

Universidade de São Paulo
Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
Departamento de Ciências Atmosféricas

**Identificação das fontes de Material Particulado
Fino (MP_{2,5}) de Porto Alegre**

Dissertação de mestrado

VIVIAN BAUCE MACHADO
Orientadora: Profa. Dr^a Maria de Fátima Andrade

São Paulo
2012

VIVIAN BAUCE MACHADO

**Identificação das fontes de Material Particulado
Fino (MP_{2,5}) de Porto Alegre**

Dissertação apresentada ao Instituto de Astronomia,
Geofísica e Ciências Atmosféricas como condição para
obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Meteorologia
Orientadora: Profa. Dra. Maria de Fátima Andrade

São Paulo
2012

Aos meus pais, Ivânio e Luísa

Agradecimentos

À atenciosa professora Fátima, pela excelente orientação, conselhos, discussões e paciência.

As professoras Adalgiza, Rita e Márcia pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro que permitiram a execução do trabalho.

À minha família, em especial aos meus amados pais Ivânio e Luísa que sempre deram incentivo e amor. Aos meus queridos irmãos, Guilherme, Deivid, Cristiano, Ivanise e Lisiane.

Ao meu namorado Diogo e sua família, que sempre me apoiaram com muito carinho.

À Bia e Marcelo, pela ajuda nas análises dos dados e principalmente pela amizade.

Ao pessoal do Lapat – Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos, em especial à Rosana pela ajuda com as amostras e as análises.

Aos funcionários do IAG, Sônia, Elisabete, Ana Lúcia, Ana Carolina pela ajuda com a burocracia e Sebastião e Samuel, pelo suporte na parte da informática

Aos colegas do Laboratório de Hidrometeorologia (LabHidro), professor Augusto e os colegas Sayuri, Fabiene, Simone, Felipe e Lucas.

Ao pessoal da Gráfica, Lelis e Lucimara.

A todos os amigos e colegas da USP, em especial Tatiane e Maria, e também aos amigos que fiz durante os anos de UFSM, mas principalmente, Pablo, Aline e Tatiele pelas conversas, risos e incentivos.

Às minhas amigas de infância Kelly, Janaína, e Daiane.

“Estudar as manifestações da natureza é trabalho que agrada a Deus.

É o mesmo que orar.”

Leonardo da Vinci

Sumário

1. Introdução.....	15
1.1 Aerossol atmosférico.....	18
1.2 Distribuição de tamanho do aerossol atmosférico.....	19
1.3 Composição do aerossol atmosférico.....	21
1.4 O aerossol atmosférico com o clima.....	24
1.5 Estudos para identificação das fontes poluidoras.....	24
1.6 Região de estudo: Região Metropolitana de porto Alegre - RMPA.....	24
2. Objetivo.....	29
3. Metodologia.....	30
3.1 Instrumentação.....	30
3.1.1 Amostrador de Particulado Fino.....	30
3.2 Metodologia Analítica.....	31
3.2.1 Análise Gravimétrica.....	32
3.2.2 Análise de Refletância.....	32
3.2.3 Análise Elementar por Fluorescência de Raio-X.....	34
3.2.4 Cromatografia Iônica.....	36
3.3 Identificação de Fontes.....	37
3.3.1 Modelos Receptores.....	37
3.3.2 Modelos Estatísticos Multivariados.....	37
3.3.3 Análise das Componentes Principais.....	38
3.3.4 Determinação do Número de Fatores Retidos.....	40
3.3.5 Rotação das Componentes Principais Retidos.....	41
3.3.6 Análise de Componentes Principais Absolutas.....	42
3.4 Fatoração de Matriz Positiva (<i>Positive Matrix Factorization</i>).....	43
3.4.1 Ajuste das fontes e das variáveis no PMF.....	45
3.4.2 Preparação dos dados.....	46
3.4.3 Número de fatores.....	48
3.4.5 Rotação dos Fatores.....	48
3.4.7 Incerteza do modelo.....	48
4. Base de Dados.....	49
5. Resultados obtidos da Metodologia Analítica.....	49
5.1 Resultados da gravimetria, refletância e análise elementar.....	49
5.2 Análise da variação sazonal das concentrações de MP _{2,5} , BC e elementos-traço.....	52
5.3 Concentração de íons.....	58
6. Resultados da Análise de Fatores.....	61
6.1 Análise dos fatores retidos para dias com e sem precipitação.....	64
7. Resultados da PMF - Fatoração de Matriz Positiva.....	66
7.1 Preparação das amostras.....	66
7.2 Determinação do Número de Fatores.....	67
7.3 Análise dos resultados obtidos do PMF.....	67
7.4 Análise da variação sazonal das Concentrações dos Fatores.....	71
7.5 Análise do comportamento do vento nos fatores identificados.....	72
8. Comparação entre os resultados dos modelos receptores.....	75
9. Conclusões.....	79
10. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	82
11. Referências Bibliográficas.....	83
Anexo A.....	91
Anexo B.....	114

Índice de Figuras

- Figura 1.1:** Esquema idealizado da distribuição de tamanho de aerossol. São indicadas principais modas, fontes e mecanismos de formação e remoção das partículas (Ynoue, 2004, adaptada de Fynlanson-Pitts e Pitts, 2000).....20
- Figura 1.2:** Região Metropolitana de Porto Alegre (a) e municípios que a compõem (b). (Fonte: <http://pt.wikipedia.org> e <http://www.portoimagem.com>, respectivamente para (a) e (b).).....25
- Figura 1.3:** Normais climatológicas (1961-1990) do (a) acumulado de chuva em mm e (b) vento (intensidade e componentes meridional e zonal) em m/s para Porto Alegre (INMET, 1992).....27
- Figura 1.4:** Estações de monitoramento da qualidade do ar da Região Metropolitana de Porto Alegre.

Figura	extraída	de
--------	----------	----

http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/boletim_ar_automatica.asp.....28
- Figura 3. 1:** Amostrador de particulado fino. (a) bomba de vácuo, rotâmetro, ajuste de fluxo de rotâmetro, horímetro e uma mangueira que se conecta a parte (b) onde há conexão para o encaixe do impactador.31
- Figura 3.2:** Balança com precisão nominal de 1 µg (à esquerda) e o aparelho usado para remover a eletricidade estática dos filtros (à direita)..... 32
- Figura 3.3:** Refletômetro usado para a quantificação do BC.....33
- Figura 3.4:** (a) Aparelho utilizado para quantificação elementar das amostras, utiliza indução por Raio-X, (b) carrossel onde as amostras são colocadas para análise elementar.....34
- Figura 3.5:** Espectro gerado pelo EDX.....35
- Figura 5. 1:** Variação da concentração (em µg/m³) de MP_{2,5} e BC, obtida pelas técnicas de gravimetria e refletância, respectivamente, durante o experimento de amostragem em Porto Alegre, de junho de 2007 a novembro de 2009..... 50
- Figura 5. 2:** Concentrações médias de MP_{2,5} e BC (em µg m⁻³) e dos elementos-traço (em ng m⁻³), obtidas da análise de Fluorescência de Raios-X, das amostras coletadas durante o experimento realizado em Porto Alegre. Em função do limite de detecção da cada espécie analisada pela Fluorescência de Raio-X, há elementos que foram determinados em todas as

amostras e outros, como o Se, Cu, Cr, V e Ni, têm um número menor de casos válidos (há uma variação de 100 a 391 casos válidos)..... 51

Figura 5. 3: Série da concentração diária de $MP_{2,5}$ e acumulado diário de chuva (INMET) correspondente (a) e concentrações médias de $MP_{2,5}$, BC e os elementos-traço separados para dias com e sem chuva (b). 53

Figura 5. 4: Concentrações médias de $MP_{2,5}$, BC e os elementos-traço separados por categorias para dias com e sem chuva: (a) durante a semana e os finais de semana e feriados (FSF) e por estações do ano dias com chuva (b) e sem chuva (c).....55

Figura 5. 5: Rosa dos ventos por estação para dias com $MP_{2,5} > 35 \mu\text{g m}^{-3}$: (a) JJA/07, (b) SO/07, (c) MAM/08, (d) JJ/08.....57

Figura 5. 6: Rosa dos ventos por estação para dias com $MP_{2,5} \leq 20 \mu\text{g m}^{-3}$: (a) JJA/07, (b) SON/07, (c) DJF/08, (d) MAM/08, (e) JJA/08, (f) SON/08 e (g) DJF/09.....58

Figura 5. 6: Rosa dos ventos por estação para dias com $MP_{2,5} > 35 \mu\text{g m}^{-3}$: (a) JJA/07, (b) SO/07, (c) MAM/08, (d) JJ/08.....59

Figura 5. 7: Concentrações diárias dos ânions (a) sulfato – SO_4^{2-} , (b) nitrato – NO_3^- e (c) cloreto – Cl^- 60

Figura 5. 8: Concentrações diárias dos cátions (a) amônio – NH_4^+ e (b) sódio – Na^+ 61

Figura 5. 9: Concentrações diárias dos íons sulfato – SO_4^{2-} e amônio – NH_4^+ 62

Figura 6.1: Pesos dos fatores para dias (a) com precipitação e (b) sem precipitação..... 65

Figura 7. 1: Comparação entre as concentrações preditas pelo PMF e observadas de $MP_{2,5}$ e BC..... 712

Figura 7. 2: Rosa dos ventos (mais significativos) da PMF para (a) fator 1, (b) fator 2, (c) fator 3 e (d) fator 4.....73

Figura 7.3: Rosa dos ventos dos dias com contribuição das fontes $\geq 2,0 \%$ do material particulado, identificadas pela PMF para (a) fator 1, (b) fator 2, (c) fator 3, (d) fator 4 e (e) fator 5..74

Figura 8. 1: Perfil das fontes identificadas na Análise de Fatores (a) fator 1: solo e veículos pesados, (b) fator 2: queima de óleo combustível/ aerossol secundário, (c) fator 3: veículos leves, (d) fator 4: Cl e Cr. 75

Figura 8.2: Perfil das fontes identificadas pelo PMF (a) fator 1: emissão por veículos, (b) fator 2: emissão por indústrias e veículos, (c) fator 3: queima de biomassa, (d) fator 4: Cloro – Cl, (e) fator 5: ressuspensão de poeira do solo. 767

Figura B. 1: Comparação entre as concentrações observadas e previstas das séries temporais de (a) Si, (b) P, (c) S, (d) Cl, (e) K, (f) Ca, (g) Ti, (h) V, (i) Cr, (j) Mn, (l) Fe, (m) Cu, (n) Zn, (o) Se, (p) Br e (q) Pb. 115

Índice de Tabelas

Tabela 6.1: Estatística descritiva (em ng m^{-3}), pesos dos fatores com rotação <i>varimax</i> e comunalidade (h^2) referentes aos dados da composição elementar.....	623
Tabela 6.2: Associação de possíveis fontes com os elementos-traço indicadores de cada tipo de poluição.....	634
Tabela 6. 3: Cálculos de regressão múltipla para cálculo da participação das fontes na massa de $\text{MP}_{2,5}$	645
Tabela 7.1: Estatística descritiva das concentrações das espécies consideradas na análise PMF (em ng m^{-3}).	68
Tabela 7.2: Valores da função objeto (Q) obtidos para os resultados do PMF, para 5 fatores.	70
Tabela 7. 3: Porcentagem de participação das espécies nos fatores identificados no PMF. ...	70
Tabela 7. 4: Participação, em porcentagem, das fontes identificadas	701
Tabela 8.1: Comparação entre os resultados de participação das fontes dos modelos PMF e AF.	78
Tabela A. 1: Concentrações de $\text{MP}_{2,5}$, BC ($\mu\text{g m}^{-3}$), obtidos pela metodologia analítica	96
Tabela A. 2: Concentrações elementares (ng m^{-3}) obtidas pelo método de Fluorescência de Raios-X.....	927
Tabela A. 3: Concentrações iônicas (ng m^{-3}), obtidos pelo método de cromatografia iônica..	112

Lista de Abreviaturas

AF	Análise de Fatores
ACP	Análise de Componentes Principais
ACPA	Análise de Componentes Principais Absolutas
BC	Black Carbon
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CE	Carbono Elementar
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
EDX-RF	<i>Energy Dispersive X-Ray Fluorescence</i>
EOF	Funções Ortogonais Empíricas
EPA	Agência de Proteção Ambiental (<i>Environmental Protection Agency</i>)
IFUSP	Instituto de Física da Universidade de São Paulo
INAIRA	Instituto Nacional de Análise de Risco Ambiental
FEPAM	Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler – RS
LAPAt	Laboratório de Análises e Processos Atmosféricos
ME	<i>Multilinear Engine</i>
MP _{2,5}	Material Particulado Fino
MP ₁₀	Material Particulado Inalável
NC	Núcleos de Condensação
PF	Particulado Fino
PMF	Fatoração de Matriz Positiva (<i>Positive Matrix Factorization</i>)
PROCONVE	Programa de Conrole da Poluição do Ar por Veículos Automotores
RMPA	Região Metropolitana de Porto Alegre
WinQXAS	<i>Windows X-Ray Analysis</i>

Resumo

No âmbito de um programa multi institucional de colaboração com o Ministério do Meio Ambiente realizaram-se experimentos em seis capitais brasileiras para avaliação do impacto das emissões veiculares na concentração de Material Particulado Fino ($MP_{2,5}$) nessas localidades. A motivação desse programa foi o reconhecimento do efeito deletério das partículas finas sobre a saúde da população e a sua associação com a emissão pela queima de combustíveis no setor de transporte. Outro ponto importante do programa foi a avaliação do PROCONVE (Programa Nacional de Controle de Emissões Veiculares). Esse projeto denominado “Avaliação Ambiental, Saúde e Sócio-econômica do Proconve em 6 Regiões Metropolitanas” contou com recursos da Fundação Hewllet e do Ministério do Meio Ambiente. Em função da importância do programa, este está tendo continuidade dentro do Instituto Nacional de Análise de Risco Ambiental (INAIRA), do Edital 18 do CNPq. O presente projeto é parte desse programa mais amplo e tem como objeto de estudo a identificação e quantificação das fontes do aerossol atmosférico fino da Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA), em especial, as fontes veiculares, a partir da aplicação de modelos receptores. As grandes incertezas residem na identificação de fontes veiculares por não haver medidas de traçadores específicos para os combustíveis atualmente utilizados no país. Neste trabalho foram utilizadas as amostras coletadas na Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre, a cerca de 100 metros de distância de vias de intenso tráfego. Essas amostras de particulado fino foram coletadas diariamente com amostragens de 24 horas, no período de maio de 2007 a fevereiro de 2009. As amostras foram analisadas para determinação da concentração em massa, composição elementar e composição iônica do material particulado. A partir da base de dados de quantificação de massa e composição elementar das amostras, verificou-se a influência das condições meteorológicas locais para a concentração de aerossóis e os padrões de circulação atmosférica que resultaram em altos níveis de poluição por

material particulado fino na RMPA. Ainda, através de Modelagem Receptora Multivariada (Análise de Fatores – AF e Fatoração de Matriz Positiva, *Positive Matrix Factorization* – PMF), identificaram-se as possíveis fontes de material particulado fino da região. A utilização do modelo multivariado mais avançado PMF, embora não tenha mostrado uma clara separação das fontes, possibilitou uma quantificação mais acurada das fontes identificadas. Por essa metodologia foram identificadas como fontes do $MP_{2,5}$ as emissões veiculares, a ressuspensão do solo e as indústrias. Tanto na AF quanto na PMF a principal fonte identificada está relacionada com as emissões veiculares respondendo por aproximadamente 50 % da massa de material particulado fino. Dos resultados obtidos com a PMF o solo tem uma participação pequena, de 2,5 %. A dificuldade na identificação clara das fontes pode ser atribuída a falta de medida de traçadores específicos dos combustíveis utilizados no setor de transporte e a limitações analíticas do sistema de análise de Fluorescência de Raio-X. O sistema utilizado possui baixos limites de detecção para importantes traçadores de fontes móveis e industriais.

Palavras chave: Material particulado fino, Porto Alegre, Identificação de Fontes, Modelos Receptores.

Abstract

In the scope of a multi-institutional program in collaboration with the Ministry of Environment, it was conducted experimental campaigns in six Brazilian Capital Cities to evaluate the impact of vehicular emissions on the Fine Particle Concentration ($PM_{2.5}$). The motivation of the program was the knowledge of the deleterious impact of the fine particles to the human health and to climate and that its main source is the emission by the burning of fuel in the transport sector. Another important aspect was the evaluation of the effectiveness of the PROCONVE (Brazilian National Program for Controlling the Vehicular Emission). The program called “Avaliação Ambiental, Saúde e Sócio-econômica do Proconve em 6 Regiões Metropolitanas” had funding from the Ministry of Environment and Hewllet Foundation. Due to its importance it will be continued in the framework of the National Institute of CNPq (INAIRA, Instituto Nacional de Análise de Risco Ambiental). The present project is part of this more comprehensive program and has the objective of identifying the sources of fine particles in the Metropolitan Region of Porto Alegre, specially the vehicular sources. The objective was achieved by means of Receptor modeling application. 24 hours $PM_{2.5}$ samples were collected from May 2007 to February 2009. The samples were analyzed for determination of elemental and ionic composition, by X-ray Fluorescent analysis and ion chromatography. Meteorological data was also analyzed to identify the influence on the behavior of mass concentrations, and the occurrence of higher values. The sources were identified by the application of different receptor modeling approaches: the Factor Analysis (FA) and Positive Matrix Factorization (PMF). Approximately 50 % of the mass was explained by vehicular emission (light- and heavy-duty fleet). The participation of the soil dust resuspension was small, 2.5 %. It was not possible to separate contribution of the different categories of the vehicles.

Keywords: Fine particulate matter, Porto Alegre, Sources identification, Receptor models.

1. Introdução

As áreas urbanas enfrentam vários problemas associados com a contaminação ambiental destacando-se a poluição do ar que afeta a todos seus habitantes. É conhecido que a poluição atmosférica afeta a saúde humana e impacta o clima.

Há registros antigos sobre a percepção de que a poluição do ar afeta a saúde da população. A percepção de que o ar contaminado que reduz a visibilidade atmosférica pode interferir também em nossa saúde é apontada em estudos anteriores a revolução industrial.

Ha um texto muito interessante de um filosofo, jurista e medico espanhol, Moses Maimonides (1135-1204)apud Chem et al., 2007, que, tratando das doenças respiratórias como asma, já identificava a importância da qualidade do ar para a saúde. Em período posterior John Evelyn (1620-1706), apud Chem et al., 2007 apresenta em seu tratado *Fumifugium* salienta também, além dos impactos à saúde, os impactos ao meio ambiente.

Após a revolução industrial o conhecimento sobre a poluição do ar teve um significativo incremento, também relacionado com o conhecimento de ótica atmosférica, nos processos de espalhamento e absorção de radiação solar. Em paralelo ao aumento do conhecimento da química e física dos poluentes, houve também um avanço considerável em estudos de impacto à saúde.

No Brasil destacam-se os estudos realizados na Faculdade de Medicina relacionando concentrações de poluentes e doenças pulmonares e cardíacas (SALDIVA et al., 1992, SALDIVA et al., 1994 e BRAGA et al., 1999).

Os aerossóis atmosféricos podem ser emitidos diretamente para a atmosfera (quando são considerados primários) ou formados na atmosfera a partir de reações de gases precursores (processos secundários de formação).

Do ponto de vista atmosférico as partículas mais importantes são aquelas que têm um tempo de residência grande o bastante para interagir com a radiação, na formação de nuvens e com a saúde humana. De forma mais rigorosa, são importantes as partículas cujas forças viscosas são significativas no seu movimento, isto é, que o número de Reynolds (Re) – definido pela expressão $Re = \rho v d / \mu$, onde v e d são, respectivamente, velocidade (com relação ao fluido) e diâmetro da partícula, e ρ e μ são, respectivamente, densidade e coeficiente de viscosidade do fluido - é em torno de 1. Em condições atmosféricas padrão o diâmetro correspondente ao número de Reynolds igual a 1 é de partículas com 100 μm .

A dimensão do particulado do ar, uma das suas características mais relevantes, é geralmente expresso pelo diâmetro aerodinâmico (d_a), e que pode variar, desde as menores dimensões moleculares (cerca de 2 nanômetros), até 150 ou 200 micra.

Diferentes fontes emitem partículas para a atmosfera, as antropogênicas e biogênicas. Dentre as fontes antropogênicas pode-se destacar a queima de combustíveis fósseis e não fósseis, e o processos industriais. As fontes naturais mais importantes são o solo e o mar. As fontes antropogênicas estão relacionadas com a emissão para a atmosfera de uma grande quantidade de partículas enquanto que as fontes naturais respondem pela maior parte da massa quando se considera a Terra toda (RAES et al., 2000).

Em países europeus e nos Estados Unidos, o material particulado fino (cujo diâmetro é inferior a $2,5 \mu\text{m}$ - $\text{MP}_{2,5}$) está sujeito à regulamentação governamental, o que ainda não ocorreu no Brasil, embora seus altos níveis na atmosfera, assim como em outros países, estejam relacionados a efeitos deletérios à saúde (MCCLELLAN e JESSIMAN, 2009 e CETESB $\text{MP}_{2,5}$, 2008). Há uma proposta de atualização dos padrões de qualidade do ar para o Estado de São Paulo, com inclusão de Padrão de Qualidade do Ar para o $\text{MP}_{2,5}$.

As grandes cidades e regiões metropolitanas do Brasil têm na emissão veicular uma fonte significativa de partículas tanto por emissão direta como por emissão dos compostos primários que irão se converter à partículas através de diferentes processos, como nucleação, coagulação e condensação. A principal fonte para a concentração de partículas finas nessas atmosferas é a emissão de veículos pesados à diesel (SANCHEZ-CCOYLLO et al., 2008).

Como um exemplo de área urbana impactada por poluição do ar, estuda-se neste trabalho, as fontes de $\text{MP}_{2,5}$ na Região Metropolitana de Porto Alegre (RMPA).

De acordo com a FEPAM (2010), a RMPA era responsável por 40 % das emissões totais de poluentes no Rio Grande do Sul com uma frota circulante de 1.575.472 veículos, que compõe 20 % da frota de todo o Estado. A distribuição dos veículos da frota quanto aos

combustíveis utilizados em 2009 na RMPA era: 69 % movidos a gasool (veículos leves), 16 % a gasool (motos), 11 % a diesel e 4 % a etanol.

O presente projeto de pesquisa está inserido em um programa que envolve seis capitais brasileiras e que teve sua primeira etapa concluída em 2009.

Esse programa tinha como objetivo avaliar o papel do PROCONVE (Programa de Controle da Qualidade do Ar por Veículos Automotores) na melhoria da qualidade do ar em regiões metropolitanas e o impacto das emissões veiculares na concentração de material particulado nessas áreas. O PROCONVE foi aprovado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, por meio da resolução nº 18/86, de 06/05/86, confirmada pela Lei nº 8.723, de 29/10/93, visando reduzir os níveis de emissão de poluentes por veículos automotores para atender aos Padrões de Qualidade do Ar estabelecidos.

A limitação das emissões veiculares imposta pelo PROCONVE resultou em aproximadamente 90 % de redução das emissões de CO, HC, NOx e de material particulado (MP) dos veículos novos atuais em comparação com os de 1986 (CETESB 2010).

Tais reduções significam uma inequívoca contribuição à melhoria da qualidade do ar, em especial, em regiões metropolitanas (RMs). Para uma quantificação dos ganhos da implantação dessa política pública nos principais centros urbanos do país foi criado um termo de referência pelo Ministério do Meio Ambiente intitulado “Avaliação dos aspectos ambientais, de saúde, sócio-econômicos e tecnológicos envolvidos com a implementação do PROCONVE em seis regiões metropolitanas brasileiras”. Para o cumprimento desse termo de referência, foi assinado um Acordo de Cooperação Técnica entre o Ministério do Meio Ambiente e a Fundação Hewlett (ACT-MMA-Hewlett), com o intuito de subsidiar o Ministério através de uma avaliação mais aprimorada do PROCONVE.

Foram estudadas seis regiões: São Paulo, Rio de Janeiro, Recife, Belo Horizonte, Curitiba e Porto Alegre, sendo esta última o foco da presente dissertação.

Outra dissertação no âmbito deste programa também teve como foco de estudo Porto Alegre: Estudo da composição química do Material Particulado Fino (MP_{2,5}) em Porto Alegre e Belo Horizonte, de Brum (2010). O presente trabalho vem somar à análise já realizada um estudo com um número maior de dados e uma avaliação das fontes através da aplicação de Modelos Receptores.

Neste trabalho emprega-se modelos receptores, como a Análise Fatorial e a Fatoração de Matriz Positiva (*Positive Matrix Factorization*, PMF) com o objetivo de identificar e quantificar as fontes atuantes na Região Metropolitana de Porto Alegre.

1.1 Aerossol atmosférico

O aerossol atmosférico é constituído por partículas sólidas e líquidas em suspensão na atmosfera. Sua composição e tamanho dependem das fontes de emissão e de processos físico-químicos que ocorrem na atmosfera (RAES et al., 2000 e SEINFELD e PANDIS, 2006). Emitidos diretamente como partículas (aerossol primário) ou formado na atmosfera pela conversão gás-partícula (aerossol secundário), os diâmetros dos aerossóis atmosféricos variam na faixa de alguns nanômetros (nm) a dezenas de micrômetros (μm) (RAES et al., 2000 e SEINFELD e PANDIS, 2006).

A principal forma de representação do aerossol é através da distribuição de tamanho, que pode ser referente à concentração, volume, massa ou qualquer outra propriedade do aerossol que varie com o tamanho da partícula (HINDS, 1982).

A distribuição de tamanho das partículas pode ser representada pela superposição de distintas modas relacionadas com os processos de formação. Como apresentado em um trabalho pioneiro de Whitby (1978), o aerossol atmosférico é dividido em dois grupos de diferentes tamanhos: a moda das partículas finas, com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5

μm (da $< 2,5 \mu\text{m}$) e a moda das partículas grossas, com diâmetro aerodinâmico maior ou igual a $2,5 \mu\text{m}$ e menor que $10 \mu\text{m}$ ($2,5 \mu\text{m} \leq da < 10 \mu\text{m}$). Essas modas seguem a distribuição log-normal. O material particulado inalável é definido como a soma das suas frações fina e grossa.

Dentre os processos de formação do aerossol, a conversão gás-partícula desempenha um papel importante, em especial nos processos em que os gases reagem quimicamente sobre a superfície de partículas pré-existentes, formando produtos líquidos ou sólidos. Esse último processo leva ao crescimento das partículas já existentes e não a formação de novas partículas. O processo que dá origem a novas partículas é o de nucleação homogênea e heterogênea que pode ainda ser homomolecular ou heteromolecular. Assim, há uma considerável variação na composição e propriedades físicas das partículas, dependendo da fonte e também das condições meteorológicas, além da localização geográfica (MIRANDA et al, 2001, HOBBS, 2000 e JACOBSON, 2005).

1.2 Distribuição de tamanho do aerossol atmosférico

As partículas são em geral classificadas e medidas em função da distribuição de número, superfície e volume pelo tamanho das partículas. Essas distribuições apresentam, em geral, mais de uma moda. Um modelo comumente proposto é apresentado na figura 1.1. Este esquema apresenta uma idealização da distribuição de tamanho em volume das partículas nas seguintes modas: nucleação ou Aitken (diâmetro menor que $0,1 \mu\text{m}$), acumulação (diâmetro entre $0,1$ e $2,0 \mu\text{m}$) e grossa (diâmetro maior que $2,0 \mu\text{m}$). Ainda, partículas com diâmetro inferior a aproximadamente $2,5 \mu\text{m}$ constituem a fração de partículas finas. A figura também mostra os processos que influenciam na composição química. Essa idéia de distribuição foi desenvolvida na década de 70, com Whitby, que encontrou uma clara distinção entre partículas finas (com diâmetro menor que $2,5 \mu\text{m}$) e grossas (com diâmetro maior que $2,5 \mu\text{m}$

e menor que 10 μm), não apenas pelo tamanho, distribuição volume/massa, mas também por sua composição química (BRASSEUR et al, 1999 e WHITBY, 1978).

As partículas emitidas por processos naturais ou mecânicos, em geral pela ação do vento sobre o mar ou solo apresentam tempo de residência menor que aquelas geradas por processos secundários. As partículas secundárias são formadas na atmosfera por transformações físicas ou químicas, por exemplo, o sulfato que se forma a partir de emissões gasosas das indústrias, contendo enxofre, que são convertidas a espécies condensáveis, que então, são incorporados nas partículas (BRASSEUR, 1999).

