatura de 26,8°C, a qual foi a máxima durante o período. A mínima temperatura observada foi de 9,9°C no dia 01 de setembro. Em setembro observa-se que a UR máxima foi encontrada nos dias 02 e 05 de setembro com 98% e a mínima foi de 29% no dia 05.

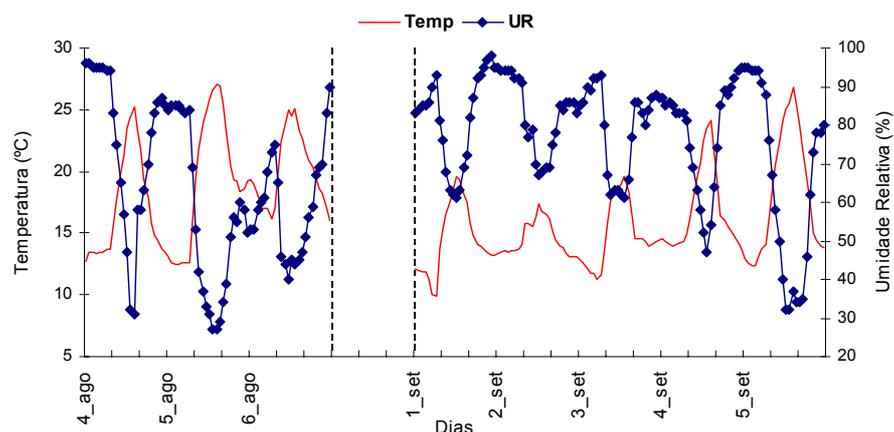


Figura 4.2: Variação horária (hora local) da temperatura e umidade relativa do ar durante o período em que o Moudi e o Mini Vol estiveram em operação.

A variação da pressão atmosférica em superfície e da nebulosidade do ar é apresentada na Figura 4.3. Observa-se que a pressão variou entre 922 e 931hPa nos dias estudados em agosto. O padrão de oscilação para esses dias foi

semelhante, com o aumento da pressão próximo das 11h. A mínima atingida foi de 922hPa no dia 05 de agosto e máxima no dia 04 (931hPa). Em setembro a pressão variou entre 930 e 935hPa, o que mostra que neste período a pressão ficou praticamente constante. A máxima foi registrada no dia 03 de setembro e mínima no dia 01.

Na Figura 4.3 também é apresentada a variação da nebulosidade, a qual considera que a abóbada celeste é dividida em 10 partes, ou seja, décimos de céu, onde nebulosidade igual a 10 corresponde ao céu totalmente coberto. Observa-se que no dia 04 de agosto apenas no início da manhã o céu esteve encoberto. No dia 05 a cobertura de nuvens começou a aumentar a partir do meio dia, permanecendo até o dia 06 de agosto, deixando o céu totalmente nublado.

Em agosto, cinco sistemas frontais atuaram no Brasil. Este número ficou abaixo da média histórica que é de sete sistemas para latitudes entre 35°S e 25°S. Na Região Sul, as frentes frias tiveram um rápido deslocamento e causaram poucas chuvas. Nas Regiões Sudeste e Centro-Oeste os sistemas frontais causaram apenas aumento da nebulosidade e chuvas de pequena magnitude (Climanálise, 2003). Um destes cinco sistemas frontais atuou na região de estudo no final do dia 06 de agosto acarretando no aumento da nebulosidade e a ocorrência de chuvas fracas (Figura 4.4 e Figura 4.5a).

A situação pré-frontal foi bem configurada (Figura 4.3), pela queda da pressão do dia 04 para o dia 06 de agosto acoplada com o aumento da nebulosidade a partir do dia 05. Em resposta a esta situação atmosférica, pode-se então relacionar as altas temperaturas do dia 05 de agosto com a cobertura de nuvens existente neste dia. Devido à presença de nuvens, parte da radiação que seria emitida para

atmosfera (radiação de onda longa) é absorvida pelas nuvens e outra parte é reemitida para a superfície, causando um aquecimento do ar próximo à superfície.

Os dias analisados no mês de setembro tiveram uma maior cobertura de nuvens do que os dias em agosto, devido à passagem do último sistema frontal no mês de agosto, dia 27 (Figura 4.3), o que acarretou num aumento de umidade neste período, sendo que a temperatura foi menor e a pressão esteve em torno de 930hPa. A carta sinótica do DHN referente ao dia 24 de agosto às 12Z, apresenta um sistema frontal já formado vindo em direção à região sudeste, que atingiu a RMSP no dia 27 de agosto (Figura 4.5b). Através da imagem de satélite do dia 03 de setembro (Figura 4.6), nota-se na imagem setorizada, que apesar do sistema já ter se dissipado, ainda existia muita nebulosidade sobre a região.

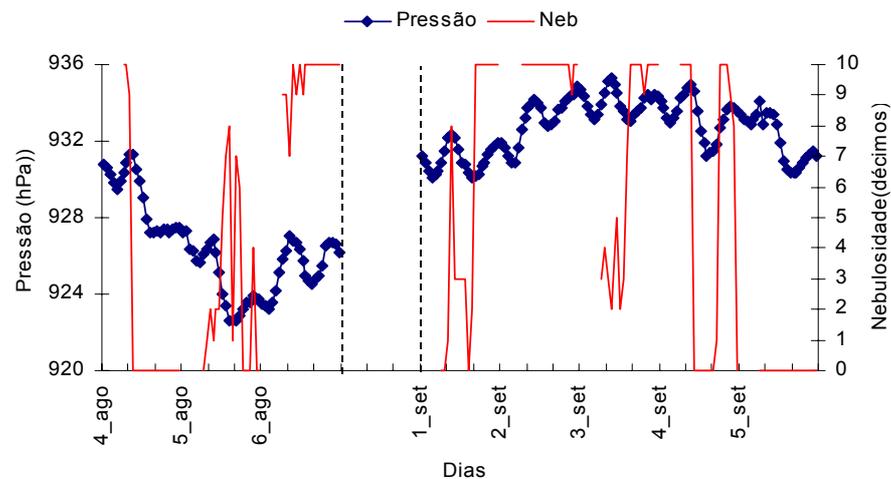


Figura 4.3: Variação horária (hora local) da Pressão Atmosférica em Superfície e da Nebulosidade do Ar no período em estudo.

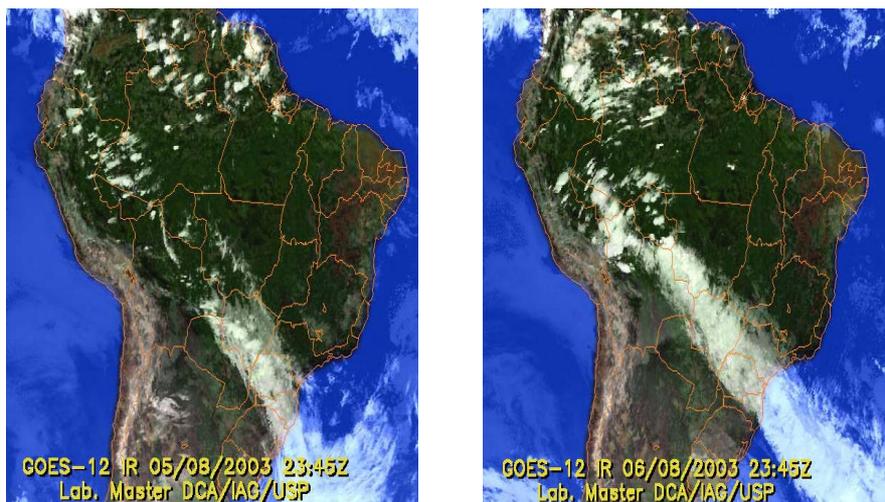


Figura 4.4: Imagens do satélite GOES-12, no canal Infravermelho, para os dias 05 e 06 de agosto às 23:45Z (imagens cedidas pelo laboratório MASTER-IAG).

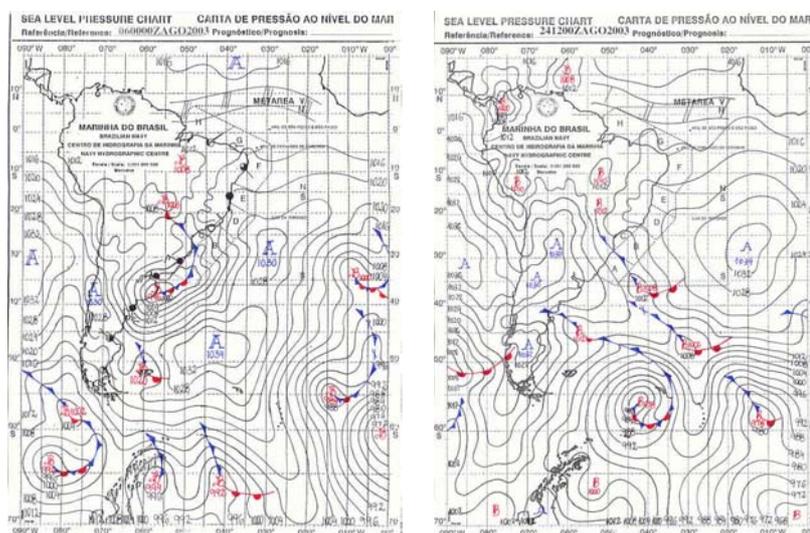


Figura 4.5: Carta Sinótica referente: a) dia 06 de agosto de 2003 as 12Z; b) 24 de agosto de 2003 as 12Z. Fornecidas pelo DHN.

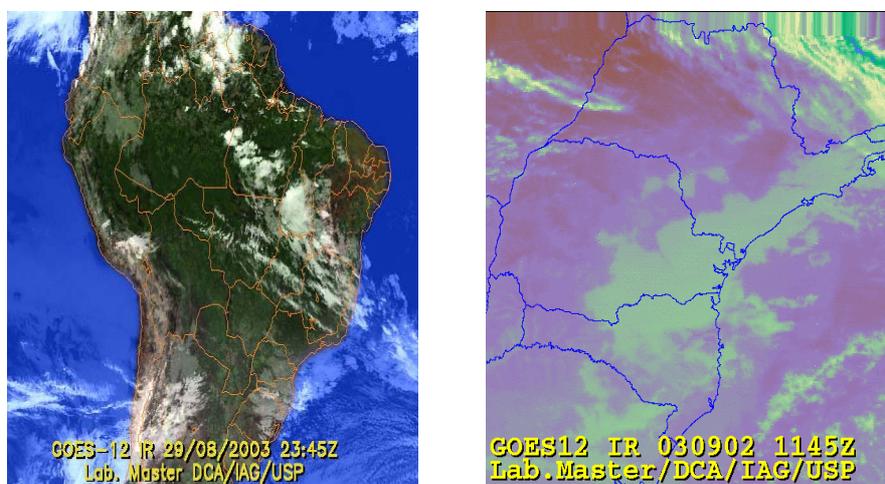


Figura 4.6: Imagens do satélite GOES-12, no canal Infravermelho, para o dia 29 de agosto às 23:45Z e para o dia 03 de setembro às 11:45Z (imagens cedidas pelo laboratório MASTER-IAG).

A variação da velocidade e direção predominante diária do vento para o período em estudo é mostrada na Figura 4.7, onde as velocidades variam de 0 a 2,8 m.s^{-1} e as direções estão plotadas de 0 a 360°. Nessa figura, os números próximos aos círculos vermelhos correspondem aos dias de setembro, enquanto que os números próximos aos triângulos azuis correspondem aos dias de agosto.

A velocidade máxima do vento no mês de agosto foi de 1,95 m.s^{-1} no dia 05 e mínima de 1,11 m.s^{-1} no dia 04, sendo que a velocidade média do vento dos três dias analisados em agosto é de 1,48 m.s^{-1} . Verifica-se que ao entrar o sistema frontal no final do dia 05, a direção do vento que era predominantemente de norte, muda para sul no dia 06. Em setembro a máxima foi de 2,5 m.s^{-1} no dia 03 e mínima de 1,39 m.s^{-1} no dia 01 de setembro, com média de 1,89 m.s^{-1} . Como havia passado uma frente fria sobre a região, as condições atmosféricas foram distintas do mês de agosto, propiciando num aumento da velocidade média do vento. Isso implica numa melhor condição de dispersão de poluentes neste período do que em agosto, somado ao processo de remoção devido às chuvas que ocorreram.

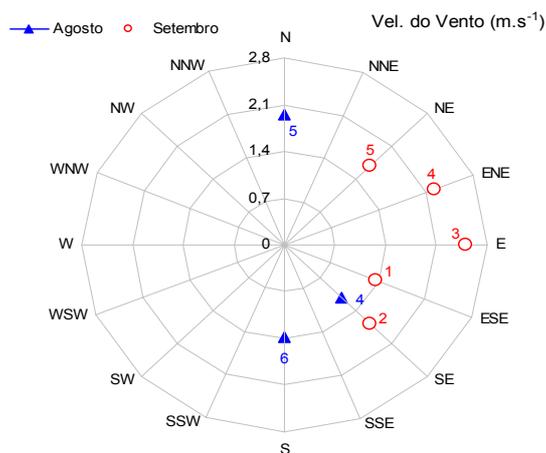


Figura 4.7: Média diária da velocidade (m.s^{-1}) e direção predominante diária do vento, no período em estudo. Números e círculos em vermelho correspondem aos dias de setembro enquanto que os em azul correspondem aos dias de agosto.

4.2 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Neste capítulo são apresentadas as concentrações do material particulado fino e grosso obtidas através da análise dos filtros coletados na Universidade Mackenzie de 07 de julho a 05 de setembro de 2003, na região central da cidade de São Paulo.

As condições meteorológicas influenciaram na variação da concentração em massa do aerossol amostrado. Os ventos fracos e a vigência da condição pré-frontal na região durante os dias analisados em agosto dificultaram a dispersão dos poluentes, fazendo com que a concentração do material particulado fosse maior neste período do que no período analisado no mês de setembro. Durante os períodos diurnos, o tempo quente e seco também contribuiu para a presença de uma maior quantidade de aerossol em suspensão na atmosfera.

A variação temporal do material particulado fino (MPF) e grosso (MPG) coletado pelo MV durante todo o experimento pode ser observada na Figura 4.8. Os períodos assinalados correspondem àqueles que apresentaram concentrações mais altas: 21 de julho e de 20 a 22 de agosto, nos períodos diurno e noturno. Nestes dias as concentrações de poluentes foram maiores que $50\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, a qual determina o padrão primário de qualidade do ar, para média aritmética anual de concentração de material particulado inalável.

Segundo Murray (1998), em estudos nos Estados Unidos, China e Santiago, mesmo com concentrações abaixo do padrão de qualidade do ar, o efeito da poluição na saúde humana é mostrado estatisticamente a partir da verificação de correlação entre a variação de concentrações de poluentes e admissão em prontos socorros, e aumento de mortalidade. Estudos realizados na Faculdade de Medicina

da USP mostram um aumento de 23% do número de admissão de crianças menores de 13 anos em prontos socorros em São Paulo nos dias em que a concentração de PM_{10} atingiu o valor de $95\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Verifica-se ainda um aumento de 13% na mortalidade de idosos com concentrações de PM_{10} da ordem de $120\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Saldiva et al., 1994; 1995).

A concentração média do material particulado fino neste período foi de $31\pm 13\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e do material particulado grosso foi de $33\pm 22\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. No dia 21 de julho a concentração atingiu um máximo de $101,2\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durante o dia e $112,6$ durante a noite. Em agosto, os máximos atingidos só ocorreram durante a noite, com $79,2\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $80,6\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e $71,0\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, nos dias 20, 21 e 22 respectivamente, sendo todos pertencentes à moda grossa. Apenas no dia 22 de agosto a moda fina também atingiu um valor máximo de $77,1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Um dos fatores que contribuíram para estas altas concentrações foi a presença de uma camada de inversão térmica, entre 980 e 900hPa, confinando o poluente próximo à superfície, sendo mais baixa durante a noite devido à Camada Limite Noturna estável (CLN).

Na Figura 4.9 observa-se a variação temporal da concentração de black carbon (BC) nas modas fina e grossa, coletados pelo MV durante o experimento. Um dos principais interesses em se medir a concentração do BC numa atmosfera urbana, é por ele ser produto da queima de combustíveis fósseis, funcionando, dessa forma, como traçador da emissão veicular, particularmente dos veículos a diesel (Watson et al., 2002). Observa-se que a concentração de BC presente no material particulado fino apresentou valores maiores do que na moda grossa, atingindo seus máximos nos mesmos dias em que as concentrações do material particulado foram mais elevadas, com $14,9\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ no dia 22 de agosto (moda fina) e $4,1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em 21 de julho (moda grossa).

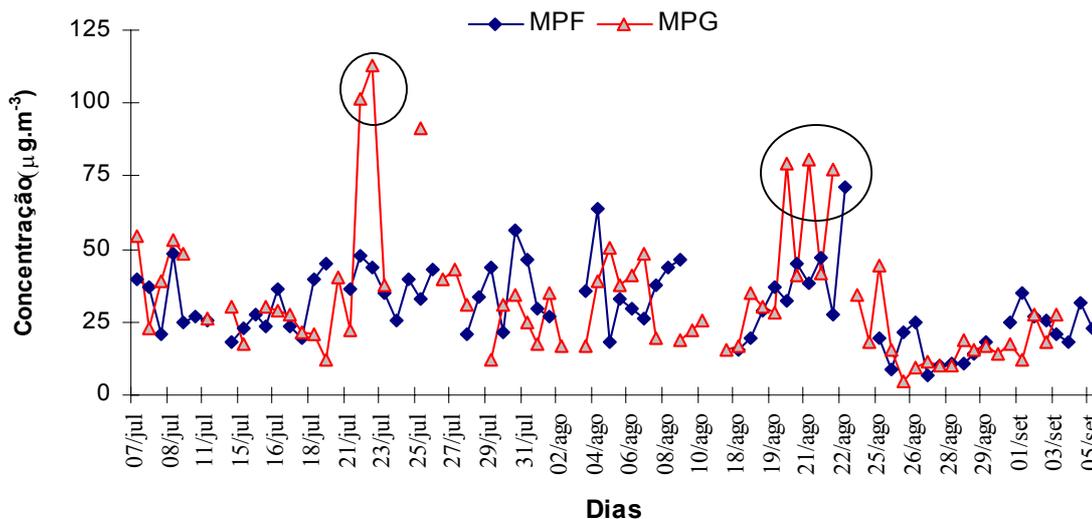


Figura 4.8: Variação Temporal da Concentração do Material Particulado Fino (MPF) e Grosso (MPG) na RMSP.

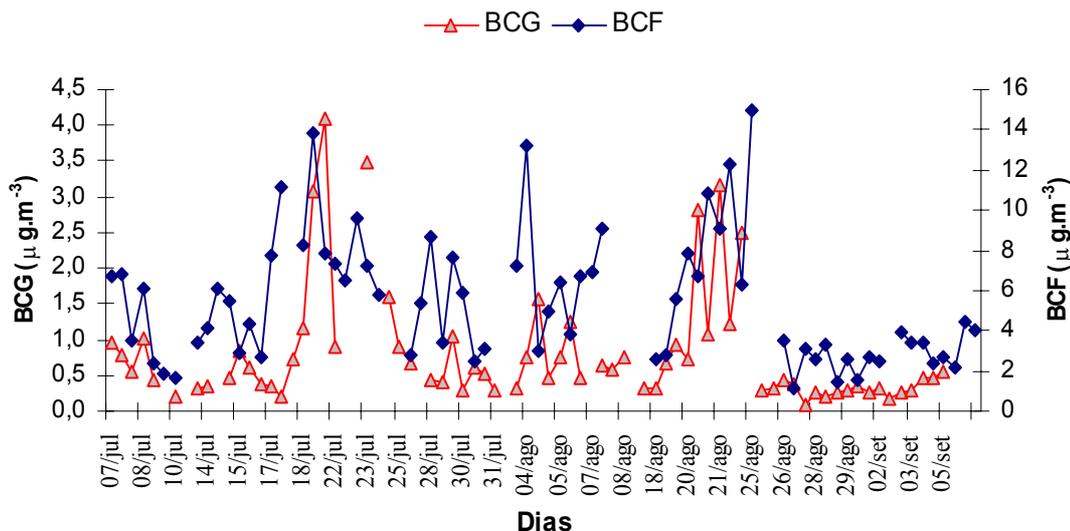


Figura 4.9: Variação Temporal da Concentração de Black Carbon na Moda Fina (BCF) e Grossa (BCG) na RMSP.

Como mencionando anteriormente, o MOUDI esteve em operação durante oito dias. Na Figura 4.10 apresenta-se a comparação entre o material particulado inalável (PM₁₀) do MOUDI e do MiniVol nos dias em que os dois operaram simultaneamente, sendo utilizada a soma de todos os estágios do Moudi e a soma

do MPF e MPG do MiniVol. Na Tabela 4.1 são apresentados os valores correspondentes ao PM_{10} coletados pelos dois equipamentos.

Verifica-se que os dias analisados em agosto apresentaram maiores concentrações que os dias analisados em setembro. Os três dias analisados em agosto estavam numa condição sinótica pré-frontal, favorecendo assim um aumento na concentração devido aos ventos fracos, tempo seco, influenciados pela presença de um anticiclone, como descrito no item 4.1. Em setembro devido à atuação de um sistema frontal na região, que teve formação no dia 22/08 no RS e terminou no dia 27/08 em Caravelas – BA (Climanálise, 2003), ocorreu um efeito de dispersão e diluição dos poluentes.

Para todos os dias analisados os dois amostradores obtiveram uma boa correlação ($R^2 = 0,85$) quando foram comparadas as concentrações de Material Particulado.