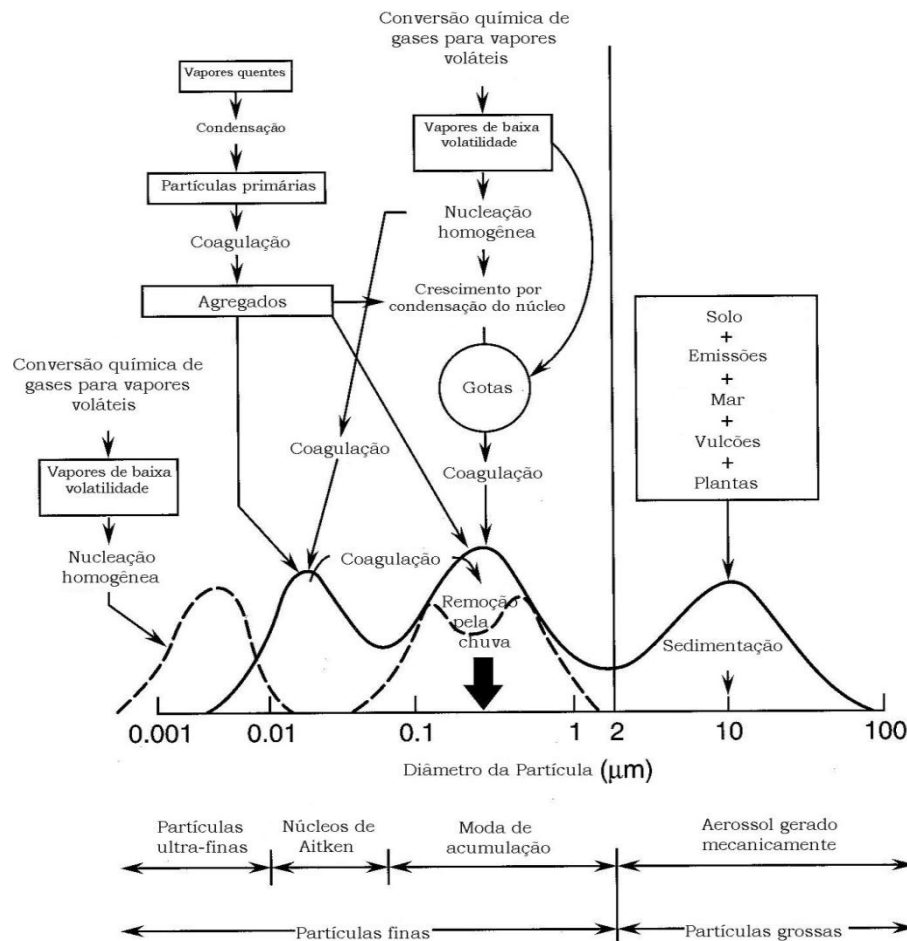


Figura 1.1: Esquema idealizado da distribuição de tamanho de aerossol. São indicadas principais modas, fontes e mecanismos de formação e remoção das partículas (Ynoue, 2004, adaptada de Fynlanson-Pitts e Pitts, 2000).

As partículas da moda de nucleação são geralmente formadas por processos químicos – como combustão e conversão gás-partícula – e ainda respondem pela predominância da concentração de número em relação à moda grossa. Devido ao pequeno tamanho de suas partículas, essa moda pouco contribui para a massa total do material particulado, mas responde pela maior parte do número de partículas (SEINFELD e PANDIS, 2006).

O crescimento da partícula pode ocorrer tanto por condensação como por coagulação. O primeiro processo depende da condensação de vapores de baixa volatilidade sobre partículas pré existentes e o segundo consiste na colisão de pequenas partículas, sujeitas a movimento browniano, que se unem formando apenas uma (YNOUE, 2004).

1.3 Composição do aerossol atmosférico

A composição do aerossol atmosférico depende do tamanho da partícula. Aqueles aerossóis de origem antrópica contribuem com a emissão de compostos contendo sulfato, amônio, nitrato, sódio, cloro, metais traço, frações carbonáceas (tanto o carbono elementar, quanto o orgânico), e água. Da ressuspensão de solo incluem-se o silício, magnésio, alumínio e ferro, além das partículas orgânicas (como pólen ou fragmentos de plantas), elementos característicos do particulado grosso (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Há a possibilidade de ocorrer a transição entre a fase gasosa e particulada, dependendo da composição dos filtros e seu tamanho. A transição entre as fases gasosa e particulada (conversão gás-partícula) pode ocorrer de diversas formas, incluindo a nucleação e o crescimento das partículas finas, a adsorção dos gases sobre superfícies de partículas sólidas, a absorção da água pelas partículas para formar soluções aquosas e gotas de nuvem e a dissolução de gases traço solúveis nas gotas. (BRASSEUR et al, 1999).

Outros importantes poluentes lançados em atmosferas urbanas, principalmente por queima de combustíveis (em especial de diesel), são os óxidos de nitrogênio NO_x e SO_2 . Eles

são responsáveis pela formação de poluentes secundários tais como o ozônio em superfície e, em processos de conversão gás-partícula, por compostos como nitrato de amônio e sulfato de amônio (SANCHEZ-CCOYLLO et al., 2008 e YNOUE, 2004).

Emitido durante a nitrificação do solo ou por queima de biomassa, o monóxido de nitrogênio (NO) é lançado na atmosfera principalmente pela queima de combustível fóssil. Ao participar da formação do ozônio em superfície, na presença de radiação solar, é oxidado a dióxido de nitrogênio (NO₂). Este último ainda pode reagir com radicais OH, resultando no ácido nítrico (HNO₃). Na presença de água na atmosfera, esse ácido disponibiliza amônia (NH₃) na fase gasosa, que neutraliza o sulfato. Após total neutralização deste, a amônia, juntamente com o ácido nítrico na fase gasosa gera o aerossol nitrato de amônio (NH₄NO₃) (YNOUE, 2004).

Parte da concentração do MP2.5 é explicada pelos dados de Black Carbon (BC), que tem origem na queima de combustível fóssil. O BC é definido com base na sua metodologia analítica, que consiste em medir o material, constituído por carbono, que absorve a luz. Por ter uma estrutura muito complexa, há ainda incerteza se existe apenas o Carbono Elementar (CE) em sua composição, ou talvez contenha também o carbono orgânico. O BC consiste de partículas, com diâmetros que variam entre 5 a 20 nm, emitidas predominantemente por queima incompleta de biomassa e combustível fóssil (RAES, 2000 e SHEPHERD, 2012). O BC está predominantemente associado com a queima e pode ser utilizado como traçador de emissões veiculares nas análises por modelos receptores (SANCHEZ-CCOYLLO et al, 2008).

O carbono orgânico pode ser emitido diretamente por fontes (carbono primário) ou se originar na atmosfera por transformações químicas dos compostos orgânicos voláteis (formando o aerossol orgânico secundário) (SHEPHERD, 2012).

1.4 O aerossol atmosférico com o clima

O aerossol atmosférico é reconhecido por interagir de forma direta, semi-direta e indireta com o clima. Essa interação pode ocorrer por reflexão, absorção de luz solar ou ainda pela absorção e emissão da radiação infravermelha. A interação dessas partículas com a radiação é determinada pela composição química, tamanho, forma e concentração. Forçantes radiativas (medidas de influência que um fator tem sobre o balanço de energia no sistema terra-atmosfera) devido à presença de aerossóis antropogênicos (efeito direto) já são consideradas como importantes contribuintes na mudança climática – podendo colaborar para o aquecimento, absorvendo energia ou resfriamento, espalhando/refletindo radiação. Aerossóis contendo significativa concentração de sulfato têm uma forçante negativa direta, contribuindo para um resfriamento do sistema terra-atmosfera. Considerando que a parte carbonácea do aerossol é composta por: carbono orgânico e Black Carbon, o primeiro tem propriedades similares ao do sulfato, por suas propriedades de espalhar radiação. Entretanto, o BC absorve significativa radiação solar e aumenta a quantidade de radiação absorvida pela atmosfera. Logo, a presença de BC no aerossol pode levar ao aquecimento na atmosfera (RAMANATHAN et al., 2007). Devido às características regionais dos aerossóis sulfatos e carbonáceos, um modelo global deve considerar todas essas propriedades radiativas e seus efeitos no clima (LIOU, 2002).

Muitos estudos tentam relacionar o aerossol atmosférico e a mudança de regime de chuvas. Num estudo de Shepherd et al. (2002) realizado para cidades urbanizadas localizadas em diferentes pontos dos Estados Unidos, foi identificado um considerável aumento na taxa de precipitação mensal nos arredores de centros urbanos (entre 30 a 60 km) e um aumento menos intenso nos próprios centros. Mas outros estudos apresentam resultados contrários.

Ccoylo e Andrade (2002), discutem como os aerossóis marinhos compõem a maior parte dos núcleos de condensação de nuvens (perfazendo um total de 80 %) e sua influência nas chuvas na região de São Paulo (ANDRADE e DIAS, 1999).

1.5 Estudos para identificação das fontes poluidoras

Muitos trabalhos têm sido realizados para a identificação de fontes de poluentes a partir do uso de métodos estatísticas multivariados, como Análise de Fatores, Análise de Componentes Principais e Análise Cluster. Exemplos de resultados relevantes nessa área podem ser citados para diferentes localidades do mundo e no Brasil, com destaque para São Paulo: Andrade (1986), Andrade (1993), Andrade et al. (1994), Castanho e Artaxo (2001), Miranda et al. (2001), Sanchez-Ccoyllo e Andrade (2002), Albuquerque (2005) e Oliveira (2007). Oyama (2010), introduziu a utilização de uma nova ferramenta estatística, o *Positive Matrix Factorization* – PMF (PAATERO e TAPPER, 1994, NORRIS et al., 2008) para a identificação de fontes do MP_{2,5} em São Paulo. A seguir, são apresentados alguns resultados obtidos nesse estudo. O presente trabalho adotou a mesma metodologia utilizada por Oyama (2010).

1.6 Região de estudo: Região Metropolitana de Porto Alegre – RMPA

A Região Metropolitana de Porto Alegre (figura 1.2) é a 4ª metrópole mais populosa do Brasil segundo o CENSO realizado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2012) com cerca de 3.995.337 de habitantes. Isto corresponde a aproximadamente 37 % da população total do Estado do Rio Grande do Sul que é de 10.770.603 de habitantes. No total, 33 municípios fazem parte da RMPA (figura 1.2.b). Se considerarmos somente Porto

Alegre, com seus 1.416.714 habitantes, o município se coloca como o 10º mais populoso do país.

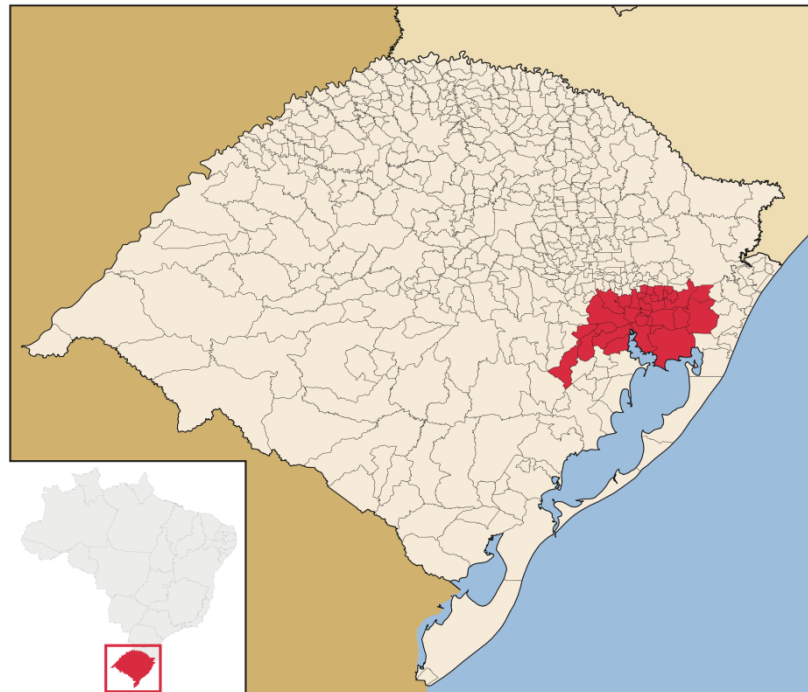


Figura 1.2: Região Metropolitana de Porto Alegre (a) e municípios que a compõem (b).
(Fonte: <http://pt.wikipedia.org> e <http://www.portoimagem.com>, respectivamente para (a) e (b).)

A região é banhada pelo lago do Guaíba que sustenta uma rica biodiversidade, onde interagem várias espécies animais e vegetais. Sua bacia hidrográfica abrange uma área de 85.950 Km², o que equivale a aproximadamente 30 % da área do Estado. Do seu início, na Ponta do Gasômetro até a Lagoa dos Patos, o lago percorre 50 Km e possui uma profundidade média de 12m.

Segundo Barbieri (2007) as chuvas e temperatura do ar estão associados a fenômenos atmosféricos de meso e meso escala: sistemas frontais, os quais são responsáveis por grande parte dos acumulados de chuva, os cavados invertidos, El Niño-Oscilação Sul (ENOS), sistemas convectivos de mesoescala, vórtices ciclônicos, ciclogêneses e frontogêneses. Existe uma atuação média de 60 ciclogêneses sobre a região sul do país.

O clima de Porto Alegre tem como característica a grande variabilidade sazonal. O regime de chuvas é bem distribuído ao longo do ano (figura 1.3.a) com acumulados variando entre 77,3 mm (abril) e 142,2 mm (setembro), enquanto que o vento tem direção preferencial de Sudeste e ventos mais intensos no período de verão e calmaria no inverno.(figura 1.3.b) de acordo com os dados climatológicos (1961-1990) do INMET.

A RMPA possui uma região industrial com alto potencial poluidor. Há uma refinaria de petróleo (Alberto Pasqualini), uma indústria de celulose (Grupo Aracruz celulose), duas fábricas de aço (Siderúrgica Riograndense e Gerdau S.A Aços Finos Piratini), um complexo industrial petroquímico (III Complexo Industrial Petroquímico), o Complexo Automotivo de Gravataí, duas usinas termelétricas a carvão (Termelétrica de Charqueadas-TERMOCHAR, Usina Termelétrica de São Jerônimo – UTSJ) e também uma usina termelétrica a óleo, na cidade de Alegrete (BRAGA et al., 2005).

De acordo com o DENATRAN (2012), a cidade de Porto Alegre possui 752,543 veículos, sendo 552,084 considerados leves e 116,353 pesados e 385 de outros tipos de combustíveis.

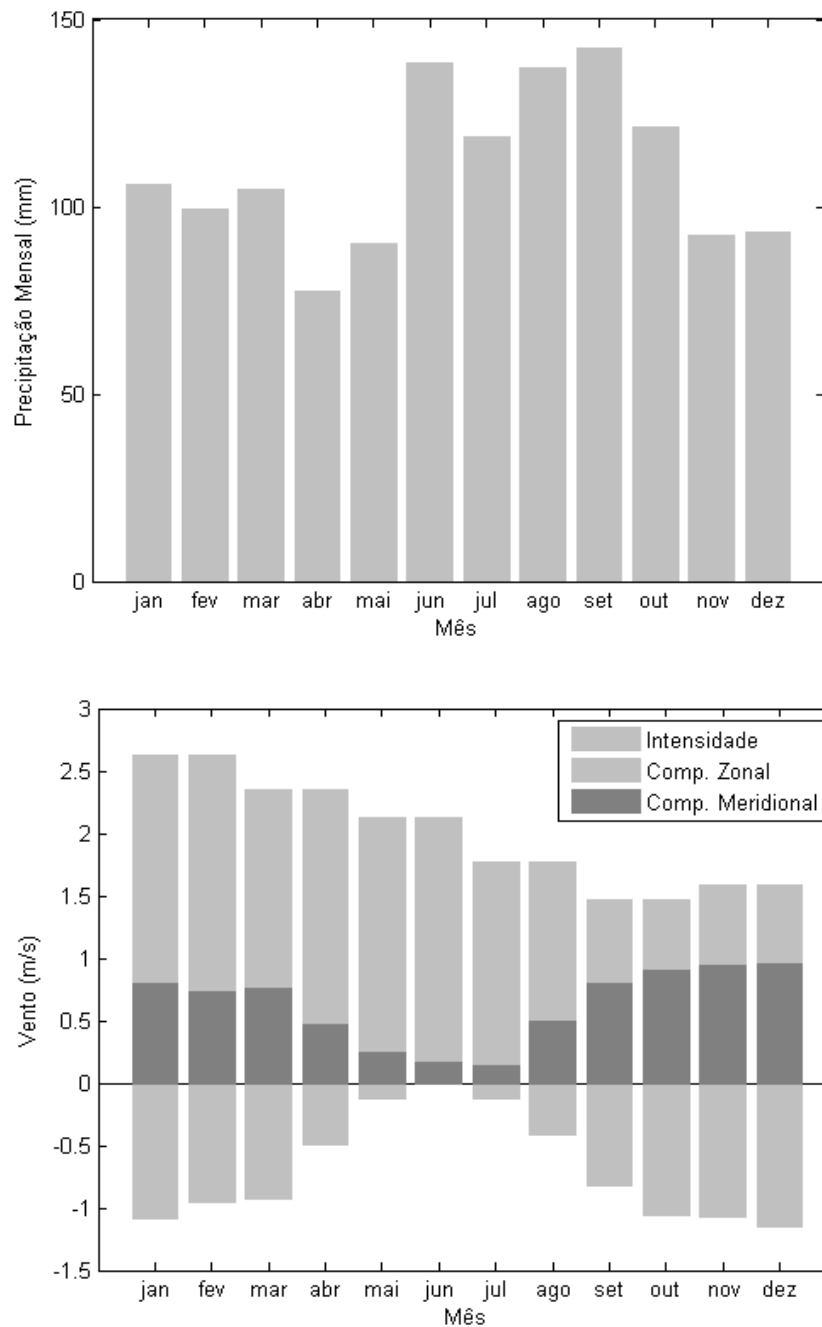


Figura 1.3: Normais climatológicas (1961-1990) do (a) acumulado de chuva em mm e (b) vento (intensidade e componentes meridional e zonal) em m/s para Porto Alegre (INMET, 1992).

A RMPA possui uma rede de Estações de Monitoramento de Qualidade do Ar, sob responsabilidade da FEPAM. A localização das estações e espécies monitoradas estão apresentadas na figura 1.4.

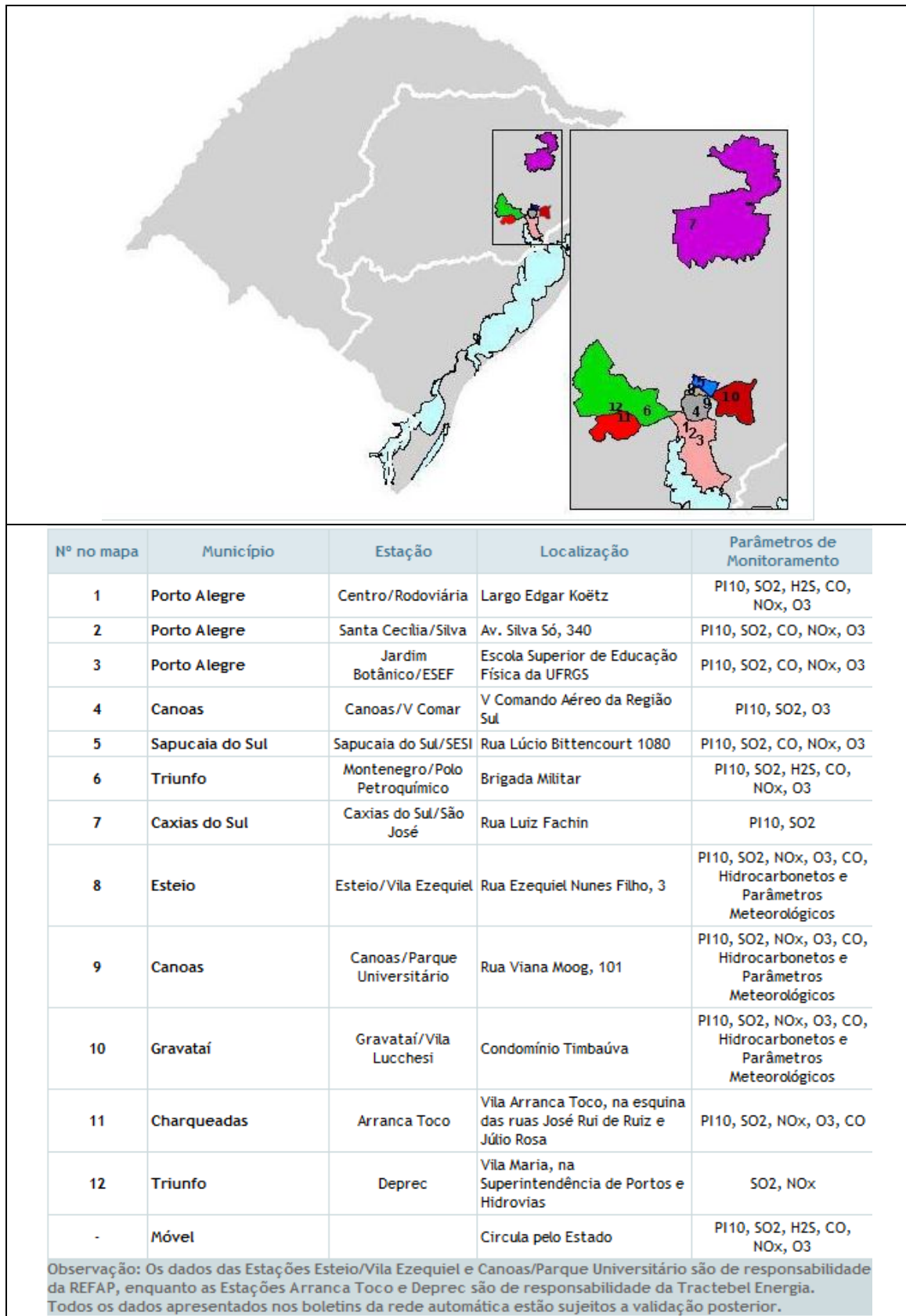


Figura 1.4: Estações de monitoramento da qualidade do ar da Região Metropolitana de Porto Alegre. Figura extraída de http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/boletim_ar_automatica.asp

2. Objetivo

Este trabalho faz parte de um programa mais amplo, como descrito anteriormente, que tem como objetivo analisar as fontes de $MP_{2,5}$ e o impacto das emissões veiculares na concentração de material particulado para seis regiões metropolitanas brasileiras (São Paulo, Rio de Janeiro, Recife, Belo Horizonte, Curitiba e Porto Alegre). Neste trabalho, o objetivo central é a avaliação da contribuição veicular – tanto veículos leves quanto pesados (à diesel), para a concentração em massa do material particulado fino ($MP_{2,5}$) em Porto Alegre - RS.

Como resultados associados a estes objetivos podem-se enumerar:

- i.* Quantificação das concentrações de massa, Black Carbon, elementos-traço e espécies iônicas do material particulado fino;
- ii.* A caracterização do $MP_{2,5}$;
- iii.* A determinação da influência das condições meteorológicas locais e os padrões de circulação atmosférica que resultam em altos níveis de poluição por $MP_{2,5}$ na região;
- iv.* Identificação e quantificação das principais fontes do $MP_{2,5}$ através de modelos receptores multivariados: Análise de Fatores e Fatoração de Matriz Positiva, aplicados aos dados de composição das amostras;
- v.* Identificação das fontes com maior participação na formação do material particulado fino;
- vi.* Comparar os resultados obtidos com a aplicação dos diferentes modelos receptores, AF e PMF, a fim de determinar qual a melhor ferramenta para explicar as fontes do $MP_{2,5}$.

3. Metodologia

Os dados utilizados nesse trabalho resultam de uma colaboração com a Faculdade de Medicina da USP, na execução do projeto: “Avaliação ambiental, saúde e sócio-econômica, do PROCONVE (Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores) em seis Regiões Metropolitanas”, com recursos da Fundação Hewlett e que tem como coordenador geral o prof. Dr. Paulo Saldiva. Foram coletadas amostras diárias de material particulado com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μm (MP_{2,5}), com amostragens realizadas durante 24 horas, em seis diferentes capitais (São Paulo, Rio de Janeiro, Recife, Belo Horizonte, Curitiba e Porto Alegre). As amostras utilizadas neste trabalho se referem à cidade de Porto Alegre, e foram tomadas à Rua Sarmento Leite nº 245 (na Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre), entre julho de 2007 a fevereiro de 2009. Neste trabalho adotou-se a mesma metodologia utilizada por Oyama (2010) para identificação das fontes do MP_{2,5}. A seguir detalham-se os procedimentos de coleta, análise e tratamento de dados.

3.1 Instrumentação

A seguir são apresentados os equipamentos utilizados na coleta do material particulado fino, bem como a análise físico-química de suas propriedades.

3.1.1 Amostrador de Particulado Fino

O equipamento utilizado para coleta de MP_{2,5} foi o amostrador de particulado fino construído na Universidade de Harvard, EUA, para coletar partículas em suspensão no ar com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5 μm . O amostrador (figura 3.1) consiste de um coletor de ar de baixo volume, composto por uma bomba a vácuo, um sistema de regulação e

medição de vazão de ar, um coletor de particulado e um impactador, onde este restringe a passagem de material particulado maior que $2,5 \mu\text{m}$.

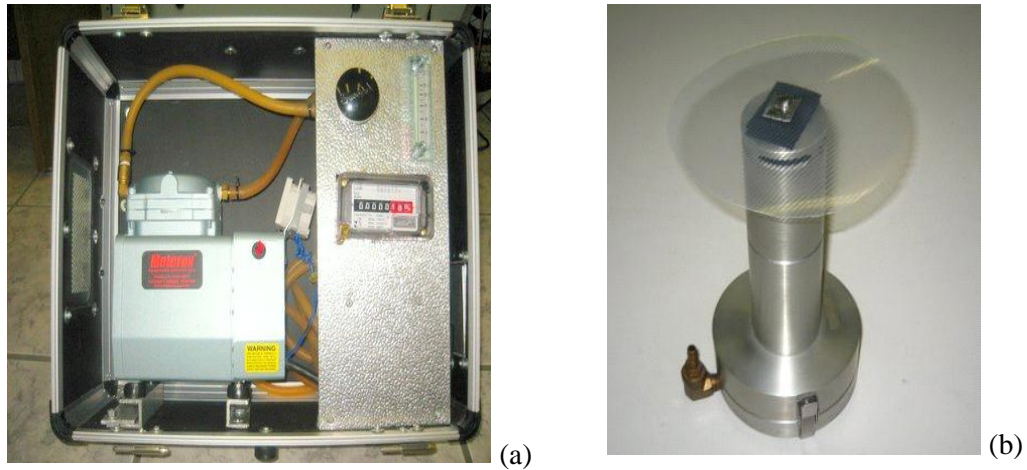


Figura 3. 1: Amostrador de particulado fino. (a) bomba de vácuo, rotâmetro, ajuste de fluxo de rotâmetro, horímetro e uma mangueira que se conecta a parte (b) onde há conexão para o encaixe do impactador.

O amostrador de particulado fino utiliza um filtro de policarbonato de 37 mm previamente pesado no Laboratório de Análise da Poluição do Ar (LAPAt) em uma balança com sensibilidade nominal de $1 \mu\text{g}$. O filtro é então encaixado na seção de coleta do material. Por fim são registrados o volume total e a vazão final do ar. Portanto, pode-se obter a concentração média de material particulado (em $\mu\text{g m}^{-3}$) coletado no período, através da diferença entre a pesagem inicial e final normalizada pelo volume de ar amostrado (em m^3).

3.2 Metodologia Analítica

Os filtros coletados foram submetidos à análise gravimétrica (quantificação da massa de $\text{MP}_{2,5}$), à refletância (quantificação da massa de Black Carbon), à Fluorescência de Raios-X (quantificação dos elementos-traço) e à cromatografia de íons (quantificação de ânions e cátions) (MIRANDA et al., 2012).

3.2.1 Análise Gravimétrica

A determinação gravimétrica consiste na pesagem antes e depois da amostragem, em uma balança com precisão nominal de 1 μg (de fabricação METTLER), ilustrada na figura 3.2. Neste procedimento, antes da pesagem, os filtros são descarregados eletrostaticamente com um sistema de deseletrização da METTER. Antes de qualquer pesagem, os filtros permanecem por um período de 48 h em um ambiente com controle de temperatura (20 °C) e umidade relativa do ar (de aproximadamente 45 %), evitando interferência desses fatores na pesagem.



Figura 3.2: Balança com precisão nominal de 1 μg (à esquerda) e o aparelho usado para remover a eletricidade estática dos filtros (à direita).

A massa de partículas amostradas é dada pela diferença anterior e posterior a amostragem, e então é subtraída a massa média acumulada dos filtros de controle (filtros que não foram amostrados). Esses filtros de controle são chamados “brancos” e são importantes na identificação de uma possível contaminação durante as etapas do experimento.

3.2.2 Análise de Refletância

A análise de refletância para a determinação das concentrações de Black Carbon, utiliza a técnica de refletância de luz pelo particulado com um refletômetro marca “Diffusion Sistem

Ltda” modelo “Smoke Stain Reflectometer – Model 43” (figura 3.3). 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). Partículas de BC são boas absorvedoras de luz, quanto mais presente, menor a intensidade de luz refletida pelo filtro e menor a detectada pelo fotosensor.



Figura 3.3: Refletômetro usado para a quantificação do BC.

A curva de calibração da luz refletida pela quantidade de BC foi obtida empiricamente para o equipamento por Loureiro et al. (1994 apud BRUM, 2010) e posteriormente, utilizada por Castanho (1999) e Ccoyollo (2002):

$$BC = (82,794 - 72,206 * \log R + 15,901 \log R^2) A/V$$

Onde: BC = concentração de Black Carbon ($\mu\text{g m}^{-3}$);

R = refletância (%);

A = área do filtro (cm^{-2});

V = volume de ar amostrado (m^{-3}).

3.2.3 Análise Elementar por Fluorescência de Raio-X

A análise com fluorescência de raio-X é utilizada para identificação e quantificação da composição química de vários tipos de amostras, incluindo amostras ambientais. Esta técnica é caracterizada por ser não destrutiva, além de analisar vários elementos simultaneamente (NASCIMENTO FILHO, 1999).