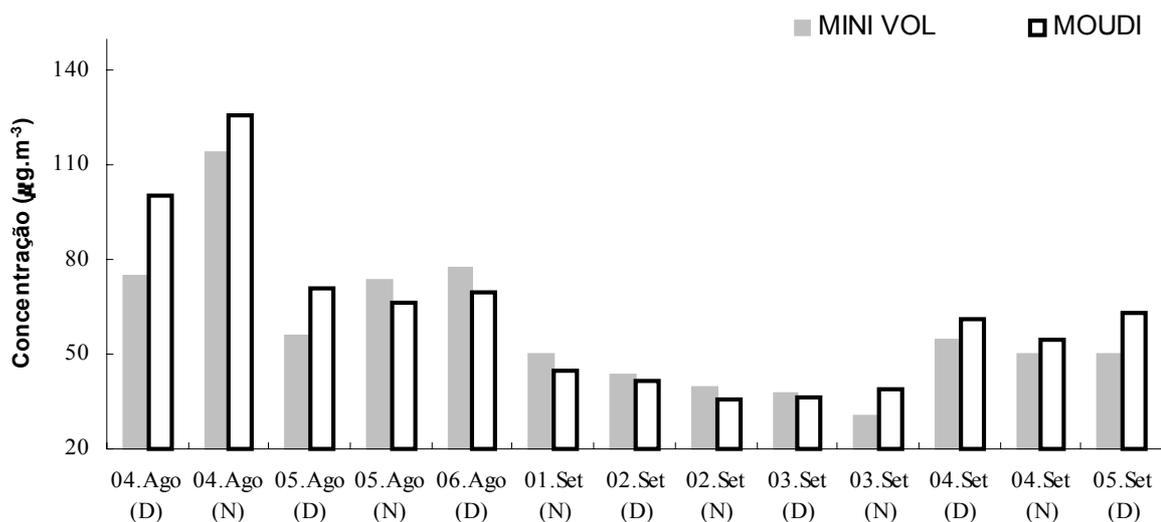


Figura 4.10: Variação das concentrações de PM_{10} obtidas pelo MOUDI e MV. Para o MOUDI foi considerado como PM_{10} a soma da concentração em massa de todos os estágios.

Tabela 4.1: Concentrações de PM₁₀ obtidas pelo MOUDI e Mini Vol (D indica as amostras coletadas no período diurno e N as coletadas no período noturno).

Concentração de PM ₁₀ (µg.m ⁻³)		
DATA	Mini Vol	MOUDI
AGOSTO		
04.Ago (D)	74,6	100,6
04.Ago (N)	113,9	125,8
05.Ago (D)	56,0	70,8
05.Ago (N)	73,6	66,3
06.Ago (D)	77,5	70,0
SETEMBRO		
01.Set (N)	50,2	44,8
02.Set (D)	43,7	41,7
02.Set (N)	39,3	35,9
03.Set (D)	37,9	36,4
03.Set (N)	30,3	39,1
04.Set (D)	54,6	60,9
04.Set (N)	49,7	54,7
05.Set (D)	50,3	63,1

Na Figura 4.11(a, b, c, d) estão apresentadas as comparações entre o material particulado fino e grosso coletado nos dois instrumentos, para o período diurno e noturno. Na Tabela 4.2 são apresentados os valores das correlações obtidas entre o MD e o MV para o período em que os dois equipamentos operaram simultaneamente. Para o aerossol fino observou-se que tanto durante o período diurno (Figura 4.11a) quanto o noturno (Figura 4.11b) os dois instrumentos mediram concentrações semelhantes. Porém durante o dia a concentração do aerossol fino foi maior do que durante a noite. Isso pode estar associado às emissões veiculares mais intensas e a formação de partículas secundárias por reações fotoquímicas. O valor máximo no período diurno medido pelo Moudi foi de 50,7µg/m³ e o Mini Vol de 35,7µg/m³, ambos no dia 04/08. Durante a noite o máximo de concentração obtida pelo MOUDI foi de 86,6µg/m³ e pelo Mini Vol 63,7µg/m³ também no dia 04/08.

Para o aerossol grosso a máxima concentração encontrada no período diurno foi de 49,9µg/m³ (04/08) no Moudi e de 50,14µg/m³ (05/08) no Mini Vol (Figura 4.11c). Durante a noite, com o aumento da UR e de uma possível formação do

orvalho, ocorreu uma redução na suspensão de poeira do solo, somada com a presença de um tráfego menor levou a uma diminuição da concentração de material particulado grosso de aproximadamente 240 para $170\mu\text{g}/\text{m}^3$. Apesar desse decréscimo, o máximo durante a noite não foi diferente do período diurno, com $39\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o Moudi e $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o Mini Vol, ambos no dia 04/08 (Figura 4.11d).

Através da refletância do aerossol amostrado pelo MOUDI, foi possível calcular a concentração de Black Carbon (BC). Na Figura 4.11(e, f, g, h) é mostrado que a maior parte da concentração de BC esteve concentrada no material particulado fino. Os resultados obtidos por Ynoue e Andrade (2004), para análise de dados coletados no campus da Universidade de São Paulo no período de 3 a 11 de agosto de 1999, mostraram que os valores de BC noturnos na moda fina foram maiores que as concentrações diurnas. Esta mesma característica observou-se no presente trabalho, principalmente no dia 04/08 que atingiu um máximo de $13\mu\text{g}/\text{m}^3$ no Mini Vol e de $4,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o MOUDI (noturno), para moda fina. Lembrando que foi incluída a massa armazenada no After Filter (AF) do MOUDI para os aerossóis finos.

Segundo Ynoue e Andrade (2004), emissões de veículos a diesel são as principais fontes de BC em São Paulo. As emissões são maiores durante a manhã (de 8 às 10h) e no começo da noite (de 18 às 20h), no horário de maior tráfego veicular.

A participação da concentração de BC no MPG é bem menor do que na moda fina. O dia 04/08 apresentou a maior concentração de BC, com $1,56\mu\text{g}/\text{m}^3$ no Mini Vol e de $0,3\mu\text{g}/\text{m}^3$ para o MOUDI no mesmo dia, no período noturno (Figura 4.11h).

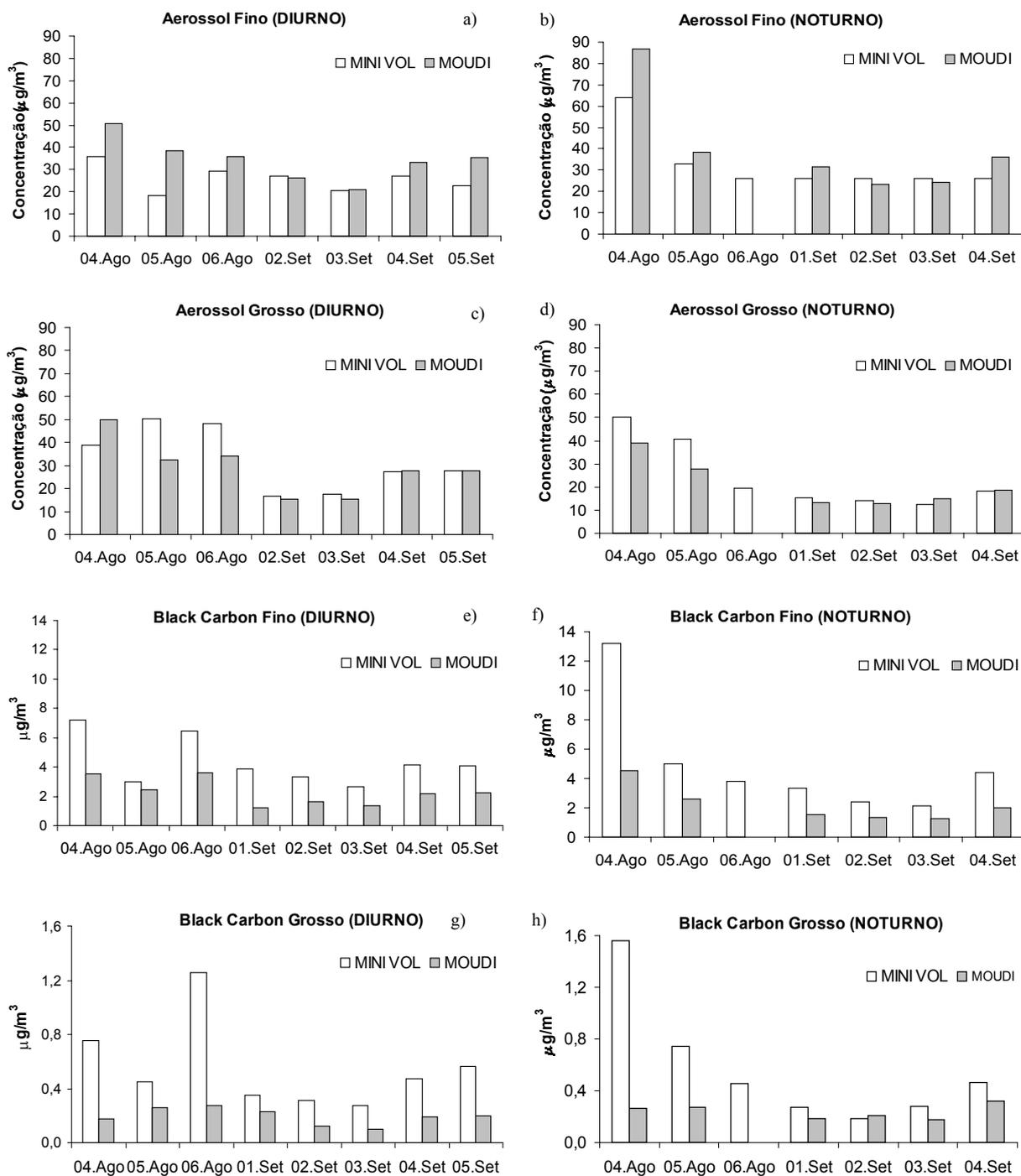


Figura 4.11: Comparações entre as concentrações do MP e BC (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$), obtidas pelo Moudi e Mini Vol.

Tabela 4.2: Correlações entre as concentrações obtidas pelo MD e o MV.

Correlação (R^2)	Fino (Diurno)	Fino (Noturno)	Grosso (Diurno)	Grosso (Noturno)
Material Particulado	0,34	0,81	0,53	0,7
Black Carbon	0,73	0,74	0,36	0,11

4.2.1 Distribuição de Tamanho do Aerossol Atmosférico

Na Figura 4.12 apresenta-se a variação da distribuição de tamanho do aerossol amostrado nos vários estágios do MOUDI. Essa distribuição foi construída através de uma normalização da massa de cada estágio em função do diâmetro e da massa total amostrada (soma de todos os estágios correspondentes ao particulado fino e grosso). Na Tabela 4.3 apresenta-se os parâmetros de caracterização da distribuição ajustada aos dados (o diâmetro geométrico e o desvio padrão geométrico). Foram ajustadas funções log-normal aos dados do impactador em cascata.

Verifica-se que no dia 04/08 (Figura 4.12a) os aerossóis com diâmetros menores ($d < 1\mu\text{m}$) possuem um perfil semelhante para os dois períodos (diurnos e noturnos), com um pequeno aumento da participação da fração fina na massa durante a noite. A maior parte da massa se encontra em aerossóis com diâmetros maiores ($d > 1\mu\text{m}$) durante o dia, essa maior concentração diurna dos aerossóis maiores é atribuída à ressuspensão de partículas derivadas do solo, gerada pela ação do vento e movimento dos veículos. É importante salientar que neste dia, a RMSP, estava sofrendo influência de um anticiclone, fornecendo condições desfavoráveis à dispersão de poluentes.

No dia 05/08 (Figura 4.12b) observa-se uma tendência semelhante ao dia anterior, porém com uma concentração mais baixa. Esta diferença de concentração está relacionada às condições meteorológicas, que devido à aproximação de uma frente fria, possibilitou uma melhor dispersão dos poluentes. Neste dia a UR foi a mínima de todo o período (30%), a temperatura máxima (27°C) e a velocidade do vento ($1,95 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) foi a máxima do período analisado em agosto. No dia 06/08

(Figura 4.12c) não foi feita amostragem durante a noite. Verifica-se que a distribuição de massa durante o período diurno foi semelhante ao dia anterior.

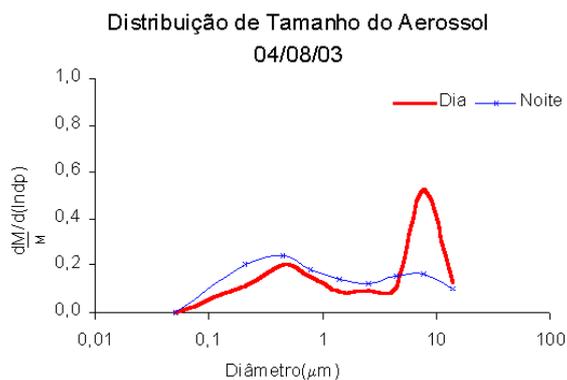
Em setembro a distribuição de massa do aerossol apresentou um comportamento diferente do período anterior, devido ao sistema frontal que passou pela região no dia 27 de agosto, fazendo com que ocorresse uma maior diluição e dispersão dos poluentes. No dia 01/09 (Figura 4.12d) a maior parte do material particulado ficou na moda fina, ou seja, aerossóis recém formados ou emitidos de forma primária, com uma grande evolução noturna. As concentrações noturnas foram maiores do que as diurnas, provavelmente devido à influência da Camada Limite Noturna (CLN) estável.

No dia 02/09 (Figura 4.12e) a maior parte da concentração em massa ficou na moda fina durante o dia, esse processo pode estar associado à transferência de partículas com diâmetros menores presentes no período noturno para o dia seguinte. Observa-se um pequeno deslocamento na distribuição de tamanho dos aerossóis do período diurno para o noturno.

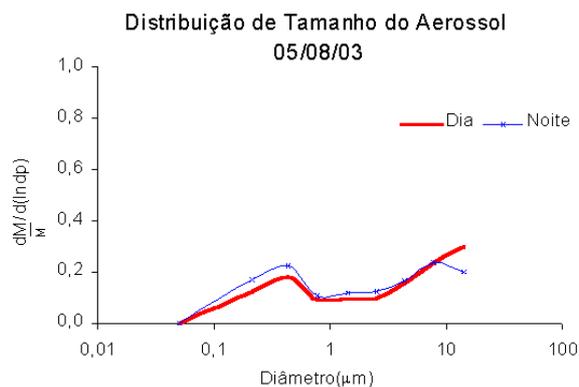
No dia 03/09 (Figura 4.12f), observa-se uma maior concentração dos aerossóis na moda fina para os dois períodos. A concentração de particulado grosso foi maior durante o dia, o que pode ser atribuído a ressuspensão de partículas derivadas de poeira do solo e pelo tráfego de veículos. Nesse dia ocorreu o máximo de velocidade do vento no período.

O período diurno do dia 04/09 (Figura 4.12g) apresentou três modas de distribuição de tamanho. Como já descrito, a maior parte da concentração em massa do aerossol ficou presente nas partículas com diâmetro entre 0,1 e 0,5 μm , na moda de acumulação (Seinfeld e Pandis, 1998). À noite duas modas se formaram, uma com $d < 1\mu\text{m}$ e outra com $d > 1\mu\text{m}$. No dia 05/09 (Figura 4.12h) a distribuição de

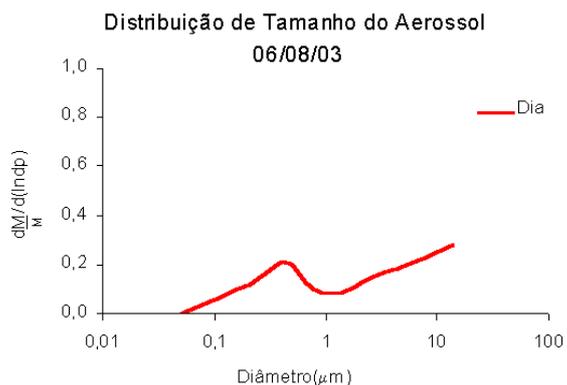
tamanho do aerossol ficou bem diferente do dia anterior, com a presença de duas modas, sendo que na moda grossa as partículas apresentaram diâmetros deslocados à direita.



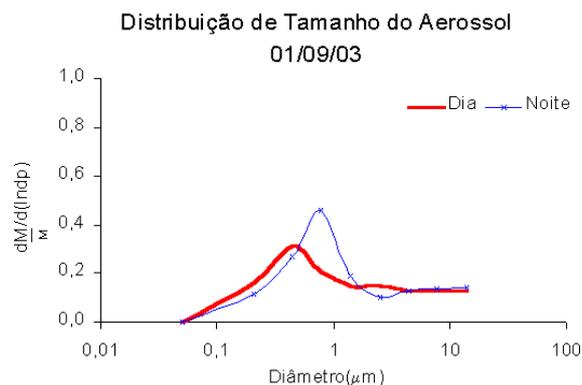
a)



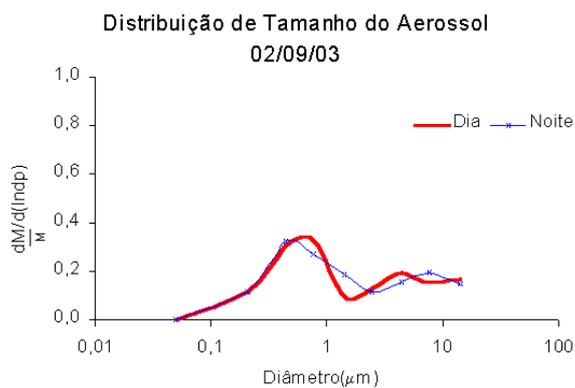
b)



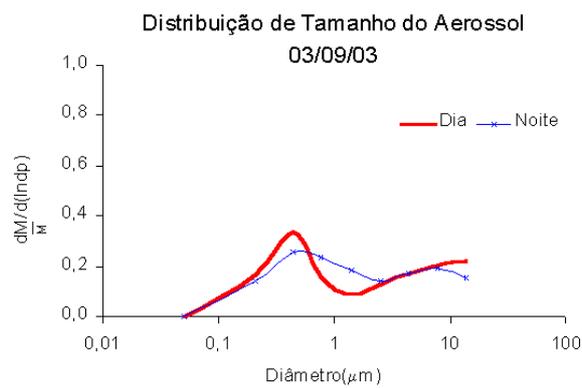
c)



d)



e)



f)

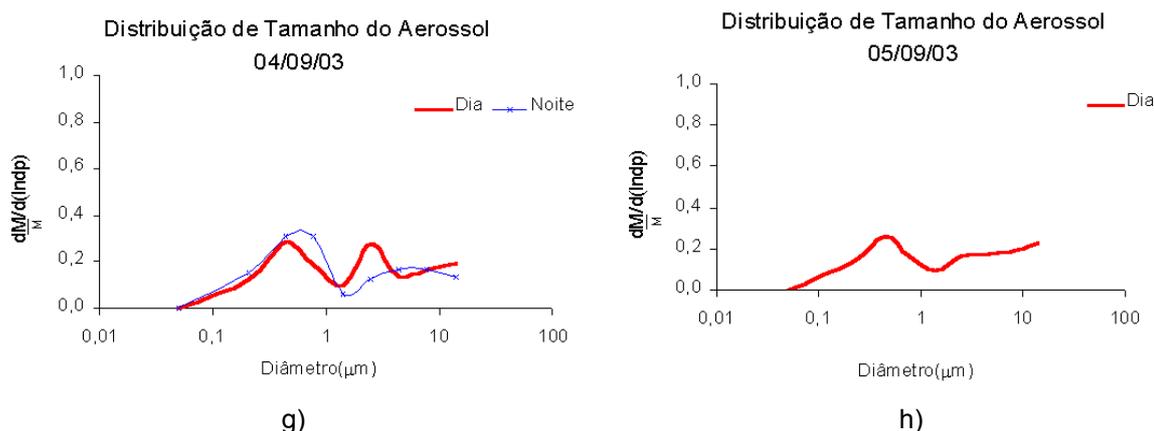


Figura 4.12: Ajuste da Função Log-Normal para a Distribuição do Tamanho do Aerossol coletado durante o período em que os dois equipamentos operaram simultaneamente (o MOUDI e o Mini Vol). Os valores foram calculados considerando-se a existência da moda fina e grossa.

Tabela 4.3: Desvio padrão geométrico e diâmetro mediano da massa, para as amostras coletadas pelo Moudi no inverno de 2003.

Amostras	σ_g	MMD(50%) (μm)	Dias
moudi1-f	2,72	0,13	
moudi1-g	1,57	3,61	04/08 diurno
moudi2-f	2,86	0,12	
moudi2-g	1,76	3,01	04/08 noturno
moudi3-f	3,49	0,08	
moudi3-g	1,63	3,70	05/08 diurno
moudi4-f	2,98	0,11	
moudi4-g	1,68	3,35	05/08 noturno
moudi5-f	3,00	0,10	
moudi5-g	1,71	3,42	06/08 diurno
moudi6-f	2,75	0,14	
moudi6-g	1,83	2,97	01/09 diurno
moudi7-f	2,36	0,21	
moudi7-g	1,72	3,23	01/09 noturno
moudi8-f	2,39	0,15	
moudi8-g	1,74	3,17	02/09 diurno
moudi9-f	2,48	0,18	
moudi9-g	1,72	3,22	02/09 noturno
moudi10-f	2,28	0,15	
moudi10-g	1,72	3,39	03/09 diurno
moudi11-f	2,70	0,17	
moudi11-g	1,72	3,08	03/09 noturno
moudi12-f	2,56	0,15	
moudi12-g	1,93	2,75	04/09 diurno
moudi13-f	2,38	0,14	
moudi13-g	1,75	3,08	04/09 noturno
moudi14-f	0,27	0,01	
moudi14-g	1,77	3,23	05/09 diurno

4.3 RESULTADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA TÉCNICA PIXE

4.3.1 Composição Química do Aerossol Coletado

Como esperado, as composições químicas dos aerossóis coletados pelo MOUDI (MD) e Mini Vol (MV) apresentaram poucas diferenças entre o período diurno e noturno. Na Figura 4.13 são apresentadas as concentrações médias dos elementos-traço identificados pela técnica PIXE, descrita anteriormente, para os filtros coletados pelo MV (moda fina e grossa) e MD, este nos quatro últimos estágios do impactador (5A, 6A, 7A, 9A), ou seja, para o que considerou-se como sendo a moda fina. Com o objetivo de comparar os dados do Moudi com os do MiniVol, foram somadas as concentrações médias desses estágios do MD, para que esta soma fosse denominada de Moda Fina.

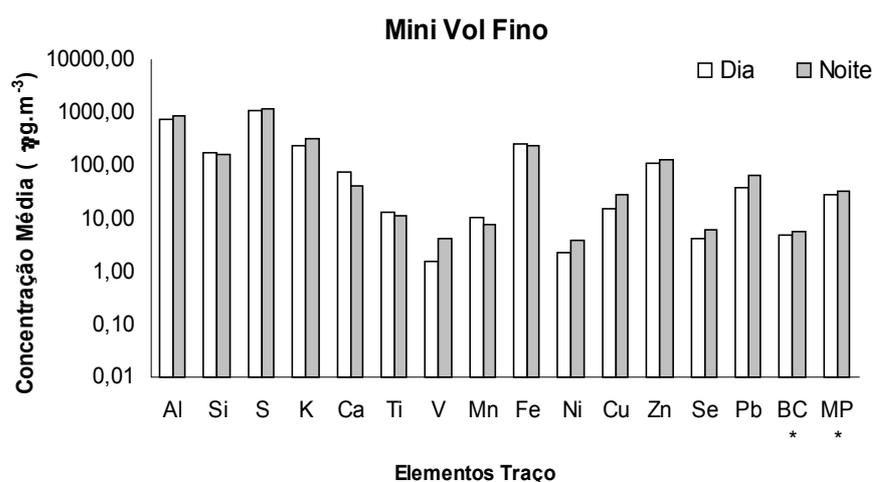
Através da comparação entre os períodos diurno e noturno percebe-se que não há diferenças significativas entre as concentrações médias dos elementos químicos analisados. Porém, nota-se no MPG (Figura 4.13b) alguns elementos que não foram identificados no MPF (Figura 4.13a e Figura 4.13c), os quais são P, Cl, Br, Sr, Zr (sendo o Sr e Zr provenientes de aerossóis do solo). Elementos de origem antropogênica também aparecem nas duas modas, como V e Ni, que são produtos da queima de óleo residual.