O método se baseia na indução de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX-RF- *Energy Dispersive X-ray Fluorescence*). A análise de fluorescência de raios-X é baseada na medida das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra. O equipamento utilizado é um Shimadzu Modelo Espectrômetro Rigaku, RIX 300, ilustrado na figura 3.4.

Os raios-X emitidos pelo tubo de Ródio excitam os elementos constituintes das amostras, que, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999). A cada transição eletrônica há a emissão de energia como um fóton de Raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento.



(a)



(b)

Figura 3.4: (a) Aparelho utilizado para quantificação elementar das amostras, utiliza indução por Raio-X, (b) carrossel onde as amostras são colocadas para análise elementar.

Um quarto de cada filtro amostrado foi colado num anel de teflon para análise na Fluorescência de Raio X. O aparelho, ilustrado na figura 3.4, faz a análise de 16 amostras (anéis) em 8 horas.

Dessa análise são obtidos espectros de contagem por energia de Raio-X. Esses espectros de energia são convertidos em concentrações de cada elemento-traço através da aplicação do programa WinQXAS (*Windows Quantitative X-ray Analysis System*). Um exemplo de espectro ajustado por esse programa é apresentado na figura 3.5. Para a quantificação em concentração no filtro, são utilizados alvos de calibração, que possibilitam a construção de uma curva de calibração. Os elementos identificados nessas análises foram: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rh e Pb, sendo que alguns deles em função das características do sistema não são identificados por estarem próximos do seu limite de detecção.



Figura 3.5: Espectro gerado pelo EDX.

3.2.4 Cromatografia Iônica

Os $\frac{3}{4}$ restantes dos filtros amostrados foram analisados por cromatografia de íons. Para isso foram diluídos em 10 ml de água ultra-pura e agitados em uma mesa giratória por uma hora e meia, garantindo que as espécies solúveis estivessem presentes na amostra de água. Esta solução é filtrada em filtro de celulose com 0,22 mm de diâmetro de poro e posteriormente injetada no Cromatógrafo.

A técnica de cromatografia consiste na detecção condumétrica para separação e determinação de cátions e ânions. A técnica utiliza duas colunas: separadora e supressora. Esta última diminui quimicamente a condutividade dos íons do eluente (supressão do sinal de fundo) que saem da coluna separadora e, ao mesmo tempo, converte as espécies de interesse numa forma mais condutora, que é monitorada pela célula condumétrica. A cromatografia iônica é um método versátil, seletivo e sensível e é utilizada em vários campos envolvendo análises iônicas para amostras clínicas, industriais, farmacêuticas, alimentares e do meio ambiente.

Uma matriz com partículas de carga positiva retém os íons de carga contrária. Em outras palavras, para se analisar íons, com carga negativa, a coluna deve ter carga positiva disponível. Existe uma coluna para cátions e outra para ânions.

O aparelho utilizado para essa análise foi o Metrohm 761 Compact IC com detecção de condutividade. Os íons identificados por essa análise foram os cátions: Na^+ e NH_4^+ e os ânions: Cl^- , NO_3^- e SO_4^{2-} .

3.3 Identificação de Fontes

3.3.1 Modelos Receptores

Modelos Receptores têm essa denominação por basearem-se nas medidas realizadas nos receptores para a identificação de padrões de fontes dos poluentes. Consideram-se como modelos receptores várias metodologias estatísticas multivariadas além do Balanço Químico de Massa (CMB) (HOPKE, 1991).

3.3.2 Modelos Estatísticos Multivariados

Dentre as análises estatísticas multivariadas mais utilizadas em estudos de poluição do ar, pode-se enumerar: Análise de Componentes Principais (ACP), Análises de Fatores (AF), Análise de Componentes Principais Absolutos (ACPA), Funções Ortogonais Empíricas (EOF), Regressão Linear e Múltipla e Análise Cluster, e mais recentemente a Fatoração de Matriz Positiva (PMF). Dentre os objetivos das técnicas multivariadas há a redução de dados e identificação de padrões que são aplicações para o tratamento de dados de poluição. Ao conjunto de variáveis e amostras, as técnicas possibilitam que haja a identificação do padrão de fontes levando a uma redução do conjunto de dados. Na ACP, AF, ACPA e EOF a análise se baseia na obtenção dos autovalores e autovetores da matriz de correlação e a partir deles é construído um novo sistema linearmente independente que são os componentes ou fatores.

Recentemente, após muitos esforços no sentido de trazer vínculos físicos às soluções dos modelos multivariados foi desenvolvida a PMF (Positive Matrix Factorization, que será denominada Fatoração de Matriz Positiva), detalhada por Paatero e Tapper (1994) e Norris et al. (2008). Neste trabalho utilizou-se a versão PMF3.0, disponibilizada gratuitamente no site da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês *Environmental Protection Agency* – EPA), (<http://www.epa.gov/heasd/products/pmf/pmf.htm>).

3.3.3 Análise das Componentes Principais

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). Variáveis essas chamadas de fatores. Os fatores constituem o novo sistema de coordenadas onde pode-se projetar os dados medidos. Isto é, os fatores representam as fontes associadas às variâncias dos dados. Segundo descrito em trabalhos anteriores (Boyama 2010, apud SANCHEZ- CCOYLLO, 2002), para que os resultados dessas análises sejam estatisticamente significativos, necessita-se de um grande número 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 , número de variáveis.

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 e YAMASOE, 1994). A normalização dos dados originais foi feita através dos seguintes cálculos:

$$Z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad (3.2)$$

Sendo

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{1}{N-1} \left(\sum_{j=1}^N x_j - \bar{x}_j^2 \right)} \quad (3.3)$$

Onde: Z_{ij} = concentração padronizada sem dimensão do elemento j na amostra i ;

x_{ji} = concentração elementar da amostra i na variável j ;

\bar{x}_j = concentração média do elemento j sobre todas as N amostras;

σ_j = desvio padrão da distribuição das concentrações do elemento j .

Matematicamente, a ACP pode ser escrita da seguinte forma:

$$Z_{ij} = \sum_p^m a_{jp} F_{pi} \quad (3.4)$$

Onde os índices: i = associado às amostras (1, 2, 3, ..., N);

j = associado à variáveis medidas (1, 2, 3, ..., n);

m = número total de componentes retidos;

p = associado aos componentes retidos (1, 2, 3, ..., m);

E ainda: Z_{ij} = matriz adimensional original dos dados normalizados do elemento j na amostra i ;

F_{pi} = valor de um fator comum p para um indivíduo i (amostragem do aerossol);

a_{jp} = matriz dos pesos dos fatores, após a normalização;

a_{jp} F_{pi} = contribuição do fator (componente) correspondente à composição linear (ANDRADE et al., 1994).

A variância explicada (V_p), também chamada de comunalidade (h_i^2), 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:

$$V_p = \sum_{j=1}^n a_{jp}^2 \quad (p = 1, 2, 3, \dots, m) \quad (3.5)$$

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

Os autovalores e autovetores são obtidos a partir da matriz de correlação ($R_{p \times p}$), obtida a partir da matriz de dados normalizados (CCOYLLO, 2002):

$$Rv = v\lambda \quad (3.6)$$

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

3.3.4 Determinação do Número de Fatores Retidos

Existem vários critérios para definir o número de fatores retidos, e neste trabalho, semelhante a Sanchez-Ccoyllo (2002), estabeleceu-se que ficariam retidos fatores cujos autovalores fossem maiores que 0,8 antes da rotação *varimax* (vide próxima seção), isso porque λ inferior a esse valor indica que o fator explica menos que a variância de uma única variável (considerando que as variáveis estão normalizadas).

3.3.5 Rotação das Componentes Principais Retidos

Dois tipos de rotação podem ser utilizadas: a ortogonal e a oblíqua. A primeira rotaciona um determinado número de fatores, mantendo a ortogonalidade entre eles. Já a segunda rotaciona os fatores sem se limitar à ortogonalidade.

Neste trabalho, com o objetivo de maximizar a variância dos pesos explicada pelas componentes e evidenciar a associação às fontes, os autovetores foram submetidos a uma rotação ortogonal que preserva a independência estatística dos componentes principais retidos. Em outras palavras, a rotação das componentes utilizada neste trabalho serviu para maximizar os pesos dos autovetores para valores próximos de um, rotação essa chamada de *varimax* (YAMASOE, 1994, SANCHEZ-CCOYLLO, 2002 e ALBUQUERQUE, 2005). Ou seja, quanto mais próximo de um, maior a associação da variável com o componente principal, e quanto mais próximo de -1 maior a dissociação da variável com este componente.

$$R_{VARIMAX} = \frac{1}{n} \sum_{p=1}^m \left\{ \sum_{i=1}^n (l_{ip}^*)^4 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n (l_{ip}^*)^2 \right)^2 \right\} \quad (3.7)$$

Sendo

$$l_{ip}^* = \frac{a_{jp}^2}{h_i^2} \quad (3.8)$$

Onde os índices: i = associado às amostras (1, 2, 3, ..., N);

j = associado às variáveis medidas (1, 2, 3, ..., n);

m = número total de componentes retidos;

p = associado aos componentes retidos (1, 2, 3, ..., m);

E ainda:

a_{jp} = matriz dos pesos dos fatores;

h_i^2 = comunalidade da amostra i .

3.3.6 Análise de Componentes Principais Absolutas

A Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) estima o perfil absoluto das fontes identificadas pela ACP (CORREIA, 1998; CASTANHO, 1999 e CCOYLLO, 2002). Na ACP as variáveis estão padronizadas, portanto elas não podem ser avaliadas em termos de concentração em massa. Para estimar o perfil de cada fonte em termos de concentração, utiliza-se a ACPA.

A ACPA recupera os valores de concentrações a partir da seguinte metodologia descrita em Yamasoe (1994) e Sanchez-Ccoyllo (2002):

$$G = (B'B)^{-1} B'Z \quad (3.9)$$

$$Z_{ji} = \frac{X_{ji}}{\sigma_j} \quad (3.10)$$

Onde: G ($n \times p$) é a matriz dos pesos absolutos dos fatores, que representa o valor recuperado da concentração dos poluentes.

B é a matriz dos pesos dos fatores ($n \times p$);

B' é a matriz transposta dos pesos dos fatores ($p \times n$);

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

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

Os pesos absolutos do fator (“component scores”) 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 pesos 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:

$$Fonte_1 = \frac{(\beta_{fonteq} \bar{G}_{fonteq})}{\frac{MP}{\sigma_{MP}}} 100 = \% Fonte_1 \quad (3.11)$$

Há ainda outra metodologia para a obtenção dos perfis absolutos (a_{jp}) das fontes identificadas apresentada por Keiding et al. (1986) da seguinte forma:

$$a_{jp} = \frac{\sigma_j B_{jp}}{\sigma_{MP} C_p} \quad (3.12)$$

Onde: σ_j = desvio padrão da variável j para todas as amostras N ;

B_{jp} = valor dos pesos do fator rodados para a variável j num fator p ;

σ_{MP} = desvio padrão do material particulado para todas as amostras N ;

C_p = valor do peso do fator referente ao material particulado num fator p .

3.4 Fatoração de Matriz Positiva (*Positive Matrix Factorization*)

A Fatoração de Matriz Positiva ou *Positive Matrix Factorization* (PMF) é um aprimoramento da aplicação de Modelos Multivariados, como a Análise de Componentes Principais e Análise de Fatores, à identificação de fontes de poluição atmosférica. Os princípios básicos são os mesmos da Análise de Fatores mas há a imposição de vínculos físicos ao problema estatístico, como a não ocorrência de fontes negativas e a ponderação do peso das variáveis de acordo com seu desvio-padrão. Isto é, algumas variáveis, em função de

incertezas nas medidas irão pesar menos na caracterização de uma fonte de poluição (REEF et al., 2007).

O PMF se baseia no ajuste de mínimos quadrados entre as variáveis e os fatores identificados, com o vínculo dos fatores serem positivos, o que poderia não acontecer na ACP, onde os valores negativos não tinham significado físico (PAATERO e TAPPER, 1994 e HUANG et al., 1999).

A PMF tem como objetivo identificar o número de fatores (fontes) e a variabilidade destas para cada evento amostrado. Assim, o PMF utiliza um modelo bilinear:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (3.13)$$

Onde: x_{ij} = concentração da espécie j na amostra medida i ;

p = número de fatores que contribuem para as amostras;

f_{kj} = concentração da espécie j no fator perfil k ;

g_{ik} = contribuição relativa do fator k na amostra i ;

e_{ij} = erro do modelo PMF para espécie j medida na amostra i (REEF et al., 2007).

Pode-se observar da expressão acima e o PMF pondera cada medida pelo seu erro, sendo que dessa forma o usuário pode ajustar a influência de cada variável para a sua análise (NORRIS et al., 2008).

3.4.1 Ajuste das fontes e das variáveis no PMF

Para ajustar os valores de g_{ik} e f_{kj} é obtida uma função Q que é minimizada, com a condição de que todos os elementos da matriz sejam positivos (isto é $g_{ik} \geq 0$ e $f_{kj} \geq 0$). Q é a chamada Função Perda, definida como (PAATERO, 1997, HOPKE, 2000, REFF et al., 2007 e NORRIS et al., 2008):

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right]^2 \quad (3.14)$$

Onde: σ_{ij} = incerteza da concentração j na espécie i ;

$$e_{ij} = \text{resíduo igual a } x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} .$$

Houve um desenvolvimento ao longo dos últimos anos para a obtenção de f_{kj} e g_{ik} com o vínculo de que a função Q seja minimizada, em Oyama, 2010, são apresentadas algumas dessa metodologias..

A versão utilizada neste trabalho está disponibilizada pela EPA, que criou uma interface gráfica para o PMF o Multilinear Engine, ME (REFF et al., 2007) para o ajuste de f_{kj} e g_{ik} .

O ME possibilita a imposição de vínculos de não negatividade (com a especificação de pesos ótimos para cada ponto de dados) baseados nas medidas das incertezas e possibilita a capacidade opcional de tratar dados incompletos ou sem significância (por exemplo dados faltantes e dados abaixo do limite de detecção) incluindo uma análise robusta para o tratamento de valores empíricos (Oyama, 2010).

A significância da ponderação dos dados e especificação das estimativas de erro no ME foram descritas em detalhe em Paatero (1994). Como em Oyama (2010), a primeira

etapa é a determinação de um peso realista para cada dado no ajuste, sendo que esses pesos dependem das incertezas das medidas e também da potencial variabilidade nas composições das fontes. O objetivo é minimizar a soma dos quadrados dos resíduos ponderados inversamente com as estimativas dos erros dos dados.

Uma das vantagens do uso do PMF reside no fato dos pesos das medidas para a análise ser influenciado pelas suas incertezas, ou seja., valores abaixo do limite de detecção, *outliers* e valores perdidos têm incertezas maiores que os demais dados de concentração (HERMANN et al., 2009) e portanto influenciam menos na classificação dos fatores.

Os valores de Q são parâmetros utilizados para avaliar a qualidade do ajuste do modelo em representar os dados de entrada, ou seja, se a incerteza calculado pelo modelo PMF reflete a incerteza medida dos dados (isto é comparando-se e_{ij} e σ_{ij}), então Q pode ser assintoticamente uma distribuição χ^2 . Dessa forma, o valor esperado do χ^2 é o seu grau de liberdade, definido como:

$$Q_{teórico} = nm - p (n + m) \quad (3.15)$$

Esse $Q_{teórico}$, que é o valor esperado de um χ^2 , é utilizado como referência na obtenção do $Q_{robusto}$. Dessa forma, existem três valores de Q para se avaliar a qualidade do resultado do PMF, $Q_{verdadeiro}$ – que considera todo o conjunto de dados – e também o $Q_{robusto}$ – que é calculado excluindo os *outliers*.

3.4.2 Preparação dos dados

Para a preparação da base de dados é necessário tomar cuidados como: verificação de número de amostras válidas, quais espécies serão consideradas, duplicação de medidas e dados perdidos.

Um dos critérios utilizados na preparação dos dados é a análise da razão sinal/ruído (“*Signal-to-Noise, S/N*”):

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \sigma_{ij})^2}{\sum_{i=1}^n \sigma_{ij}^2}} \quad (3.16)$$

Onde: x_{ij} = concentração da espécie j na amostra medida i ;

σ_{ij} = incerteza da espécie j medida na amostra i (REEF et al., 2007).

Quando maior essa razão, menos as incertezas afetam as medidas, e o contrário para estudos em que essa razão é pequena.

Concentrações abaixo do limite de detecção mínimo (LDM), podem ser substituídas pela metade do valor do limite de detecção, como em Polissar et al., 1998 e Lee et al., 1999, ou pela média, como em Huang et al., 1999. Segundo Reef et al. (2007), se houver *outliers* nas séries temporais das espécies, substituí-los pela mediana está menos sujeito a super/subestimativa das medições, como o que ocorre com a média. Desta forma, como em Lee et al., 1999 e Oyama, 2010, neste trabalho os dados perdidos ou removidos, considerados *outliers*, foram substituídos pela mediana.

Neste trabalho as incertezas nas concentrações foram calculadas com base no método analítico e suas limitações na acurácia e limite de detecção. Nem sempre as incertezas estão disponíveis e por isso podem ser estimadas como descrito por (NORRIS et al., 2008). Reef et al. (2007) sugeriram alguns métodos para o cálculo dessas incertezas, considerando, em sua maioria, erro analítico e limite de detecção mínimo.

3.4.3 Número de fatores

Para definir o número de fatores a serem utilizados deve-se analisar os valores de Q . Considera-se que houve um bom ajuste quando os valores de Q são próximos do Q teórico (HEDBERG et al., 2005, REEF et al., 2007, NORRIS et al., 2008). Além da função erro devem ser analisados também os resíduos dos elementos utilizados na PMF.

3.4.4 Rotação dos Fatores

Como há a existência de muitas soluções possíveis em termos de número de fatores, a rotação é empregada no processo de ajuste e não após a extração dos fatores como na ACP e AF. O método mais comum de rotação é chamado FPEAK, que força as linhas e colunas das matrizes G e F a serem adicionadas e/ou subtraídas entre si (PAATERO, 1997) até a minimização da função erro. O grau de liberdade de rotação é reduzido se há valores reais zerados nas matrizes G e F . A escolha é empírica para um particular valor de FPEAK, entretanto é importante analisar o valor de Q (OYAMA, 2010 apud HOPKE, 2000, REEF et al., 2007 e PAATERO, 1997).

3.4.5 Incerteza do modelo

As incertezas do modelo incorporam a variação temporal das fontes, erros de medidas, variabilidade das amostras (REEF et al., 2007). Para tratar essas incertezas, foi introduzido em 1979 o bootstrap, que estima o erro padrão de um conjunto de dados, mais precisamente, a estabilidade e a incerteza da solução (NORRIS et al., 2008, EFRON e TIBSHIRANI, 1993).

4. Base de Dados

Nesse projeto os dados de material particulado foram coletados diariamente, com aproximadamente 24 horas de amostragem, com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5 μm ($\text{MP}_{2,5}$) em seis diferentes capitais (São Paulo, Rio de Janeiro, Recife, Belo Horizonte, Curitiba e Porto Alegre). As amostras analisadas neste trabalho são da cidade de Porto Alegre - RS, e foram coletadas no prédio da Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre (30°01'54''S, 51°13'12''O), localizada na Rua Sarmento Leito nº 245, na região central de Porto Alegre a cerca de 100 metros de distância de vias de intenso tráfego veicular, no período de 06/07/2007 a 09/02/2009, somando um total de 391 utilizadas neste trabalho.

Também foram utilizadas medidas horárias de velocidade e direção do vento e acumulado diário de precipitação da estação meteorológica automática do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) – A801 (30°03'60''S, 51°10'01''O), localizada na cidade de Porto Alegre a, aproximadamente, 6 km de distância do ponto de amostragem.

5. Resultados obtidos da Metodologia Analítica

A seguir são apresentados os dados obtidos pelos métodos experimentais e pelos modelos receptores. Os dados diários das concentrações são apresentados em apêndice no final da dissertação.

5.1 Resultados da gravimetria, refletância e análise elementar

Os resultados obtidos da análise gravimétrica, concentração de $\text{MP}_{2,5}$ em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, e da análise de refletância, concentração de BC em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, são apresentados na figura 5.1. São 391 casos que foram analisados nos dois anos de amostragem.

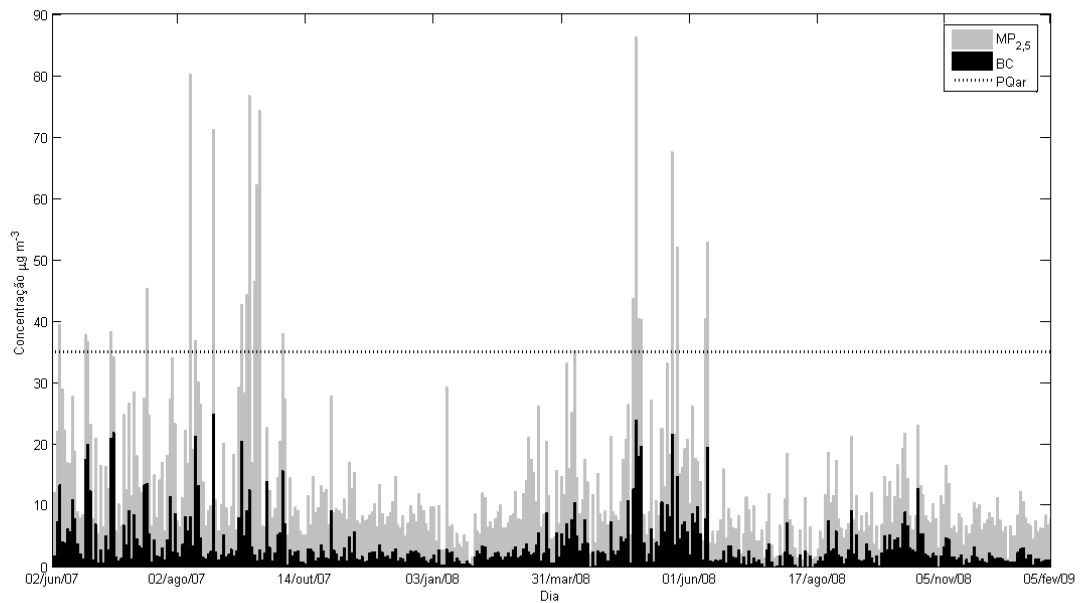


Figura 5. 1: Variação da concentração (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de $\text{MP}_{2,5}$ e BC, obtida pelas técnicas de gravimetria e refletância, respectivamente, durante o experimento de amostragem em Porto Alegre, de junho de 2007 a novembro de 2009.

Nesta figura, nota-se que as concentrações de BC acompanharam as variações das concentrações de $\text{MP}_{2,5}$. As maiores concentrações, de ambos, ocorreram nos meses de julho a setembro de 2007 e abril a junho de 2008. As maiores concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ chegaram a aproximadamente $87 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto que as do BC, $26 \mu\text{g m}^{-3}$ em maio de 2008.

Como no Brasil não há legislação que estipule padrões de qualidade do ar para o particulado fino, adotou-se o valor limite de concentração estabelecido pela EPA, de $35 \mu\text{g m}^{-3}$ (linha tracejada na figura 5.1) para 24 horas e houve 28 ultrapassagens.

O período entre novembro de 2007 e março de 2008, apresentou os mais baixos registros com $\text{MP}_{2,5}$ alcançando $30 \mu\text{g m}^{-3}$ apenas duas vezes, de forma semelhante, o BC não teve registro superior a $10 \mu\text{g m}^{-3}$.

A partir das coletas obtidas pelo amostrador de particulado fino e a análise feita por Fluorescência de Raio-X, foram obtidas as concentrações dos elementos-traço, cujas médias são apresentadas na figura 5.2 (notar a escala logarítmica).

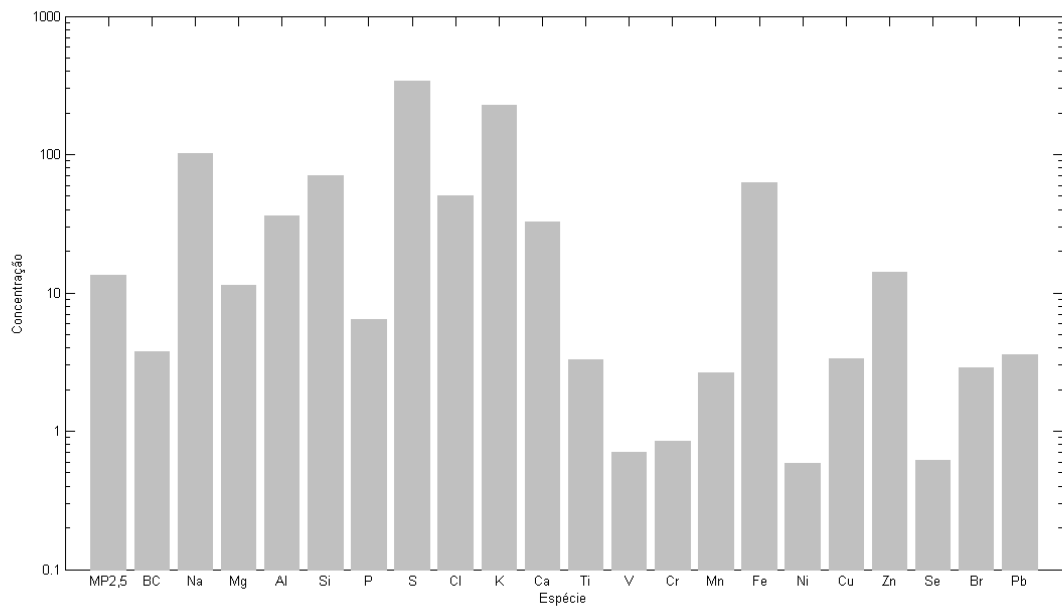


Figura 5. 2: Concentrações médias de MP_{2,5} e BC (em $\mu\text{g m}^{-3}$) e dos elementos-traço (em ng m^{-3}), obtidas da análise de Fluorescência de Raios-X, das amostras coletadas durante o experimento realizado em Porto Alegre. Em função do limite de detecção da cada espécie analisada pela Fluorescência de Raio-X, há elementos que foram determinados em todas as amostras e outros, como o Se, Cu, Cr, V e Ni, têm um número menor de casos válidos (há uma variação de 100 a 391 casos válidos).

Da figura 5.2 pode-se afirmar que as menores concentrações médias foram de V, Cr e Ni, com valores que não ultrapassaram $1,6 \text{ ng m}^{-3}$. As maiores concentrações foram do enxofre (S) – por volta de 930 ng m^{-3} , seguido pelo potássio (K) – aproximadamente 240 ng m^{-3} , e ferro (Fe) – com 180 ng m^{-3} . Sendo esses três elementos importantes traçadores de centros urbanizados. Ainda, pode-se afirmar que as altas concentrações de Al, Si e Fe são devido, principalmente, à ressuspensão de poeira do solo/construção civil. Já as concentrações de S estão associadas à conversão gás-partícula, portanto de origem secundária, a partir de gases reduzidos do enxofre e, principalmente, do SO_2 . O K é um traçador de queima de biomassa e emissões biogênicas.

5.2 Análise da variação sazonal das concentrações de MP_{2,5}, BC e elementos-traço

Os dados das concentrações médias de MP_{2,5}, BC e elementos-traço foram analisados considerando-se dias, finais de semana e feriados (FSF) e estações do ano com e sem chuva (figura 5.4) e também, foram construídas rosas dos ventos para dias com concentrações maiores do que 35 µg m⁻³ (atmosfera “poluída”) e para dias com concentração inferior ou igual a 20 µg m⁻³ (atmosfera “limpa”) (figura 5.5) . Foi utilizado como referência para a divisão dos dias com e sem chuva os dados de acumulado diário de precipitação (figura 5.3.a) e vento horário (magnitude e direção) ambos da estação do INMET localizada em Porto Alegre.

Como mencionado anteriormente, as concentrações mais elevadas do particulado fino ocorreram no inverno e início da primavera de 2007 e do outono ao início do inverno de 2008. Na figura 5.3.a nota-se que esses períodos foram caracterizados pela baixa taxa de precipitação, com exceção de um dia com alto acumulado de chuva no mês de maio de 2008.

As concentrações médias dos dias com chuva e sem chuva apresentadas na figura 5.3.b mostram que a massa total do particulado fino (PF) teve sua maior concentração média durante os dias sem chuva, assim como os elementos Na, Mg, Al, Si, S, Ca, Ti, Cr, Fe e Br. No entanto, ao observarmos todas as espécies que o compõem, houve muitos elementos com valores mais elevados para dias com chuva: BC, Cl, K, V, Mn, Ni, Cu, Se e Pb.