Os elementos-traço que apresentaram maiores concentrações foram aqueles derivados da poeira do solo (Al, Fe, Si, Ca, Ti), seguido do enxofre que é de origem secundária, derivado da conversão de gases com compostos reduzidos do enxofre e SO₂ para partículas, sendo o SO₂ primário derivado da queima de combustíveis fósseis e o H₂S e outros compostos reduzidos produtos do decaimento biológico da

matéria orgânica. Em São Paulo, este pode ser derivado dos processos anaeróbicos dos rios que cortam a cidade, contaminados com esgotos domésticos e industriais (Miranda, 2001). Também estão presentes nesta moda os elementos derivados de emissões industriais (Zn, Pb), de fontes biogênicas (como K e P). Resultados similares foram obtidos por Miranda (2001).

Segundo Seinfeld e Pandis (1998), elementos originários do solo predominam na fração grossa e os de origem antropogênica na fração fina, como observado neste trabalho. O Black Carbon (carbono elementar) é de origem primária, sendo produzido em processos de combustão, e possui características de ser um grande absorvedor da radiação solar. Estas partículas apresentaram maiores concentrações na moda fina, não havendo grandes diferenças entre os períodos diurno e noturno, possivelmente em razão do local da amostragem, onde existe um intenso tráfego de veículos durante os dois períodos - e recordando que as amostragens no período noturno iniciavam-se antes do pico noturno de tráfego.

a)



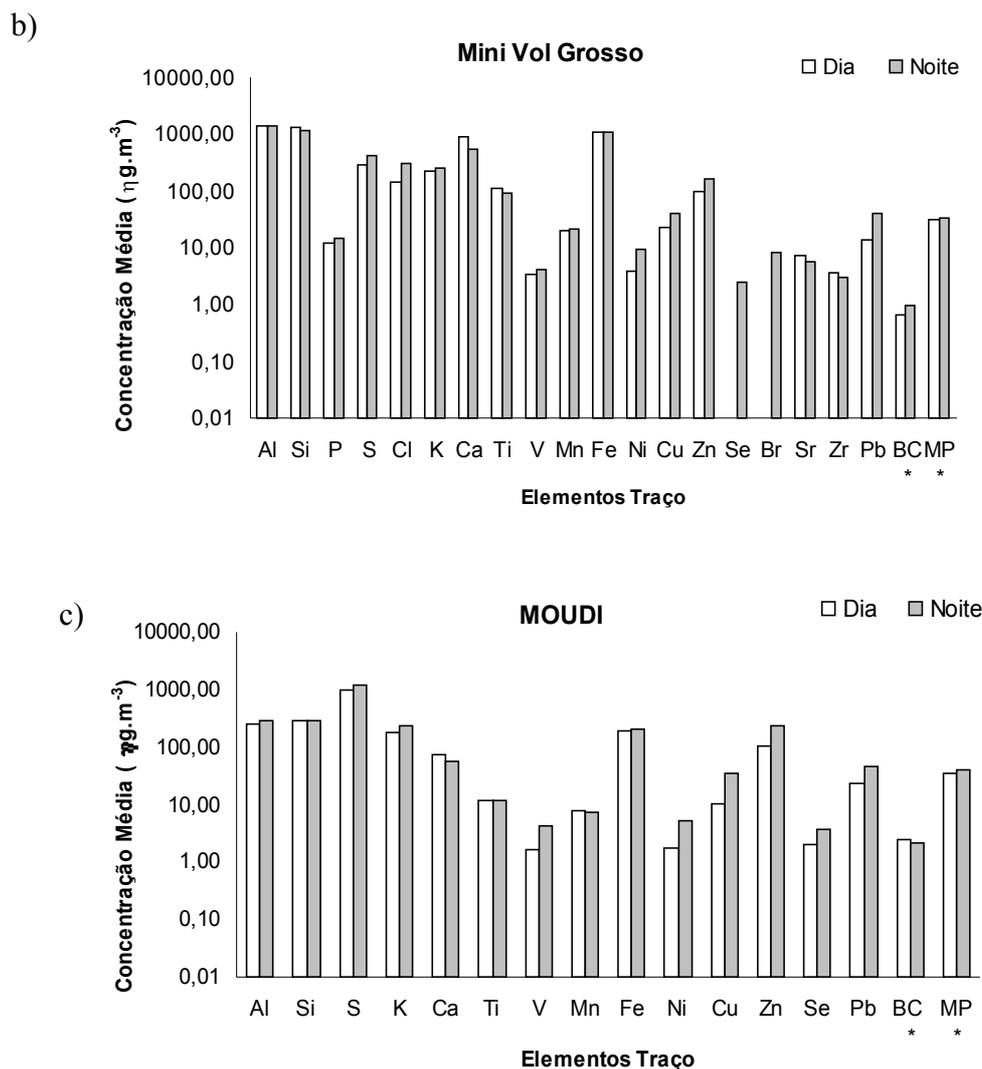


Figura 4.13: Concentrações médias dos elementos-traço analisados pela técnica PIXE no inverno de 2003: a) Mini Vol Fino; b) Mini Vol Grosso; c) Moudi Fino. O BC e o MP estão em $\mu\text{g.m}^{-3}$.

4.3.2 Comparação entre as Concentrações Médias da Moda Fina Coletada pelo MiniVol e pelo MOUDI para os Períodos Diurno e Noturno.

Na Figura 4.14 observa-se o mesmo padrão já identificado nos resultados anteriores, onde os elementos derivados de poeira do solo possuem uma concentração média significativamente maior em relação aos outros elementos-traço, tanto para o MD quanto para o MV nos períodos diurno e noturno. Os altos

valores de concentração de partículas de poeira do solo são resultados do grande fluxo de veículos que circula na região, tanto durante o período diurno quanto o noturno, fazendo com que essa poeira seja ressuspendida continuamente. Em geral com concentrações maiores no período diurno. A grande participação da fonte emissão veicular também se reflete na concentração média do *black carbon* (BC), que possui uma concentração máxima de $7,2\mu\text{g}/\text{m}^3$ durante o dia e no período noturno atinge um máximo de $13,2\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ver Tabela 4.5), mantendo uma alta concentração de BC durante todo o período. É importante salientar que o estágio do After Filter (AF, que possui diâmetro de corte de $0,05\mu\text{m}$) não foi analisado pela técnica PIXE.

No período diurno (Figura 4.14a), verifica-se que o alumínio (Al) possui uma concentração média no MV que é três vezes maior do que no MD, o silício (Si) e o BC são praticamente o dobro no MV. Os outros elementos obtiveram valores médios semelhantes, com a mesma ordem de grandeza, como pode se observar na Tabela 4.4, a qual contém a estatística descritiva para os amostradores utilizados.

Ao se comparar o período diurno e noturno, verifica-se que a concentração média do vanádio (V) é aproximadamente três vezes maior no período noturno do que no diurno, e que as concentrações médias do silício (Si), níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), chumbo (Pb) foram praticamente o dobro (ver Tabela 4.4 e Tabela 4.5). Ocasionalmente a brisa marítima alcança a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), a qual está localizada cerca de 45 km do oceano Atlântico (Andrade, 1994). As massas de ar oriundas do oceano para a RMSP são transportadas sobre regiões industriais, como por exemplo, Cubatão, o que pode justificar as concentrações maiores no período noturno de Pb, Mn, Zn e outros elementos derivados do aerossol marinho, os quais foram identificados na fração grossa coletada pelo MV. Outra

hipótese para estas altas concentrações noturnas é a altura da camada limite noturna e sua estabilidade, que adicionadas ao tráfego veicular no início da noite resulta num aumento das concentrações durante toda a noite.

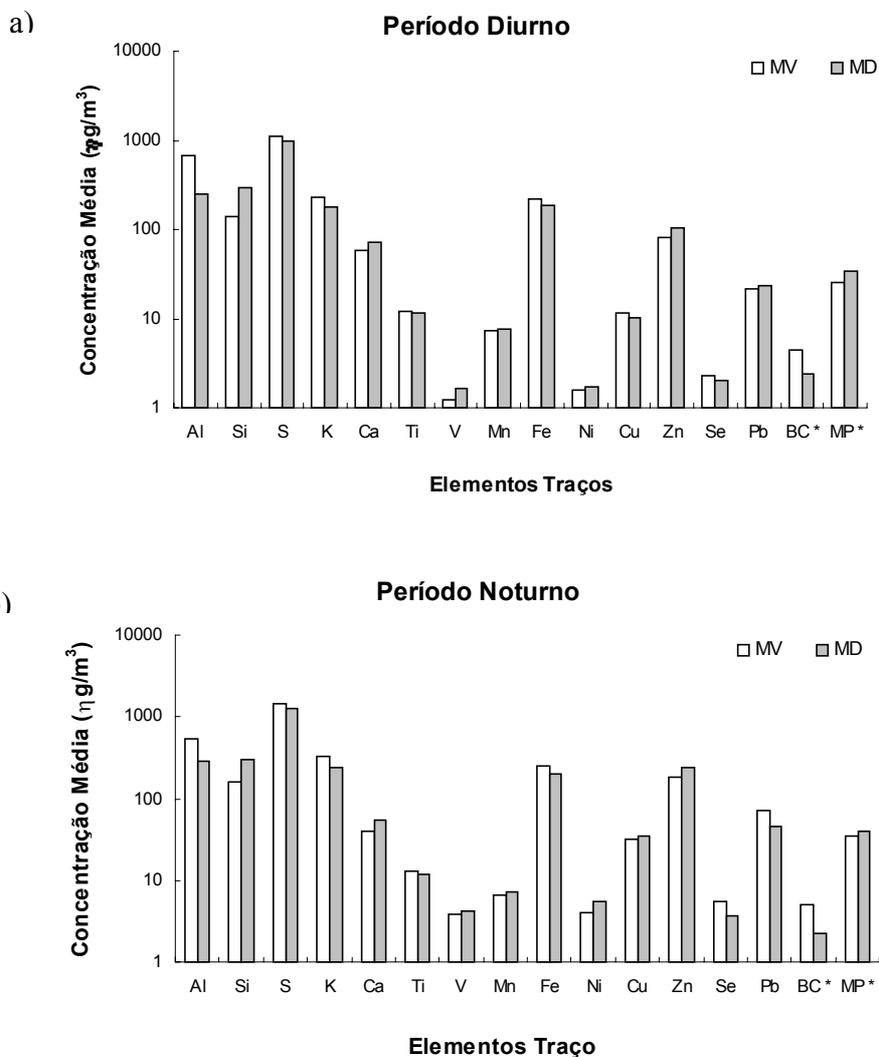


Figura 4.14: Comparação entre as concentrações médias dos elementos-traço (soma dos quatro estágios) coletados pelo MD e pelo MPF coletado pelo MV. Nos períodos: a) diurno; b) noturno. * Unidade em $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabela 4.4: Estatística descritiva dos dados de concentração dos elementos-traço coletados pelo MV e MD (em ng/m^3) para o período diurno na moda fina. As concentrações do MP e do BC estão em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Elementos Traços	DIURNO				MOUDI			
	Mé dia	Mínimo	Máximo	Desv. Pad.	Mé dia	Mínimo	Máximo	Desv. Pad.
Al	677,3	323,9	1717,3	469,1	253,3	171,2	328,0	60,3
Si	142,3	73,4	210,2	61,7	289,5	144,9	612,2	171,5
S	1098,5	314,0	2128,6	669,3	969,2	160,3	1973,6	635,3
K	229,2	103,1	435,9	118,4	180,4	102,5	241,6	50,7
Ca	59,1	38,1	87,5	17,6	72,8	42,1	106,6	26,1
Ti	12,0	5,2	21,0	5,9	11,6	3,7	17,7	5,7
V	1,2	0,0	3,0	1,5	1,6	0,3	3,0	1,0
Mn	7,2	4,6	13,5	3,1	7,7	4,6	12,2	2,6
Fe	221,7	143,1	329,5	69,3	186,6	109,6	280,7	53,3
Ni	1,6	0,0	2,7	1,1	1,7	0,6	3,2	1,1
Cu	11,6	9,0	16,9	2,7	10,3	6,7	16,0	3,3
Zn	82,7	42,5	125,9	35,2	102,1	53,4	173,2	45,1
Se	2,3	0,0	8,3	3,3	2,0	0,0	6,8	2,5
Pb	21,3	11,0	44,3	11,9	23,5	10,6	45,8	15,3
BC *	4,4	2,7	7,2	1,8	2,4	1,4	3,6	0,9
MP *	25,5	18,3	35,7	5,9	34,4	21,1	50,7	9,4

*Unidade em $\mu\text{g}/\text{m}^3$

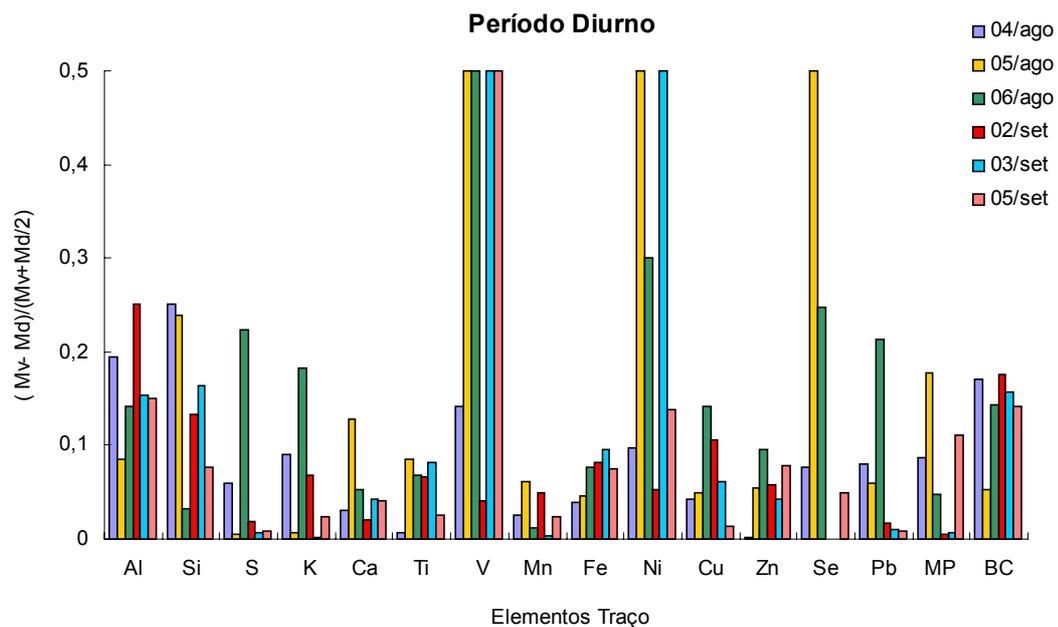
Tabela 4.5: Estatística descritiva dos dados de concentração dos elementos-traço (em ng/m^3) coletados pelo MV e MD para o período noturno na moda fina. As concentrações do MP e do BC estão em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Elementos Traços	NOTURNO				MOUDI			
	Mé dia	Mínimo	Máximo	Desv. Pad.	Mé dia	Mínimo	Máximo	Desv. Pad.
Al	542,9	345,6	710,8	129,5	292,6	171,6	653,0	195,7
Si	162,1	53,2	282,1	95,8	297,2	82,3	798,0	260,5
S	1440,7	408,7	2272,0	713,9	1247,3	247,9	2518,3	769,3
K	331,3	115,0	725,7	260,2	241,9	98,0	492,3	157,2
Ca	40,1	13,0	105,2	33,6	54,8	22,0	162,4	54,1
Ti	13,1	0,0	38,1	15,8	11,9	2,0	30,7	13,0
V	3,9	0,0	7,7	3,3	4,2	0,9	8,0	2,7
Mn	6,7	2,1	12,2	3,3	7,2	2,9	14,1	3,9
Fe	248,2	129,9	410,1	112,5	203,4	69,8	436,5	131,0
Ni	4,0	0,0	7,6	3,1	5,4	1,2	12,9	4,5
Cu	31,5	9,3	102,3	35,2	34,9	8,9	143,4	53,2
Zn	182,9	59,0	563,5	188,6	239,4	74,7	816,9	284,0
Se	5,4	0,0	21,0	8,2	3,7	0,0	13,5	5,3
Pb	70,7	10,2	232,5	88,1	45,7	9,7	120,9	45,7
BC *	5,1	2,1	13,2	4,1	2,2	1,3	4,5	1,2
MP *	34,4	18,0	63,7	15,7	40,0	23,2	86,6	23,7

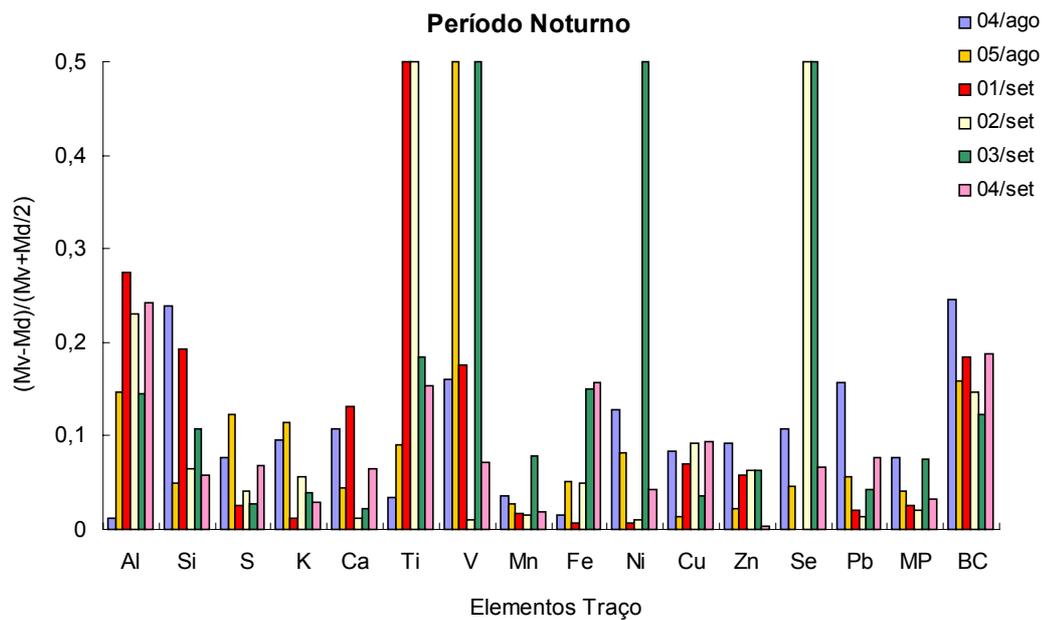
*Unidade em $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Na Figura 4.15 apresenta-se o resultado do cálculo da razão entre a diferença das concentrações e a concentração média dos dois amostradores. Esta razão foi feita para todos os elementos, a qual fornece a informação da porcentagem de incerteza de cada elemento analisado pelos dois amostradores.

Observa-se na Figura 4.15a (período diurno) que os elementos que possuem uma maior incerteza na sua estimativa, com relação aos dois amostradores, são o vanádio (V), níquel (Ni), selênio (Se), com aproximadamente 50% de diferença média. Este período mostrou que nos seis dias analisados, em quatro o V apresentou uma incerteza de aproximadamente 50% (5 e 6/08; 3 e 5/09), o Ni com o mesmo grau de incerteza nos dias 5/08 e 3/09 e o Se no dia 5/08. No período noturno (Figura 4.15b) o titânio (Ti) apresentou dois dias em que a incerteza dos dados estava muito alta, dia 1 e dia 2/09, o V também (5/08 e 3/09), o Ni apenas no dia 3/09 e Se nos dias 2 e 3/09. Isso ocorreu associado ao fato que estes elementos apresentam grande grau de incerteza analítica gerando uma grande quantidade de dados nulos, o que estatisticamente torna sua utilização inviável, devido ao pequeno grau de confiabilidade dos dados. Apesar disso, esses elementos com muitos dados faltosos não foram retirados do banco de dados deste estudo, pois eles são importantes traçadores de fontes que serão identificadas posteriormente com a análise de componentes principais.



a)



b)

Figura 4.15: Razão entre a diferença das concentrações (MV - MD) e a concentração média dos dois (MV + MD)/2 amostradores. Nos períodos: a) diurno; b) noturno.

4.4 BALANÇO DE MASSA

A análise do balanço de massa foi feita para os quatro estágios mais finos do MD (5A, 6A, 7A, 9A) e mais o AF. No MV foram analisadas as modas fina e grossa, sendo estas separadas nos períodos diurno e noturno para os dois amostradores.

As técnicas utilizadas neste trabalho não são capazes de identificar os compostos químicos existentes no material particulado amostrado (como por exemplo, o sulfato de amônio) somente os elementos químicos com $Z > 11$. Segundo Miranda (2001) com base em Seinfeld e Pandis (1998), pode-se fazer uma estimativa destes compostos, considerando-se que a composição mais provável seja na forma de seus óxidos. A partir da composição elemental extraída pela técnica PIXE, estima-se a concentração dos óxidos dos elementos encontrados.

Para cada composto foi calculado um fator, o qual foi aplicado na ponderação da massa molecular provável de cada composto pela concentração do elemento

traço identificado pelo PIXE, fornecendo assim uma composição aproximada de cada óxido estimado.

Andrade (1993) explica em seu estudo que a composição mais provável para os compostos sulfato, amônio e nitrato, para a RMSP, da mesma forma que para outras localidades urbanas, é dada pelo equilíbrio estequiométrico entre as espécies sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2(\text{SO})_4$ e nitrato de amônio (NH_4NO_3). Neste trabalho optou-se por considerar que os compostos do aerossol coletado estariam presentes da seguinte forma, como:

- Compostos Solúveis: $(\text{NH}_4)_2(\text{SO})_4$ e NaCl;
- Compostos Insolúveis: Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO_3 , TiO, VO, MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO, Cu_2O , ZnO, Se, Br, Sr, Zr, Pb; e
- Black Carbon: BC

Os fatores de conversão calculados para as estimativas das composições moleculares dos óxidos das espécies foram: Al*1,88; Si*2,14; K*1,2; Ca*2,2; Ti*1,33; V*1,31; Mn*1,58; Fe*1,43; Ni*1,27; Cu*1,13; Zn*1,25. Para o sulfato de amônio foi utilizado o seguinte fator de conversão: S*4,13.