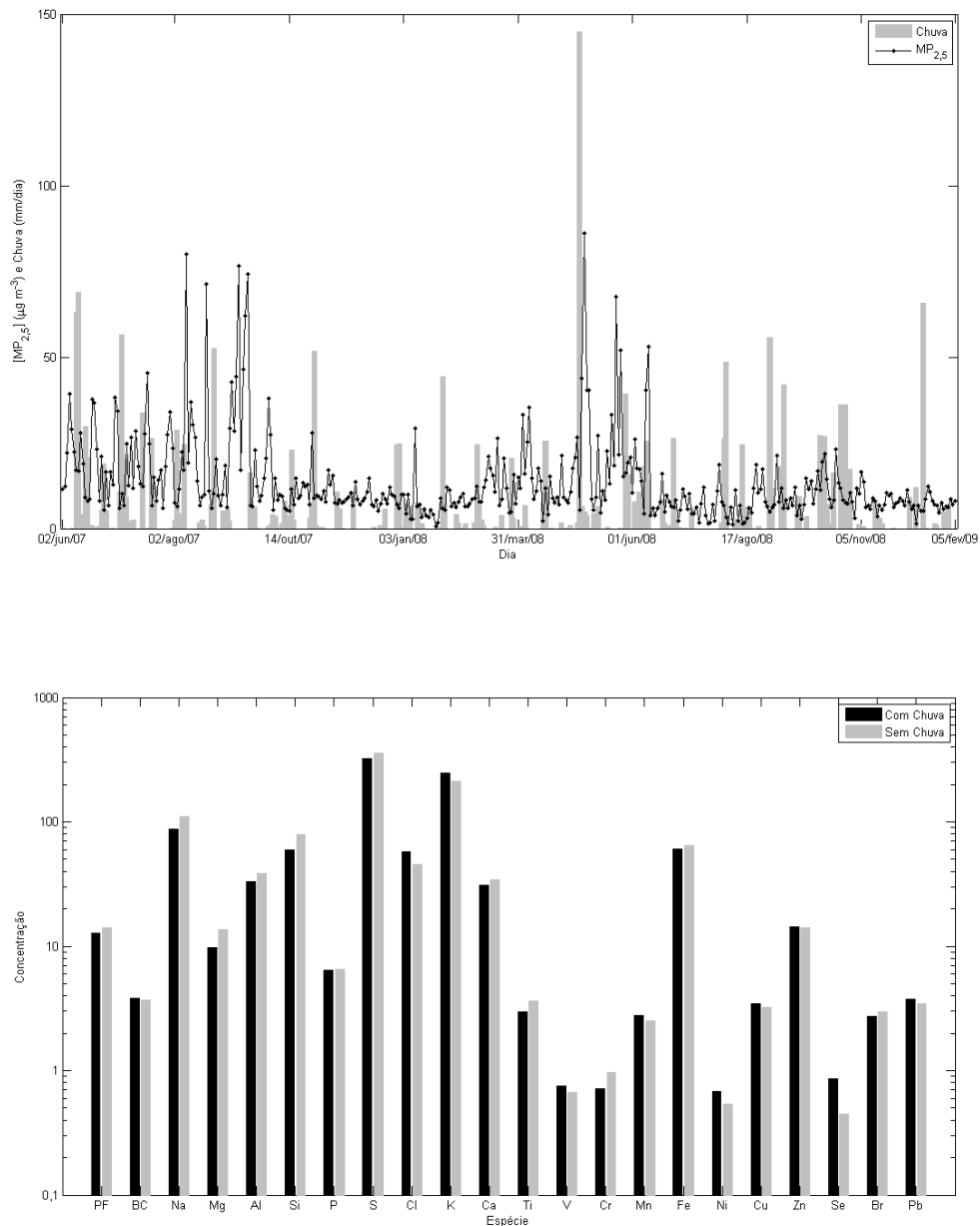


Figura 5. 3: Série da concentração diária de $MP_{2,5}$ e acumulado diário de chuva (INMET) correspondente (a) e concentrações médias de $MP_{2,5}$, BC e os elementos-traço separados para dias com e sem chuva (b).

Nos valores médios separados entre fim de semana e feriados (FSF) e dias da semana (Segunda a Sexta-feira) (figura 5.4.a), os dias da semana apresentaram concentrações mais altas para quase todos as espécies, com exceção apenas do níquel (Ni),mas que que apresenta incertezas analíticas. Estes valores estão associados à proximidade do ponto de amostragem a vias de intenso tráfego, que possui diminuição do fluxo nos fins de semana e feriados. O

enxofre (S) não apresentou variação significativa entre fins de semana e feriados e durante a semana quando considerada a situação de ausência de chuva.

Na figura 5.4.b-c é apresentada a variabilidade da concentração de $MP_{2,5}$ por estação do ano com chuva e sem chuva, respectivamente: Junho-Julho-Agosto/2007 (JJA/07), Setembro-Outubro-Novembro/2007 (SON), Dezembro-Janeiro-Fevereiro/2008 (DJF/08), Março-Abril-Maio/2008 (MAM/08), Junho-Julho-Agosto/2008 (JJA/08), Setembro-Outubro-Novembro/2008 (SON/08), Dezembro-Janeiro-Fevereiro/2009 (DJF/09). De forma geral, observou-se que de JJA a SON/07 e MAM a JJA/08 foram encontradas as maiores concentrações médias. O enxofre é o elemento com concentrações mais elevadas e menor variabilidade sazonal durante todo o período. O enxofre é o elemento com concentrações mais elevadas e menor variabilidade sazonal durante todo o período.

A figura 5.6 mostra os ventos horários para cada estação considerando apenas os dias com concentração inferior a $20 \mu\text{g m}^{-3}$, enquanto a figura 5.5, os dias com concentração superior a $35 \mu\text{g m}^{-3}$. De forma geral, observaram-se intensidades mais altas para os dias com $MP_{2,5} \leq 20 \mu\text{g m}^{-3}$, altas magnitudes ocasionam em mais dispersão do particulado. Nota-se também pouca variação com relação ao comportamento observado da intensidade entre as estações.

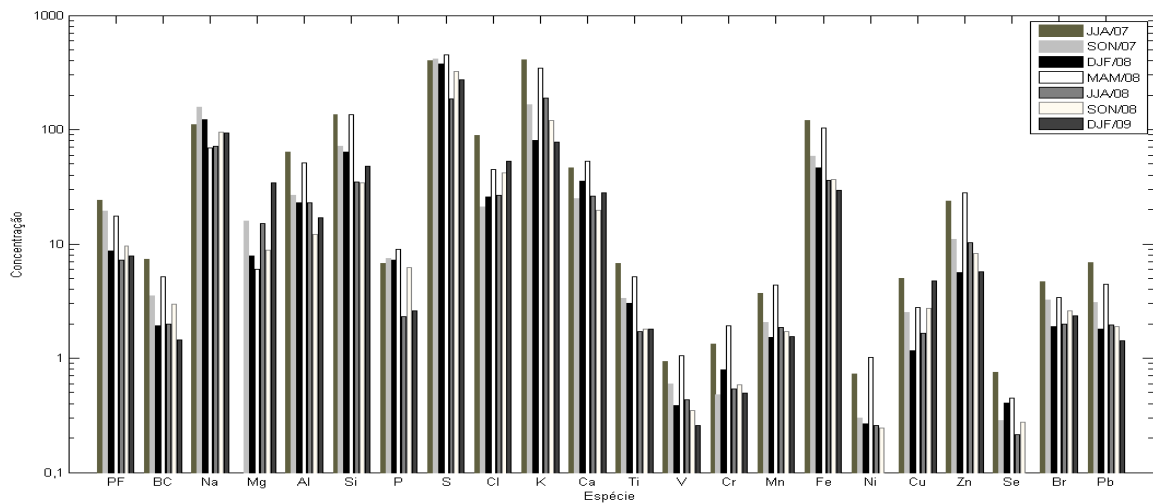
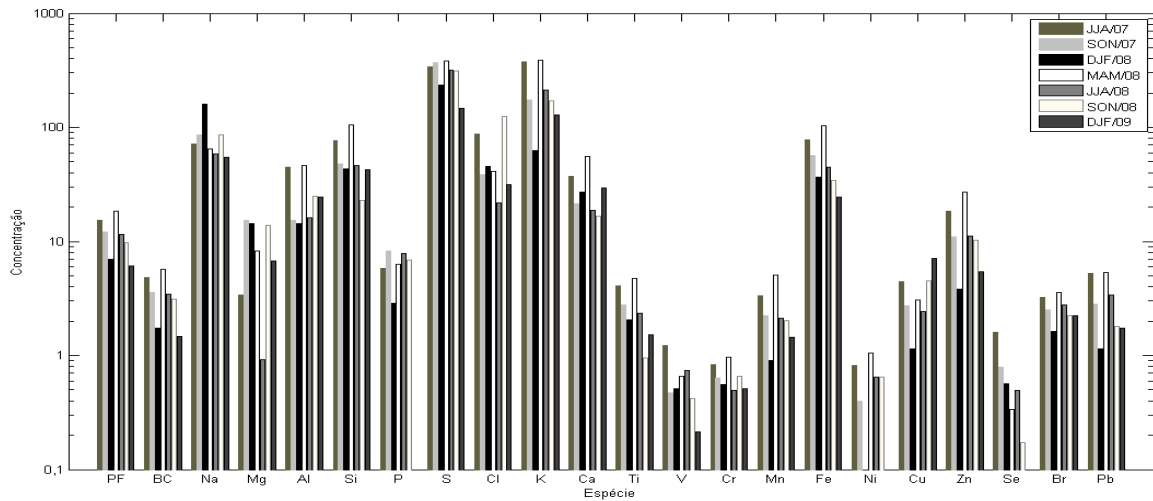
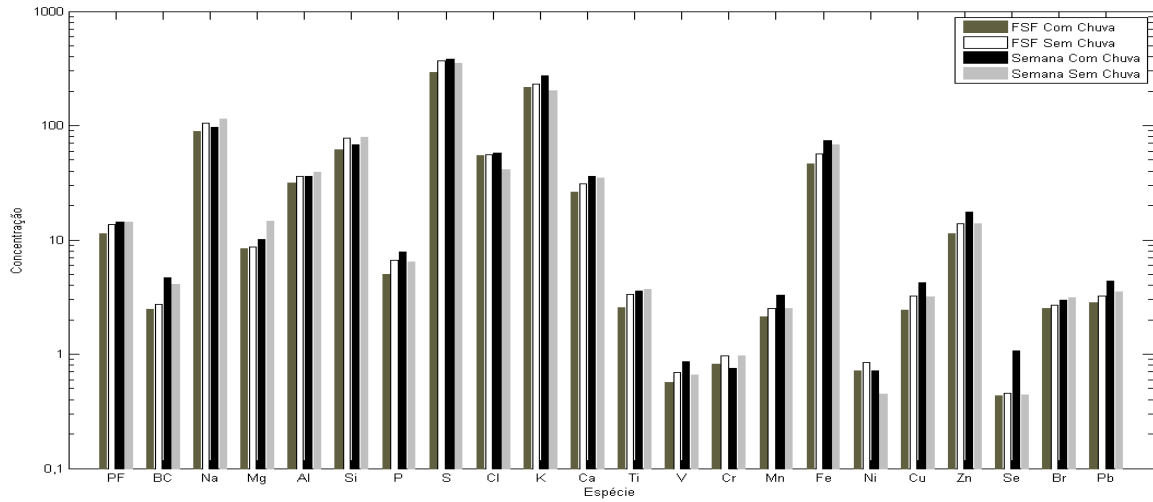


Figura 5. 4: Concentrações médias de $MP_{2,5}$, BC e os elementos-traço separados por categorias para dias com e sem chuva: (a) durante a semana e os finais de semana e feridos (FSF) e por estações do ano dias com chuva (b) e sem chuva (c).

Além disso, há predomínio de ventos de Oeste-Noroeste e Sudeste para todas as estações, principalmente no primeiro caso ($MP_{2,5} \leq 20 \mu\text{g m}^{-3}$). Isso ocorre pois ao selecionar os dias menos poluídos, devido ao grande número de dias, a sazonalidade do $MP_{2,5}$ fica caracterizada. É possível associar os períodos com valores mais elevados de $MP_{2,5}$ – JJA/07 (figura 5.6.a) e JJA/08 (figura 5.6.e) aos ventos oriundos de oeste, sendo que a oeste de Porto Alegre há emissões contínuas das usinas termoelétricas de Chaqueadas e São Jerônimo, fábrica de aço e um complexo de pólo petroquímico. Assim, essas fontes podem estar contribuindo para as concentrações mais elevadas.

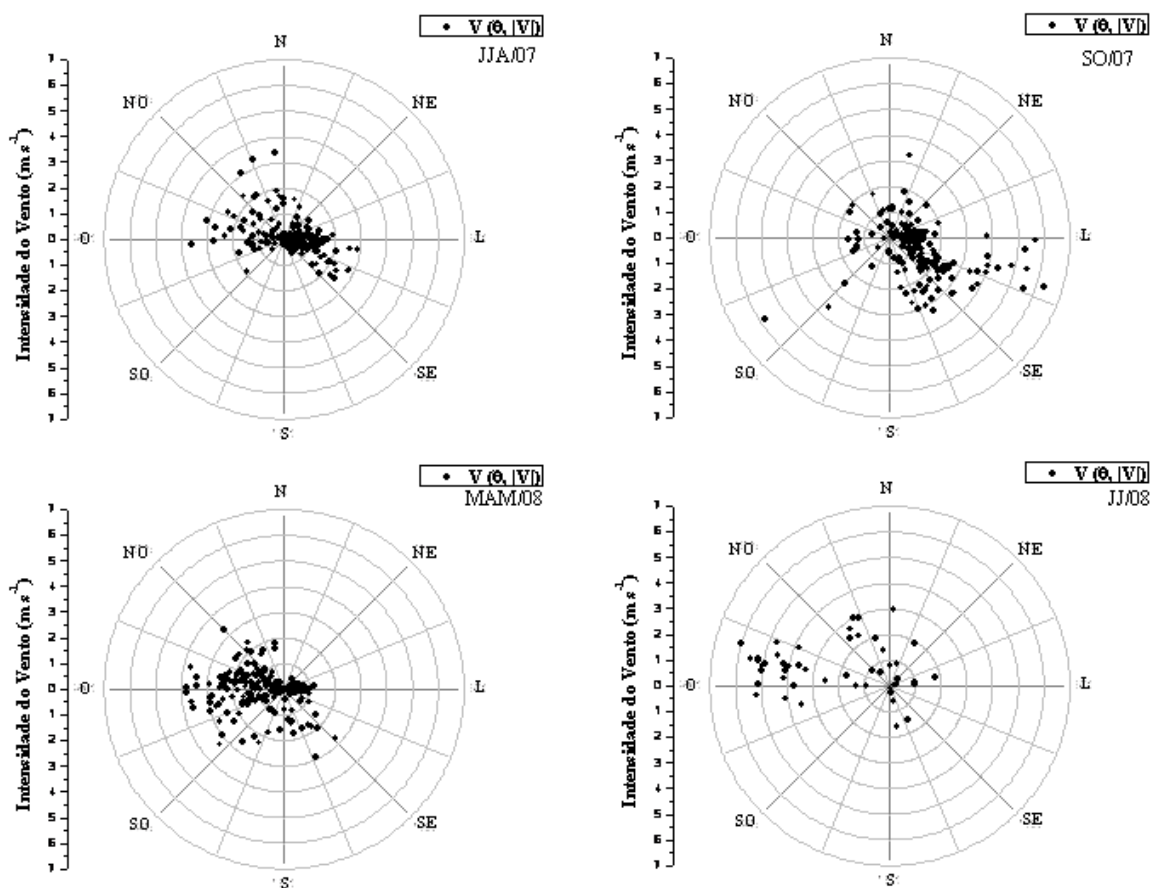


Figura 5. 5: Rosa dos ventos por estação para dias com $MP_{2,5} > 35 \mu\text{g m}^{-3}$: (a) JJA/07, (b) SO/07, (c) MAM/08, (d) JJ/08.

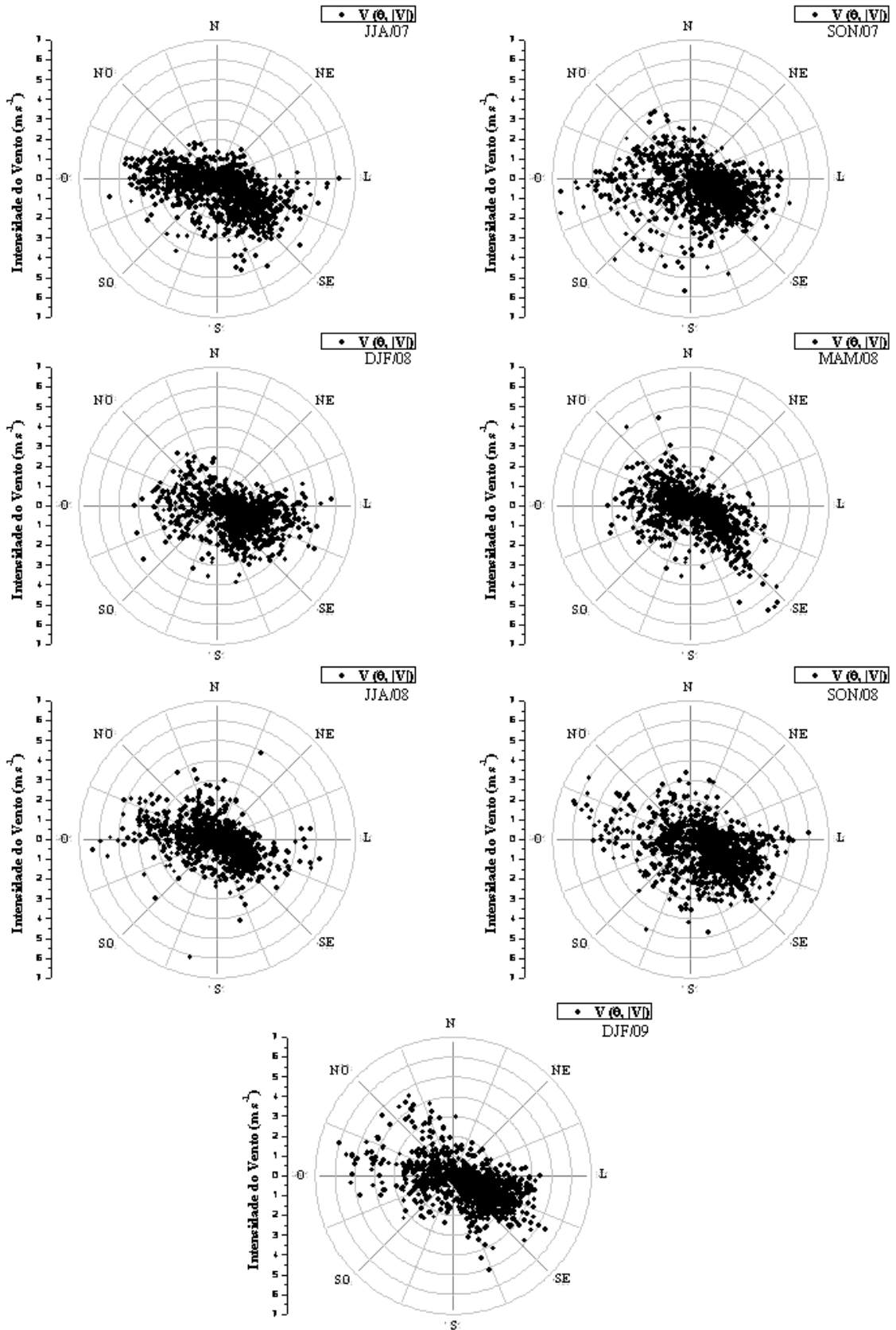


Figura 5. 6: Rosa dos ventos por estação para dias com $MP_{2,5} \leq 20 \mu\text{g m}^{-3}$: (a) JJA/07, (b) SON/07, (c) DJF/08, (d) MAM/08, (e) JJA/08, (f) SON/08 e (g) DJF/09.

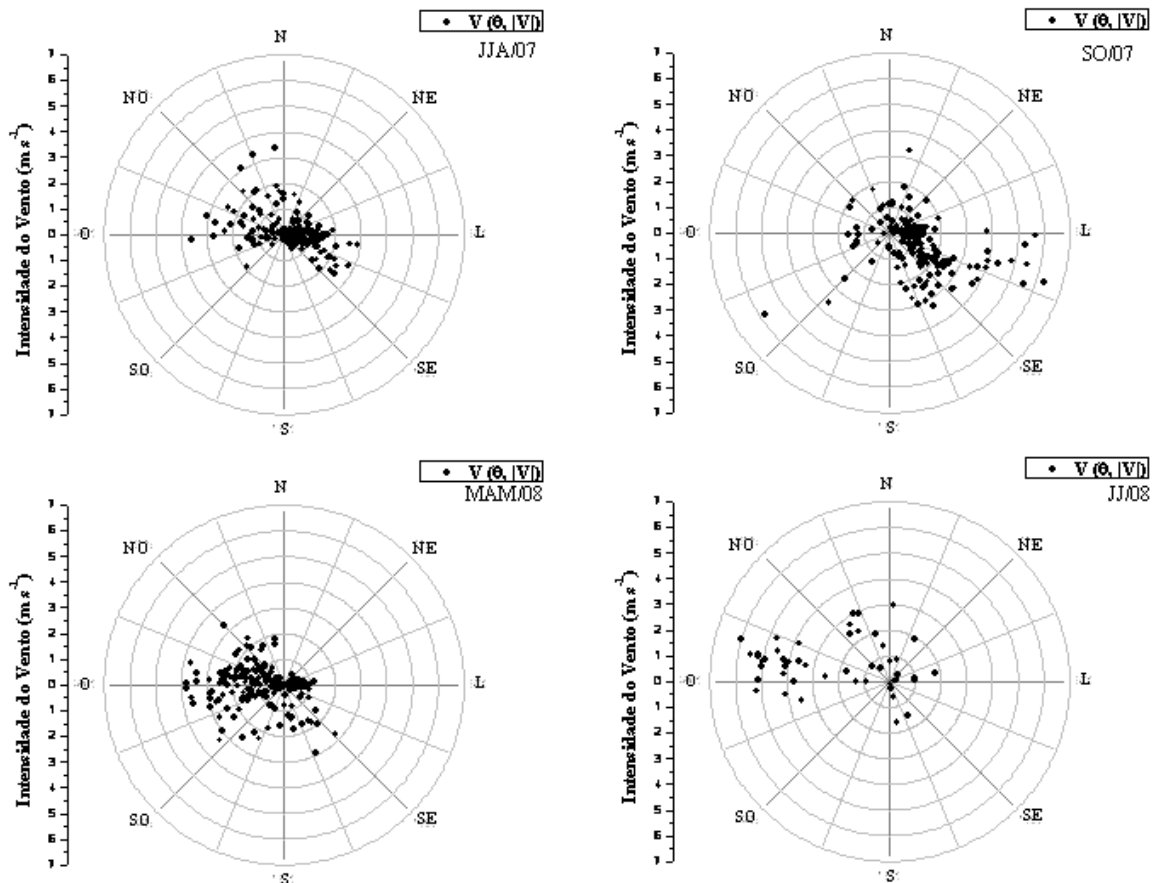


Figura 5. 6: Rosa dos ventos por estação para dias com $MP_{2,5} > 35 \mu\text{g m}^{-3}$: (a) JJA/07, (b) SO/07, (c) MAM/08, (d) JJ/08.

5.3 Concentração de íons

As concentrações diárias dos íons obtidos através da cromatografia são apresentados na figura 5.4. Foram analisados os ânions: sulfato (SO_4^{2-}), nitrato (NO_3^-) e cloreto (Cl^-) e cátions: amônio (NH_4^+) e sódio (Na^+). Os dados estão apresentados no Anexo A (Tabela A2).

Na análise dos resultados da cromatografia dos ânions (figura 5.7), observou-se um comportamento semelhante às análises apresentadas anteriormente, os ânions tiveram suas maiores concentrações nos períodos do inverno e início da primavera de 2007.

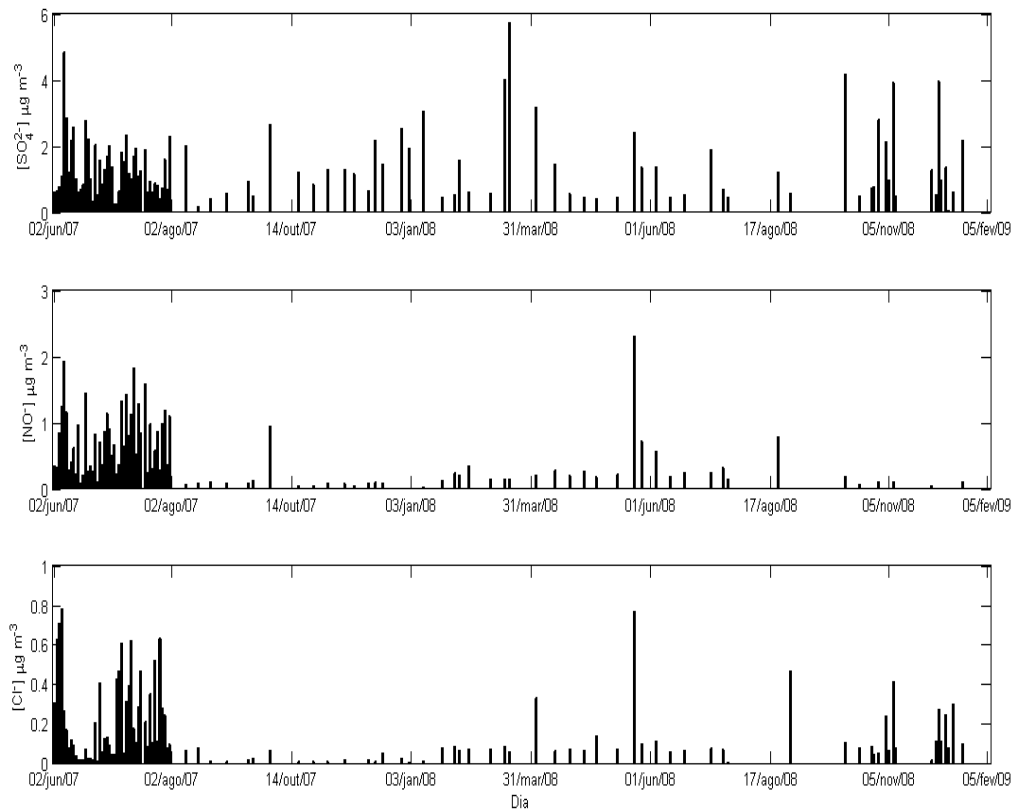


Figura 5. 7: Concentrações diárias dos ânions (a) sulfato – SO_4^{2-} , (b) nitrato – NO_3^- e (c) cloreto – Cl^- .

O SO_4^{2-} apresenta concentrações elevadas para todo o período, em particular, durante o verão e primavera de 2008 e verão de 2009. Os íons NO_3^- e Cl^- também tiveram valores elevados durante o fim do outono e início do inverno de 2008, esta transição de estações (outono/inverno de 2008) mostra relativa diminuição de dias com concentração alta mas é importante notar que o inverno de 2007 possui mais dados analisados para todos os íons.

Os cátions (figura 5.8) apresentaram comportamento semelhante ao ânion sulfato, suas maiores concentrações foram durante o inverno de 2007, verão e primavera de 2008.

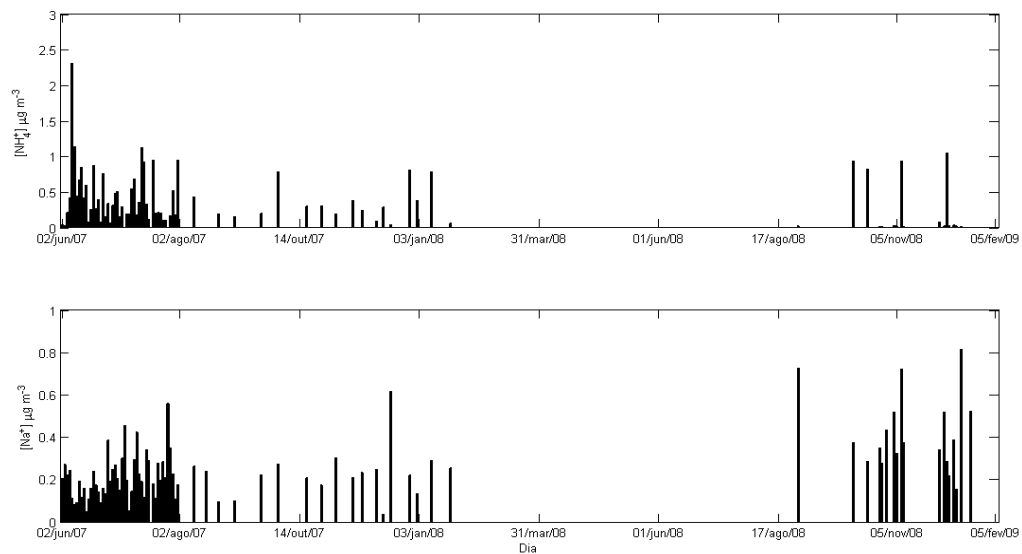


Figura 5. 8: Concentrações diárias dos cátions (a) amônio – NH_4^+ e (b) sódio – Na^+ .

Essa sazonalidade fica mais evidenciada nos compostos com maiores concentrações (SO_4^{2-} e NH_4^+), pois o Cl^- e Na^+ apresentaram concentrações baixas comparadas aos demais íons e, em especial, o sódio não mostrou variabilidade significativa entre o inverno de 2007 e verão de 2008.

Na figura 5.9 fica evidenciada a forte correlação entre SO_4^{2-} e NH_4^+ , isso porque antes da dissociação esses íons formavam o sal sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$). Analisando-se a composição molar, observa-se que o sistema possui amônio suficiente para neutralizar o SO_4^{2-} e também o NO_3^- . A formação desses íons está relacionada com a presença de óxidos de nitrogênio NO_x , após a neutralização do sulfato pela amônia há a formação do nitrato de amônio.