Na Tabela 4.6 apresentam-se os valores das concentrações em massa dos prováveis compostos contidos no material particulado coletado no Mini Vol. A porcentagem total da massa explicada pelos compostos estimados conforme descrito acima pode ser vista na Tabela 4.7.

Observa-se que o BC tem grande parte da sua massa presente na moda fina, tanto no período diurno quanto no noturno. Também nos dois períodos nota-se que a participação do BC no total da massa é a mais alta, seguida dos compostos solúveis e insolúveis. Com o ajuste realizado considerando-se os compostos solúveis, insolúveis e black carbon, foram explicados 48,5% do MPF no período

diurno e 43,2% do MPF do período noturno. A parte não explicada pode estar associada à presença de carbono orgânico.

Castanho e Artaxo (2001) afirmam que 40% do material particulado fino (MPF) da RMSSP no inverno consiste de carbono orgânico, o qual é emitido diretamente por fontes ou produzido em reações na atmosfera envolvendo gases precursores. Segundo Miranda (2001), o aerossol urbano consiste de partículas primárias e secundárias de componentes orgânicos, sulfato, nitrato, amônio, cloro, sódio e outras espécies, e também água. Estudos mostraram que com uma umidade relativa de 80%, a massa do aerossol pode ser até 50% de água (Zhang et al., 1993).

Baseado nos trabalhos citados acima acredita-se que a parte da massa não explicada deva ser composta de água e de carbono orgânico, que não foram avaliados neste experimento.

Num estudo feito por Ynoue (2004) as maiores contribuições para o MPF na RMSSP seriam o carbono orgânico (25% durante o dia e 43% durante a noite), BC (5 e 12%), material da crosta (15 e 22%) e sulfato (7 e 9%). Em Miranda (2001), também foi feito o balanço de massa na RMSSP, onde no período de inverno a maior contribuição do MPF foi de material inorgânico (56%), seguido de carbono orgânico (19%) e 6% de BC. No verão as contribuições foram bem menores com 22% de inorgânico, 12% de carbono orgânico e 10% de BC. A diferença entre as porcentagens da massa explicadas para o verão e inverno foi atribuída ao fato de que o verão é a estação com dias mais úmidos, portanto a fração de água pode ser maior no particulado fino, em função da higroscopicidade das partículas.

Na moda grossa amostrada pelo MV, para os dois períodos, os compostos insolúveis possuem a porcentagem majoritária da concentração em massa, os quais

podem ter sido derivados de poeira do solo (Al, Ti, Ca, Si, Fe), seguido dos solúveis e BC. A massa estimada do material particulado grosso (MPG) diurno explica 40,4% da medida gravimétrica e no período noturno 40,3%, sendo o restante da massa não explicada, provavelmente, de origem de água aderida aos compostos higroscópicos.

Em estudos recentes, Hueglin et al. (2005) mostraram que o conteúdo médio de água no PM_{10} poderia ser de 10,6% e de 13 a 23% para o $PM_{2,5}$. Sendo que os valores são dependentes da estação do ano, com uma contribuição de água menor no inverno, indicando que os sais inorgânicos estariam na sua forma cristalina.

Os pontos de deliquescência de sais inorgânicos determinam em qual umidade relativa os sais absorvem água, até que uma solução aquosa saturada seja formada. Os pontos de deliquescência do sulfato de amônio e do nitrato de amônio, em 298K são respectivamente 80% e 62%. Por outro lado, o ponto de cristalização para o sulfato de amônio é em torno de 42% de umidade relativa, enquanto que o nitrato de amônio não cristaliza a mais que 8% de umidade relativa.

A umidade relativa de deliquescência de partículas com multicomponentes é menor que aquela de seus componentes individuais e decresce ainda mais se os sais inorgânicos são misturados com sais orgânicos (Wexler e Seinfeld, 1991).

No trabalho de Hueglin et al. (2005), a participação encontrada do carbono orgânico e do carbono elementar no MPG em vários sítios na Suíça foi de aproximadamente 10% e 7% respectivamente.

Tabela 4.6: Concentrações médias (em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e desvios-padrão dos compostos constituintes das modas fina e grossa, durante os períodos diurno e noturno, coletadas pelo Mini Vol.

Composição Provável ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Fino (D) / Desv. Padr.	Fino (N)/Desv. Padr.	Grosso (D)/Desv. Padr.	Grosso (N)/Desv. Padr.
(NH ₄) ₂ (SO ₄)	3,87 ± 0,52	4,27 ± 0,61	0,99 ± 0,07	1,99 ± 0,37
NaCl *	-	-	0,31 ± 0,17	0,69 ± 0,37
Al ₂ O ₃	1,59 ± 0,52	1,87 ± 0,59	2,27 ± 0,42	2,82 ± 0,80
SiO ₂	0,23 ± 0,07	0,24 ± 0,10	1,90 ± 0,61	2,65 ± 1,09
K ₂ O	0,19 ± 0,11	0,32 ± 0,27	0,19 ± 0,10	0,39 ± 0,31
CaO ₃	0,13 ± 0,03	0,09 ± 0,04	1,35 ± 0,32	1,50 ± 0,58
TiO	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,10 ± 0,05	0,13 ± 0,10
VO	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,01
MnO ₂	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,02
Fe ₂ O ₃	0,31 ± 0,16	0,32 ± 0,16	1,07 ± 0,40	1,59 ± 1,10
NiO	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,01 ± 0,01
Cu ₂ O	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,05	0,03 ± 0,01	0,06 ± 0,06
ZnO	0,09 ± 0,12	0,09 ± 0,08	0,06 ± 0,07	0,12 ± 0,21
Se	-	0,05 ± 0,01	-	0,00 ± 0,00
Br	-	-	-	0,01 ± 0,01
Sr	-	-	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,01
Zr	-	-	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00
Pb	0,03 ± 0,03	0,05 ± 0,06	0,01 ± 0,01	0,05 ± 0,08
Black Carbon	4,25 ± 2,02	5,02 ± 4,54	0,51 ± 0,31	0,87 ± 1,09

Obs: D significa diurno e N noturno

Tabela 4.7: Porcentagens de cada fração encontrada no aerossol amostrado com o Mini Vol.

Mini Vol	BC (%)	Solúveis (%)	Insolúveis (%)	Total (%)
Fino (D)	19,2	17,5	11,8	48,5
Fino (N)	17,5	14,9	10,8	43,2
Grosso (D)	2,3	5,9	32,1	40,4
Grosso (N)	2,7	8,3	29,3	40,3

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores das concentrações dos compostos contidos no MPF coletado pelo Moudi no período diurno, sendo suas concentrações estimadas para cada estágio do MD. A porcentagem de massa total explicada pelo balanço de massa da composição provável pode ser vista na Tabela 4.9.

Verifica-se que a concentração majoritária nos quatro estágios analisados é explicada pelos compostos solúveis, com participação de 59,5% no estágio 5A, 24,4% no estágio 6A, estando nestes dois estágios as maiores porcentagens dos

solúveis. Os compostos insolúveis também possuem a maior parte de sua massa explicada nos estágios 5A e 6A, com 28,6% e 21,5% respectivamente do total de massa.

O BC como esperado, possui sua maior contribuição no estágio AF, onde as partículas possuem diâmetro aerodinâmico de corte em torno de $0,05\mu\text{m}$, ou seja, são partículas concentradas na moda composta de núcleos de Aitken e partículas ultra-finas. Portanto, a porcentagem de massa explicada no AF devido ao carbono elementar é de 26,2% do total, quase dez vezes maior do que nos estágios anteriores.

Tabela 4.8: Concentrações médias dos compostos para os estágios do MD e respectivos desvios-padrão, no período diurno.

MOUDI (Diurno)					
Massa Gravimétrica Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3,42± 2,48	5,91± 2,37	8,52± 1,80	9,30± 2,38	7,29± 4,39
D _{50%} (μm)	1	0,56	0,32	0,1	0,05
Composição Provável ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5A	6A	7A	9A	AF
(NH ₄) ₂ (SO ₄)	2,03 ± 0,62	1,44 ± 0,51	1,05 ± 0,19	0,94 ± 0,19	
Al ₂ O ₃	0,22 ± 0,08	0,42 ± 0,21	0,22 ± 0,09	0,23 ± 0,13	
SiO ₂	0,40 ± 0,20	0,10 ± 0,25	0,35 ± 0,13	0,28 ± 0,10	
K ₂ O	0,10 ± 0,11	0,18 ± 0,17	0,12 ± 0,09	0,14 ± 0,13	
CaO ₃	0,07 ± 0,03	0,13 ± 0,05	0,08 ± 0,03	0,04 ± 0,02	
TiO	0,01 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	
VO	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	
MnO ₂	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,01 ± 0,00	0,00 ± 0,00	
Fe ₂ O ₃	0,13 ± 0,09	0,22 ± 0,14	0,13 ± 0,06	0,12 ± 0,09	
NiO	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,01	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	
Cu ₂ O	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,05	0,01 ± 0,02	0,01 ± 0,01	
ZnO	0,04 ± 0,03	0,14 ± 0,29	0,07 ± 0,13	0,04 ± 0,06	
Se	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	0,00 ± 0,00	
Pb	0,00 ± 0,01	0,02 ± 0,04	0,01 ± 0,02	0,01 ± 0,01	
Black Carbon	0,07 ± 0,04	0,12 ± 0,04	0,14 ± 0,01	0,17 ± 0,01	1,91 ± 0,82

Tabela 4.9: Participação em % das frações em massa encontradas por estágios do MD no período diurno.

DIURNO	5A (%)	6A (%)	7A (%)	9A (%)	AF (%)
Solúveis	59,5	24,4	12,3	10,1	
Black Carbon	2,2	2,0	1,7	1,9	26,2
Insolúveis	28,6	21,5	12,0	9,5	
Total	90,2	47,9	26,0	21,5	

Na Tabela 4.10 são apresentados os resultados obtidos para os estágios do Moudi durante o período noturno. A porcentagem total de massa explicada dos compostos está na Tabela 4.11.

Os compostos solúveis explicam 39,8% do total da massa encontrada no estágio 5A, seguido pelos compostos insolúveis com 19,3% e do BC com 1,5%. Estes resultados mostram que nesse estágio o sulfato de amônio explica a maior parte da concentração na massa total. Já no estágio 6A, os compostos insolúveis explicam 20,2% da massa, seguidos dos solúveis com 17,2% e do BC com 1,4%. No estágio 7A a porcentagem total explicada da concentração em massa é de apenas 24,8%, sendo 11,8% de solúveis, 11,5% de insolúveis e 1,6% de BC. Para o estágio 9A a massa total explicada foi de apenas 17,9%, com 8,4% de insolúveis, 8% de solúveis e 1,5 % de BC. Da mesma forma que no período diurno, a maior parte da massa do BC está concentrada no AF com 26,5% do total explicado.

Tabela 4.10: Concentrações médias dos compostos estimados para os estágios do MD e respectivos desvios-padrão, no período noturno.

MOUDI Fino (Noturno)					
Massa Gravimétrica Média ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5,10\pm 2,48	8,36\pm 2,37	8,92\pm 1,80	11,69\pm 2,38	5,96\pm 5,55
D_{50%} (μm)	1	0,56	0,32	0,1	0,05
Composição Provável ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5A	6A	7A	9A	AF
(NH₄)₂(SO₄)	2,03 \pm 0,62	1,44 \pm 0,51	1,05 \pm 0,19	0,94 \pm 0,19	
Al₂O₃	0,22 \pm 0,08	0,42 \pm 0,21	0,22 \pm 0,09	0,23 \pm 0,13	
SiO₂	0,40 \pm 0,20	0,52 \pm 0,25	0,35 \pm 0,13	0,28 \pm 0,10	
K₂O	0,10 \pm 0,11	0,18 \pm 0,17	0,12 \pm 0,09	0,14 \pm 0,13	
CaO₃	0,07 \pm 0,03	0,13 \pm 0,05	0,08 \pm 0,03	0,04 \pm 0,02	
TiO	0,01 \pm 0,01	0,02 \pm 0,01	0,01 \pm 0,01	0,01 \pm 0,01	
VO	0,00 \pm 0,00	0,00 \pm 0,00	0,00 \pm 0,00	0,00 \pm 0,00	
MnO₂	0,01 \pm 0,00	0,01 \pm 0,00	0,01 \pm 0,00	0,00 \pm 0,00	
Fe₂O₃	0,13 \pm 0,09	0,22 \pm 0,14	0,13 \pm 0,06	0,12 \pm 0,09	
NiO	0,00 \pm 0,00	0,00 \pm 0,01	0,00 \pm 0,00	0,00 \pm 0,00	
Cu₂O	0,01 \pm 0,01	0,03 \pm 0,05	0,01 \pm 0,02	0,01 \pm 0,01	
ZnO	0,04 \pm 0,03	0,14 \pm 0,29	0,07 \pm 0,13	0,04 \pm 0,06	
Se	0,00 \pm 0,00	0,00 \pm 0,00	0,00 \pm 0,00	0,00 \pm 0,00	
Pb	0,01 \pm 0,01	0,02 \pm 0,04	0,01 \pm 0,02	0,11 \pm 0,01	
Black Carbon	0,07 \pm 0,04	0,12 \pm 0,04	0,14 \pm 0,01	0,17 \pm 0,01	1,58 \pm 1,07

Tabela 4.11: Porcentagens de cada fração encontrada por concentração por estágio do MD no período noturno.

NOTURNO	5A (%)	6A (%)	7A (%)	9A (%)	AF (%)
Solúveis	39,8	17,2	11,8	8,0	
Black Carbon	1,5	1,4	1,6	1,5	26,5
Insolúveis	19,3	20,2	11,5	8,4	
TOTAL	60,6	38,9	24,8	17,9	

5. RESULTADOS DOS DADOS COLETADOS PELO SMPS

5.1 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO POR NÚMERO NA MODA DAS PARTÍCULAS FINAS

Através dos dados coletados pelo Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), foi possível caracterizar a distribuição do número de partículas em função do diâmetro equivalente de mobilidade elétrica das mesmas, numa escala temporal. Para partículas esféricas o diâmetro de mobilidade elétrica (d_m) é equivalente ao diâmetro de Stokes (d_s) (McMurry et al., 2002).

Na Figura 5.1 apresenta-se a variação a cada duas horas da concentração em número de partículas em função do diâmetro de mobilidade elétrica. Percebe-se um ciclo diurno bem representado, onde o pico é bem marcado no horário de 9 às 11h, decrescendo no horário de 12 às 14h, apresentando o mesmo comportamento das 15 às 17h. No final da tarde e início da noite, horário em que existe um tráfego intenso (18h às 20h), a curva de distribuição média do número de partículas em função do seu diâmetro volta a crescer, ultrapassando a quantidade de 4010 partículas por cm^3 neste intervalo de tempo para o tamanho variando de 40 a 60nm de diâmetro. A origem das partículas menores provavelmente deve estar associada com a emissão veicular.

A partir das 21h o número de partículas volta a diminuir, atingindo uma concentração em número mínima entre 3 e 5h da manhã, porém com um espectro mais alargado no período noturno. Esses resultados indicam que as partículas noturnas apresentam um espectro de tamanho com partículas maiores que no período diurno. Esse crescimento está associado com o aumento da umidade relativa, podendo ser este efeito ampliado, quando associado à evolução da camada

limite noturna estável próxima da superfície, confinando assim os poluentes na baixa atmosfera e aumentando a probabilidade de crescimento por coagulação.

A partir das 6h da manhã observa-se novamente um aumento do número de partículas, associado com o início da circulação de veículos nas ruas, aumentando no horário das 9h, ou seja, os horários de maior tráfego de veículos na RMSP coincidem com os horários de maior concentração do número de partículas. Este resultado caracteriza bem o perfil da fonte de emissão destas partículas ultrafinas, a qual é provavelmente emissão veicular por queima dos combustíveis.

Emissões veiculares e outros processos de combustão são as principais fontes de óxido de nitrogênio NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) em ar urbano. A fonte mais primária de NO_x é emitida na forma de óxido nítrico (NO), que é finalmente convertido para NO_2 por reação com o ozônio (O_3), isto é, $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ (Shi et al., 1997). O monóxido de nitrogênio (NO) não possui padrão legal de qualidade do ar, mas é um poluente importante no ciclo fotoquímico de formação do ozônio (Cetesb, 2003). Na Figura 5.2 apresentam-se as concentrações médias de NO e O_3 (em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) observadas na estação Parque Dom Pedro II no período de 15 de agosto a 04 de setembro de 2003, adicionalmente a variação da distribuição do número de partículas por cm^3 de ar, coletadas pelo SMPS na universidade Mackenzie durante o experimento. A distribuição de número das partículas foi considerada para quatro intervalos de tamanho: $d < 50\text{nm}$, $50 < d < 100$, $100 < d < 200$ e $200 < d < 414$. O objetivo dessa comparação era a análise da correlação da distribuição de número de partículas com um poluente de origem primária e outro de origem secundária, traçador dos processos fotoquímicos.

Verifica-se que, no período de 7h às 9h, as concentrações do NO são as mais elevadas do dia, diminuindo no início da tarde, horário em que o ozônio atinge seu

máximo de concentração. No horário de maior tráfego de veículos o NO volta a aumentar. Observa-se que o ciclo diurno do NO é semelhante à variação da distribuição de partículas com diâmetros entre 50 e 100nm.

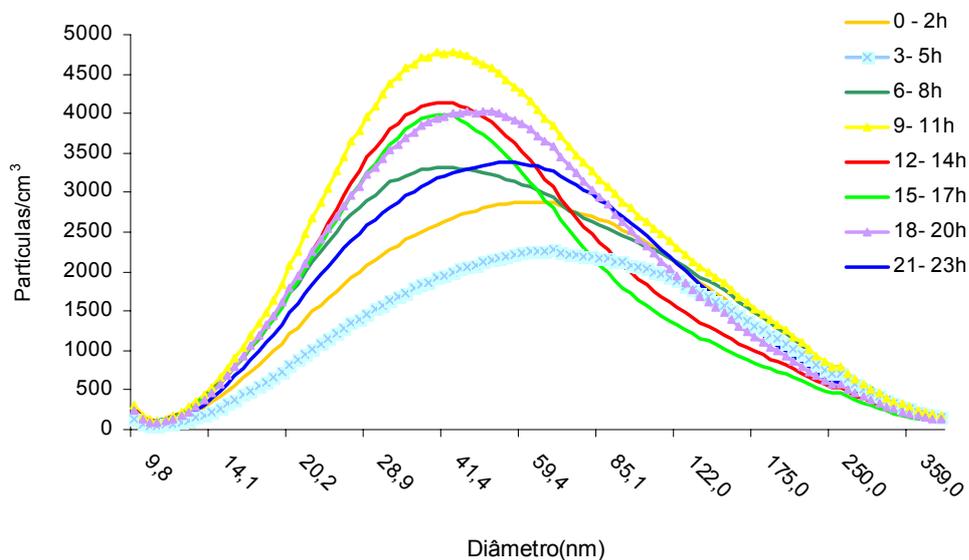


Figura 5.1: Média da concentração do número de partículas a cada duas horas, em função do seu diâmetro de mobilidade elétrica.

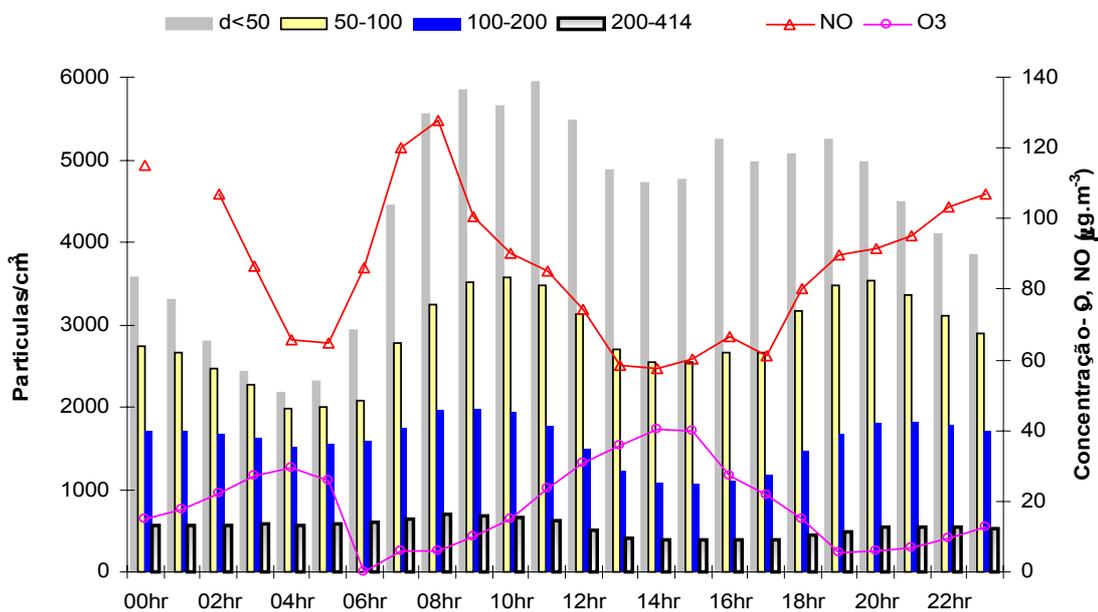


Figura 5.2: Evolução temporal da concentração média do número de partículas em três faixas de tamanho por cm^3 de ar, comparada com a variação média temporal da concentração de O_3 e NO em $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Na Figura 5.3 mostra-se a variação do número de partículas em função do diâmetro equivalente de mobilidade elétrica durante todo o período analisado. As coletas iniciaram-se às 16h do dia 15/08, sendo possível observar que existe uma grande quantidade de partículas, com sua maioria apresentando diâmetros menores que 100nm, que é a área mais escura da figura (áreas de contorno menores).

A partir do dia 16/08 nota-se uma ligeira diminuição na concentração do número de partículas, acentuando-se no dia 17/08, onde neste dia o número máximo de partículas esteve em torno de 50 a 150 partículas por cm^3 . Isso ocorreu devido à entrada de um Sistema Frontal (SF) no dia 14/08, associado a uma ciclogênese que se configurou sobre o oceano, próximo ao litoral do RS. Esta Frente Fria (FF) se deslocou pelo litoral, desde Iguape-SP até Ilhéus na Bahia, já no dia 18/08. Essa frente provocou chuvas fracas em algumas localidades da região Sudeste e na faixa litorânea do sul da Bahia (Climanálise, 2003). Portanto, a passagem da FF sobre a região no dia 17/08, colaborou no processo de limpeza da atmosfera, resultando na remoção de poluentes – gases e partículas, em especial os higroscópicos, importante fração do aerossol analisado.