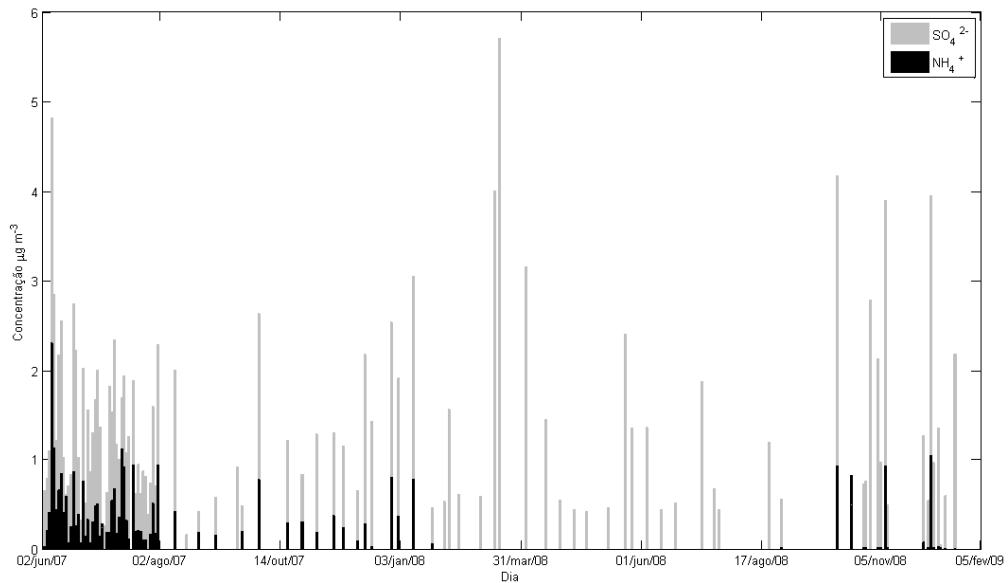


Figura 5. 9: Concentrações diárias dos íons sulfato – SO_4^{2-} e amônio – NH_4^+ .

Vale ressaltar também que as maiores concentrações iônicas são de sulfato. O que evidencia a eficiência do processo de conversão gás-partícula se for considerado que a maior parte do enxofre presente nas amostras é oriunda dos processos de combustão que liberaram dióxido de enxofre (SO_2). Assim como o sulfato, o nitrato também tem sua presença caracterizada pelo processo de conversão gás-partícula, o que pode ocorrer preferencialmente com os óxidos de nitrogênio (NO e NO_2 , conhecidos como NO_x). Esses gases são preferencialmente emitidos por veículos pesados (CETESB, 2010).

6. Resultados da Análise de Fatores

Com o objetivo de se identificar as fontes a partir dos dados das concentrações elementares, além dos obtidos pela gravimetria e refletância, foi realizada a Análise de Fatores. Essa análise, com rotação *varimax*, foi aplicada para análise da variância das

concentrações dos elementos traço do MP_{2,5} coletado. Esses resultados são apresentados na tabela 6.1.

Tabela 6.1: Estatística descritiva: número de dados válidos, média, mínimo e máximo e desvio-padrão (em ng m⁻³), pesos dos fatores com rotação *varimax* e comunalidade (h^2) referentes aos dados de MP_{2,5}, BC e composição elementar.

Espécie	Válido	Média	Mínimo	Máximo	Desv. Pad.	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	H^2
MP _{2,5} *	391	13,4	0,657	86,2	12,3	0,69	0,49	0,12	0,04	0,7
BC *	390	3,8	0,030	25,0	4,2	0,79	0,33	0,27	-0,07	0,8
Si	371	70,1	0,037	715,2	84,0	0,84	0,16	0,14	0,13	0,9
P	226	6,5	0,009	50,8	7,7	0,24	0,91	0,09	-0,09	0,9
S	390	338,6	0,906	2218,4	300,9	0,38	0,89	0,06	-0,02	0,9
Cl	317	50,7	0,023	571,1	101,4	0,06	-0,08	0,06	0,90	0,6
K	384	227,6	2,638	1857,8	264,5	0,76	0,15	0,18	0,34	0,8
Ca	378	32,5	0,900	262,8	33,5	0,83	0,12	0,07	0,22	0,8
Ti	370	3,3	0,007	31,3	4,2	0,85	0,23	0,23	-0,07	0,9
V	229	0,7	0,001	4,0	0,8	0,25	0,41	0,72	0,09	0,6
Cr	300	0,9	0,007	16,7	1,4	0,35	-0,04	0,43	0,49	0,7
Mn	368	2,6	0,011	28,1	3,3	0,75	0,21	0,29	0,21	0,8
Fe	379	62,8	0,008	608,4	72,0	0,89	0,28	0,32	0,01	0,9
Cu	181	3,3	0,017	30,4	4,6	0,53	-0,03	0,50	-0,07	0,6
Zn	386	14,1	0,049	99,1	18,1	0,77	0,27	0,30	0,06	0,8
Se	115	0,6	0,010	6,1	0,9	0,19	0,00	0,88	0,14	0,6
Br	364	2,9	0,071	13,3	2,0	0,79	0,24	0,09	0,17	0,8
Pb	300	3,6	0,007	28,8	4,5	0,79	0,19	0,38	-0,01	0,8
AutoValor						10,09	1,80	1,17	0,91	Total
Variância Explicada (%)						56,06	9,99	6,48	5,08	77,6

*MP_{2,5} e BC têm a concentração em µg m⁻³

Os resultados observados na tabela mostram que com a retenção de 4 fatores, estes conseguem explicar 78 % da variância total dos dados. A alta comunalidade para os elementos ($h^2 \geq 0.6$), indica uma boa explicação da variabilidade dos dados pelos fatores ajustados. Os elementos com menor comunalidade são aqueles cuja concentração atmosférica é próxima ao limite de detecção do método, como o Cl, V e Cu. Nessa mesma tabela, os valores destacados em negrito indicam os maiores pesos das variáveis nos fatores, que possibilitam a identificação das fontes.

No fator 3 os elementos V, Cr, Cu, Se e BC apresentam valores significativos dos pesos e estão possivelmente associados às emissões por queima de gasolina por veículos leves (por causa do Cu que é traçador dessa fonte), enquanto que no fator 1, há a contribuição de veículos pesados à diesel (principalmente por causa da alta participação de BC) e ressuspensão do solo. O fator 2, com as maiores contribuições de P, S e BC indica queima de óleo combustível/aerossol secundário.

O Fator 1 explicou a maior parte da variância (56 %) e teve os maiores pesos para BC, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br e Pb, sendo que esse agrupamento pode ser a mistura das fontes de ressuspensão de poeira no solo, queima de biomassa e emissão veicular, em especial diesel. Desta forma, não foi possível determinar a exata participação das fontes automotivas (leves e pesadas) e a fonte solo. Já a queima de biomassa está agrupada à fonte veicular, o que também não permitiu quantificar a exata participação fontes na concentração do particulado fino.

Tabela 6.2: Identificação de possíveis fontes a partir dos elementos-traço de cada tipo de emissão.

Fator	Elementos-Traço	Fonte Identificada
1	BC, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br e Pb	Solo, queima de diesel e biomassa
2	P, S e BC	Queima de óleo combustível/aerossol secundário
3	V, Cr, Cu, Se e BC	Veículos leves
4	Cl e Cr	--

Ainda, com o objetivo de se obter a participação percentual de cada fonte, foram realizados cálculos de regressão do $MP_{2.5}$ nos valores absolutos, de acordo com as equações (3.9) a (3.11). A partir dos pesos dos fatores obtidos de cada elemento, fez-se uma regressão

múltipla, onde a variável dependente era o $MP_{2,5}$, estando os resultados apresentados na Tabela 6.3. Os cálculos foram realizados para uma regressão normalizada, ou seja, as únicas fontes responsáveis pela emissão de material particulado fino foram as identificadas pela Análise de Fatores.

Tabela 6. 3: Resultados da participação das fontes em termos de massa de $MP_{2,5}$ e porcentagem calculados a partir da ACPA

Fator	Fonte Identificada	Participação das Fontes	
		(massa)	(%)
1	Veículos pesados, solo e queima de biomassa	6,7	49,7
2	Queima de óleo/aerossol secundário	2,1	15,6
3	Veículos leves	0,5	3,6
4	Não identificado	0,1	0,5
	Não Explicado	4,1	--
Total		13,4	69,3

As estimativas identificaram como principal fonte de $MP_{2,5}$ a soma das contribuições por veículos, solo e queima de biomassa com mais de 50 %, seguido, pela queima de óleo/aerossol secundário com 16 %. Os cálculos dessa regressão explicaram um total de 69 % das possíveis fontes do $MP_{2,5}$.

Estudos já realizados dentro do mesmo programa de avaliação do Proconve, mas com uma base de dados menor, obteve somente três fatores para os dados de Porto Alegre, com praticamente a mesma classificação das fontes, os resultados são apresentados em Andrade et.al. (2012) e Miranda et al., (2012).

6.1 Análise dos fatores retidos para dias com e sem precipitação

A partir dos dados utilizados na Análise de Fatores, foram selecionados os dias amostrados com todas as concentrações das variáveis medidas, ou seja, nenhum valor faltante.

Esses dados foram separados em dias com e sem precipitação. Para uma melhor compreensão de qual fonte teria maior participação na formação do particulado fino, foram considerados os pesos dos fatores em cada amostra (factor scores) resultantes da Análise de Fatores. Esses resultados são apresentados na figura 6.1.

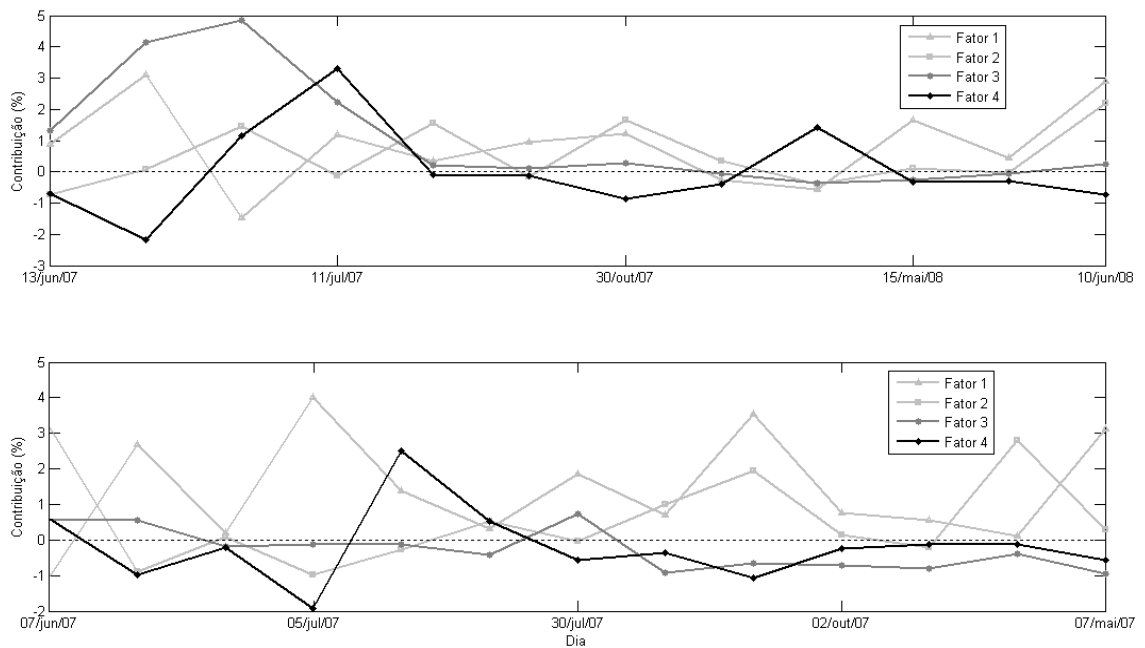


Figura 6.1: Pesos dos fatores para dias (a) com precipitação e (b) sem precipitação.

Da figura 6.1 pode-se notar que de forma geral, os valores variam muito entre pesos positivos e negativos. Esse comportamento indica que as diferentes fontes identificadas apresentam comportamentos distintos para diferentes períodos, particularmente, nos fatores 3 e 4 para os dias sem chuva há predomínio de valores negativos.

7 Resultados da PMF- *Fatoração de Matriz Positiva*

7.1 Preparação das amostras

O conjunto total de dados obtidos no experimento somou 505 amostras, contudo nem todas as concentrações de $MP_{2,5}$ foram consideradas válidas. Com o objetivo de identificação das principais fontes formadoras de $MP_{2,5}$, foram utilizadas somente as amostras que continham as concentrações do $MP_{2,5}$, sendo o total utilizado de 391 amostras.

Como explicado anteriormente, as amostras abaixo do limite de detecção mínimo deveriam ter um tratamento diferenciado, com relação à substituição da concentração e de sua incerteza. Neste trabalho as concentrações não quantificadas pelos aparelhos foram consideradas como concentrações perdidas (*missing data*) e logo foram substituídas pela mediana. No caso da AF há a opção “pairwise” para o tratamento dos dados faltantes, e portanto não houve a substituição de dados faltantes.

Embora o conjunto de dados fosse constituído por muitas amostragens, alguns elementos tiveram algumas de suas concentrações não quantificadas em algumas amostras. Testes iniciais com o modelo, sem a substituição dos dados faltantes (*missing data*), não permitiram um bom ajuste, uma vez que os valores do $Q_{\text{verdadeiro}}$ e Q_{robusto} foram muito distantes entre si e ambos distantes do $Q_{\text{teórico}}$, além dos altos valores dos resíduos das espécies trabalhadas. Assim, ao invés da substituição pela média, que é um valor muito influenciado pelos *outliers*, utilizou-se a substituição dos dados faltantes pela mediana. Contudo, esses valores substituídos não poderiam ter o mesmo peso que as concentrações medidas. Por isso, suas respectivas incertezas foram recalculadas como sendo três vezes o valor da mediana, seguindo procedimento descrito em Norris e al., 2008.

Como no PMF a solução das equações é obtida com o Método dos Mínimos Quadrados, faz-se necessária a exclusão de *outliers* para evitar que esses dados tenham grande

influência no ajuste. Isso foi feito por inspeção qualitativa das concentrações em séries temporais e pela análise dos valores verificando se estavam acima de três desvios-padrão. As concentrações que apresentaram valores que poderiam ser considerados *outliers* implicaram na exclusão da amostra (Oyama, 2010).

7.2 Determinação do Número de Fatores

Vários testes foram realizados na tentativa de se encontrar o melhor número de fatores que gerassem resultados fisicamente reais. Foram realizados testes com 4, 5, 6 e 7 fatores. Para analisar esses resultados, foram inspecionados os valores de Q . As rodadas com 4, 6 e 7, não tiveram bom ajuste, uma vez que os valores do $Q_{\text{verdadeiro}}$ e Q_{robusto} foram muito distantes entre si e ambos distantes do $Q_{\text{teórico}}$, além disso, os valores obtidos dos resíduos foram altos e os dados preditos não foram compatíveis com os observados (baixos valores de R^2). Assim, as rodadas com 5 fatores foram as que apresentaram resultados fisicamente compatíveis.

7.3 Análise dos resultados obtidos do PMF

A tabela 7.1 apresenta a estatística descritiva dos dados utilizados no programa PMF.

As espécies consideradas neste trabalho foram: $MP_{2.5}$, BC, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br e Pb. Antes da escolha dessas espécies, foram realizados diversos testes. Os valores da razão S/N das espécies retiradas da análise não foram baixos, contudo as análises da distribuição residual e das concentrações preditas pelas observadas demonstraram que essas espécies não tiveram um bom ajuste do modelo.

Da tabela 7.1, pode-se observar que as espécies apresentaram S/N altos, o que têm forte influência nos resultados das concentrações preditas e ainda na separação das fontes. Segundo Norris et al., (2008) espécies com valor de S/N abaixo de 0,2 indicam que as incertezas são altas, não somente por causa das incertezas analíticas mas também porque

dados apresentam uma grande variabilidade em função das influências da variabilidade das fontes e das condições meteorológicas.

Tabela 7.1: Estatística descritiva das concentrações das espécies consideradas na análise PMF (em ng m^{-3}).

Espécie	S/N	Mínimo	Percentil 25	Mediana	Percentil 75	Máximo
MP _{2,5}	2,3	0,66	76,7	9,2	5,5	86,2
BC	6,9	0,03	1,3	2,4	4,2	25,0
Na	0,7	0,83	73,1	83,2	89,0	459,8
Mg	0,7	0,08	7,9	7,9	7,9	49,5
Al	0,9	0,12	20,4	22,0	24,4	234,1
Si	2,6	0,04	24,4	45,5	80,6	715,2
P	1,0	0,01	3,0	3,5	4,5	50,9
S	8,9	0,91	134,7	250,2	439,4	2218,4
Cl	4,4	0,02	7,9	13,2	24,7	571,1
K	4,7	2,64	56,3	138,4	284,4	1857,8
Ca	2,8	0,90	14,2	22,6	36,4	262,8
Ti	2,5	0,01	1,0	2,1	3,7	31,3
V	0,8	0,00	0,4	0,4	0,6	4,0
Cr	1,2	0,01	0,4	0,5	0,8	16,7
Mn	2,4	0,01	0,8	1,5	3,1	28,1
Fe	3,4	0,01	24,8	39,9	69,8	608,4
Ni	0,8	0,00	0,4	0,4	0,4	4,9
Cu	1,1	0,02	1,5	1,5	1,5	30,4
Zn	6,5	0,05	3,2	7,1	15,9	99,1

*MP_{2,5} e BC têm a concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$

Assim, determinados o número de fatores e as espécies consideradas, o programa foi executado 9 vezes – sendo que o aconselhável é no mínimo 5 - a fim de se obter o valor mínimo local de Q . Em seguida, foi selecionada a rodada que apresentou os menores valores de Q , e esta por sua vez teve a rotação do FPEAK (com o valor de 0.1). Na tabela 7.2 são apresentados os valores de Q e $Q_{\text{teórico}}$. Nota-se que estes valores são próximos e satisfazem o critério de ajuste do modelo.

Tabela 7.2: Valores da função objeto (Q) obtidos para os resultados do PMF, para 5 fatores.

Q	Valores
Teórico	4943
Verdadeiro	5077,8
Robusto	4945,3

Uma vez com as variáveis ajustadas, a classificação dos fatores obtida pela análise PMF foi considerada fisicamente compatível e esses resultados são apresentados na tabela 7.3.

Tabela 7.3: Porcentagem de participação das espécies nos fatores identificados no PMF.

Espécie	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5
MP _{2,5}	48,2	33,2	11,2	5,0	2,5
BC	83,1	11,3	0,9	4,6	0,0
Si	18,1	0,0	4,5	0,0	77,4
P	1,2	92,3	0,0	0,0	6,5
S	0,0	88,1	10,8	1,1	0,0
Cl	0,0	0,0	0,0	100,0	0,0
K	10,1	0,0	75,3	1,4	13,2
Ca	0,0	0,1	9,8	9,6	80,6
Ti	43,8	0,0	0,0	0,5	55,7
V	41,4	43,4	0,0	14,2	1,0
Cr	19,2	13,5	32,1	7,7	27,6
Mn	49,0	1,6	29,8	0,2	19,4
Fe	59,9	3,3	3,5	2,2	31,1
Cu	81,3	0,0	0,0	11,7	7,0
Zn	75,7	0,9	23,4	0,0	0,0
Se	24,9	36,7	7,0	21,6	9,8
Br	25,3	31,4	21,1	10,5	11,7
Pb	83,7	3,0	8,9	2,2	2,2

Do mesmo modo que na Análise de Fatores, um único elemento pode contribuir para a classificação das fontes, mas é o conjunto de elementos agrupados num mesmo fator que determina a fonte. Sendo assim, na tabela 7.3, a emissão por veículos (leves e pesados) foi identificada nos fatores 1 e 2, sendo que no fator 2 está misturada a fonte industrial/aerossol secundário (participação de S e V). O fator 2 teve BC, P, S, V, Se e Br com maiores

porcentagens e o fator 1, BC, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Se, Br e Pb. Dados de literatura e as medidas experimentais em túneis em São Paulo (Sanchez-Ccoyllo et al., 2008) foram a base para esta classificação das emissões veiculares..

No Fator 5, notam-se altas porcentagens dos seguintes elementos: Si, Ca, Ti e Fe, sendo que estes elementos ajudam a caracterizar a ressuspensão de poeira do solo. O Fator 4 está fortemente ligado ao elemento cloro. A alta contribuição de K no fator 3, pode estar associada à fonte queima da biomassa.

Um resumo das classificações das fontes identificadas é apresentado na Tabela 7.4.

Tabela 7. 4: Participação, em porcentagem, das fontes identificadas

Fonte Identificada	Contribuição (%)
Veicular	48,2
Industrial e veicular	33,2
Queima de biomassa	11,2
Cl	5,0
Solo	2,5

Da tabela 7.4 pode-se concluir que os veículos (leves e pesados) têm uma grande contribuição na concentração das partículas finas, e não foi possível determinar sua exata participação devido a sua mistura juntamente com a fonte industrial, somando um total de mais de 48 %, resultado seguido pela combinação da fonte industrial e veicular com 33 %. A queima de biomassa apresentou uma participação de 11 % enquanto que a fonte Cl representa 5 %. Com uma porcentagem baixa, o solo não teve peso significativo na concentração das partículas finas, da mesma forma que na Análise de Fatores, pois está mais relacionado com o material particulado grosso.

Para uma melhor análise dos resultados obtidos do modelo, foi feita uma comparação entre os dados preditos e as concentrações amostradas na figura 7.2. Nesta nota-se uma grande concordância entre os dados, que pode ser comprovada pelo alto valor do R^2

aproximadamente igual a 0,76. As séries temporais das concentrações previstas e observadas das demais espécies encontram-se no Anexo B (figura B.1).

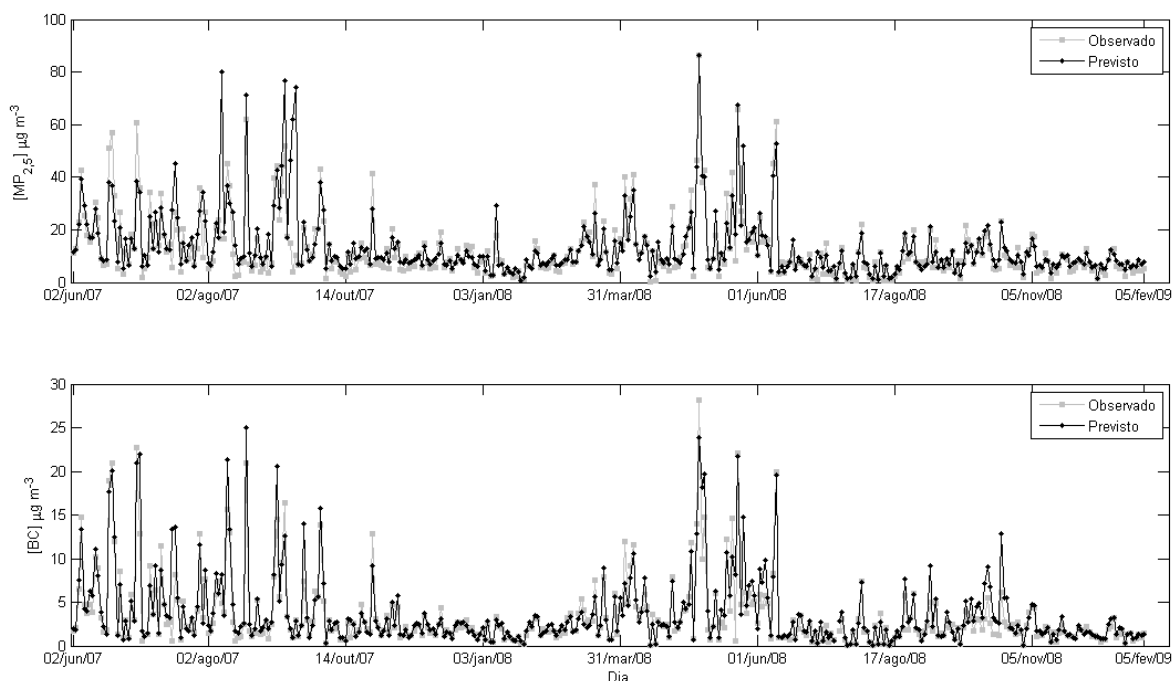


Figura 7.1: Comparação entre as concentrações previstas pelo PMF e observadas de $MP_{2,5}$ e BC.

7.4 Análise da variação sazonal das Contribuições dos Fatores

As percentuais contribuições dos fatores retidos pelo PMF são apresentadas na figura 7.2. Nota-se que houve participação significativa das fontes veículos (figura 7.2.a – fator 1), indústrias e veículos (figura 7.2.b – fator 2) e solo (figura 7.2.e – fator 5) no período de inverno a primavera de 2007 e outono a inverno de 2008 apresentado sazonalidade similar às análises anteriores.

O fator 3 (figura 7.2.c) associado ao elemento cloro (Cl) mostrou grande variabilidade em suas contribuições durante o período, com maiores participações durante o início da

primavera de 2007 e final do outono de 2008. Enquanto que a fonte queima de biomassa (figura 7.2.d – fator 4), apresenta pouca variabilidade nas suas contribuições com leves sinais de sazonalidade comparados aos observados nos fatores 1, 2 e 5.

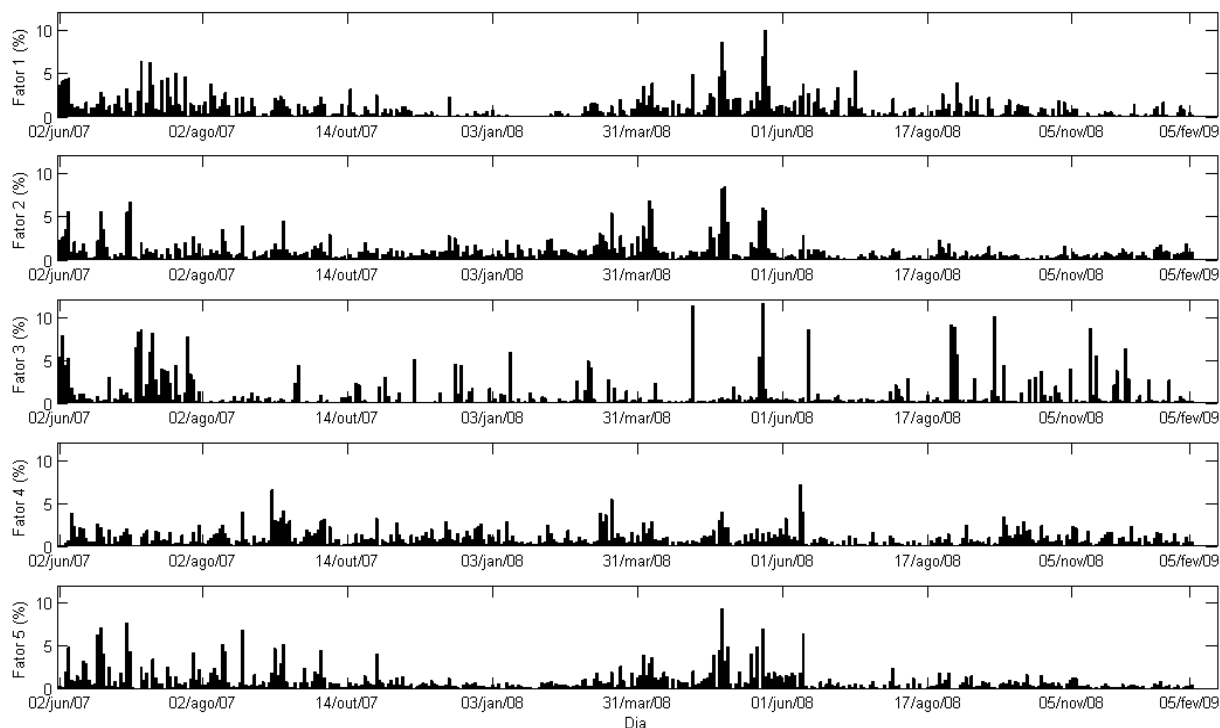


Figura 7.2: Contribuição sazonal em porcentagem do Material Particulado Fino dos fatores identificados no modelo PMF.

7.5 Análise do comportamento do vento nos fatores identificados

Para uma melhor compreensão dos fatores retidos pela PMF, foi feita uma análise do comportamento do vento separando os dias de acordo com a maior participação de cada fonte identificada na PMF. Isto é, formou-se grupos de dias cuja participação de cada fonte era maior que 2 %. As rosa dos ventos de cada fator segue na figura 7.3.

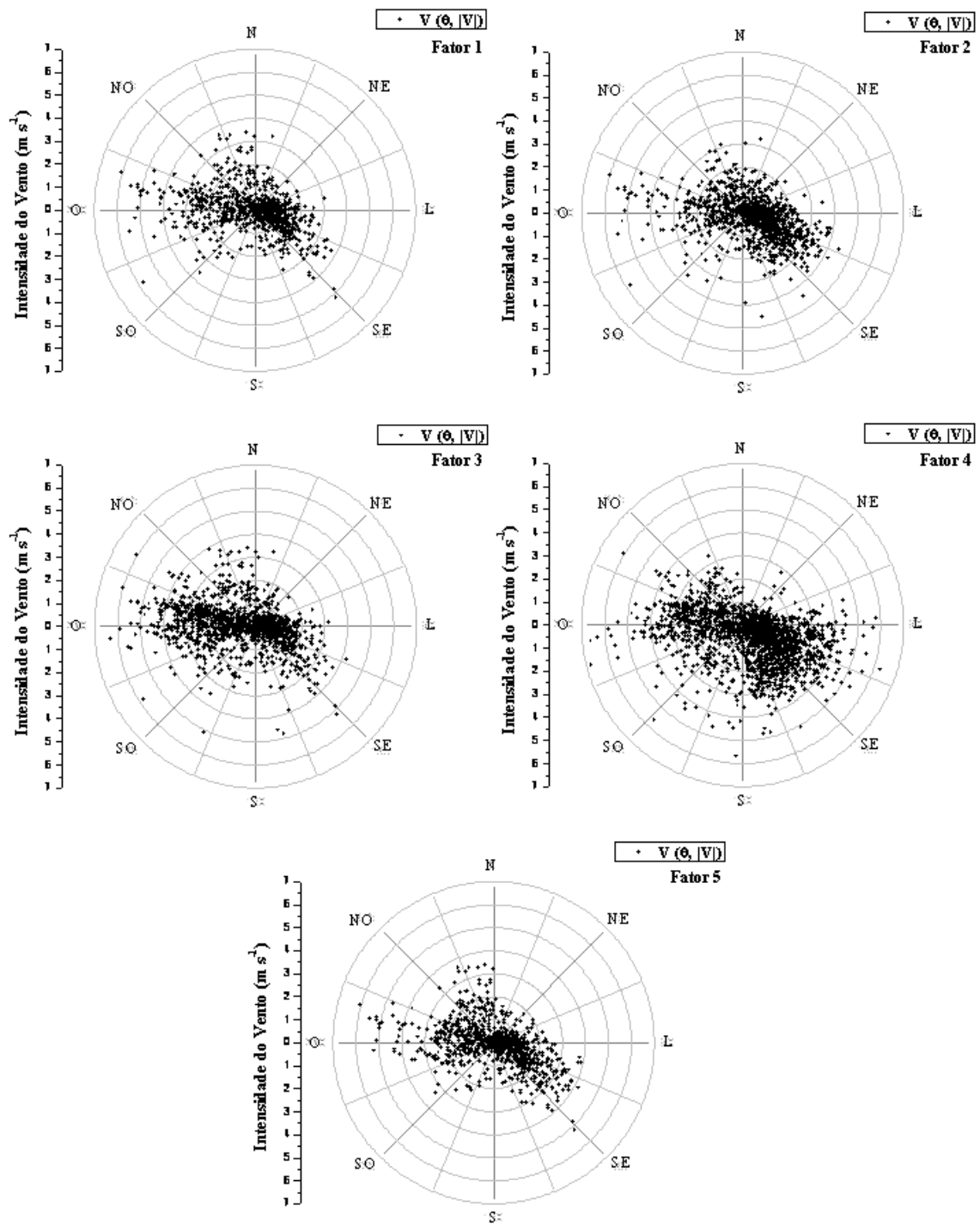


Figura 7.3: Rosa dos ventos dos dias com contribuição das fontes $\geq 2,0$ % do material particulado, identificadas pela PMF para (a) fator 1, (b) fator 2, (c) fator 3, (d) fator 4 e (e) fator 5.

Quando os fatores 1 e 3 explicam mais que 2 % do $MP_{2,5}$, os ventos predominantes e mais intensos são de oeste. Nota-se que o fator 4 apresenta contribuição significativa de

ventos de oeste e principalmente do quadrante de sudeste com mais intensidade. Os fatores 2 e 5 indicam um possível padrão similar de ventos de oeste, vale ressaltar que o fator 5 apresenta menos casos que os demais para esta análise. Além disso, o fator 2 mostra também ventos bem direcionados de sudeste.

Desta forma, os ventos dos dias mais significativos para os fatores retidos, corroboram as análises anteriores. Há predomínio de ventos do quadrante oeste e sudeste, regiões da RMPA com potencial poluidor (à oeste encontram-se usinas a carvão, fábrica de aço, pólo petroquímico enquanto que à sudeste concentram-se indústrias).

8 Comparação entre os resultados dos modelos receptores

A comparação entre os perfis das fontes obtidas pela Análise de Fatores – AF (figura 8.1) e pela PMF (figura 8.2) são apresentados a seguir.

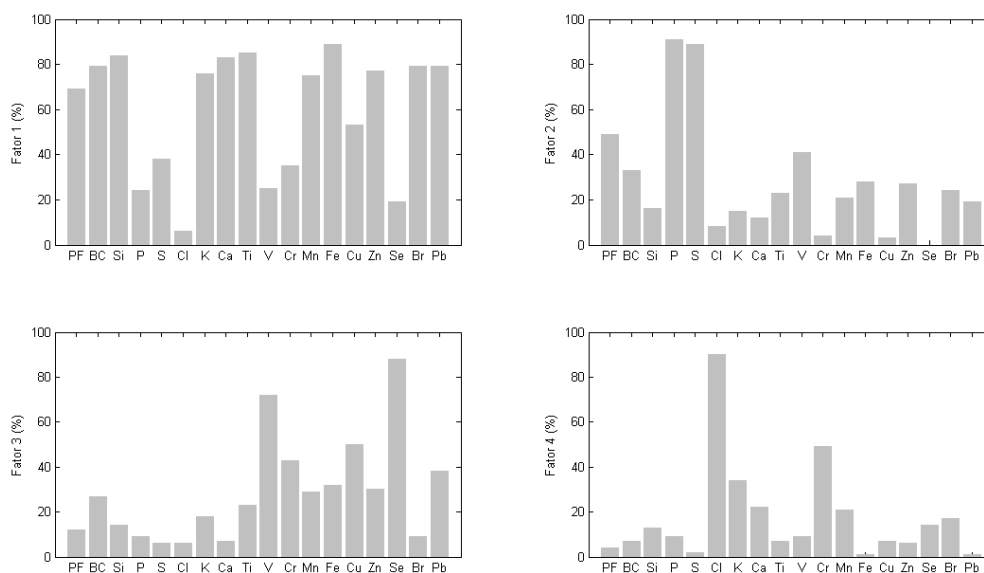


Figura 8. 1: Perfil das fontes identificadas na Análise de Fatores (a) fator 1: solo e veículos pesados, (b) fator 2: queima de óleo combustível/ aerossol secundário, (c) fator 3: veículos leves, (d) fator 4: Cl e Cr.

A AF identificou 4 fontes, enquanto que a de PMF 5. As fontes identificadas pela AF foram: veículos, solo e queima de biomassa (fator 1), queima de óleo/aerossol secundário (fator 2), veículos leves (fator 3) e Cl e Cr (fator 4), figura 8.1. Já nos resultados obtidos pelo PMF: veículos (fator 1), indústrias e veículos (fatores 2), queima de biomassa (fator 3), Cloro (fator 4) e solo (fator 5), figura 8.2. Nas duas análises fica claro o alto peso da fonte veicular e a presença de uma fonte não identificada associada ao Cl.

Comparando-se a fonte identificada como solo, nos dois modelos, notam-se maiores pesos para os mesmos elementos: Si, Ca, Ti e Fe.

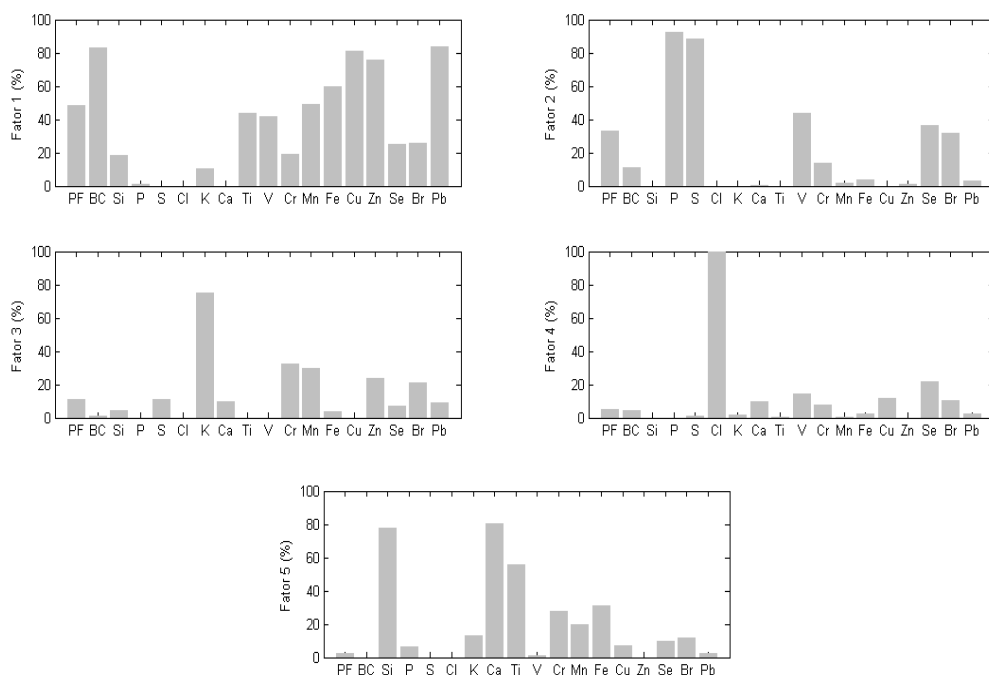


Figura 8.2: Perfil das fontes identificadas pelo PMF (a) fator 1: emissão por veículos, (b) fator 2: emissão por indústrias e veículos, (c) fator 3: queima de biomassa, (d) fator 4: Cloro – Cl, (e) fator 5: ressuspensão de poeira do solo.

Na AF a contribuição veicular não foi claramente distinta entre veículos leves e pesados. Mas a AF separou em parte a fonte veicular, os veículos leves no fator 3, agrupando: BC, Cr, e Cu, e os veículos pesados e solo, no fator 1 (BC, Si, K, Ca, Ti e Mn). Contudo, os elementos BC, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Br e Pb foram reunidos de tal forma que não possibilitou uma clara caracterização das fontes. A partir desta informação, a fonte veículos (leves e pesados) ficou misturada com as fontes solo e queima de biomassa no fator 1, tendo este a contribuição mais significativa (pela regressão múltipla: 50 %).

Já a fonte relacionada às indústrias encontrada juntamente a veículos e a fonte cloro foram identificadas apenas no PMF, isso pode ter sido devido na AF ter ocorrido uma mistura de todas as fontes identificadas.

A diferença entre os resultados obtidos pelos modelos não foi somente no número de fontes identificadas, mas também na contribuição destas. Na tabela 8.1 são apresentadas essas participações, em porcentagem. Da análise desta tabela nota-se que a AF não apresentou uma clara identificação do solo, enquanto que o PMF, apenas 2,5 % para o solo, resultado que pode-se considerar mais próximo do real, uma vez que as partículas de solo são preferencialmente grossas. Com relação às contribuições de veículos as participações podem ser consideradas as mesmas, uma vez que em ambas houve mistura das fontes veiculares.

Assim pode-se concluir que o modelo PMF obteve resultados mais coerentes. Embora não tenha fornecido uma melhor distinção das fontes veiculares, a contribuição do solo mostrada foi pequena, quando comparada ao resultado obtido pela AF. Também vale ressaltar que a PMF considera vínculos físicos mais realísticos que a AF.

Tabela 8.1: Comparação entre os resultados de participação das fontes dos modelos PMF e AF, para dados coletados em Porto Alegre.

Fonte	PMF (%)	AF (%)
Solo	2,5	--
Veículos	+ 48,2	--
Veículo leves		3,6
Solo, Veículos pesados, e queima de biomassa	--	49,7
Óleo combustível/ aerossol secundário	--	15,6
Queima de Biomassa	11,2	--
Industrias e veículos	33,2	--
Cl	5,0	--

Não houve uma identificação clara das fontes nos dois métodos (AF e PMF) mas a fonte majoritária é a emissão veicular nas duas análises. A identificação da fonte veicular foi baseada na participação do BC (em especial para veiculos pesados) e do Cu (para veículos leves). Estudos para a determinação de fatores de emissão veicular obtidos em 2004

(Sanchez-Ccoyllo, 2008), determinaram os seguintes valores de emissão para o $MP_{2,5}$ 127 mg/km para veículos leves e 715 mg/km para veículos à diesel, e para o BC, 16 mg/km e 462 mg/km para os leves e pesados, respectivamente.

9 Conclusões

O objetivo deste trabalho foi a identificação da contribuição veicular para a concentração de material particulado fino ($MP_{2,5}$) na atmosfera de Porto Alegre. Neste estudo foi considerada uma grande base de dados, composta de amostras diárias de material particulado fino coletadas durante dois anos, de junho de 2007 a fevereiro de 2009. As amostras foram analisadas para a determinação de sua composição elementar e iônica, além das concentrações em massa de material particulado e de Black Carbon. Para a identificação das fontes foram utilizadas técnicas de Modelos Receptores, a Análise de Fatores e uma nova metodologia de modelos receptores, a Fatoração de Matriz Positiva (*Positive Matrix Factorization*, PMF).

Observou-se que elementos que são importantes traçadores de fontes veiculares e industriais, como V, Ni, Cr, Zn, Cu, apresentam grandes incertezas nas medidas por causa do baixo limite de detecção dessas espécies. Outros elementos que poderiam ser também importantes na identificação de fontes foram pouco ou não foram medidos, como Se, P, Ba e Sn.

As maiores concentrações diárias de $MP_{2,5}$ e BC ocorreram no período de inverno, quando o processo de remoção úmida ou dispersão pelo atuação do vento, foram menos eficientes.

Da análise da variabilidade das concentrações observadas na análise elementar das amostras, algumas possíveis fontes de $MP_{2,5}$ já puderam ser identificadas, por exemplo, ressuspensão de poeira do solo, em função das correlações positivas entre alumínio, silício, cálcio e ferro. Ainda, nessa análise fica destacada a alta concentração de enxofre nos particulados, evidenciando também a importância do processo de conversão gás-partícula a partir das emissões de dióxido de enxofre.

Nas análises realizadas nos períodos: finais de semana, dias com e sem precipitação, divisão sazonal; não se observou diferenças significativas nas concentrações elementares das amostras. O que se pode verificar foi uma maior concentração elementar durante o inverno em comparação aos outros períodos do ano.

Os metais e íons explicam 19 % da concentração de $MP_{2,5}$ e o BC aproximadamente 30 %. Uma parte significativa do material particulado não foi analisada e acredita-se ser composta por compostos particulados de carbono e água. Estudos realizados em túneis em São Paulo (SANCHEZ-CCOYLLO et al., 2008) mostraram que o principal fator de emissão para o BC é a frota à diesel, e portanto este foi considerado o traçador dessa fonte nas aplicações dos modelos receptores.

Da aplicação da Análise de Fatores, foram identificados quatro fatores: veículos pesados/ ressuspensão de poeira no solo/ queima de biomassa, queima de óleo combustível/aerossol secundário, e veículos leves. As contribuições veiculares (identificadas em três fatores diferentes) não puderam ser totalmente distinguidas entre veículos leves e pesados, contudo, foi possível verificar que a frota veicular tem grande participação na formação de material particulado fino, com aproximadamente 50 % do $MP_{2,5}$.

Do modelo receptor PMF foram identificadas 5 fontes: solo, cloro, queima de biomassa, emissão veicular e indústrias e veículos (leves e pesados). Das fontes identificadas observou-se a maior participação da emissão veicular para a formação de partículas finas, aproximadamente 48 %. Os resultados preditos foram próximos das concentrações observadas, com R^2 igual a 0,67. Esse valor de correlação indica que houve um bom ajuste entre o modelo e o dado experimental.

Acredita-se que o PMF apresentou um ajuste mais adequado de fontes para o $MP_{2,5}$, mesmo sem ter conseguido realizar uma clara divisão na frota veicular. O PMF modelo foi

capaz de classificar as fontes de forma mais realista pois separou um número maior de fontes explicando a variabilidade dos dados e a maior parte da concentração em massa do $MP_{2,5}$.

Vale ressaltar que mesmo aplicando uma ferramenta mais avançada a um grande conjunto de dados, a dificuldade na distinção da contribuição veicular persiste por falta de traçadores inorgânicos específicos para essas fontes e baixos limite de detecção dos elementos-traço.

Apesar das incertezas, pode-se afirmar que a contribuição veicular é a principal fonte de partículas finas para a atmosfera da Região Metropolitana de Porto Alegre.

Esses resultados são importantes por fornecerem uma estimativa das fontes geradoras de material particulado fino e melhoram o conhecimento sobre o aerossol atmosférico em Porto Alegre, para a previsão de qualidade do ar para o material particulado e nos projetos de estudo do impacto dos aerossóis atmosféricos na saúde.

Há poucos estudos sobre o Material Particulado, em particular sua fração fina, no Brasil, com exceção de São Paulo e Rio de Janeiro, e o $MP_{2,5}$ é reconhecidamente importante do ponto de vista de saúde e clima. Pode-se destacar que possivelmente será instituído um padrão de qualidade do ar para esse parâmetro e portanto há a necessidade de serem realizados mais experimentos, e se possível de longa duração, para a determinação de suas características em termos de composição e variabilidade sazonal.

10 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão de continuidade deste trabalho recomenda-se que:

- i.* Haja continuidade no levantamento de dados de concentração de $MP_{2,5}$ em Porto Alegre mas com um número maior de pontos de amostragem e uma resolução temporal maior;
- ii.* Haja um levantamento das fontes de material particulado mais atuantes na região;
- iii.* Haja um aprimoramento do estudo da relação entre as concentrações elementares e as variáveis meteorológicas;
- iv.* Haja uma melhoria da resolução da análise de fluorescência de raio-X para possibilitar uma melhor quantificação dos elementos-traço;
- v.* Haja uma quantificação da participação da fração orgânica no Material Particulado.

11 Referências Bibliográficas

- Albuquerque, T. T. A., *Distribuição 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. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, **2005**.
- Andrade, M. F., *Caracterização da matéria particulada inalável do aerossol atmosférico de São Paulo*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física – Universidade de São Paulo, **1986**.
- Andrade M. F., *Identificação de fontes da matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo*. Tese de Doutorado, Instituto de Física – Universidade de São Paulo, **1993**.
- Andrade, M. F., Orsini, C., Maenhaut, W., *Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in Sao Paulo City, Brazil*, Atmospheric Environment, 28, 14, 2307-2315, **1994**.
- Andrade, M. F., DIAS, M. A. F. S., *Precipitation trends and the effects of aerosol: urban climate change in São Paulo*. IN: International Conference on Environmental Physics. Brasilia, Brasil, **1999**.
- Andrade, M. F., Miranda, R. M., Fornaro, A., Kerr, A., Oyama, B., André, P. A., Saldiva, P. , *Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six brazilian cities*. Air Quality Atmosphere and Health, 5, 79-88, **2012**.
- Barbieri, P. R. B., *Caracterização da estação chuvosa nas regiões sul e sudeste do Brasil associado com a circulação atmosférica*. Dissertação de Mestrado, São José dos Campos – INPE, **2005**.

- Braga, A. L. F, Conceição, G. M. S, Pereira, L. A. A., Kihi, H. S., Pereira, J. C. R, Andrade, M. F., *Air pollution and pediatric respiratory hospital admissions in Sao Paulo, Brazil*. Journal Environmental Medicine 2 (1), 95-102, **1999**.
- Braga, A., Zanobetti, A., Schwartz, J., Dockery, D.W., *The lag structure between particulate air pollution and respiratory and cardiovascular deaths in 10 US cities*, J. Occup. Environment Medicine, 43 (11), 927-933, **2001**.
- Braga, C. F., Teixeira, E. C., Meira, L., Wiegand, F., Yoneama, M. L., Dias, J. F.. *Elemental composition of PM10 and PM2.5 in urban environment in south Brazil*. Atmospheric Environment, 39, 1801-1815, **2005**.
- Brasseur, G. P., Orlando, J. J., Tyndall, G. S., *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press, Nova York, **1999**.
- Brum, D. R., *Estudo da composição química do material particulado fino (MP_{2,5}) em Porto Alegre e Belo Horizonte*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, **2010**.
- Castanho, A. D. A., *A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física – Universidade de São Paulo, **1999**.
- Castanho, A. D. A., Artaxo, P., *Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study*, Atmospheric Environment, 35, 4889-4902, **2001**.
- CETESB – *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo – 2007*, Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, (INSS - 0103 - 4103), **2010**.
- CETESB MP2.5 – *Relatório de Material Particulado Inalável Fino (MP_{2,5}) e Grosso (MP_{2,5-10}) na Atmosfera da região metropolitana de São Paulo (2000-2006)*, Secretaria do Meio Ambiente, São Paulo, **2008**.

- Chem T. M., Shofer S., Gokhale J., Kuschener, *Outdoor air pollution: overview and historical perspective*. Am J Med Sci. 333(4):230-4, **2007**.
- Collier, C. G., *The impact of urban areas on weather*, Journal of the Royal Meteorology Society, 132, 1-25, **2006**.
- Ccoyllo, O. R. S., *Identificação da contribuição das fontes locais e remotas de poluentes na região metropolitana de São Paulo*. Tese de doutorado do Instituto de Astronomia Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, **2002**.
- DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito, acessado em outubro de **2012**, site: <http://www.denatran.gov.br/frota.htm>.
- Efron, B., Tibshirani, R. J., *An Introduction to the Bootstrap*, Chapman and Hall: New York, NY, **1993**.
- FEPAM; Fundação Estadual de Proteção Ambiental – *Relatório da Qualidade do Ar 2001-2002*. Porto Alegre, **2002**.
- FEPAM; Fundação Estadual de Proteção Ambiental – *Relatório da Qualidade do Ar 2009-2010*. Porto Alegre, **2010**.
- Finlayson-Pitts, B. J., e Pitts, J. N. P., *Chemistry of the upper and lower atmosphere*, Academic Press, San Diego, **2000**.
- Hedberg, E., Gidhagen, L., Johansson, C., *Source contributions to PM10 and arsenic concentrations in central Chile using positive matrix factorization*, Atmospheric Environment, 39, 549-561, **2005**.
- Henry, R. C., *Current factor analysis receptor models are ill-posed*, Atmospheric Environment, 21, 1815-1920, **1987**.
- Hermann, J. G., Brinkman, G. L., Dutton, S. J., Hannigan, M. P., Milford, J. B., Miller, S. L., *Assessing Positive Matrix Factorization model fit: a new method to estimate*

uncertainty and bias in factor contributions at measurement time scale, Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 497-513, **2009**.

Hinds, W. C., *Aerosol technology properties, behavior and measurement of airborne particles*, John Wiley & Sons, Nova York, **1982**.

Hobbs, P. V., *Introduction to Atmospheric Chemistry*, Cambridge University, Cambridge, **2000**.

Hopke, P. K., *Receptor modeling for air quality management*, vol. 7, Elsevier, Amsterdam, **1991**.

Hopke, P. K., *A Guide to Positive Matrix Factorization*, Prepared for Positive Matrix Factorization Program, Postdam, NY, by Department of Chemistry, Clarkson University, **2000**.

Huang, D., Rahn, K. A., Arimoto, R., *Testing and optimizing two factor-analysis techniques on aerosol at Narragansett, Rhode Island*, Atmospheric Environment, 33, 2169-2185, **1999**.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística., acessado em março de **2012**, site <http://www.ibge.gov.br/home/>

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia, *Departamento Nacional de Meteorologia. Ministério da Agricultura e Reforma Agrária. Normais Climatológicas.*, Brasília, **1992**.

Jacobson, M. Z., *Fundamentals of Atmospheric Modeling*, 2nd ed, Cambridge University Press, Cambridge, **2005**.

Keiding, H., Wellendorf, H., Lauridsen, E. B., *Evaluation of an international series of teak provenance trials*, Danida Forest Centre, Humlebaek, Denmark, 81, **1986**.

- Kerminen, V. M., Pirjola, L., Boy, M., Eskola, A., Teinilä, K., Laakso, L., Asmi, A., Hienola, J., Lauri, A., Vainio, V., Lehtinen, K., Kulmala, M. *Interaction between SO₂ and submicron atmosphere particles*, Finland. Atmospheric Research, 54, 41-57, **2000**.
- Lee, E., Chan, C. K., Paatero, P., *Application of Positive Matrix Factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong*, Atmospheric Environment, 33, 3201-3212, **1999**.
- Liou, K. N., *An Introduction to Atmospheric Radiation*, 2nd ed, Academic Press, Amsterdam, **2002**.
- Loureiro, A. L., Ribeiro, A. C., Artaxo, P., YAMASOE, M. A., *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, **1994**.
- McClellan, R., Jessiman, B., *Health Context for Management of Particulate Matter*, acessado em novembro de **2010**, site <http://www.narsto.org/section.src?SID=6>.
- Miranda, R. M., Andrade, M. F., Worobiec, A., Grieken, R. V., *Characterization of aerosol particles in São Paulo metropolitan area*, Atmospheric Environment, 36, 345-352, **2001**.
- Miranda, R. M., Andrade, M. F., Fornaro, A., Astolfo, R., Andre, P. A., Saldiva, P., *Urban air pollution: a representative survey of PM_{2,5} mass concentrations in six brazilian cities*. Air Quality Atmosphere and Health, 5, 63-77, **2012**.
- Nascimento Filho, V. F., *Técnicas analíticas e nucleares de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)*, Departamento de Ciências Exatas/ESALQ, Departamento de Instrumentação Nuclear/CENA, **julho/1999**, material didático.

- Norris, G., Wade, K., Foley, C., *EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide*, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, **2008**.
- Oliveira, M. G. L., *Evolução das distribuições de tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, **2007**.
- Oyama, B. S., *Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo*. Dissertação de Mestrado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, **2010**.
- Paatero, P., Tapper, U., *Positive Matrix Factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values*, *Environmetrics*, 5, 111-126, **1994**.
- Paatero, P., *Least square formulation of robust non-negative factor analysis*, *Chemometrics and intelligent laboratory system*, 37, 23-35, **1997**.
- Polissar, P., Hopke, P. K., Paatero, P., Malm, W. C., Sisler, J. F., *Atmospheric aerosol over Alaska 2. Elemental composition and sources*, *J. Geophys Res*, 19045-9057, **1998**.
- Raes, F., Dingenen, R. V., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J. P., Seinfeld, J. H., Adams, P. *Formation and cycling of aerosol in the global troposphere*, *Atmospheric Environment*, 34, 4215-4240, **2000**.
- Reff, A., Eberly, S., Bhave, P., *Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods*, *Air & Waste Manage. Assoc.*, 57, 146-154, **2007**.
- Saldiva P. H. N., King M, Delmonte V. L. C., Macchione M., Parada M. A. C., Deliberto M. L., Sakae R. S., Criado, P. M. P., Silveria, P. L. P., Zin, W. A., Böhm, G. M.,

- Respiratory alterations due to urban air pollution: an experimental study in rats.* Environmental Research, 57:19-33, **1992**.
- Saldiva P. H., Lichtenfels A. J., Paiva P. S., Barone I. A., Martins M. A., Massad E., *Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in Sao Paulo, Brazil: a preliminary report.* Environmental Research, 65 (2), 218-225, **1994**.
- Sanchez-Ccoyllo, O. R., *Identificação da contribuição das fontes locais e remotas de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo.* Tese de Doutorado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, **2002**.
- Sanchez-Ccoyllo, O. R., Andrade, M. F., *The influence of meteorological conditions on the behavior of pollution concentration in São Paulo, Brazil.* Environmental Pollution, 116, 257- 263, **2002**.
- Sanchez-Ccoyllo, O. R., Ynoue, Y. R., Martins, D. L., Astolfo, R., Miranda, M. R., Freitas, D. E., Borges, S. A., Fornaro, A., Moreira, A., Andrade, F. M.,: *Vehicular particulate matter emissions from road tunnels in Sao Paulo city, Brazil.* Environmental Monitoring and Assessment, Environ Monit Assess, **2008**.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change, Willey, New York, **2006**.
- Shepherd, M., *Perspective for managing PM*, acessado em julho de **2012**, site <http://www.narsto.org/section.src?SID=6>.
- Shepherd, J. M., Burian, S. J., *Detection of urban-induced rainfall anomalies in major coastal city*, Earth Interactions, 1, nº 6, 1-17, **2003**.
- Shepherd, J. M., Pierce, H., Negri, A. J., *Rainfall modification by major urban areas: observations from rain radar on the TRMM satellite*, Journal of Applied Meteorology, 41, 689-701, **2002**.

- Thurton, G. D., Spengler, J. D., *A multivariate assessment of meteorological influences on inhalable particle source impacts*. Journal of climate and Applied Meteorology 24 (11), 1245-1256, **1985**.
- Whitby, K. T., *The physical characterization of sulfur aerosols*, Atmospheric Environment, 12, 135-159, **1978**.
- Wilks, D. *Statistical Methods in the Atmosphere Sciences*, 2nd Ed., Academic Press, San Diego, **1995**.
- Yamasoe, M. A., *Estudo da composição elementar e iônica de aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia*, Dissertação de mestrado do Instituto de Física – Universidade de São Paulo, **1994**.
- Ynoue, R. Y., *Modelagem numérica da formação, crescimento e transporte das partículas inorgânicas secundárias constituintes do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo*. Tese de doutorado do Instituto de Astronomia Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, **2004**.

ANEXO A

A seguir são apresentados os dados utilizados para o desenvolvimento do trabalho. Na tabela A.1 estão as as concentrações de MP_{2,5} e BC, na Tabela A.2 as concentrações elementares e na Tabela A.3 as concentrações iônicas.

Tabela A. 1: Concentrações de MP_{2,5} e BC ($\mu\text{g m}^{-3}$), obtidos pelo método de gravimetria e refletância, respectivamente.