No intervalo de diâmetro (dm) estudado (9,82 a 414nm), as partículas são classificadas como ultrafinas por alguns autores, e, portanto são de origem secundária na sua grande maioria. Segundo Ynoue (2004), a formação de partículas secundárias por reações químicas na atmosfera pode ocorrer por vários mecanismos. Dentre estes, os mais importantes são:

- (1) Reações de gases formando produtos com baixa pressão de vapor, seguidas de nucleação, condensação ou coagulação entre as partículas;
- (2) Reações de gases na superfície das partículas já existentes, formando produtos na fase condensada;

- (3) Reações químicas na fase aquosa em partículas líquidas de aerossol, gotículas de nevoeiro ou de nuvens (por exemplo, oxidação do SO_2 para Sulfato).

A partir do dia 18/08, a umidade relativa na RMSP começou a decrescer, atingindo um mínimo de 35% no período diurno e 57% durante a noite do dia 24 de agosto. Apesar deste decréscimo, durante a noite a umidade se manteve em média em 70%, o que significa que no período noturno as partículas tiveram condições para crescerem, deslocando suas modas para diâmetros maiores. Durante o dia, como os ventos estavam abaixo da média do período em estudo ($<1,6\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), a atmosfera seca e a altura da camada de mistura próxima da superfície, os poluentes que cresceram durante a noite ficaram acumulados para o outro dia, juntando-se com as novas partículas emitidas (partículas menores), fazendo com que ocorresse um acúmulo de poluentes até o dia 24 de agosto.

O aerossol secundário que é formado pela conversão dos compostos na fase gasosa para as fases líquida e sólida, teve condições favoráveis para crescer e se desenvolver, através da continuidade do processo de condensação do vapor (que ocorre quando o equilíbrio termodinâmico é deslocado para a fase aerossol) e pelo processo de coagulação (formação de uma única partícula a partir da colisão e união de duas partículas menores).

Até o dia 24/08 existia um elevado número de partículas em suspensão na atmosfera, e algumas partículas atingiram diâmetros de aproximadamente 400nm. Verifica-se no período de 18 a 24/08, a existência de um padrão já citado na literatura, que o maior número de partículas em suspensão na atmosfera, são aquelas com diâmetros menores. Neste período aproximadamente 650 partículas

atingiram o diâmetro de 150nm e apenas cerca de 50 a 75 partículas cresceram e se desenvolveram até o diâmetro de 400nm.

No dia 25/08 observou-se uma queda brusca na concentração de número de partículas. Isso ocorreu devido à atuação de outro SF na região, que teve formação no dia 22/08 no RS e dissipou-se no dia 27/08, o qual se deslocou rapidamente a partir do dia 24/08, desde o litoral catarinense até Caravelas – BA. Pelo interior, esta FF deslocou-se até Minas Gerais e o Alto Tapajós – PA. Durante sua trajetória interagiu com um jato subtropical e causou considerável aumento de nebulosidade. No estado de São Paulo, a temperatura média variou de 14 a 20°C, com destaque para os valores acima da média histórica em até 1,5°C no sudeste e abaixo da média em até 1°C no setor oeste do estado (Climanálise, 2003).

Verifica-se que depois da passagem deste sistema sobre a RMSP, a concentração do número de partículas diminuiu bastante, e conseqüentemente partículas maiores, resultantes dos processos de crescimento por coagulação e condensação foram removidas da atmosfera, e, portanto as partículas existentes do dia 26/08 em diante cresceram até um tamanho de aproximadamente 200nm de diâmetro (dm).

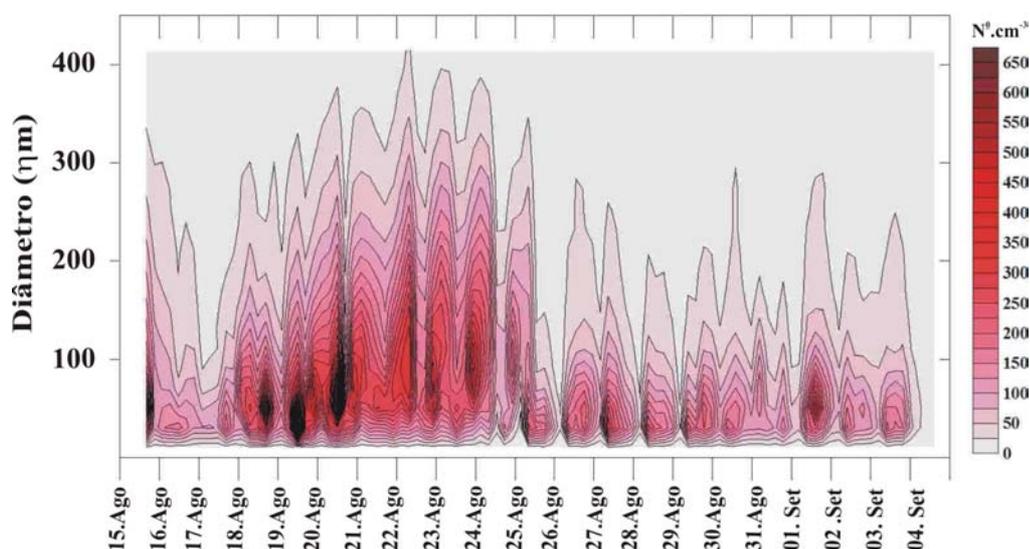


Figura 5.3: Variação temporal da concentração em número de partículas (partículas por cm^3), em função do diâmetro equivalente de mobilidade elétrica (em nm).

Na Figura 5.4 temos a mesma informação contida na Figura 5.3, porém num espaço tridimensional, propiciando uma melhor visualização do crescimento das partículas durante o período de 18 a 24/08, recordando que, nestes dias as partículas estiveram sob condições atmosféricas que favoreceram seu desenvolvimento e crescimento.

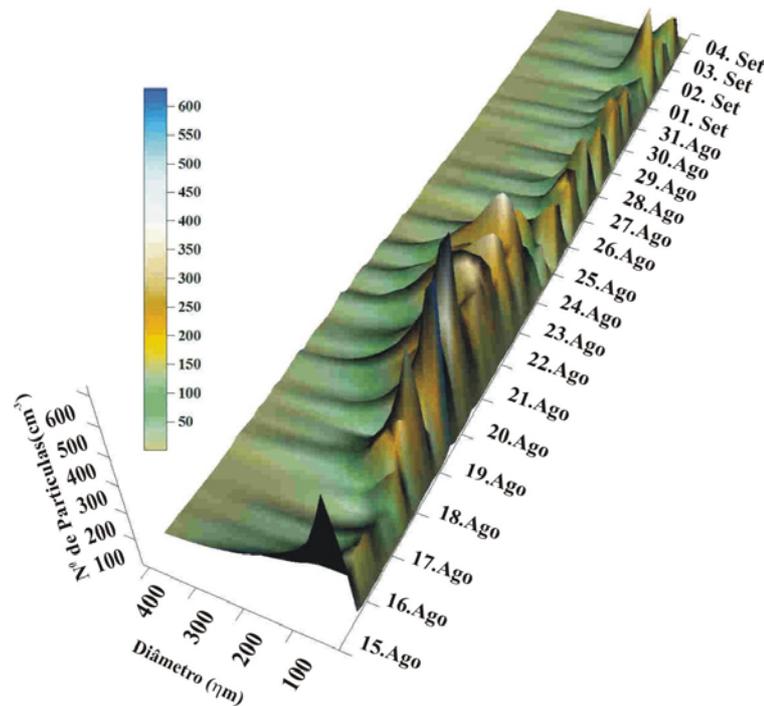


Figura 5.4: Variação temporal da concentração do número de partículas (partículas por cm^3), em função do diâmetro equivalente de mobilidade elétrica (em nm).

Na Figura 5.5 tem-se o total de partículas no intervalo amostrado (9,82 a 414nm) por hora, independente do seu tamanho. Por motivos de escala, cada marcador no eixo das abscissas corresponde a 12 horas, ou seja, estão marcados para cada dia as 00h e 12h locais.

É importante salientar que todas as partículas coletadas pelo SMPS são partículas na fração fina e ultrafina e, portanto são extremamente prejudiciais à saúde humana. Segundo Ynoue (2004), a deposição das partículas no sistema respiratório humano, depende diretamente do tamanho das partículas:

- (1) Partículas Inaláveis ($d_a < 10\mu\text{m}$) – são capazes de penetrar pelo nariz e boca.

(2) Torácicas ($da < 2,5\mu\text{m}$) – são capazes de penetrar além da laringe.

(3) Respiráveis ($da < 1\mu\text{m}$) – são capazes de penetrar na região alveolar.

Outros trabalhos mostram que, do ponto de vista da saúde humana, as partículas mais nocivas são aquelas com diâmetro aerodinâmico (da) menor que $2,5\mu\text{m}$, que são os compostos de sulfato, nitrato e carbono orgânico e elementar (Ito et al., 2003; Urch et al., 2003; Ynoue, 2004).

Portanto, a Figura 5.5 ilustra a preocupante situação na RMSP, onde, por exemplo, no dia 20/08 às 11h, o somatório total do número de partículas finas independente do seu diâmetro foi igual a 28.568 partículas por cm^3 , horário que possui um maior número de partículas também em função do seu diâmetro. Esta figura também ilustra o perfil já identificado nos resultados anteriores, no qual entre os dias 18 e 24/08 possui uma maior concentração de partículas na atmosfera.

Na Tabela 5.1 é apresentada uma estatística descritiva destes dados, onde foi feita uma média de 24 horas, separada por intervalo de tamanho, durante os 21 dias de coleta. Verifica-se que em média, a maior parte das partículas varia de 50 a 100nm de diâmetro, seguida pelo intervalo de 20 a 50nm. Poucas partículas com diâmetros entre 10 e 20nm (29 partículas) e entre 200 e 400nm apenas 25 partículas em média.

Em um experimento realizado em Pittsburgh, Stanier e colaboradores (2004) encontraram uma concentração média de número com 22.000 partículas por cm^3 , num intervalo de tamanho de 3 a 500nm, com um diâmetro médio de 40nm. Eles identificaram intensos padrões diurnos na concentração de número, os quais são resultados do efeito direto de fontes de partículas (nucleação atmosférica, tráfego de veículos, e outras fontes de combustão). Neste experimento 25% do número de partículas são menores que 10nm e 75% são menores que 50nm. Deve-se

considerar que a distribuição medida corresponde a um intervalo onde está a maior parte do número de partículas coletadas mas em termos de massa temos uma participação importante das modas com $d > 414$ nm.

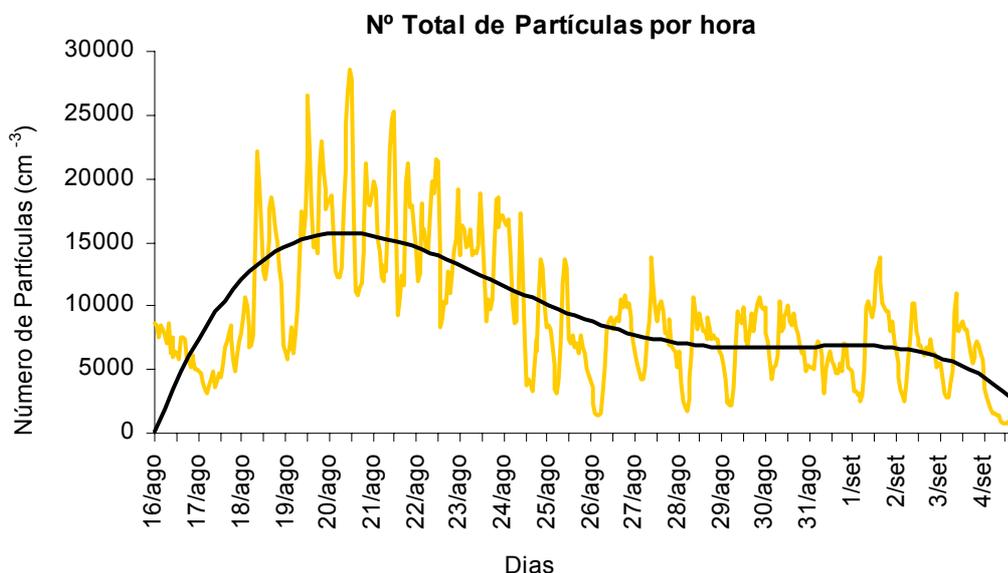


Figura 5.5: Variação temporal do número total de partículas por hora (diâmetro de mobilidade elétrica). A curva em preto é um ajuste médio para a concentração em número.

Tabela 5.1: Estatística descritiva, média de 24 horas do número de partículas por cm^3 de ar, em função do intervalo de tamanho.

Intervalo de Tamanho	Nº de Amostras	Média	Mediana	Min	Máx	Desv. Padr.
10 - 20 nm	21	29,3	21,6	4,6	78,8	24,0
20 - 50 nm	21	146,8	157,4	85,1	175,9	29,7
50 - 100 nm	21	147,9	149,4	116,8	173,3	18,7
100 - 200 nm	21	82,7	82,6	53,9	113,1	18,8
200 - 400 nm	21	25,4	23,7	7,0	51,0	13,8

5.2 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO POR MASSA DAS PARTÍCULAS FINAS

Como os processos associados aos aerossóis estão principalmente relacionados com seu tamanho, uma propriedade importante a ser discutida é a função de distribuição de tamanho por número e massa. A distribuição de tamanho

por número foi discutida no item anterior, e a distribuição de tamanho por massa foi feita apenas com os dados do MOUDI, que variam de 0,05 a 14 μ m. Como os dados do SMPS possuem outro intervalo de tamanho (9,82 a 414nm, diâmetro de mobilidade), considerou-se necessário caracterizar a distribuição de tamanho por massa também para este intervalo de tamanho de partículas, apesar de não ser possível comparar-se as distribuições feitas pelos dois amostradores, e simplesmente complementar a distribuição obtida com o MOUDI.

Considerando-se que todas as partículas são esféricas, e que elas possuem uma densidade ρ_p (g.cm⁻³), a distribuição de massa pode ser descrita, segundo Seinfeld e Pandis (1998), da seguinte forma:

$$N_M(D_P) = \frac{\rho_p}{10^6} \frac{\pi}{6} D_P^3 N_N(D_P) \quad (5.1)$$

Onde:

N_M é a distribuição de massa (μ g/ m³)

D_P é o diâmetro correspondente ao número de partículas (nm)

N_N é o número de partículas extraído do SMPS (cm⁻³)

Para utilizar esta fórmula foi preciso calcular a densidade das partículas, portanto foi feita uma média ponderada em função do balanço de massa apresentado no item 4.3. O cálculo da densidade ponderada foi feito da seguinte forma:

$$\rho_p = \frac{(\%BC * 1 + \%solúveis * 1,33 + \%insolúveis * 2)}{(\%BC + \%so + \%inso)} \quad (5.2)$$

Estes pesos que foram atribuídos às massas do BC, solúveis e insolúveis, foram valores de densidade média para partículas com as mesmas características,

que foram retirados do código OPAC (Optical Properties of Aerosols and Clouds), o qual gera propriedades ópticas, no espectro solar e terrestre, de aerossóis e nuvens. Detalhes sobre o código podem ser encontrados em Miranda (2001) e Hess et al., (1998).

Segundo Castanho (1999) a fração fina do material particulado é constituída basicamente por uma parcela de material inorgânico, outra de material orgânico, uma terceira parte de black carbon (BC) e água. O material inorgânico pode ser estimado a partir das concentrações elementares obtidas pelo método PIXE sobre os filtros, sendo a fração inorgânica dividida em duas partes neste trabalho: os solúveis e os insolúveis. As medidas de BC foram obtidas por refletância dos filtros.

Para o cálculo do balanço de massa (item 4.4) e da densidade média não foi considerada a participação do material orgânico, devido a não medição do carbono orgânico no experimento. Mesmo se o OC tivesse sido medido, o balanço de material particulado poderia estar subestimado, visto que não se estaria considerando o material orgânico como um todo, apenas o carbono orgânico.

A tarefa de coletar compostos orgânicos em partículas atmosféricas é complicada pelo fato de que muitos destes compostos possuem uma pressão de vapor relativamente alta, fazendo com que a distribuição destas espécies entre a fase gás-partícula seja sensível à temperatura e mudanças de concentrações (Seinfeld e Pandis, 1998). Também alguns imprevistos podem acontecer durante o processo de amostragem, incluindo a volatilização do material amostrado e/ou absorção de vapores nas superfícies das partículas amostradas. Esta volatilização do OC pode possuir alguma ligação com a concentração superestimada dos orgânicos na fase aerossol. O carbono orgânico medido termicamente poderia estar sendo superestimado se realmente parte do carbono elementar (black carbon)

estiver sendo oxidado prematuramente junto com o orgânico (Castanho, 1999). Na literatura ainda não encontraram-se explicações para as possíveis mudanças que ocorrem com estes compostos, sendo, portanto o carbono orgânico superestimado a baixas concentrações, na maioria das vezes.

Devido a estas incertezas, considerou-se mais adequado não utilizar nenhum valor médio da concentração do carbono orgânico neste trabalho, apesar do mesmo já ter sido medido na RMSP. De acordo com Castanho e Artaxo (2001), 40% do material particulado fino no inverno consiste de carbono orgânico. Portanto, a quantidade de massa não explicada no capítulo 4.3 provavelmente seja devido à ausência da fração orgânica no balanço. Lembrando que o material particulado de carbono orgânico pode ser emitido diretamente pelo tubo de escapamento dos veículos ou formado por reações fotoquímicas na atmosfera (Ynoue, 2004).

O valor encontrado para partículas finas no período diurno e noturno foi de $\rho_P=1,36\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Aplicando este valor na equação 5.1, foi possível determinar a distribuição de tamanho por massa, para os períodos diurno e noturno, como pode ser visto nas Figura 5.6(a, b) e Figura 5.7(a, b).

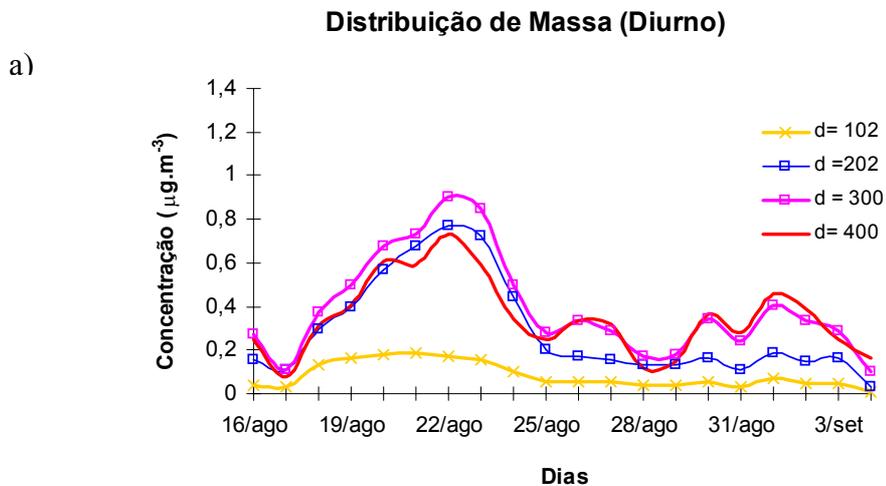
Nas Figura 5.6(a, b) fixaram-se quatro diâmetros médios (102, 202, 300 e 400nm) para exemplificar a distribuição de tamanho por massa nestes respectivos intervalos. Observa-se que para os dois períodos a distribuição de massa é maior para as partículas com diâmetro de 300nm. No período de 18/08 a 26/08 a segunda maior concentração em massa ocorre para partículas com 202 e 400nm de diâmetro. As partículas de tamanho igual a 102nm contribuem muito pouco em quantidade de massa. Recorda-se que para partículas esféricas o diâmetro de mobilidade é igual ao diâmetro de Stokes. O MOUDI fornece a distribuição de tamanho em função do

diâmetro aerodinâmico d_a . A relação entre o d_a e o diâmetro de Stokes d_s , pode ser dada por Seinfeld e Pandis (1998):

$$d_a = d_s \left(\frac{\rho_p C_c(d_s)}{C_c(d_a)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.3)$$

Onde ρ_p é a densidade da partícula, C_c é o fator de correção conhecido como relação Stokes – Einstein.

Do período diurno para o noturno percebe-se uma grande evolução da distribuição de tamanho por massa nos quatro diâmetros escolhidos, durante todo o período de coleta. Isso provavelmente deve ser em resposta ao aumento da umidade relativa durante a noite, em conjunto com a evolução da camada limite noturna, como já mencionado anteriormente.



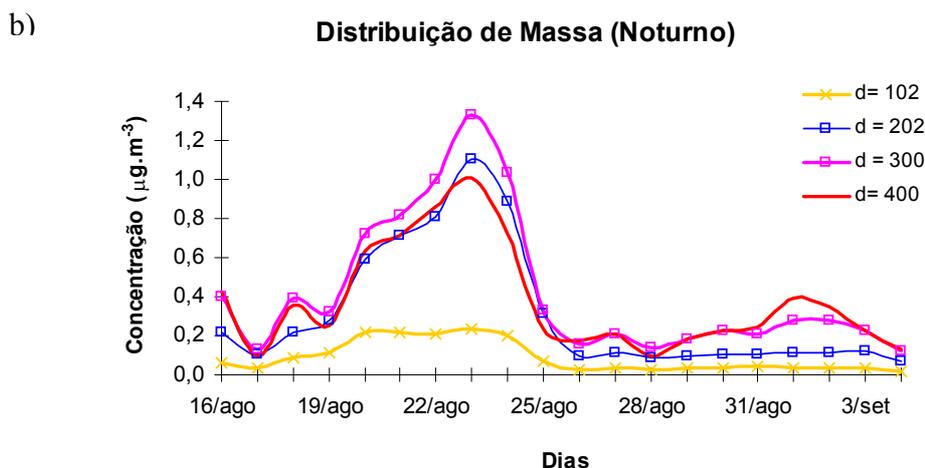


Figura 5.6: Distribuição de tamanho por massa, para os períodos: a) diurno; b) noturno, obtida a partir de um ajuste da distribuição de número para os diâmetros em nm..

Na Figura 5.7(a, b) são apresentadas as distribuições de tamanho por massa numa escala log-log em função da variação do diâmetro, para todo o período em estudo, ou seja, cada linha corresponde a distribuição de um determinado dia no período de 12 horas.

Whitby e colaboradores, em vários artigos (Whitby et al., 1972a, 1972b; Husar et al., 1972), foram os primeiros a estabelecer e explorar em detalhes o significado da Distribuição de Tamanho em termos de origem, características químicas e processos de remoção dos grupos de partículas de tamanhos diferentes. Nesta série de trabalhos, estes autores sugeriram a existência de três grupos distintos de partículas: partículas com $d_a > 2,5\mu\text{m}$ (moda grossa), com $d_a < 2,5\mu\text{m}$ (moda fina). A moda das partículas finas pode ser dividida em partículas entre $0,08 < D_a < 1-2\mu\text{m}$, conhecidas como moda de acumulação; aquelas entre $0,01 < D_p < 0,08\mu\text{m}$, os chamados Núcleos de Aitken. Através do avanço tecnológico na área de medição de partículas, as ultrafinas ($D_p < 0,01\mu\text{m}$) vêm sendo cada vez mais estudadas. Assim, uma quarta moda, resultante de processos de nucleação, pôde ser adicionada à Distribuição de Tamanho das Partículas (Ynoue, 2004).

O SMPS utilizado neste experimento permitiu medidas de partículas com tamanho variando de 9,82 a 414nm, e através do cálculo de distribuição de tamanho por massa (Figura 5.7a e b), foi possível identificar as três modas que subdividem a moda fina, descrita acima. Observa-se a distribuição de tamanho da moda dos Núcleos de Aitken, parte do início da moda de acumulação e o final da moda das partículas ultrafinas.

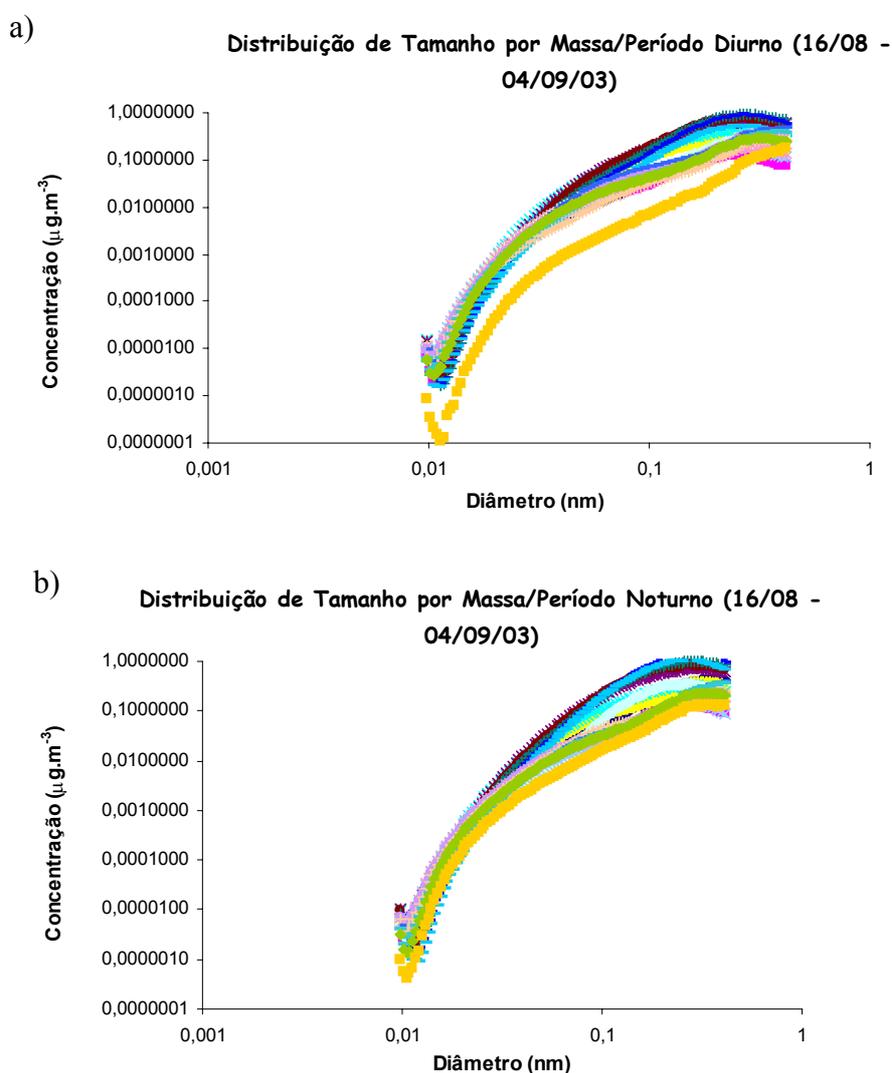
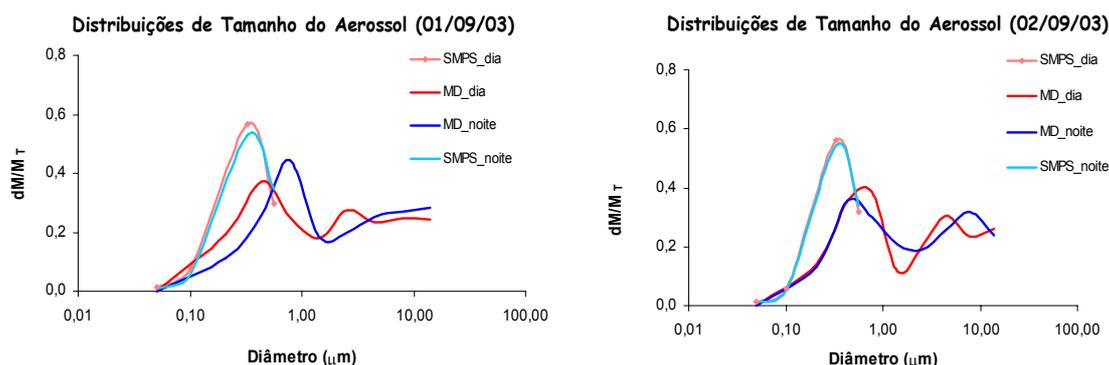


Figura 5.7: Distribuição de tamanho por massa para todos os dias analisados, nos períodos: a) Diurno; b) Noturno, recuperada a partir da distribuição de número.

Como mencionado no início do item 5.2, a distribuição de tamanho por massa do aerossol coletado pelo SMPS foi feita apenas para complementar a distribuição de tamanho calculada para o MOUDI, devido aos diferentes intervalos de tamanho

das partículas coletadas pelos dois equipamentos. E também para a análise de uma rotina de obtenção da distribuição de tamanho por número a partir da distribuição em massa ou vice-versa.

Na Figura 5.8(a, b, c, d) são apresentadas as distribuições de tamanho por massa normalizada pela massa total do dia analisado, para o SMPS e MOUDI, no período em que os dois equipamentos funcionaram simultaneamente – de 01 a 04 de setembro de 2003. Observa-se que na moda ultrafina (SMPS), a distribuição de tamanho por massa é superior do que a distribuição de massa do MOUDI (partículas finas e grossas), para todos os dias analisados. Não foi encontrada diferença na distribuição de massa entre os períodos diurno e noturno, por se tratar de uma região central, ou seja, que possui um intenso fluxo de veículos até aproximadamente às 21h, existe a presença constante da fonte veicular. Durante a noite a concentração da moda fina diminui, e com o aumento da umidade relativa as partículas que foram emitidas durante o dia, têm maiores condições para crescer e se desenvolver, aumentando suas massas.



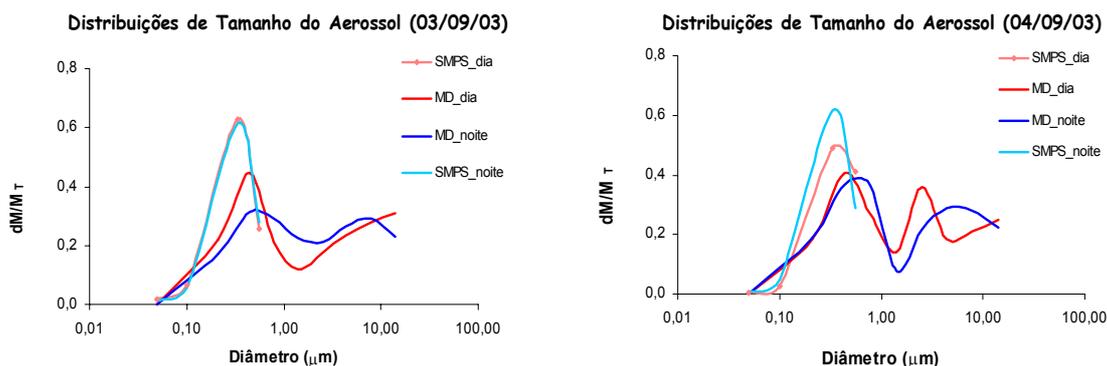


Figura 5.8: Junção das distribuições de tamanho normalizada pela massa do aerossol do SMPS e MOUDI, durante o período de 01 a 04 de Setembro de 2003.

A variação diária da concentração em massa das partículas nanométricas ($9,82 < d < 414 \text{ nm}$) apresenta um perfil semelhante à concentração em número de partículas mostrada no início deste capítulo. O período de 18 a 24 de agosto também possuiu uma maior concentração em massa, atingindo seu máximo de aproximadamente $27 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ no período diurno do dia 22 de agosto (Figura 5.9a).

Durante o período noturno as concentrações foram maiores do que durante o dia, com um máximo de aproximadamente $39 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ no dia 23 de agosto (Figura 5.9b). Apesar deste aumento durante a noite, a concentração média de 16 de agosto a 04 de setembro no período diurno foi de $11,6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ e no noturno foi de $12,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Este aumento da concentração durante a noite ocorre associado ao aumento da umidade relativa acoplado com a altura da camada limite noturna.

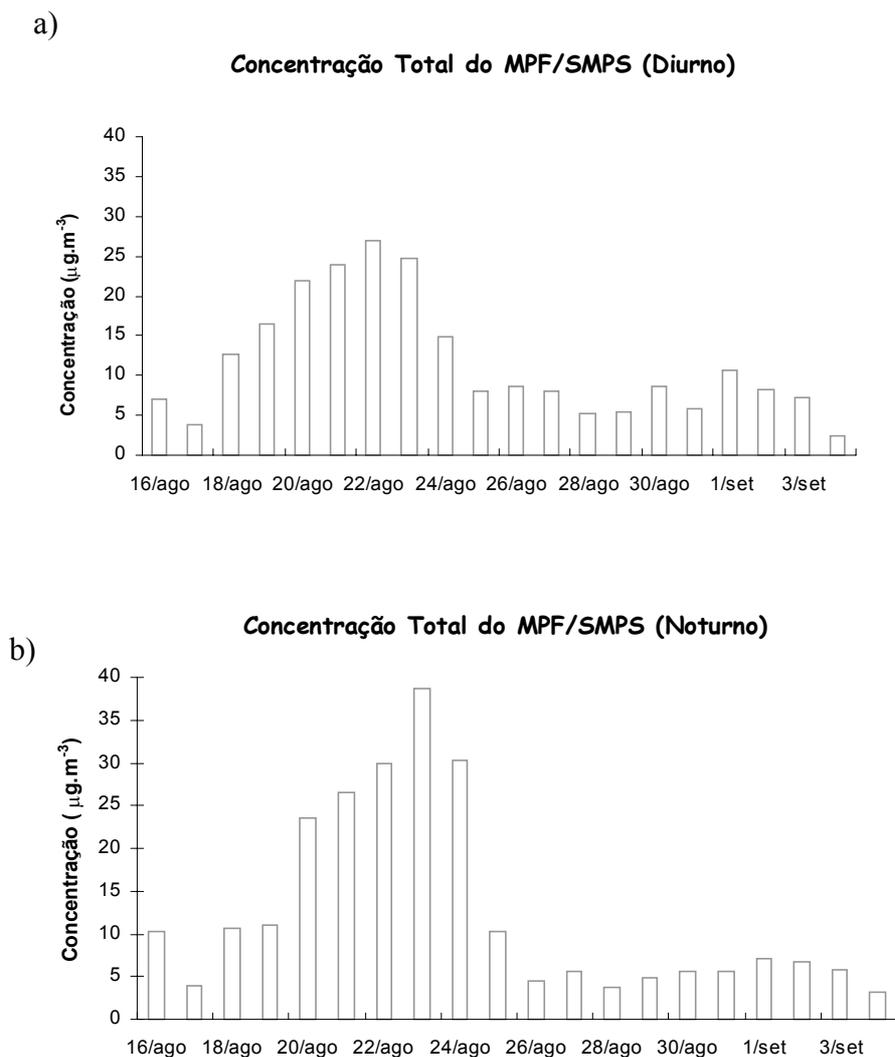


Figura 5.9: Variação Temporal da Concentração em massa estimada a partir do SMPS para a moda de acumulação do MPF: a) Período diurno; b) Período Noturno.

Neste período em que o SMPS operou, a velocidade do vento apresentou uma média de $1,6\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, com seu mínimo no dia 22 de agosto ($0,78\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) e máximo no dia 03 de setembro ($2,5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$). É importante salientar que o sistema frontal que entrou na região no dia 24 de agosto forneceu condições para dispersão e diluição dos poluentes, fazendo com que a concentração de aerossol em suspensão fosse menor do que nos dias anteriores.

6. RESULTADOS DA ANÁLISE DE FATOR

6.1 IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES NA RMSP

A seguir apresentam-se os resultados da Análise de Fatores, que foram geradas com o auxílio do pacote estatístico STATISTICA, aplicada aos dados de concentrações dos elementos traços identificados através da técnica PIXE. Utilizou-se a análise de fatores com rotação VARIMAX para analisar a estrutura da variância das concentrações dos elementos-traço no Material Particulado coletado. Essa análise tem sido utilizada para a obtenção de informações sobre as fontes poluidoras (Astolfo, 2000; Watson et al., 2002; Espinosa et al., 2004; Zhou et al., 2004).

Nas Tabela 6.1, 6.2 e 6.3 apresentam-se os resultados da aplicação da análise de fatores com rotação VARIMAX aos dados de MPF coletados pelo Mini Vol e MOUDI, e MPG coletado pelo Mini Vol. Nessas tabelas tem-se os pesos associados aos respectivos fatores (que são independentes entre si), os autovalores correspondentes a cada fator, a variância explicada e a comunalidade de cada elemento, indicando a variabilidade dos dados explicados pelos fatores (Andrade, 1993). As tabelas também contêm uma estatística descritiva para todo o conjunto de dados extraídos por cada amostrador.

O conjunto de dados que compõem o material particulado fino e grosso coletado pelo MV possui um total de 69 amostras respectivamente e o material particulado fino coletado pelo MD um total de 52 amostras, onde cada estágio representou uma amostra. Nesta análise os dados não foram separados em função dos períodos diurno e noturno, todas as amostras do período foram consideradas para aumentar a série de dados. Este critério foi adotado com o objetivo de

minimizar prováveis erros que ocorrem numa análise estatística quando se utiliza uma série de dados pequena, e para garantir a significância estatística da análise.

Os resultados da análise de fatores para o Mini Vol fino (MVF), estão apresentados na Tabela 6.1. Foram retidos 4 fatores, os quais explicaram 86,4% da variância dos dados, antes da rotação VARIMAX, e depois da rotação a variância total explicada foi a mesma, porém com os primeiros fatores explicando a maior parte da variância. Todos os elementos apresentaram alta comunalidade, indicando que a variabilidade dos dados foi significativamente explicada pelos quatro fatores identificados. Observa-se que as comunalidades estão acima de 0,8, indicando que mais de 80% da variância de cada variável é explicada pelos 4 fatores do modelo. Os autovalores após a rotação VARIMAX, que indicam quanto da variância de cada fator retido foi explicado, estão presentes também na tabela. Os valores que estão em vermelho indicam os elementos com pesos mais significativos e que possibilitam a identificação de fontes.

Considera-se que o primeiro fator está relacionado com emissões veiculares, devido aos altos pesos atribuídos ao Cu, BC e MPF. O BC é produto da emissão de queima de combustíveis fósseis e é o principal traçador de emissão de veículos à diesel (Castanho, 1999). Também está presente neste fator a fonte de queima de vegetação em função dos altos pesos associados ao K e Ti.

O segundo fator, com altos pesos para os elementos S, V e Ni está relacionado às emissões de queima de óleo combustível. Kowalczyk et al. (1982), Ito et al. (1986), Andrade et al. (1994), Miranda et al. (1996), Ccyollo (2002), Espinosa et al. (2004), associaram altos pesos para esses elementos à fonte de queima de óleo combustível.

A maior parte da variabilidade do fator 3 é explicada pelos elementos Zn, Se e Pb, os quais estão associados às fontes de emissões industriais (Zn e Pb) e provavelmente à fonte de queima à lenha, devido ao alto peso do Se nesse fator.

Alguns elementos traçadores de ressuspensão do solo tais como Ca, Mn e Fe estão presentes com altos pesos no fator 4, associado à fonte solo.

Tabela 6.1: Análise de Fatores com rotação Varimax, estatística descritiva e comunalidade referentes aos dados de composição elementar coletados pelo MVF.

Variáveis	Média	Mínimo	Máximo	Desv. Padr.	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	h ²
Si	169,4	0,0	554,3	106,5	0,46	-0,02	0,00	0,67	0,79
S	1116,3	143,7	3573,2	795,9	0,03	0,93	0,00	0,11	0,81
K	275,6	0,0	889,3	193,8	0,81	0,15	0,17	0,47	0,92
Ca	58,8	0,0	153,9	37,8	0,26	-0,04	0,29	0,84	0,83
Ti	12,0	0,0	51,5	9,5	0,71	-0,07	0,07	0,59	0,84
V	2,9	0,0	17,2	3,7	0,23	0,89	0,23	-0,01	0,90
Mn	8,7	0,0	28,0	5,9	0,09	0,33	0,35	0,81	0,83
Fe	247,8	0,0	709,4	145,1	0,46	0,31	0,14	0,73	0,87
Ni	3,0	0,0	14,2	3,3	0,11	0,79	0,49	0,16	0,91
Cu	22,1	0,0	138,3	25,7	0,78	0,13	0,45	0,08	0,86
Zn	121,8	5,1	563,5	98,4	0,28	0,28	0,73	0,37	0,76
Se	5,1	0,0	34,8	7,1	0,13	0,12	0,90	0,19	0,82
Pb	51,0	0,0	232,5	52,8	0,53	0,26	0,75	0,12	0,92
BC *	5,4	1,2	14,9	3,2	0,72	0,17	0,37	0,45	0,93
MPF *	30,5	6,5	71,0	12,8	0,72	0,45	0,19	0,35	0,92
Autovalor					3,73	2,91	2,85	3,46	TOTAL
Variância Explicada (%)					24,89	19,41	18,99	23,10	86,38

* Concentração dos elementos-traço em ng.m⁻³; BC e MPF em µg.m⁻³.

Na Tabela 6.2 são apresentados os resultados da análise de fatores para o Mini Vol grosso (MVG), onde três fatores foram retidos, os quais explicaram 84,12% da variância dos dados (após rotação VARIMAX). Todos os elementos apresentaram alta comunalidade, indicando que a variabilidade dos dados foi significativamente explicada pelos três fatores retidos.

O primeiro componente está relacionado com a fonte ressuspensão de poeira do solo (Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Sr, Zr), sendo que também existe neste fator altos pesos para os elementos K e V os quais são atribuídos na moda grossa à emissão devido a queima de óleo combustível e queima de biomassa (Andrade, 1993).

O fator 2 representa as fontes industriais (Ni, Zn, Pb), as emissões veiculares (Cu e BC) e a queima à lenha devido a presença com alto peso do Se.

O terceiro componente apresenta apenas o cloro como único elemento traçador, o qual explica 10,6% da variância explicada, e comunalidade igual a 0,84, indicando que a variabilidade dos dados foi significativamente explicada pelos três fatores retidos. Nesse terceiro fator há também a participação do Br e S explicando parte da variabilidade dos dados e esses elementos estão presentes como traçadores da fonte marinha.

Tabela 6.2: Análise de Fatores com rotação Varimax, e estatística descritiva e comunalidade referentes aos dados coletados pelo MVG.

Variáveis	Média	Mínimo	Máximo	Desv. Padr.	Fator 1	Fator 2	Fator 3	h ²
Si	1221,8	105,6	3630,3	878,5	0,93	0,28	0,10	0,97
P	13,4	0,0	146,5	22,3	0,55	0,28	0,49	0,73
S	356,1	57,1	1291,1	258,6	0,28	0,50	0,68	0,81
Cl	441,6	0,0	14550,8	1746,7	-0,10	-0,08	0,93	0,84
K	238,2	0,0	1004,6	225,8	0,72	0,56	0,36	0,99
Ca	721,5	52,7	1765,4	485,7	0,92	0,10	0,08	0,90
Ti	104,1	0,0	330,5	84,2	0,93	0,17	0,00	0,97
V	3,7	0,0	18,9	4,2	0,77	0,54	0,09	0,90
Mn	20,6	0,0	79,7	15,8	0,74	0,56	0,11	0,94
Fe	1085,1	0,0	3826,4	856,0	0,88	0,43	0,07	0,99
Ni	6,7	0,0	42,7	9,3	0,31	0,83	0,09	0,83
Cu	31,6	0,0	186,2	39,7	0,44	0,84	0,11	0,93
Zn	129,2	0,0	662,2	140,3	0,39	0,71	0,04	0,67
Se	1,4	0,0	15,3	3,2	0,05	0,89	0,08	0,83
Br	5,3	0,0	92,7	13,2	0,19	0,63	0,55	0,84
Sr	6,4	0,0	17,3	4,3	0,85	0,22	0,14	0,88
Zr	3,3	0,0	16,0	3,6	0,78	0,30	-0,02	0,72
Pb	27,8	0,0	259,1	48,4	0,34	0,89	0,12	0,95
BC *	0,8	0,1	4,1	0,8	0,56	0,75	0,15	0,97
MPG *	32,6	4,9	112,7	21,8	0,78	0,55	0,09	0,96
Autovalor					8,26	6,44	2,13	TOTAL
Variância Explicada (%)					41,28	32,21	10,63	84,12

* Concentração dos elementos-traço em ng.m⁻³, BC e MPG em µg.m⁻³.

Na Tabela 6.3 apresentam-se os resultados da análise de fatores para o material particulado fino coletado pelo MD (MDF), onde quatro fatores foram retidos, os quais explicaram 91,95% da variância dos dados (após rotação VARIMAX).

Todos os elementos apresentaram alta comunalidade, indicando que a variabilidade dos dados foi significativamente explicada pelos quatro fatores retidos.