Data	MP _{2,5}	BC	Data	MP _{2,5}	BC	Data	MP _{2,5}	BC	Data	MP _{2,5}	BC
02/06/07	11,55	1,92	02/07/07	12,69	2,80	27/07/07	6,00	1,26	26/08/07	10,24	2,02
03/06/07	12,23	1,86	04/07/07	38,35	20,98	28/07/07	18,17	4,44	28/08/07	20,21	5,37
04/06/07	22,19	7,49	05/07/07	34,29	21,90	30/07/07	27,31	11,56	29/08/07	9,65	1,68
05/06/07	39,39	13,40	07/07/07	5,93	1,67	31/07/07	34,07	2,58	30/08/07	6,80	2,13
07/06/07	29,07	4,22	08/07/07	10,31	1,13	01/08/07	23,38	8,73	31/08/07	9,86	2,97
08/06/07	22,24	3,99	10/07/07	6,71	1,50	02/08/07	7,53	2,37	01/09/07	18,35	1,90
10/06/07	17,00	6,28	11/07/07	24,85	6,87	03/08/07	6,56	1,76	02/09/07	6,17	2,73
11/06/07	16,87	5,73	12/07/07	12,69	3,67	05/08/07	11,43	3,79	03/09/07	29,26	8,13
12/06/07	27,88	11,10	13/07/07	26,65	9,17	06/08/07	22,36	8,32	04/09/07	42,79	20,53
13/06/07	18,85	7,98	14/07/07	11,75	1,41	07/08/07	16,95	5,98	05/09/07	28,39	5,12
14/06/07	9,09	3,88	15/07/07	28,51	8,65	08/08/07	80,14	8,19	06/09/07	44,27	9,30
15/06/07	8,11	2,22	16/07/07	18,18	4,73	12/08/07	19,26	3,52	13/09/07	76,66	12,58
17/06/07	8,53	1,34	17/07/07	12,97	3,51	13/08/07	36,87	21,28	14/09/07	16,99	3,31
19/06/07	37,83	17,61	18/07/07	12,19	3,18	14/08/07	30,18	13,38	15/09/07	46,48	2,02
20/06/07	36,63	20,05	19/07/07	27,58	13,40	15/08/07	26,58	4,78	16/09/07	62,12	1,01
22/06/07	23,25	12,44	20/07/07	45,34	13,64	16/08/07	13,91	1,65	17/09/07	74,18	2,83
24/06/07	7,96	1,25	21/07/07	24,67	5,45	17/08/07	6,76	1,42	24/09/07	6,73	1,17
26/06/07	20,94	7,05	22/07/07	6,75	0,92	20/08/07	9,22	2,17	26/09/07	6,58	2,37
27/06/07	5,44	0,72	23/07/07	15,05	4,50	21/08/07	10,05	2,62	27/09/07	22,76	14,01
28/06/07	16,54	2,85	24/07/07	8,13	1,92	23/08/07	71,21	24,98	28/09/07	12,43	3,27
30/06/07	6,62	0,78	25/07/07	14,24	1,69	24/08/07	10,98	2,47	29/09/07	8,12	1,00
01/07/07	16,41	5,11	26/07/07	16,99	3,20	25/08/07	5,99	1,20	01/10/07	9,61	2,33

Tabela A. 1: Continuação.

Data	MP _{2,5}	BC
02/10/07	14,57	5,30
03/10/07	20,46	5,63
04/10/07	38,00	15,70
05/10/07	27,34	7,13
07/10/07	5,37	0,37
08/10/07	14,58	2,91
09/10/07	8,33	1,81
10/10/07	9,82	2,56
11/10/07	9,30	2,75
12/10/07	6,04	0,91
13/10/07	5,35	0,92
14/10/07	5,28	0,61
16/10/07	11,64	3,10
17/10/07	6,92	2,99
18/10/07	14,77	2,45
23/10/07	8,89	1,09
24/10/07	9,70	1,57
25/10/07	13,34	3,69
26/10/07	12,17	2,76
27/10/07	12,70	1,54
28/10/07	6,94	1,39
30/10/07	27,80	9,22
01/11/07	8,91	2,83
02/11/07	9,57	2,14
03/11/07	9,26	1,14

Data	MP _{2,5}	BC
04/11/07	8,68	1,75
05/11/07	11,11	3,14
06/11/07	7,69	1,14
07/11/07	17,10	5,05
08/11/07	12,87	2,32
09/11/07	15,48	5,82
10/11/07	7,64	1,35
11/11/07	7,15	1,15
14/11/07	8,43	1,81
15/11/07	7,56	0,96
16/11/07	7,76	1,14
20/11/07	8,50	2,32
21/11/07	9,14	2,54
22/11/07	10,36	2,46
25/11/07	6,65	1,45
26/11/07	13,50	3,70
27/11/07	8,71	2,45
28/11/07	6,89	1,78
29/11/07	8,19	1,94
30/11/07	8,92	1,36
03/12/07	10,71	2,51
07/12/07	14,80	3,06
09/12/07	6,92	1,09
12/12/07	6,47	1,61
15/12/07	8,39	1,41

Data	MP _{2,5}	BC
16/12/07	5,20	0,82
17/12/07	7,25	2,28
18/12/07	10,12	2,77
19/12/07	8,71	2,55
20/12/07	7,40	2,75
21/12/07	12,04	2,30
22/12/07	10,03	1,57
23/12/07	9,29	1,68
25/12/07	7,10	1,14
30/12/07	6,03	0,75
31/12/07	9,89	1,31
03/01/08	9,83	2,09
06/01/08	4,26	0,73
07/01/08	10,01	2,81
12/01/08	2,90	0,46
13/01/08	2,90	0,42
15/01/08	29,36	2,99
17/01/08	6,56	2,39
18/01/08	7,02	2,54
19/01/08	3,24	0,87
21/01/08	5,58	1,58
22/01/08	3,82	1,10
23/01/08	3,35	0,65
24/01/08	5,30	0,61
25/01/08	4,09	1,08

Data	MP _{2,5}	BC
26/01/08	0,66	0,51
27/01/08	1,77	0,21
28/01/08	8,80	1,67
31/01/08	5,94	2,72
01/02/08	5,40	2,16
06/02/08	12,12	3,48
07/02/08	11,31	3,36
08/02/08	6,61	1,17
09/02/08	7,51	1,48
12/02/08	6,33	1,76
13/02/08	7,91	2,31
14/02/08	9,00	2,52
16/02/08	10,28	1,70
17/02/08	6,42	1,23
18/02/08	6,44	1,68
19/02/08	7,28	2,39
28/02/08	8,49	1,78
29/02/08	8,77	2,78
01/03/08	12,38	3,39
03/03/08	7,86	1,58
04/03/08	7,82	1,85
05/03/08	12,03	3,09
06/03/08	14,13	3,89
08/03/08	21,12	2,50
09/03/08	17,63	2,05

Tabela A. 1: Continuação.

Data	MP _{2,5}	BC	Data	MP _{2,5}	BC	Data	MP _{2,5}	BC	Data	MP _{2,5}	BC
10/03/08	15,50	2,31	18/04/08	7,47	2,49	22/05/08	21,5	3,6	06/07/08	5,80	0,59
21/03/08	6,66	1,14	22/04/08	21,32	7,43	01/06/08	10,42	1,96	07/07/08	10,10	1,55
23/03/08	8,70	2,30	24/04/08	9,01	2,71	03/06/08	26,15	8,81	08/07/08	4,33	0,91
24/03/08	20,56	8,95	26/04/08	8,40	2,03	05/06/08	17,72	7,32	09/07/08	4,33	1,30
25/03/08	11,69	2,96	27/04/08	7,52	2,68	06/06/08	17,27	9,85	10/07/08	6,16	0,58
27/03/08	4,65	0,71	28/04/08	10,77	5,05	07/06/08	13,96	5,45	12/07/08	1,63	---
28/03/08	4,95	0,74	30/04/08	17,56	4,18	08/06/08	4,25	1,20	13/07/08	7,36	2,91
29/03/08	15,70	5,57	01/05/08	20,86	4,73	09/06/08	40,44	7,87	14/07/08	11,99	3,84
30/03/08	7,16	1,68	02/05/08	26,49	10,88	10/06/08	52,92	19,50	15/07/08	3,75	0,93
31/03/08	14,83	5,46	03/05/08	5,31	0,70	11/06/08	3,95	1,03	16/07/08	1,51	0,10
01/04/08	11,86	3,49	04/05/08	43,73	12,79	15/06/08	5,91	0,91	17/07/08	1,82	0,25
02/04/08	33,19	7,17	05/05/08	86,21	23,86	16/06/08	3,84	1,15	18/07/08	6,91	1,86
03/04/08	16,04	4,62	06/05/08	40,46	18,13	17/06/08	5,95	1,11	24/07/08	2,20	0,19
04/04/08	25,21	7,74	07/05/08	40,23	19,65	18/06/08	7,82	1,27	25/07/08	11,11	2,60
05/04/08	35,21	10,56	08/05/08	8,63	3,99	20/06/08	16,06	2,73	26/07/08	18,54	7,31
06/04/08	14,63	5,19	09/05/08	5,34	0,97	21/06/08	4,87	0,68	27/07/08	7,80	2,11
07/04/08	8,70	2,72	10/05/08	9,08	2,16	23/06/08	9,60	3,57	29/07/08	6,76	1,69
08/04/08	11,09	3,91	11/05/08	27,19	6,29	24/06/08	7,91	3,48	30/07/08	3,18	0,43
09/04/08	17,59	7,80	12/05/08	4,71	0,89	26/06/08	6,39	1,65	31/07/08	1,49	0,05
10/04/08	13,91	3,97	13/05/08	10,93	4,14	27/06/08	6,23	1,63	01/08/08	6,16	2,10
12/04/08	2,27	0,03	14/05/08	8,42	3,51	28/06/08	8,43	2,86	04/08/08	1,23	0,13
13/04/08	11,88	2,51	15/05/08	22,59	10,67	29/06/08	2,19	0,52	07/08/08	11,30	2,71
15/04/08	3,99	0,21	16/05/08	13,16	5,76	01/07/08	5,45	1,70	08/08/08	2,31	0,16
16/04/08	15,31	2,77	17/05/08	33,16	10,23	04/07/08	11,51	0,36	12/08/08	6,67	1,84
17/04/08	8,77	2,36	18/05/08	18,36	8,21	05/07/08	9,32	2,67	13/08/08	1,45	0,06

Tabela A. 2: Concentrações elementares (ng m⁻³) obtidas pelo método de Refletância por Raio - X.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
02/06/07	44,96	---	72,12	101,68	---	170,84	231,16	685,37	129,03	3,98	0,38	0,36	3,97	62,37	---	0,64	13,84	---	4,42
03/06/07	---	---	130,85	200,51	---	174,69	444,99	817,12	75,72	6,25	0,12	0,77	5,87	86,32	0,18	0,21	13,57	---	3,26
04/06/07	32,09	---	121,52	194,39	3,55	262,30	203,51	950,76	106,98	10,17	0,02	1,13	5,33	152,37	0,41	3,26	27,53	---	5,72
05/06/07	188,27	---	185,00	323,43	8,65	376,02	237,72	1092,89	155,46	19,73	1,93	2,22	8,74	290,90	---	14,28	53,91	---	10,43
07/06/07	14,84	---	46,42	52,95	16,60	1209,90	79,83	308,51	28,33	3,16	3,11	0,29	1,08	76,39	0,35	0,24	13,04	0,19	3,40
08/06/07	---	---	37,47	85,98	10,21	731,34	40,96	271,55	66,38	6,37	1,40	0,09	2,12	78,33	---	---	11,69	---	2,74
10/06/07	---	---	9,16	57,37	6,16	351,07	15,04	278,48	21,63	3,82	0,30	---	0,98	77,60	---	0,38	15,36	0,35	2,44
11/06/07	88,00	---	140,73	80,64	15,10	652,36	50,77	210,34	28,35	2,99	1,02	---	25,43	---	---	---	8,77	1,22	4,38
12/06/07	---	---	28,15	139,11	13,63	632,36	49,23	293,29	45,69	10,22	1,99	0,51	4,23	207,88	0,36	6,10	24,96	---	2,84
13/06/07	---	---	---	62,30	2,40	345,80	19,34	355,68	30,98	5,42	0,86	2,26	6,50	116,91	0,94	4,29	46,67	1,43	1,44
14/06/07	5,61	---	19,95	22,51	1,31	151,84	---	95,01	8,33	3,41	0,28	0,34	0,57	48,01	---	---	8,40	---	1,21
15/06/07	---	---	24,39	25,71	0,05	187,58	---	213,11	8,58	0,83	1,59	0,34	0,07	25,45	0,63	---	3,51	---	1,49
17/06/07	---	---	26,38	21,86	3,22	183,84	4,47	194,69	13,09	0,71	0,69	0,72	1,67	43,28	2,16	---	12,74	0,25	2,44
19/06/07	113,79	---	32,84	161,86	16,66	814,83	36,80	452,97	61,96	13,41	0,77	1,04	9,77	282,42	---	7,87	67,02	---	3,39
20/06/07	16,11	---	234,10	413,11	17,95	764,94	8,36	884,06	124,35	31,31	3,25	0,46	12,00	393,78	1,01	12,62	69,59	6,12	4,68
22/06/07	149,28	---	134,19	316,32	4,54	389,43	14,40	630,97	75,56	18,45	1,56	1,22	4,67	239,98	0,72	5,34	39,21	2,03	8,94
24/06/07	75,33	---	30,53	109,30	2,71	98,18	13,47	186,40	34,34	2,16	2,64	0,32	1,28	42,92	1,66	---	5,75	0,73	1,85
26/06/07	8,37	---	24,47	48,09	10,30	622,17	142,00	275,45	19,55	4,00	4,01	3,54	4,48	98,40	0,68	1,26	42,55	4,94	3,03
27/06/07	---	---	---	30,88	0,81	92,63	2,74	66,23	0,90	1,49	3,85	1,67	0,36	13,27	3,56	---	4,10	---	0,64
28/06/07	---	---	37,03	46,88	---	349,87	22,95	283,25	19,78	2,37	1,05	0,96	1,61	50,97	---	---	10,43	0,24	2,45
30/06/07	---	---	54,00	25,96	0,52	217,10	14,90	407,63	13,47	0,53	---	0,15	1,33	27,98	---	---	12,22	0,15	2,87
01/07/07	---	---	16,34	45,37	6,62	384,40	72,83	242,40	27,26	3,59	0,35	0,12	1,49	92,66	---	0,47	25,11	0,82	2,49
02/07/07	---	---	---	35,29	15,38	469,73	44,27	150,81	15,46	1,67	1,30	---	1,12	43,52	---	---	9,84	2,23	3,50
04/07/07	135,70	---	162,99	316,43	12,66	694,35	52,58	895,76	143,12	25,60	4,03	1,95	12,07	409,12	2,20	16,08	80,73	---	11,96
05/07/07	---	---	178,36	428,15	8,42	454,25	25,59	639,80	139,13	26,84	1,33	0,52	7,27	383,16	---	7,40	34,53	1,31	3,82
07/07/07	146,47	3,42	34,44	---	---	24,69	0,46	27,38	13,06	0,07	0,31	---	0,14	12,60	---	---	1,39	0,32	0,50
08/07/07	---	---	---	7,16	1,29	58,10	253,85	127,89	48,85	0,70	---	0,02	0,70	17,60	0,07	1,12	2,56	0,44	1,71

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
10/07/07	---	---	49,71	5,30	---	174,63	406,97	777,31	26,55	0,47		0,17	0,78	15,40	0,47	---	4,47	---	4,39
11/07/07	---	---	76,77	111,83	2,40	593,97	386,10	1082,85	110,69	8,30	2,09	3,09	8,50	151,42	1,28	5,47	77,94	4,11	6,51
12/07/07	---	---	33,11	39,25	4,83	425,50	35,93	98,55	18,14	2,42	0,16	0,05	0,71	53,90	0,21	0,80	10,38	---	3,42
13/07/07	---	---	18,21	86,79	8,29	598,39	100,69	398,71	36,66	5,98	1,31	0,54	1,94	131,99	---	2,45	15,91	---	3,70
14/07/07	30,59	---	64,18	52,49	1,86	310,73	266,90	1143,50	62,62	1,87	0,08	---	4,96	41,38	---	---	16,61	---	4,58
15/07/07	---	---	38,19	86,01	0,57	356,04	390,69	707,14	51,83	6,43	1,17	1,44	6,00	156,92	---	4,15	60,91	0,85	6,61
16/07/07	---	---	12,48	64,19	12,44	529,37	123,51	225,94	35,48	3,22	1,32	---	1,36	119,27	1,09	1,17	11,11	0,31	2,62
17/07/07	---	---	17,53	19,57	5,47	475,87	43,12	166,21	8,97	0,45	0,98	0,05	0,74	37,12	---	---	4,10	1,23	1,52
18/07/07	---	---	27,59	56,05	0,23	358,79	181,83	921,96	35,67	1,75	0,76	1,11	2,59	56,23	---	0,80	12,50	---	7,21
19/07/07	---	---	76,30	---	---	270,49	---	75,10	10,43	1,35	1,71	6,27	---	0,23	---	---	1,91	---	---
20/07/07	26,74	---	43,96	73,59	0,31	354,81	152,15	936,81	148,89	6,11	0,30	0,63	4,31	144,73	---	30,4	30,02	---	10,3
21/07/07	---	---	57,12	60,11	6,42	552,57	105,92	454,44	28,04	3,50	0,71	0,74	1,65	73,14	0,02	2,05	21,32	0,53	4,85
22/07/07	64,16	---	4,18	1,09	0,54	119,28	12,12	226,70	5,83	0,26	0,02	0,11	0,25	10,11	---	---	4,50	---	2,55
23/07/07	---	---	102,11	143,73	---	312,35	215,39	929,67	66,96	5,71	1,45	0,30	5,30	99,63	0,08	0,80	39,03	1,60	5,51
24/07/07	45,25	---	17,45	78,41	1,12	147,25	45,30	290,58	34,00	2,95	0,56	---	1,85	56,93	0,16	---	10,63	0,02	2,26
25/07/07	80,62	---	74,54	125,26	---	398,01	---	129,21	5,06	0,43	---	7,34	---	---	0,38	10,7	---	4,14	---
26/07/07	30,86	---	69,30	118,90	1,87	233,70	56,11	903,72	67,03	3,63	0,02	0,43	4,73	77,14	---	0,04	18,04	---	4,51
27/07/07	213,52	---	28,00	31,16	---	95,10	513,41	56,48	27,13	1,07	0,19	---	---	23,74	---	---	1,57	0,51	3,17
28/07/07	238,48	---	32,26	52,99	1,82	204,62	158,76	298,74	24,80	3,50	0,84	0,25	1,34	47,42	---	0,43	26,71	---	4,28
30/07/07	202,40	---	63,11	164,35	7,47	554,39	124,71	418,75	77,44	13,57	2,04	0,60	6,40	210,04	---	10,5	40,37	0,72	5,01
31/07/07	114,07	---	14,74	41,95	---	170,01	11,74	140,60	23,09	2,57	0,73	0,84	1,94	61,13	---	0,47	13,21	0,75	2,80
01/08/07	---	---	30,89	115,57	16,17	741,25	62,48	353,64	47,89	9,65	2,01	0,52	3,61	145,18	0,13	3,09	20,03	0,54	4,33
02/08/07	---	---	---	---	---	132,18	0,32	85,31	13,34	0,31	0,14	0,23	0,57	22,07	---	---	6,99	---	2,70
03/08/07	---	---	27,81	33,58	---	123,54	4,21	327,61	15,20	2,22	---	---	1,16	32,02	---	---	9,09	---	0,92
05/08/07	---	---	---	29,60	2,22	213,76	0,83	100,02	13,44	1,72	0,36	0,66	0,64	47,09	---	---	5,63	---	1,45
06/08/07	---	---	50,08	77,56	3,02	423,55	8,49	780,80	38,46	4,84	---	0,94	5,27	105,86	---	---	22,35	---	2,19
07/08/07	300,13	---	48,30	48,55	3,44	496,16	5,15	453,71	33,71	3,84	0,88	2,23	4,81	113,20	0,93	3,84	55,53	0,35	5,71

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
12/08/07	103,54	---	---	72,31	8,70	626,58	8,88	234,03	16,52	2,87	0,54	0,98	2,29	55,47	---	2,27	12,95	---	4,64
13/08/07	225,16	---	62,82	344,28	12,74	802,13	16,12	603,98	77,99	16,94	---	2,03	5,91	261,40	1,53	19,42	47,86	0,71	7,11
14/08/07	71,90	---	63,00	215,71	5,57	555,18	4,44	606,90	55,92	9,76	1,03	1,91	7,97	177,05	0,34	2,61	65,21	---	5,75
15/08/07	65,93	---	23,30	143,92	---	322,25	4,56	293,10	21,63	3,17	0,05	---	0,58	55,57	---	---	6,54	---	4,72
16/08/07	---	---	---	86,15	---	70,90	10,46	32,89	20,31	0,55	0,50	0,05	0,92	14,06	---	1,48	2,14	0,04	2,47
17/08/07	39,57	---	---	91,18	2,20	38,25	32,19	19,85	5,80	0,01	0,36	1,44	0,99	11,78	0,58	0,77	2,13	---	1,82
20/08/07	---	---	13,89	145,79	0,66	259,69	8,72	451,10	19,49	2,00	---	0,25	1,35	22,81	---	---	4,74	---	2,85
21/08/07	38,65	---	1,36	73,66	---	149,78	10,21	93,00	17,59	2,31	---	---	2,05	44,74	---	0,11	6,55	---	2,31
23/08/07	20,03	---	63,85	367,42	24,67	1209,99	33,95	690,85	89,04	20,22	0,84	1,84	10,27	357,41	0,55	14,02	54,20	---	12,46
24/08/07	---	---	---	62,51	---	240,74	2,89	117,83	9,81	0,75	0,03	0,87	1,04	27,22	---	---	3,60	---	2,77
25/08/07	---	---	10,17	15,47	0,01	114,58	---	125,77	5,62	0,26	---	0,50	0,15	15,83	0,38	1,10	3,29	0,71	2,27
26/08/07	---	---	47,01	50,90	---	106,83	54,49	407,43	11,52	0,23	---	0,88	2,56	22,52	---	---	7,42	---	2,51
28/08/07	---	---	50,41	125,77	2,53	389,32	11,21	261,65	25,36	3,99	0,77	---	1,45	79,76	0,66	1,25	20,34	0,03	3,56
29/08/07	123,70	---	12,56	46,64	---	89,44	37,86	39,71	10,37	0,79	0,03	0,60	0,80	21,31	---	---	1,64	---	1,79
30/08/07	84,99	---	---	20,58	---	137,34	5,83	46,70	16,01	0,90	---	---	0,62	29,90	---	---	2,60	---	2,52
31/08/07	---	---	44,06	96,68	5,17	288,77	---	103,39	11,81	4,26	0,65	0,15	0,92	49,17	0,29	1,01	4,97	0,45	3,03
01/09/07	---	---	---	81,58	---	95,80	20,91	81,42	35,96	0,53	---	0,86	0,49	21,26	---	---	5,57	---	2,34
02/09/07	13,91	---	---	15,53	0,97	176,83	---	38,53	8,04	2,53	0,18	0,22	---	43,89	---	0,71	3,40	---	1,02
03/09/07	62,57	---	1,31	73,37	45,33	1957,04	---	203,01	30,44	6,45	0,72	0,42	2,39	112,21	0,05	2,92	19,28	0,37	3,27
04/09/07	73,06	---	26,75	156,79	19,47	937,00	6,74	555,69	49,62	11,87	0,91	1,28	7,16	220,28	0,09	4,79	43,63	---	5,51
05/09/07	---	---	---	102,53	13,29	879,09	6,82	374,53	29,73	4,50	1,97	---	3,48	82,77	---	3,07	20,26	0,12	5,67
06/09/07	---	---	11,67	108,01	23,87	983,00	22,64	506,90	34,50	7,06	1,00	1,68	6,35	132,99	---	2,12	29,29	---	6,92
13/09/07	227,13	---	146,14	381,11	20,36	1247,01	15,02	592,02	100,85	20,29	2,18	0,29	7,86	272,33	0,65	14,71	55,25	0,52	13,30
14/09/07	---	---	---	136,62	10,93	813,59	---	270,13	27,49	4,12	0,69	0,44	2,15	60,78	---	---	9,59	---	3,81
15/09/07	205,20	---	---	40,07	10,94	871,69	1,03	174,29	19,27	1,71	---	---	0,78	30,12	---	---	3,99	---	4,23
16/09/07	323,06	---	20,79	17,73	---	141,43	14,64	52,57	16,28	0,81	0,32	---	0,11	20,73	---	0,17	1,71	---	2,22
17/09/07	147,01	---	28,27	46,12	6,12	260,68	---	64,74	30,38	2,48	0,25	0,61	1,97	53,59	0,18	2,35	7,05	---	1,79

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
24/09/07	---	---	14,82	45,52	---	142,77	220,31	306,16	23,80	1,82	0,01	---	1,83	21,54	---	0,67	2,64	---	3,51
26/09/07	105,42	---	---	23,00	2,81	152,27	1,82	79,68	16,29	1,99	0,07	---	1,37	49,35	0,06	2,12	5,63	0,44	0,53
27/09/07	109,97	---	---	47,57	4,19	361,08	3,89	291,88	23,87	6,49	0,14	0,47	4,19	135,56	---	5,69	18,37	---	3,11
28/09/07	204,03	---	4,88	56,82	7,14	585,79	---	175,76	23,34	2,02	0,28	---	1,79	56,38	---	1,54	6,86	---	3,98
29/09/07	100,77	---	---	21,91	3,52	488,00	---	77,32	4,90	0,58	0,24	0,10	0,28	21,28	---	---	2,18	---	1,37
01/10/07	459,79	23,8	37,74	72,47	4,43	368,57	---	136,30	27,78	3,02	---	---	3,90	64,50	---	1,23	8,83	0,02	3,03
02/10/07	262,83	---	26,73	114,32	5,14	506,87	1,41	284,41	40,72	5,99	0,76	0,85	4,22	95,69	---	0,51	37,36	0,08	5,10
03/10/07	120,97	---	21,87	111,83	4,57	634,59	6,98	281,46	33,91	5,36	0,43	0,18	3,72	80,25	---	---	24,02	0,04	4,62
04/10/07	124,86	---	38,84	139,52	21,74	923,77	43,90	562,87	54,28	11,52	1,72	---	8,27	214,99	---	7,98	39,90	---	6,91
05/10/07	42,25	---	---	51,66	12,30	969,48	1,05	288,99	28,33	3,65	0,69	0,85	2,69	69,53	---	---	16,40	---	5,74
07/10/07	3,29	11,2	0,86	11,83	6,74	46,34	11,69	18,04	14,72	---	0,17	0,56	0,18	10,42	0,27	1,64	1,65	0,59	1,45
08/10/07	---	19,6	---	98,62	9,73	650,82	0,92	105,16	76,21	6,70	---	0,52	3,20	141,12	---	1,34	4,86	---	3,39
09/10/07	---	---	---	58,04	---	114,52	0,84	67,10	4,38	0,68	---	0,45	1,15	23,40	---	---	4,69	---	2,19
10/10/07	147,92	---	---	26,32	3,90	254,06	---	94,96	9,21	2,25	0,82	1,05	1,37	34,56	0,60	1,26	3,76	---	1,04
11/10/07	6,48	---	---	21,16	3,20	243,68	0,59	86,68	4,68	0,61	0,10	0,45	0,88	26,95	---	---	7,32	0,22	2,87
12/10/07	39,89	---	33,44	27,60	---	83,64	25,94	286,52	16,37	0,96	---	1,51	0,85	15,28	---	0,95	3,01	---	0,50
13/10/07	103,51	---	20,35	14,43	2,04	73,38	24,58	42,17	14,61	0,13	0,03	1,40	1,28	17,78	---	---	0,91	---	0,07
14/10/07	---	---	---	0,57	---	57,66	29,37	20,89	3,83	0,29	---	0,11	0,19	10,41	---	---	0,90	---	1,94
16/10/07	---	---	31,22	28,46	---	184,91	32,36	589,95	32,87	2,71	0,22	---	4,70	50,68	---	1,75	12,44	---	1,46
17/10/07	---	---	---	6,98	---	133,07	3,44	94,81	8,92	0,54	0,00	0,40	1,02	14,84	---	---	2,22	---	0,58
18/10/07	97,71	---	16,50	14,05	9,11	414,79	---	68,97	12,77	1,40	0,90	---	1,15	37,92	0,95	0,73	4,21	0,11	3,50
23/10/07	166,58	14,5	5,27	50,87	2,28	99,77	105,87	31,67	21,58	1,65	0,26	0,21	1,16	39,79	---	1,15	1,35	---	3,02
24/10/07	134,31	---	---	37,23	2,79	414,61	---	63,75	22,28	2,07	---	0,51	1,81	41,57	---	---	4,75	---	2,97
25/10/07	139,99	---	26,66	142,82	3,38	273,28	15,82	285,09	47,83	6,16	0,39	---	3,73	94,83	0,15	5,77	22,55	0,09	2,18
26/10/07	---	---	---	85,12	---	248,78	---	170,95	24,81	3,47	0,31	0,05	1,06	51,93	---	---	9,74	0,67	2,01
27/10/07	72,81	11,2	---	113,19	---	285,89	3,02	92,26	16,68	3,00	---	0,45	1,24	44,50	---	---	5,23	---	2,38
28/10/07	---	---	26,10	58,84	0,37	255,50	---	91,97	16,25	2,18	1,04	---	1,76	37,66	0,41	1,10	4,25	---	1,59