Apesar da alta variância e comunalidade, os dados apresentaram inconsistências em função do peso negativo do MPF com os elementos traço no Fator 1 e 3. Acredita-se que isso ocorreu em função de problemas experimentais na avaliação da concentração em massa de cada um dos estágios no MOUDI. Apesar disso, os elementos traçadores de ressuspensão de poeira do solo (Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe), estão presentes com altos pesos no fator 1, associado à fonte solo. O segundo componente apresenta altos pesos para os elementos BC e MPF, os quais estão relacionados com a fonte de emissões veiculares.

O fator 3 está relacionado com as emissões industriais (Ni, Zn, Pb) e também representa um segundo componente das emissões veiculares (Cu).

O fator 4 representa as fontes de queima de óleo combustível, atribuindo altos pesos aos elementos traçadores, S e V.

Tabela 6.3: Análise de Fatores com rotação Varimax, estatística descritiva e comunalidade referentes aos dados coletados pelo MDF.

Variáveis	Média	Mínimo	Máximo	Desv. Padr.	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	h ²
Al	147,2	34,4	653,0	136,7	0,82	-0,07	0,47	0,24	0,98
Si	185,1	35,3	798,0	179,8	0,81	-0,02	0,34	0,41	0,98
S	308,3	9,3	1461,4	392,1	0,39	0,09	0,23	0,81	0,90
K	114,3	3,4	492,3	122,2	0,66	0,03	0,28	0,50	0,93
Ca	37,7	1,3	162,4	36,8	0,84	-0,08	0,41	0,19	0,98
Ti	8,1	0,0	30,7	7,6	0,91	-0,09	0,31	0,13	1,00
V	0,6	0,0	3,4	0,8	0,29	0,09	0,39	0,81	0,88
Mn	3,5	0,7	14,1	3,3	0,83	0,01	0,27	0,42	0,99
Fe	105,7	21,9	436,5	97,6	0,88	-0,04	0,36	0,29	1,00
Ni	1,4	0,0	12,9	2,8	0,39	-0,03	0,81	0,24	0,97
Cu	14,0	1,0	143,4	29,4	0,36	0,04	0,88	0,28	1,00
Zn	97,8	9,5	816,9	166,0	0,46	0,02	0,84	0,24	1,00
Se	1,6	0,0	13,5	3,0	0,33	0,05	0,59	0,64	0,94
Pb	14,7	0,5	120,9	24,1	0,45	0,07	0,79	0,38	1,00
BC *	0,1	0,0	0,3	0,1	-0,03	0,95	0,09	0,03	0,72
MPF *	7,6	1,9	29,5	4,5	-0,08	0,94	-0,05	0,09	0,74
Autovalor					5,79	1,84	4,22	2,87	TOTAL
Variância Explicada (%)					36,18	11,50	26,36	17,92	91,95

* Concentração dos elementos-traço em nm.m⁻³, BC e MPF em µg.m⁻³.

6.2 ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS ABSOLUTOS

Através do método desenvolvido por Yamasoe (1994), apresentado no capítulo 3, foi calculado o perfil absoluto das fontes para os dados obtidos pelo Mini Vol, os quais são apresentados na Figura 6.1. Na análise de fatores do MPF coletado pelo MOUDI não foi obtida uma correlação positiva entre o MPF e os outros elementos-traço, impossibilitando a obtenção do perfil absoluto das fontes. Acredita-se que ocorreu um problema analítico na determinação da massa.

Na Figura 6.1a observa-se que para a moda fina a maior contribuição na RMSP é da fonte veicular, correspondendo a 30% do total da massa. Esse resultado vem sendo encontrado em vários trabalhos realizados na região, como por exemplo, Ynoue (2004) e Ccyollo (2002). Em segundo lugar, aparece a fonte ressuspensão de poeira de solo (22%), seguida da fonte queima de óleo residual (19%) e a fonte menos significativa encontrada nesta análise foi a fonte industrial, com menos de 1%. A massa de particulado fino não explicada por esta análise corresponde a 29% do total.

A moda grossa (Figura 6.1b) não apresentou participação da fonte veicular isolada em um fator, sendo 68% da massa do particulado constituída por elementos derivados da ressuspensão de poeira do solo (que é contaminado pelas emissões veiculares), seguida da fonte industrial (10%) e da fonte proveniente de aerossol marinho (3%). Apenas 19% da massa total não foi explicada. Logo, observa-se que esta técnica explicou melhor a moda grossa do que a moda fina.

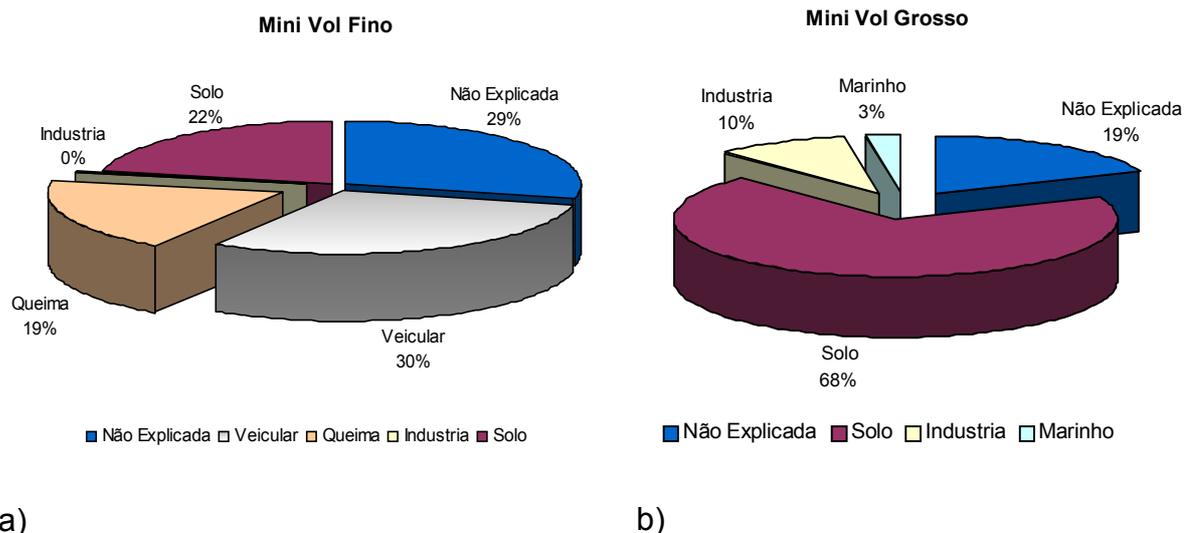


Figura 6.1: Porcentagem de participação de cada fonte identificada na massa total do aerossol coletado com o MiniVol: a) Fino; b) Grosso.

Outra forma de obter os perfis absolutos das fontes identificadas para cada elemento é o método aplicado por Keiding et al. (1986), descrito anteriormente, o qual também foi aplicado por Ccyollo (2002). Este método não considera a fração não explicada, o que justifica a diferença entre os dois métodos utilizados neste trabalho para obtenção dos perfis absolutos.

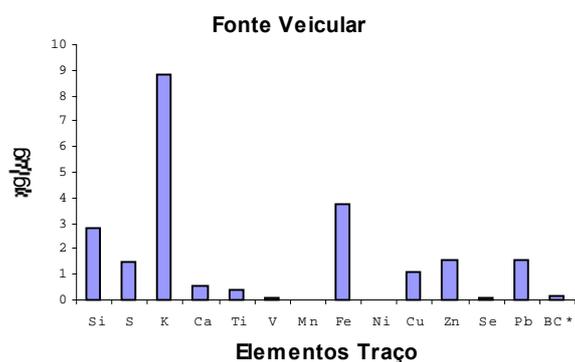
Na Tabela 6.4 apresenta-se a participação, em massa ($\text{ng}/\mu\text{g}$), de cada elemento para cada fonte identificada, juntamente com o somatório de todos os elementos para cada fonte, para a moda fina e grossa. Na moda fina, a fonte de queima de óleo combustível respondeu por 44,7%, seguida da veicular (32,9%), solo (18,0%) e industrial (4,4%). As fontes poluidoras de São Paulo são principalmente automotivas, como pode ser visto na Tabela 6.4. Nota-se a grande participação do enxofre associado às fontes identificadas.

Nota-se um ligeiro aumento na porcentagem das fontes, se comparado com o método anterior, em função do que foi explicado anteriormente, de não se ter neste ajuste a fração não explicada da massa. Da mesma forma que a moda fina, a grossa também obteve um pequeno aumento na porcentagem das fontes. Neste caso,

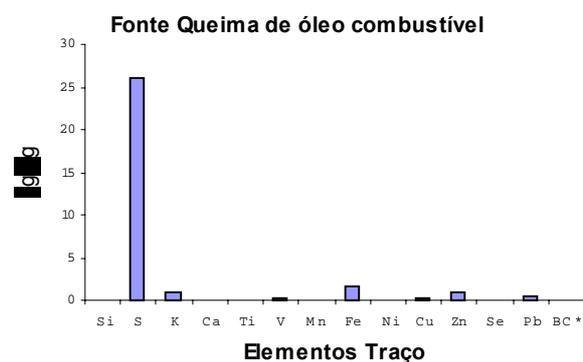
70,9% da massa do particulado é proveniente do solo, 21,8% das indústrias e 7,2% do aerossol marinho. Na Figura 6.2 (a, b, c, d) apresenta-se o perfil das fontes poluidoras na RMSP nas frações fina e na Figura 6.3 (a, b, c) na fração grossa (os valores podem ser encontrados na Tabela 6.4).

Tabela 6.4: Perfis das Fontes (em ng/ μ g) em função de seus Elementos-Traço.

Mini Vol Fino					Mini Vol Grosso			
Variáveis	Veicular	Queima	Industrial	Solo	Variáveis	Solo	Industrial	Marinho
Si	2,79	-0,09	0,01	1,95	Si	29,34	6,08	0,36
S	1,49	26,05	-0,02	2,48	P	0,44	0,16	0,04
K	8,82	1,01	0,48	2,47	S	2,57	3,22	0,69
Ca	0,55	-0,06	0,16	0,86	Cl	-6,48	-3,54	6,43
Ti	0,38	-0,02	0,01	0,15	K	5,87	3,14	0,32
V	0,05	0,12	0,01	0,00	Ca	16,08	1,26	0,15
Mn	0,03	0,07	0,03	0,13	Ti	2,82	0,36	0,00
Fe	3,77	1,61	0,31	2,89	V	0,12	0,06	0,00
Ni	0,02	0,09	0,02	0,01	Mn	0,42	0,22	0,01
Cu	1,13	0,12	0,17	0,06	Fe	26,95	9,23	0,24
Zn	1,53	0,97	1,08	0,99	Ni	0,10	0,19	0,00
Se	0,05	0,03	0,10	0,04	Cu	0,62	0,83	0,02
Pb	1,59	0,48	0,60	0,18	Zn	1,94	2,51	0,02
BC *	0,13	0,02	0,02	0,04	Se	0,01	0,07	0,00
Soma	22,33	30,39	2,98	12,23	Br	0,09	0,21	0,03
Porcentagem%	32,86	44,74	4,39	18,01	Sr	0,13	0,02	0,00
					Zr	0,10	0,03	0,00
					Pb	0,59	1,08	0,02
					BC	0,02	0,02	0,00
					Soma	81,73	25,15	8,34
					Porcentagem %	70,93	21,83	7,24



a)



b)

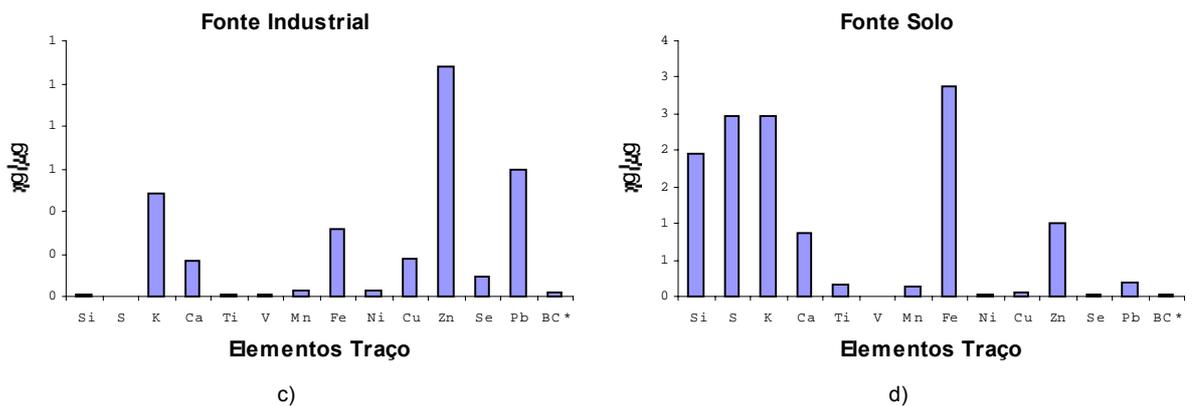


Figura 6.2: Participação de cada elemento nas fontes identificadas na moda fina: a) Veicular; b) Queima; c) Indústrias; d) Solo.

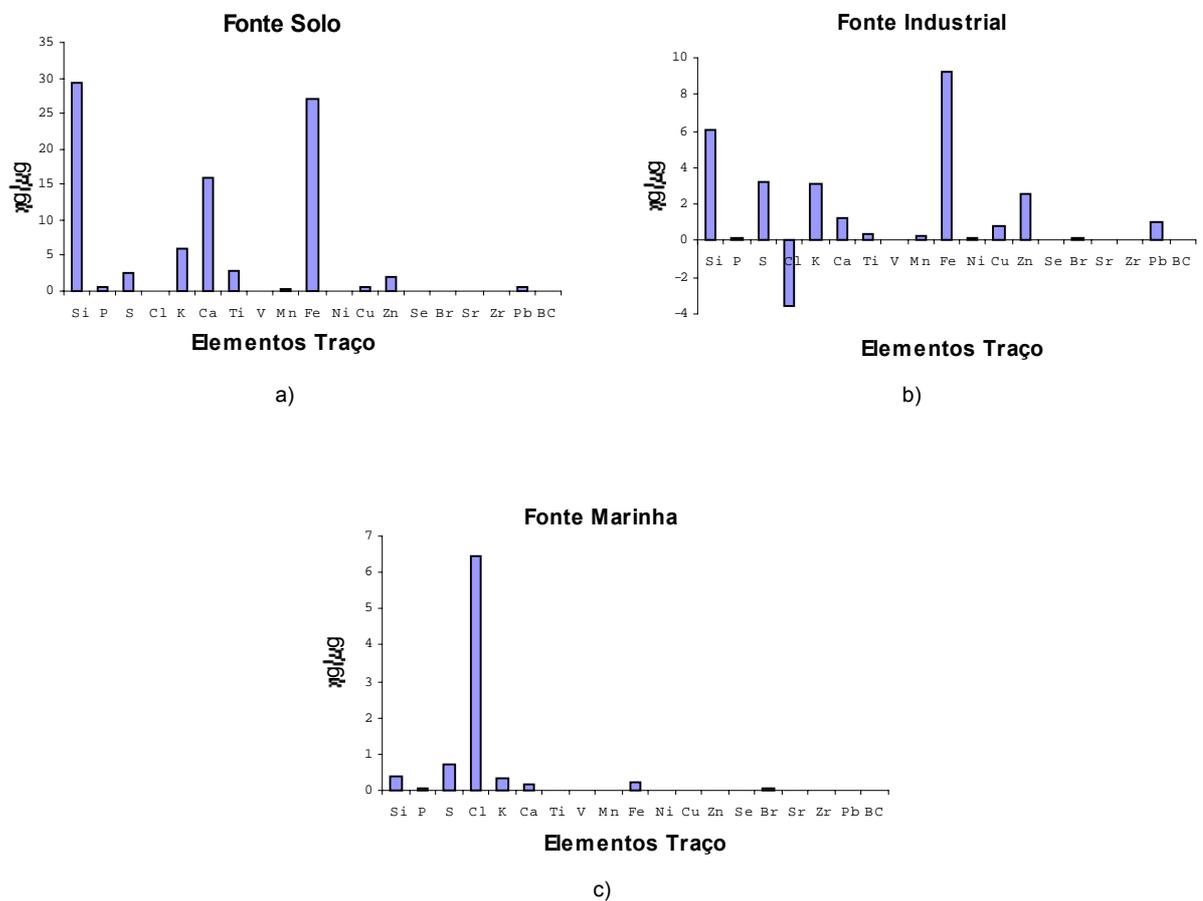


Figura 6.3: Participação de cada elemento nas fontes identificadas na moda grossa: a) Solo; b) Indústrias; c) Marinha.

7. CONCLUSÕES

A principal motivação para execução deste trabalho foi contribuir na caracterização do aerossol atmosférico de São Paulo coletado em uma região central da cidade, em um local próximo às fontes de emissão de queima de combustível por veículos leves e pesados. Estudos anteriores foram realizados com amostragens em áreas mais afastadas das fontes de emissão veicular. As amostragens foram realizadas no centro da cidade, no teto do edifício principal da Universidade Mackenzie (coordenadas 23° 32,35' S, 46° 39,08' W), no período de 7 de julho a 5 de setembro de 2003. Este trabalho concentrou-se na determinação das distribuições de tamanho por massa e número do aerossol atmosférico, na determinação da composição elementar, suas fontes e balanço de massa. Essas informações vêm se somar a trabalhos anteriores na descrição do aerossol atmosférico em São Paulo, podendo subsidiar estudos relacionados aos impactos dos particulados à saúde pública e a descrição da formação das partículas finas.

Esta campanha de amostragem foi organizada pelo Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt – IAG/USP) com a participação de vários grupos de pesquisa de outras instituições da USP e mais a CETESB. Foram determinadas as distribuições de tamanho em concentração de massa a partir de amostragens com um impactador de cascata tipo MOUDI e um amostrador de particulados finos e grossos, o Mini Vol. Para a determinação da distribuição de tamanho em número foi utilizado um amostrador SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer, pertencente ao Laboratório de Física Aplicada do IFUSP). O MOUDI esteve em operação durante 12 horas do período diurno (de 7h às 19h) e 12 horas no período noturno (de 19h às 7h), entre os dias 04 e 06 de agosto e de 01 a 05 de setembro de 2003, num total de 8 dias de amostragem. O Mini Vol operou durante

todo o experimento, sendo seus filtros trocados de 12 em 12 horas, separando assim o período diurno e noturno da mesma forma que para o MOUDI. O SMPS esteve em operação de 15 de agosto a 04 de setembro, com seus dados computados continuamente para médias horárias.

Como esperado, as condições meteorológicas tiveram uma grande influência na variação da concentração em massa do aerossol amostrado. Os ventos fracos e a condição pré-frontal na região durante os dias analisados em agosto dificultaram a dispersão dos poluentes, fazendo com que a concentração do material particulado fosse maior neste período do que no período analisado no mês de setembro. Durante os períodos diurnos, o tempo quente e seco também contribuiu para a presença de uma maior quantidade de aerossol em suspensão na atmosfera.

A concentração média do material particulado fino coletado pelo Mini Vol foi de $31 \pm 13 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ e do material particulado grosso foi de $33 \pm 22 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. No dia 21 de julho a concentração atingiu um máximo de $101,2 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (período diurno) e $112,6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, período noturno, estes máximos são referentes ao MPG. A concentração do material particulado inalável (PM_{10}) para o dia 21 de julho foi de $149 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (período diurno) e de $156 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (período noturno). Um dos fatores que contribuíram para estas altas concentrações foi a presença de uma inversão térmica, entre 980 e 900 hPa, confinando o poluente próximo à superfície, sendo mais baixa durante a noite devido à Camada Limite Noturna estável (CLN).

O material particulado inalável (PM_{10}) coletado tanto com o MOUDI quanto com o MiniVol no período em que os dois operaram simultaneamente, apresentou maiores concentrações para os dias analisados em agosto. Isso ocorreu devido à existência de uma condição sinótica pré-frontal, favorecendo assim a um aumento na concentração. Essa condição é caracterizada por ventos fracos, tempo seco,

influenciados pela presença de um anticiclone. Já em setembro a atuação de um sistema frontal na região favoreceu a dispersão e diluição dos poluentes. Para todos os dias analisados os dois amostradores obtiveram uma boa correlação ($R^2 = 0,85$).

No período noturno a concentração de material particulado fino foi maior que para o período diurno. Esse comportamento, provavelmente, esteve associado às emissões veiculares mais intensas e a formação de partículas secundárias. Durante a noite, com o aumento da UR e de uma possível formação do orvalho, e menor tráfego ocorreu uma redução na suspensão de poeira do solo, diminuindo em aproximadamente 70% a concentração total do material particulado grosso.

Um importante traçador da contribuição veicular, em especial de veículos a diesel, em áreas urbanas é o Black Carbon. Este foi estimado a partir da medida de refletância nos filtros amostrados. A participação do BC na concentração em massa do aerossol foi maior para a moda fina do período noturno, atingindo um máximo de $14,9\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ no dia 22 de agosto (moda fina) e $4,1\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em 21 de julho (moda grossa).

As distribuições de tamanho para o aerossol da RMSP, foram obtidas pelo impactador de cascata MOUDI entre os dias 4 e 6 de agosto e de 1 a 5 de setembro de 2003. As altas concentrações diurnas do material particulado (fino e grosso) são atribuídas à ressuspensão de partículas derivadas do solo, geradas pela ação do vento e movimento dos veículos, aumentando a quantidade das partículas grossas; em contrapartida, o aumento da umidade relativa durante a noite, favorece a conversão gás-partícula, aumentando a concentração na moda de acumulação. A umidade relativa na presença de partículas higroscópicas favorece o crescimento das mesmas, modificando a distribuição de tamanho, aumentando a massa das partículas finas.

As composições químicas dos aerossóis coletados pelo MOUDI e Mini Vol apresentaram poucas diferenças entre o período diurno e noturno. Porém, nota-se no MPG a presença de alguns elementos que não foram identificados no MPF, os quais são P, Cl, Br, Sr, Zr (sendo o Sr e Zr provenientes de aerossóis do solo). Partículas de origem antropogênica também aparecem nas duas modas, como V e Ni, que são produtos da queima de óleo residual. Os elementos-traço inorgânicos, analisados pela técnica PIXE, que apresentaram maiores concentrações foram aqueles derivados da poeira do solo (Al, Fe, Si, Ca, Ti), seguido do enxofre que é de origem secundária. Também estão presentes nesta moda os elementos derivados de emissões industriais (Zn, Pb), e de fontes biogênicas (como K e P). As partículas de BC apresentaram maiores concentrações na moda fina, não havendo grandes diferenças entre os períodos diurno e noturno, possivelmente em razão do local da amostragem, onde existe um intenso tráfego de veículos durante os dois períodos, e acredita-se também uma grande contribuição de queima de lenha em restaurantes.

O balanço de massa realizado com os dados de concentração de material particulado fino coletados neste experimento mostrou que o BC respondeu por, em média, 19,2% da massa no período diurno e 17,5 % da massa no período noturno, seguido dos compostos solúveis (17,5% - diurno e 14,9% - noturno) e os insolúveis (11,8% - diurno e 10,8% - noturno). O total da massa explicada foi de 48,5% para MPF no período diurno e 43,2% do MPF do período noturno. A parte não explicada pode estar associada à presença de carbono orgânico, que não foi medido.

Para o material particulado grosso (amostrado pelo MV), os compostos insolúveis responderam pela porcentagem majoritária da concentração em massa (32,1% - período diurno e 29,3% - período noturno), seguido dos solúveis (5,9% - período diurno e 8,3% - período noturno) e do BC (2,3% - período diurno e 2,7%

período noturno). A massa estimada do material particulado grosso (MPG) diurno explica 40,4% da medida gravimétrica e no período noturno 40,3%, sendo o restante da massa não explicada, provavelmente, associada com a água aderida aos compostos higroscópicos.

Da aplicação do balanço de massa para os dados coletados com o impactador em cascata no período diurno foi obtido que a maior parte da concentração em massa nos quatro estágios foi explicada pelos compostos solúveis, com participação de 59,5% no estágio 5A, 24,4% no estágio 6A, estando nestes dois estágios as maiores porcentagens dos solúveis. Os compostos insolúveis também possuem a maior parte de sua massa explicada nos estágios 5A e 6A, com 28,6% e 21,5% respectivamente do total de massa. O BC como esperado, possui sua maior contribuição no estágio AF, onde as partículas possuem diâmetro aerodinâmico de corte em torno de $0,05\mu\text{m}$. Portanto, a porcentagem de massa explicada no estágio AF devido ao carbono elementar é de 26,2% do total, quase dez vezes maior do que nos estágios anteriores. Informação importante dado que estas partículas têm um acesso ao aparelho respiratório inferior.

Para o período noturno os compostos solúveis explicaram 39,8% do total da massa encontrada no estágio 5A, seguido pelos compostos insolúveis com 19,3% e do BC com 1,5%. Estes resultados indicam que nesse estágio o sulfato de amônio explica a maior parte da concentração na massa total. Já no estágio 6A, os compostos insolúveis explicam 20,2% da massa, seguido dos solúveis com 17,2% e do BC com 1,4%. No estágio 7A a porcentagem total explicada da concentração em massa é de apenas 24,8%, sendo 11,8% de solúveis, 11,5% de insolúveis e 1,6% de BC. Para o estágio 9A a massa total explicada foi de apenas 17,9%, com 8,4% de insolúveis, 8% de solúveis e 1,5% de BC. Da mesma forma que no período diurno, a

maior parte da massa do BC está concentrada no AF com 26,5% do total explicado. Desses resultados observa-se que a partição da composição do aerossol é função, também, da distribuição de tamanho do aerossol.

Através dos dados coletados pelo SMPS, foi possível caracterizar a distribuição do número de partículas em função do diâmetro equivalente de mobilidade elétrica das mesmas, numa variação horária. Observou-se um ciclo diurno bem representado, com a presença de um pico de concentração em número no horário de 9 às 11h, decrescendo até o final da tarde e início da noite. Às 18h a curva de distribuição média do número de partículas em função do seu diâmetro volta a crescer, indicando que estas partículas coletadas pelo SMPS são partículas primárias, derivadas de emissões veiculares, associadas com a quantidade de veículos nas ruas. A partir das 21h o número de partículas começa a diminuir, porém seu espectro fica mais alargado, mostrando a influência direta da umidade relativa no crescimento das partículas, através da conversão gás-partícula.

Para avaliar se os processos de formação de partículas eram primários ou secundários, realizou-se uma análise de correlação da distribuição de número de partículas com um poluente de origem primária (NO) e outro secundária, traçador dos processos fotoquímicos (O₃). Verificou-se que existe uma correlação entre a concentração em número das partículas e a concentração do NO, já para o Ozônio essa correlação não foi observada.

A variação do número de partículas em função do diâmetro equivalente de mobilidade elétrica durante todo o período analisado apresentou grandes variações em função das diferentes condições atmosféricas na região. A umidade relativa teve um importante papel na distribuição de tamanho das partículas, tanto em função da massa como também do número.

Neste trabalho utilizou-se a distribuição de tamanho por número para o cálculo da distribuição de tamanho por massa para os diâmetros de 10 a 400nm, sendo essa distribuição agregada à distribuição de tamanho por massa obtida a partir do MOUDI. Foi obtida uma moda com uma pequena participação em termos de massa do aerossol. Esse procedimento mostrou que é viável a combinação de diferentes metodologias de medida e posterior combinação da informação.

A aplicação da Análise de Fatores com rotação Varimax, permitiu a identificação das principais fontes dos poluentes daquela região central de São Paulo, as quais foram: para a moda fina a maior contribuição é da fonte veicular, correspondendo a 30% do total da massa, em segundo lugar, aparece a fonte ressuspensão de poeira de solo (22%), seguida da fonte queima de combustíveis (19%) e a fonte menos significativa encontrada nesta análise foi a fonte industrial, com menos de 1%. A massa de particulado fino não explicada corresponde a 29% do total. A moda grossa não apresentou participação da fonte veicular isolada em um fator, sendo 68% da massa do particulado constituída por elementos derivados da ressuspensão de poeira do solo (que é contaminado pelas emissões veiculares), seguida da fonte industrial (10%) e da fonte proveniente de aerossol marinho (3%). Apenas 19% da massa total não foi explicada.

Apesar de todas as dificuldades enfrentadas no período experimental e de análise dos dados, este trabalho foi de grande importância para um melhor entendimento na caracterização do aerossol atmosférico de São Paulo, para o período de inverno, principalmente para aquela moda correspondente às partículas finas. A escolha do lugar para este experimento foi pelo interesse em identificar e quantificar o aerossol atmosférico na região central de São Paulo, ou seja, região

que possui um intenso fluxo de veículos, caracterizando nas principais emissões primárias dos poluentes.

7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para uma melhor avaliação da distribuição de tamanho por número e massa do aerossol atmosférico de São Paulo, recomenda-se que os experimentos sejam feitos numa escala de tempo maior, principalmente nas diversas estações do ano, a fim de caracterizar melhor sua origem e composição. Outro fator importante a ser estudado é a influência da umidade relativa na distribuição de tamanho dos aerossóis, e o seu impacto nos aerossóis higroscópicos.

Neste trabalho observou-se também que é muito importante a medida e especiação dos compostos orgânicos para a caracterização do material particulado, em especial nesta área urbana. Recomenda-se que trabalhos futuros incluam procedimentos de coleta e análise da fração orgânica do aerossol, apesar das incertezas nesse procedimento analítico.

Outro ponto importante é descrever os processos de formação de partículas a partir da fase gasosa através da inclusão de modelos dos processos de nucleação, condensação e coagulação.

Para estudos de impactos do aerossol atmosférico na formação da precipitação e nos processos radiativos é necessário que se considere o perfil vertical da concentração de aerossóis.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, M. F. (1986). **Caracterização da matéria particulada inalável do aerossol atmosférico de São Paulo**. Dissertação de Mestrado, IF-USP.

ANDRADE, M. F. (1993). **Identificação de fontes da matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo**. Tese de Doutorado, IF-USP.

ANDRADE, M. F., ORSINI, C., MAENHAUT, W. (1993). **Receptor modeling for inhalable atmospheric particles in São Paulo, Brazil**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B75, 308-311.

ANDRADE, M. F., ORSINI, C., MAENHAUT, W. (1994). **Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo city, Brazil**. Atmospheric Environment Vol 28, N° 14: 2307-2315.

ANDRADE, M. F., DIAS, M. A. F. S. (1999). **Precipitation trends and the effects of aerosol: urban climate change in São Paulo**. IN: International Conference on Environmental Physics. Brasília, Brasil.

ARTAXO, P. (1985). **Modelos receptores aplicados à determinação da estrutura de fontes aerossóis remotos**. Tese de doutorado, IF – USP.

ARTAXO, P., ORSINI, C. (1987). **PIXE and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B22, 259-263.

ARTAXO, P., STORMS, H., BRUNYNSEELS, F., VAN GRIEKEN, R., MAENHAUT, W. (1988). **Composition and sources of aerosols from the Amazon Basin**. Journal of Geophysical Research 93 (D2): 1605-1615.

ARTAXO, P., ANDRADE, M. F., MAENHAUT, W. (1990). **Trace elements and receptor modelling of aerosols in the Antarctic Peninsula**. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B49:383-387.

ARTAXO, P., MAENHAUT, W., STORMS, H., VAN GRIEKEN, R. (1990). **Aerosol characteristics and sources for the Amazon Basin during the wet season**. Journal of Geophysical Research 95 (D10): 16971-16985.

ARTAXO, P., RABELLO, M., MAENHAUT, W., VAN GRIEKEN, R. (1992). **Trace elements and individual particle analysis of atmospheric aerosols from the Antarctic Peninsula**. Tellus, 44B:318-334.

ARTAXO, P., HANSON, H. C. (1995). **Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon Basin**. Atmospheric Environment 29, 393-402.

ASTOLFO, R. (2000). **Influência da cobertura vegetal na composição química dos sedimentos em suspensão em uma pequena bacia hidrográfica no**

nordeste da Amazônia. Dissertação de Mestrado do Instituto de Geociências - USP.

BRAGA, A., PEREIRA, L. A., SALDIVA, P. H. N. (2002). **Poluição atmosférica e seus efeitos na saúde humana.** Trabalho apresentado no evento de sustentabilidade na geração e uso de energia, UNICAMP, 18 a 20 de fevereiro de 2002.

BRASSEUR, G. P., ORLANDO, J. J., TYNDALL, G. (1999). **Atmospheric Chemistry and Global Change.** Editora Oxford Univesity.

CASTANHO, A. D. A. (1999). **A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo.** Dissertação de Mestrado, IF-USP.

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

CCOYLLO, O. R. (1998). **Interação entre os poluentes atmosféricos e a circulação local na cidade de São Paulo.** Dissertação de Mestrado, IAG-USP.

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

CCOYLLO, O.R.S., ANDRADE, M. F. (2002). **The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil.** Environmental Pollution ,116: 257-263.

CELLI, C. E., MARQUES, K. A., TEIXEIRA, D., BACHIEGA, E., MACHADO, A. G., BRUNO, R. L., CARVALHO, W. M., AGUIAR, M. L., COURY, J. R. (2003). **Concentração de material particulado suspenso na atmosfera em São Carlos – São Paulo.** Ver. Eng Sanitária e Ambiental, vol 8, nº 1 e 2: 6-12.

CETESB, 2003. **Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo.** Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, São Paulo, Brasil Série Relatórios ISSN-0103-4103.

CHALITA S. N. (1987). **Cálculo do parâmetro horizontal de difusão turbulenta Sigma-Y para a região de Cubatão.** Dissertação de mestrado, IFUSP.

CLIMANÁLISE, (2003). Boletim de monitoramento e análise climática. MTC/INPE, n.8, v.18.

CORREIA, A. L. (1998). **Aerossóis Atmosféricos na Antártica: sazonalidade, composição elementar e relação com “el nino”.** Dissertação de Mestrado. IF-USP.

ECHALAR, F. A. M. (1991). **Estudo da estrutura de fonte de aerossóis em Cubatão com o uso de PIXE e modelos receptores**. Dissertação de mestrado, IF – USP.

ESPINOSA, A. J. F., RODRIGUEZ, M. T., ÁLVAREZ, F. F. (2004). **Source characterization of fine urban particles by multivariate analysis of trace metals speciation**. Atmospheric Environment 38, 873-886.

FINLAYSON-PITTS, B. J., PITTS, J. N. (1999). **Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments and applications**. Academic Press.

GIORGIO, J. A. (1977). **Contaminacion Atmosferica: Métodos de medida y redes de vigilância**. Editora Alhambra.

HARRISON, R. M., JONES, M., COLLINS, G. 1999. **Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere**. Atmospheric Environment, 33: 309-321.

HENRY, R. C., LEWIS, P. K., WILLIAMSON, H. I. (1984). **Review of receptor model fundamentals**. Atmospheric Environment, vol. 18, nº24, 1507-1515.

HESS, M., KOEPKE, P., SCHULT, I. (1998). **Optical properties of aerosols and clouds: the software package OPAC**. Bulletin of the American Meteorological Society, 79(5), 831-844.

HINDS, W. C. (1982). **Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles**. John Wiley & Sons, NY.

HOPKE, P. K. (1991). **Receptor modeling for air quality management**. Data handling in science and technology – volume 7. Editora Elsevier.

HUEGLIN, C., GEHRIG, R., BALTENSPERGER, U., GYSEL, M., MONN, C., VONMONT, H. (2005). **Chemical characterization of PM_{2.5}, PM₁₀ and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland**. Atmospheric Environment (39) 637–651.

HUSAR, R. B., WHITBY, K.T., LIU, B.Y.H. (1972). **Physical mechanisms governing the dynamics of Los Angeles smog aerosol**. J. Colloid Interface Sci., 39, 211-224.

INMET- Instituto Nacional de Meteorologia. **Gráficos Climatológicos**. Acesso em: 10 novembro de 2003.

ITO, K., NORRIS, G., LANDIS, M., WILSON, W., THURSTON, G. (2003). **Associations between particulate matter components and daily mortality and morbidity in Philadelphia, PA**. In: First Specialty Conference of the American Association for Aerosol Research (AAAR) and Fourth Colloquium on PM and Human Health, Pittsburgh, PA.

ITO, K., KNEIP, T., LIOY, P. (1986). **The effects of number of samples and random error on the Factor Analysis/Multiple Regression (FA/MP) receptor modeling technique.** Atmospheric Environment, vol. 20, nº7, 1433-1440.

JOHANSSON, S. A. E., CAMPBELL, J. L. (1988). **PIXE, a novel technique for elemental analysis.** John Wiley & Sons.

KEIDING, K., JENSEN, N., HEIDAM, N. (1986). **Absolute modeling of urban aerosol elemental composition by Factor Analysis.** Analytical Química Acta, 181, 79-85.

KERR, A.A.F.S., ORSINI, C. (1996). **Análise do Particulado Inalável em Cubatão/V.** Parisi, São Paulo, Brasil. An. Acad. Bras. Ci., 68 (Supl.1).

KOWALCZYL, G. S., GORDON, G. E., RHEINGROVER, S. W. (1982). **Identification of atmospheric particulate source in Washington, D. C., using chemical element balances.** Aerosol Science and Technology, 16. 79-90.

LONGO, K. M., THOMPSON, A. M., KIRCHHOFF, V. W. J. H., REMER, L. A., FREITAS, S. R., DIAS, M. A. F. S., ARTAXO, P., HART, W., SPINHIRNE, J. D., YAMASOE, M. A. (1999). **Correlation between smoke and tropospheric ozone concentration in Cuiabá during Smoke, Clouds, and Radiation-Brazil (SCAR-B).** Journal of Geophysical Research, Volume 104, Issue D10, 12113-12130.

LOREIRO, A. L., RIBEIRO, A. C. ARTAXO, P., YAMASOE, M. A. (1994). **Calibration of reflectometer system to measure black carbon and field intercomparison in the Amazon Basin.** 5th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Berkley, Califórnia, USA.

MARPLE, V. A., RUBOW, K. L., ANANTH, G. P., FISSAN, H. J. (1986). **Micro-orifice uniform impactor.** Journal of Aerosol Science 17: 489-494.

MCMURRY, P., WANG, X., PARK, K., EHARA, K. (2002). **The Relationship between Mass and Mobility for Atmospheric Particles: A New Technique for Measuring Particle Density.** Aerosol Science and Technology 36, 227–238.

MIRANDA, J., ANDRADE, E., LEDESMA, R. (1996). **A receptor model for atmospheric aerosols from a southwestern site in México city.** Atmospheric Environment 30, nº 20, 3471-3479.

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

MIRANDA, R.M., ANDRADE, M.F., WOROBIEC, A., GRIEKEN, R. V. (2002). **Characterization of Aerosol Particles in São Paulo Metropolitan Area.** Atmospheric Environment 36 345-352.

MOLINA, L. T., MOLINA, M. J. (2002). **Air quality in the México megacity.** Kluwer Academic Publishers.

MORAWSKA, L., THOMAS, S., GILBERT, D., GREENAWAY, C., RIJNDERS, E. (1999). **A study of the horizontal and vertical profile of submicrometer particles in relation to a busy road.** Atmospheric Environment, 33: 1261-1274.

MURRAY, F. (1998). **Impactos en la salud.** IN: Contaminación atmosférica regional em los países em desarrollo. SET – Stockholm Environment Institute.

NASCIMENTO, S. A. (1997). **Impacto do aerosol atmosférico de Cubatão na reserva biológica de Paranapiacaba.** Dissertação de Mestrado, IF – USP.

ORSINI, C., BOUERES, L.C. (1977). **A PIXE system for air pollution studies in South America.** Nucl. Instr. Meth. Vol 142.

ORSINI, C., ARTAXO, P., TABACNIKS, M. (1984). **The São Paulo PIXE system and its use on a national monitoring air quality program.** Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B3, pp. 462-465.

ORSINI, C., TABACNIKS, M., ARTAXO, P., ANDRADE, M. F., KERR, A. (1986c). **Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil.** Atmospheric Environment 20, 2259-2269.

POISSANT, L., BOTTENHEIM, W. J., ROUSSEL, P. (1996). **Multivariate analysis of a 1992 sontos data subset.** Atmospheric Environment 30 (12), 2199-2144.

PROSPERO, J. M., CHARLSON, R. J., MOHNEN, V., JAENICKE, R., DELANY, A. C., MOYERS, J., ZOLLER, W., RAHN, K. (1983). **The atmospheric aerosol system: an overview.** Reviews of geophysics and space physics, 21(7): 1607 – 1629.

PURI, E. S. S., HANSSON, H. C., EDNER, H. (1996). **Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques.** Atmospheric Environment 30, nº15, 2795-2809.

RAES, F., DINGENEN, R. V., VIGNATI, E., WILSON, J., PUTAUD, J. P., SEINFELD, J. H., ADAMS, P. (2000). **Formation and cycling of aerosols in the global troposphere.** Atmospheric Environment 34, 4215 – 4240.

REID, J.S., HOBBS, P.V., LIOUSSE, C., MARTINS, J.V., WEISS, R.E., ECK, T.F. **Comparison of techniques for measuring short-wave absorption and black carbon content of aerosol from biomass burning in Brazil.** J. Geophys. Res., 103 (D24), 32031-32040, 1998.

SALDIVA, P. H. N., POPE, C. A., SCHWARTZ, J., DOCKERY, D. W., LICHTENFELS, A. J., SALGE, J. M., BARONE, L., BOHM, G. M. (1995). **Air pollution and mortality in elderly people: a time-series study in São Paulo, Brazil.** Arch. Environmental Health vol 50, 159-163.

SALDIVA, P. H. N., LICHTENFELS, A., PAIVA, P. S. O., BARONE, L., MARTINS, M.A., MASSAD, E., PEREIRA, J. C. R., XAVIER, V. P., SINGER, J. M., BOHM, G. M. (1994). **Association between air pollution and mortality due to respiratory**

diseases in children in São Paulo, Brazil: a preliminar report. Environmental Research, vol 65, 218-225.

SEINFELD, J.H. (1986). **Atmospheric chemistry and physics of air pollution.** John Wiley & Sons, NY.

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

SHI, J. P., EVANS, D. E., KHAN, A. A., HARRISON, R. M. 2001. **Sources and concentration of nanoparticles (<10 nm diameter) in the urban atmosphere.** Atmospheric Environment 35: 1193-1202.

STANIER, C. O., KHLYSTOV, A. Y., PANDIS, S. N, (2004). **Ambient aerosol size distributions and number concentrations measured during the Pittsburgh Air Quality Study (PAQS).** Atmospheric Environment (38) 3275-3284.

TABACNIKS, M. H. (1983). **Calibração do sistema PIXE-SP de análise elementar.** Dissertação de mestrado, IF-USP.

THURSON, G. D., SPENGLER, J. D. (1985). **A multivariate assessment of meteorological influences on inhalable particle source impacts.** A Journal of Climate and applied meteorology. Vol. 24, nº11, 1245-1256.

URCH, B., BROOK, J., WASSERSTEIN, D., SCOTT, J., BROOK, R., RAJAGOPALAN, S., RIVILIS, A., COREY, P., GAGE, F.S. (2003). **Relative contributions of PM_{2,5} chemical constituents to acute arterial vasoconstriction.** In: First Specialty Conference of the American Association for Aerosol Research (AAAR) and Fourth Colloquium on PM and Human Health, Pittsburgh, PA.

VAN ESPEN, P., JANSSENS, K., NOBELS, J., (1986). **AXIL-PC software for the analysis of complex X-ray spectra.** Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 1, 109 – 114.

WATSON, J. G., ZHU, T., CHOW, J. C., ENGELBRECHT, J., FUJITA, E. M., WILSON, W. E. (2002). **Receptor modeling application framework for particle source apportionment.** Chemosphere 49, 1093-1136.

WEXLER, A.S., SEINFELD, J.H. (1991). **Second-generation inorganic aerosol model.** Atmospheric Environment 25A, 2731–2748.

WHITBY, K. T., LIU, B. Y. H., HUSAR, R. B., BARSIC, N. H. (1972a). **The Minnesota aerosol analyzing system used in the Los Angeles smog project.** J. Colloid Interface Sci., 39, 136-164.

WHITBY, K. T., HUSAR, R. B., LIU, B. Y. H. (1972b). **The aerosol size distribution of Los Angeles smog.** J. Colloid Interface Sci., 39, 177-204.

YAMASOE, M. A. (1994). **Estudo da composição elementar e iônica de aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia.** Dissertação de Mestrado, IF - USP

YNOUE, R. Y., ANDRADE, M. F.(2004). **Size-resolved mass balance of aerosol particles over the São Paulo Metropolitan Area of Brazil.** Aceito para publicação no Aerosol Science and Technology.

YNOUE, R. Y. (2004). **Modelagem numérica da formação, crescimento, e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo.** Tese de doutorado, IAG – USP.

ZHANG, X. Q., MCMURRY, P.H., HERING, S.V., CASUCCIO, G.S. (1993). Atmospheric Environment 31(8): 1167-1172.

ZHOU, L., KIM, E., HOPKE, P. K., STANIER, C. O. (2004). **Advanced Factor Analysis on Pittsburgh particle size – distribution data.** Aerosol Science and Technology , 38 (S1), 118-132.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)