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
30/10/07	13,78	---	24,61	108,30	19,27	1069,55	3,80	530,14	39,50	8,27	1,03	0,38	8,37	179,49	0,74	7,81	76,51	0,83	4,20
01/11/07	108,51	---	0,37	27,27	---	5,43	88,97	14,21	2,98	0,48	---	1,02	---	---	0,30	10,14	---	2,61	---
02/11/07	86,17	---	---	41,32	1,58	238,18	2,16	114,86	17,12	1,91	0,25	0,88	1,35	41,59	---	---	8,39	0,05	2,85
03/11/07	129,49	---	12,28	31,19	---	191,48	138,17	173,16	26,87	1,68	---	0,59	1,82	24,11	---	---	5,58	---	2,20
04/11/07	---	---	---	61,05	---	106,07	36,50	95,44	21,40	1,80	0,15	---	0,68	38,55	---	---	5,56	---	2,10
05/11/07	21,17	---	2,51	95,69	4,33	413,00	---	194,83	34,79	4,12	0,85	0,59	2,27	57,81	---	1,72	22,34	0,85	4,23
06/11/07	30,54	---	---	27,40	---	159,49	---	41,68	7,01	1,30	0,37	0,05	1,08	27,37	0,20	---	10,47	0,35	1,68
07/11/07	135,01	---	16,00	65,31	13,33	817,58	---	198,90	31,48	4,68	---	0,21	2,19	65,28	---	1,78	19,89	---	3,42
08/11/07	34,90	---	7,54	29,42	0,14	408,56	---	103,50	13,65	0,80	---	---	0,78	31,51	---	---	3,87	---	3,15
09/11/07	171,31	---	32,31	78,92	---	282,64	0,89	283,46	24,06	4,05	0,09	0,53	2,83	84,75	---	---	11,18	0,45	2,26
10/11/07	21,18	---	---	24,74	---	145,25	2,61	203,68	8,38	0,75	0,04	---	1,09	15,29	0,22	---	4,89	---	1,93
11/11/07	34,93	---	17,29	67,86	---	91,75	0,18	162,49	7,63	1,52	---	0,44	0,94	25,84	---	---	3,02	---	1,60
14/11/07	---	---	8,56	51,72	2,14	418,58	2,57	138,18	20,02	1,81	---	0,59	2,88	39,28	---	0,42	12,01	0,66	1,73
15/11/07	41,28	---	5,02	23,99	1,36	113,61	279,01	46,03	22,08	0,48	---	---	0,83	24,88	---	0,56	3,03	0,98	2,72
16/11/07	83,50	---	6,01	22,49	0,56	320,37	---	58,74	12,17	1,21	---	---	1,09	24,75	---	---	2,23	---	1,55
20/11/07	---	---	---	52,32	---	182,61	---	64,46	11,68	1,13	---	0,54	1,30	31,40	---	---	2,82	0,03	2,27
21/11/07	76,57	---	36,36	73,82	1,57	374,02	---	81,30	25,75	3,65	0,69	---	1,66	52,92	0,44	1,17	5,00	0,05	2,58
22/11/07	285,39	6,44	---	44,91	9,06	483,77	---	109,32	17,75	2,17	0,67	0,63	1,32	42,27	0,05	---	4,92	---	2,79
25/11/07	380,68	---	---	23,65	3,09	255,69	1,08	63,46	18,99	0,35	0,60	0,37	0,37	26,49	---	0,73	1,58	---	1,21
26/11/07	114,48	---	---	83,88	5,66	607,76	---	146,63	26,02	2,72	0,87	0,28	3,63	55,93	---	0,34	11,33	---	3,52
27/11/07	211,44	19,42	---	44,02	1,27	245,74	6,62	56,30	26,84	2,31	0,17	---	0,33	39,90	0,51	1,98	5,51	0,85	3,46
28/11/07	---	---	---	39,52	---	161,13	2,49	48,10	8,67	0,63	0,12	0,55	0,94	22,26	---	---	2,93	---	2,99
29/11/07	77,68	20,16	3,80	53,38	---	211,29	---	31,71	23,78	2,55	---	---	0,17	36,56	---	0,59	1,36	0,08	1,89
30/11/07	399,74	---	23,18	58,43	5,19	248,26	---	34,59	17,21	2,32	---	0,01	0,17	31,31	0,08	0,80	1,10	0,64	2,13
03/12/07	74,60	---	4,88	58,76	16,86	851,18	---	46,40	23,17	2,50	0,81	1,25	1,03	44,74	0,01	1,20	4,15	0,26	3,05
07/12/07	202,12	---	69,10	139,51	2,89	697,65	---	450,35	67,74	5,54	---	3,56	14,35	167,68	0,00	1,97	22,07	1,46	4,55
09/12/07	---	---	---	101,66	2,05	230,06	---	54,96	21,01	2,03	0,35	0,25	1,34	37,44	---	0,04	2,55	0,09	1,91

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
12/12/07	136,53	---	23,80	136,21	0,58	186,89	230,24	60,60	61,48	4,55	0,50	---	1,88	80,50	---	0,07	3,15	0,52	2,47
15/12/07	458,98	---	45,01	107,76	5,34	457,14	48,88	89,55	38,74	3,92	0,90	0,28	1,08	51,15	0,08	---	2,17	0,29	1,92
16/12/07	38,74	---	---	18,62	---	110,31	234,34	30,11	19,29	0,51	---	0,12	---	21,29	---	---	0,92	---	1,41
17/12/07	367,74	10,58	8,22	33,26	0,19	294,05	1,97	47,35	25,12	2,36	---	---	0,41	39,54	---	---	3,67	---	1,60
18/12/07	---	---	---	74,66	6,09	540,23	12,92	132,18	40,63	3,76	0,76	0,10	1,60	66,07	0,04	1,49	7,09	0,73	1,85
19/12/07	170,43	0,31	---	27,41	---	332,70	---	49,91	15,38	2,47	0,40	0,14	0,07	35,43	---	---	2,54	---	2,05
20/12/07	66,62	---	---	34,28	---	226,98	---	49,43	19,99	2,39	---	0,36	0,62	44,09	---	---	3,24	---	1,59
21/12/07	186,40	---	43,14	150,63	8,66	619,22	---	163,42	33,09	5,92	0,24	0,23	1,67	79,48	0,56	0,94	8,93	---	1,74
22/12/07	189,89	---	26,50	81,52	9,83	704,11	---	99,21	20,49	4,19	0,61	---	1,11	41,67	---	---	3,68	---	2,15
23/12/07	74,14	---	21,91	61,86	16,47	799,98	---	85,89	26,22	4,10	0,60	0,03	0,79	45,04	---	2,64	7,33	0,17	3,47
25/12/07	---	---	---	17,72	---	235,06	---	77,79	8,64	1,59	---	0,42	0,39	26,16	---	---	4,21	---	1,65
30/12/07	218,42	33,03	25,62	18,38	2,43	97,70	---	126,97	15,02	0,72	---	1,08	0,81	27,49	---	2,39	4,11	0,49	1,97
31/12/07	---	---	---	18,56	3,77	396,38	---	21,21	15,15	1,50	---	---	0,81	18,91	---	---	1,69	---	0,89
03/01/08	---	---	0,25	35,05	---	320,74	11,55	155,07	19,23	1,99	---	0,47	1,46	35,34	---	---	5,99	---	2,27
06/01/08	83,06	---	---	10,72	---	157,57	23,97	28,41	8,98	0,48	0,20	---	0,11	14,56	---	---	0,31	---	1,81
07/01/08	136,69	---	7,59	36,52	7,69	562,11	2,53	73,65	59,42	1,95	---	---	0,93	42,59	---	---	9,36	---	1,46
12/01/08	---	---	---	73,68	---	73,12	56,35	16,71	13,94	1,75	---	0,21	1,24	21,81	---	---	0,64	---	1,39
13/01/08	8,44	---	---	13,10	---	146,28	43,27	19,32	11,30	---	---	1,28	0,21	9,40	---	---	0,53	---	1,24
15/01/08	117,59	---	38,45	111,76	10,46	892,79	0,54	125,32	62,38	5,66	0,13	0,23	2,12	71,31	0,92	0,09	12,08	---	2,74
17/01/08	203,17	---	8,77	26,74	0,45	227,33	248,16	42,46	44,71	1,38	0,09	0,31	0,11	38,31	---	0,87	3,38	0,93	1,17
18/01/08	225,71	---	---	21,04	0,87	350,68	8,89	54,10	51,36	1,87	0,54	---	0,99	34,60	---	---	4,62	---	2,29
19/01/08	88,97	---	---	8,21	---	137,17	4,04	19,32	7,07	---	---	0,55	0,45	12,49	---	---	0,70	---	1,55
21/01/08	---	8,96	---	73,19	---	107,90	23,50	35,12	75,68	2,47	0,09	0,60	0,66	45,51	---	---	6,08	---	2,03
22/01/08	40,69	---	---	45,99	---	157,35	3,83	18,26	32,78	1,57	0,03	---	0,53	31,32	---	---	2,06	---	1,43
23/01/08	---	---	---	16,75	---	49,85	5,80	10,85	9,30	0,46	---	0,79	0,27	14,86	---	---	0,55	---	0,45
24/01/08	---	---	2,35	26,77	---	91,56	2,89	13,77	6,99	0,40	---	0,30	0,07	11,17	---	---	0,29	---	1,06
25/01/08	---	---	9,17	60,04	2,95	123,51	55,78	26,14	33,15	2,85	0,00	2,41	0,38	37,99	---	---	1,95	0,46	---

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
26/01/08	---	1,91	---	19,76	---	95,01	27,60	20,81	12,18	0,70	0,06	0,12	1,08	14,75	0,05	---	0,38	---	1,88
27/01/08	---	---	5,87	---	---	50,60	1,52	8,28	---	0,47	---	0,46	0,35	3,46	0,29	---	0,24	---	1,56
28/01/08	306,89	13,5	5,07	102,19	---	341,16	3,03	34,21	30,62	0,82	---	---	0,39	27,51	---	---	2,75	---	1,43
31/01/08	96,39	---	---	63,01	---	95,99	32,87	29,20	15,98	0,65	---	0,34	0,11	44,04	---	---	4,32	---	1,41
01/02/08	169,92	---	---	36,47	3,41	137,28	25,63	40,82	28,53	2,53	---	0,58	0,84	53,70	0,10	0,85	3,31	---	0,42
06/02/08	3,01	---	17,92	119,31	11,29	746,08	1,83	97,83	50,80	5,81	0,39	0,75	1,85	77,34	---	---	6,57	---	1,31
07/02/08	145,81	5,91	35,13	128,82	4,62	459,76	1,62	144,29	63,32	5,61	0,26	1,74	1,64	72,82	---	1,49	10,85	0,11	3,67
08/02/08	32,63	---	8,81	39,92	---	223,52	2,90	50,62	28,35	2,54	---	0,75	1,18	31,25	---	---	5,05	---	1,12
09/02/08	---	---	10,67	70,33	---	163,52	1,34	143,14	24,69	2,96	0,18	0,52	2,84	44,91	---	---	19,90	---	0,72
12/02/08	59,95	---	---	12,29	---	106,71	16,68	122,33	23,55	1,21	0,40	1,54	2,34	30,21	---	---	5,39	---	3,01
13/02/08	126,02	---	---	45,52	1,54	123,77	6,74	97,11	64,94	1,96	1,01	---	2,02	37,80	---	---	5,38	0,15	0,27
14/02/08	---	8,48	---	35,01	---	279,91	8,78	50,84	57,84	2,38	---	---	1,54	39,68	---	---	2,71	---	2,31
16/02/08	100,52	---	---	38,47	9,37	544,64	3,40	83,81	26,21	1,90	0,63	0,36	0,59	34,87	---	---	3,88	---	1,34
17/02/08	98,63	---	---	24,60	---	189,81	8,86	38,28	44,04	4,20	---	---	0,32	19,36	---	---	3,52	---	2,15
18/02/08	---	---	---	24,66	---	104,77	11,58	35,17	21,24	1,79	0,28	0,35	0,45	22,85	---	0,62	2,31	---	1,50
19/02/08	154,33	---	5,58	24,72	---	170,58	---	28,04	18,43	2,43	0,42	---	0,35	30,59	---	---	3,04	---	1,19
28/02/08	61,55	---	---	39,08	2,56	320,58	15,99	42,14	35,90	2,52	---	0,72	0,20	35,71	---	---	2,70	0,06	0,92
29/02/08	151,60	---	---	50,52	0,87	208,94	9,37	121,10	28,71	3,08	0,62	1,00	2,76	63,35	---	---	12,87	0,59	2,54
01/03/08	99,29	---	15,25	58,99	3,23	273,21	---	259,26	37,04	4,49	---	0,32	1,54	67,43	---	0,40	18,08	0,73	2,83
03/03/08	---	---	---	19,85	2,28	123,45	---	138,59	28,56	1,64	---	1,04	0,84	27,30	---	1,98	4,20	---	---
04/03/08	46,63	---	0,12	39,51	---	149,03	---	292,79	35,49	1,26	---	0,41	1,65	31,59	---	---	7,99	---	---
05/03/08	---	---	---	61,11	1,28	197,10	18,59	311,88	63,66	4,14	0,01	1,69	5,30	74,58	---	5,12	57,06	---	3,09
06/03/08	52,20	---	53,29	95,10	3,17	223,21	---	319,45	48,41	4,77	0,42	1,23	6,90	113,05	---	2,20	64,46	---	2,19
08/03/08	---	---	65,24	246,25	25,04	1260,45	4,33	208,35	57,80	10,19	1,49	0,62	4,06	135,14	---	0,05	30,62	0,49	2,24
09/03/08	34,87	---	31,17	179,16	9,64	927,84	7,14	165,47	57,91	7,72	0,70	0,58	0,74	87,79	---	---	14,68	---	3,45
10/03/08	---	---	---	108,58	26,05	1104,85	---	90,04	45,01	5,90	---	0,78	1,78	69,80	---	---	8,48	---	1,62
12/03/08	86,90	---	---	48,31	---	197,29	116,49	139,71	42,91	4,21	0,22	1,24	0,77	59,31	---	2,84	6,88	---	3,23

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
19/03/08	110,76	---	70,95	311,50	39,48	1687,16	---	400,45	123,02	12,48	2,38	0,69	7,20	178,70	0,44	1,73	85,95	0,23	4,39
21/03/08	113,16	---	---	55,35	---	283,52	82,49	95,84	37,64	2,34	0,08	1,25	0,88	41,25	---	---	3,33	0,03	2,01
23/03/08	18,60	---	---	29,86	4,25	438,15	6,19	43,75	19,56	1,71	---	---	0,75	38,57	---	---	3,71	0,31	1,83
24/03/08	---	---	55,11	172,02	---	362,90	16,23	465,86	80,17	9,17	1,59	0,02	4,55	124,74	---	1,26	66,38	---	6,18
25/03/08	54,79	---	24,46	96,26	1,88	324,04	14,11	181,19	37,54	3,37	0,64	0,66	2,33	61,75	---	---	16,25	0,39	2,36
27/03/08	40,62	4,46	---	4,71	---	117,94	64,58	37,23	8,32	0,01	---	0,37	0,66	14,79	---	---	2,05	---	2,98
28/03/08	122,15	---	---	11,52	2,31	133,44	0,51	29,69	9,10	0,57	---	---	---	15,95	---	---	0,90	---	0,75
29/03/08	82,43	---	---	111,89	2,28	520,53	13,08	233,89	54,48	4,34	---	---	7,75	100,54	---	0,68	27,44	---	2,94
30/03/08	---	---	11,38	19,74	---	142,56	11,75	159,17	19,69	0,69	---	0,65	1,35	22,76	---	---	7,30	---	1,15
31/03/08	266,70	---	7,09	129,49	5,76	438,92	3,71	426,62	100,06	4,33	---	1,54	3,05	102,27	0,11	---	19,80	0,74	3,17
01/04/08	17,64	---	17,59	85,59	0,66	201,04	28,91	316,56	27,33	2,00	---	0,53	3,70	93,52	---	1,95	63,21	---	5,26
02/04/08	192,89	---	91,30	282,34	19,55	915,68	0,76	734,54	89,55	12,78	0,12	0,91	11,47	255,74	---	3,77	96,31	---	6,77
03/04/08	---	---	52,08	135,94	6,41	472,59	---	331,10	58,15	6,52	---	1,43	3,22	103,74	---	---	21,09	0,08	2,19
04/04/08	42,66	---	120,65	337,51	6,33	734,50	12,92	634,52	190,51	16,09	0,35	2,13	9,03	222,18	---	1,82	50,26	---	4,43
05/04/08	---	---	120,26	327,71	10,07	1019,39	16,02	874,28	152,78	15,82	0,06	3,57	8,35	237,33	0,70	6,20	50,09	---	8,53
06/04/08	122,60	---	12,87	71,21	5,95	286,33	---	240,78	48,28	4,30	---	0,47	2,88	76,76	---	---	15,71	0,03	0,57
07/04/08	25,65	---	---	45,25	---	256,28	14,03	268,87	34,01	2,91	0,23	2,59	2,79	66,84	---	0,81	17,18	0,36	1,81
08/04/08	---	---	---	82,94	1,05	200,08	15,14	145,46	20,10	3,30	1,06	0,16	3,28	59,45	0,19	1,23	15,88	---	3,02
09/04/08	46,58	---	8,29	58,60	2,01	317,02	1,52	245,23	26,83	4,48	0,99	0,18	3,40	83,52	---	0,77	22,12	---	2,22
10/04/08	---	---	---	42,00	4,45	364,80	0,68	219,21	25,33	2,61	0,14	0,59	3,66	66,15	---	---	42,33	---	2,15
12/04/08	40,83	8,27	---	---	---	6,09	8,56	2,64	---	---	---	0,41	---	0,74	---	---	0,15	---	1,57
13/04/08	---	---	22,02	67,90	1,77	210,59	6,79	346,29	27,25	2,38	---	1,12	3,67	79,63	0,81	0,67	33,94	---	1,16
15/04/08	---	---	---	---	---	17,41	7,73	9,22	---	0,03	---	0,77	0,76	---	---	---	---	---	1,92
16/04/08	9,59	---	6,09	10,14	---	194,09	0,40	258,01	14,63	1,81	---	0,68	1,76	47,42	---	0,68	15,32	---	0,94
17/04/08	---	---	0,80	61,60	---	143,98	7,73	83,80	12,45	2,41	0,18	0,25	1,41	43,73	---	---	6,40	---	1,49
18/04/08	---	---	---	15,21	---	96,20	0,24	74,88	6,55	1,85	0,23	---	1,31	28,68	---	0,88	9,17	---	---
19/04/08	---	---	---	29,19	---	205,19	11,50	187,76	15,80	1,38	0,25	2,11	2,48	40,64	---	1,01	12,75	---	2,68

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
20/04/08	---	---	---	85,64	---	108,34	24,68	195,94	29,89	1,08	0,25	0,15	1,08	30,08	---	---	5,13	---	1,59
22/04/08	143,03	---	57,51	66,84	1,32	411,41	540,63	934,28	66,66	5,80	---	1,01	5,86	121,92	---	0,70	32,41	---	6,26
24/04/08	---	---	21,91	121,11	3,26	153,47	---	67,48	19,96	2,54	0,81	---	0,13	35,82	---	---	3,71	---	---
26/04/08	---	---	1,51	84,36	---	111,75	12,43	105,47	7,97	1,01	---	0,38	0,14	27,83	---	0,41	7,77	---	2,56
27/04/08	8,58	---	---	51,53	---	292,61	7,49	86,36	20,70	2,76	---	0,29	1,42	55,15	---	0,71	6,71	---	2,78
28/04/08	---	---	---	68,44	3,01	398,78	11,56	169,87	24,71	3,44	0,40	1,23	2,76	56,03	---	0,48	17,13	---	1,82
30/04/08	---	---	18,32	101,01	1,48	364,61	---	278,42	28,40	2,91	---	2,58	3,05	82,67	1,27	---	12,22	0,15	2,73
01/05/08	---	---	100,52	376,54	---	454,44	10,77	590,37	83,81	8,16	---	6,84	6,50	149,75	4,90	0,71	25,04	0,83	4,40
02/05/08	---	---	43,79	293,71	6,05	639,98	18,16	527,06	62,80	8,76	0,38	1,02	9,70	183,40	---	5,66	44,65	---	6,58
03/05/08	13,33	---	17,78	28,25	0,86	58,73	---	32,75	5,75	0,79	0,33	---	0,88	15,70	---	---	2,65	---	---
04/05/08	12,90	---	111,71	316,60	14,45	1041,21	22,80	985,73	74,58	12,24	0,40	1,00	8,09	213,97	---	6,34	55,71	---	9,92
05/05/08	165,56	---	---	---	35,04	1386,64	30,51	1857,75	243,88	---	3,25	4,28	28,07	608,40	1,27	20,4	99,12	---	---
06/05/08	---	---	212,68	465,12	19,21	821,65	14,53	1286,34	262,79	16,93	0,75	0,71	10,42	254,79	---	2,60	46,50	---	6,09
07/05/08	6,62	---	64,71	300,20	10,63	715,39	21,78	575,91	106,04	13,25	1,18	1,83	8,64	248,66	---	5,96	49,44	0,04	8,01
08/05/08	102,87	---	15,76	15,38	---	109,04	13,30	142,05	6,54	0,45	0,12	0,30	0,86	22,89	---	---	7,09	0,61	1,63
09/05/08	---	---	---	25,76	1,83	116,09	76,39	364,72	65,42	4,84	---	---	3,49	18,26	---	---	4,85	---	1,64
10/05/08	49,02	---	4,99	28,96	---	207,30	15,91	371,01	28,71	0,83	0,35	0,46	2,95	43,50	---	---	13,71	---	2,82
11/05/08	30,26	---	28,83	60,78	2,36	251,66	38,54	405,85	18,60	3,59	---	0,92	3,20	73,42	---	0,57	34,79	---	5,57
12/05/08	---	---	---	---	1,30	66,35	0,02	35,01	1,61	---	0,45	0,29	---	8,42	---	---	2,27	---	---
13/05/08	---	---	---	27,10	3,71	393,87	12,48	94,62	12,46	0,90	1,07	0,77	1,59	35,87	---	---	8,27	---	2,33
14/05/08	---	7,51	1,89	8,78	---	165,18	11,78	136,10	13,50	0,64	---	0,63	0,82	31,79	---	0,51	6,62	---	1,88
15/05/08	---	---	---	106,22	7,04	523,41	31,22	448,87	67,34	9,54	1,30	1,12	9,93	199,91	1,05	3,68	48,15	0,22	5,48
16/05/08	---	---	19,66	58,25	4,80	267,48	11,94	226,90	48,04	4,75	---	0,34	1,24	90,62	---	0,13	11,76	0,01	2,27
17/05/08	16,60	---	13,05	91,51	7,72	714,19	26,67	586,82	46,81	10,21	2,31	1,60	11,57	224,08	---	3,27	70,27	---	5,86
18/05/08	---	---	72,56	193,37	12,05	206,92	230,85	538,31	---	7,49	1,47	6,25	---	---	---	10,9	0,09	2,01	---
20/05/08	---	---	196,19	715,22	6,37	727,99	554,42	1449,88	172,82	16,40	3,18	16,6	21,40	393,58	---	14,8	82,99	---	11,4
22/05/08	---	---	171,41	350,10	3,29	509,39	78,24	1557,56	156,63	9,09	---	3,48	19,20	231,95	0,25	2,11	92,82	---	7,02

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
24/05/08	4,38	---	---	64,23	7,45	599,11	19,06	651,16	57,92	4,47	0,74	0,86	4,59	95,17	---	1,45	28,58	---	5,07
27/05/08	---	---	---	42,13	3,09	315,97	26,40	187,76	24,54	1,74	2,08	1,14	2,36	55,79	0,81	---	13,51	0,49	1,97
29/05/08	---	---	---	65,12	2,63	423,11	15,27	174,27	22,44	2,30	1,02	0,67	10,65	77,43	---	1,68	25,12	0,08	3,02
30/05/08	17,34	---	---	18,38	2,10	356,20	20,77	233,93	19,59	2,46	1,18	0,38	2,60	74,52	---	---	14,64	---	1,16
31/05/08	---	---	8,74	14,09	8,42	656,56	16,44	242,80	15,00	0,67	1,45	---	3,57	64,61	0,46	0,67	30,84	---	3,21
01/06/08	---	---	---	17,15	4,90	413,25	15,62	77,14	1,73	---	---	0,85	5,95	30,83	---	0,67	7,65	---	1,92
03/06/08	---	---	---	40,67	16,82	960,54	24,82	240,68	11,19	2,21	2,14	0,43	3,09	75,50	---	1,79	14,27	---	3,44
05/06/08	---	---	---	32,68	3,28	381,92	16,52	233,82	18,99	2,72	0,40	---	1,46	65,04	---	1,05	15,64	---	2,88
06/06/08	26,25	---	9,17	48,09	3,58	253,99	17,85	168,35	17,17	3,44	0,10	0,28	3,21	87,81	---	2,45	14,56	---	2,39
07/06/08	---	---	19,45	55,60	4,07	369,95	12,77	348,77	14,17	2,50	0,29	1,81	4,91	66,60	---	0,40	17,38	---	1,06
08/06/08	---	---	---	0,04	0,56	201,69	1,35	33,34	2,18	0,42	---	0,38	---	8,53	---	---	1,55	---	0,46
09/06/08	---	---	---	84,78	50,85	2218,36	20,19	472,81	40,31	4,51	2,03	0,46	5,97	98,43	1,20	2,26	36,19	---	4,49
10/06/08	37,12	---	45,27	247,20	24,88	1266,62	28,61	884,43	77,12	13,46	1,89	1,08	10,17	272,90	0,42	10,3	75,65	1,19	10,0
11/06/08	---	---	8,35	15,62	---	66,66	1,77	41,43	1,80	0,08	0,33	---	0,09	13,71	---	---	1,87	---	---
15/06/08	---	---	43,69	49,11	2,07	102,87	386,33	491,66	90,34	2,18	0,36	0,01	3,58	30,92	---	---	7,08	---	1,18
16/06/08	---	13,4	---	15,61	---	80,59	10,41	15,74	18,25	3,38	---	0,54	0,66	23,46	---	---	2,34	---	1,90
17/06/08	24,84	---	14,54	40,68	---	290,14	11,64	331,15	69,20	1,68	0,45	0,18	0,96	33,40	---	---	6,18	---	2,40
18/06/08	---	---	70,46	62,43	2,52	219,06	46,08	592,19	82,90	1,92	---	---	4,67	26,21	---	---	8,56	---	1,77
20/06/08	---	---	15,30	94,11	---	318,54	19,46	204,43	20,99	3,96	---	1,10	1,55	48,62	---	0,41	10,73	---	5,47
21/06/08	---	---	15,30	94,11	---	318,54	19,46	204,43	20,99	3,96	---	1,10	1,55	48,62	---	0,41	10,73	---	5,47
23/06/08	---	---	---	5,25	---	221,48	12,98	100,51	11,25	0,73	0,78	0,20	1,44	28,42	---	0,64	5,38	---	1,81
24/06/08	20,74	---	---	32,69	---	82,23	15,38	74,59	12,50	1,76	---	0,37	4,39	45,62	---	---	14,37	---	---
26/06/08	---	---	---	24,89	---	186,01	10,64	145,93	10,32	0,33	---	0,45	1,39	22,29	---	0,06	15,19	---	1,22
27/06/08	---	---	1,15	8,93	---	99,11	24,00	350,92	14,37	0,36	0,02	---	0,51	21,79	---	---	5,51	---	0,64
28/06/08	---	---	17,21	32,37	3,92	199,32	38,67	676,80	24,39	2,64	---	0,41	2,06	41,70	---	---	13,73	---	3,46
29/06/08	---	---	---	---	---	23,05	11,38	9,85	4,48	0,15	---	0,74	---	7,17	---	---	0,95	0,20	1,25
01/07/08	---	---	---	1,49	---	182,86	9,38	36,25	6,88	1,05	---	0,36	0,39	16,10	---	---	2,21	---	0,57

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
04/07/08	---	---	---	6,50	2,23	34,27	---	3,51	2,15	0,01	---	---	0,04	5,92	---	---	0,69	---	---
05/07/08	---	---	---	11,63	---	428,27	16,78	379,19	9,33	0,08	---	0,44	1,31	25,21	---	---	12,22	---	2,26
06/07/08	---	---	---	19,36	---	68,31	20,01	202,91	1,36	---	---	0,48	---	---	---	---	1,76	---	1,47
07/07/08	---	---	44,02	16,23	---	509,86	---	873,64	11,68	1,27	0,23	0,80	3,43	72,37	0,09	---	33,47	---	1,73
08/07/08	---	---	---	10,95	---	100,49	15,12	167,19	18,31	0,30	---	0,11	0,75	9,36	---	---	2,97	0,09	2,57
09/07/08	---	---	3,85	16,04	---	99,41	19,85	182,10	29,87	0,62	---	0,25	0,82	34,63	---	---	23,73	0,18	1,44
10/07/08	---	---	28,70	17,77	1,00	92,17	4,47	71,52	11,10	1,40	0,41	---	0,70	14,25	---	---	15,14	0,02	---
12/07/08	---	9,45	4,06	---	---	10,62	23,15	25,53	---	---	---	---	0,61	5,19	---	---	0,20	0,48	0,67
13/07/08	---	---	---	25,41	1,84	150,03	12,25	54,40	23,87	2,67	0,02	---	0,22	32,34	0,13	---	4,20	---	2,81
14/07/08	---	---	---	46,26	2,67	514,07	14,74	177,93	48,54	1,75	---	0,89	0,63	51,97	---	1,61	15,26	---	3,76
15/07/08	---	---	0,45	12,27	0,14	102,61	0,30	22,14	15,50	0,58	0,02	0,33	0,54	14,37	0,14	---	1,83	---	---
16/07/08	14,37	---	---	---	---	3,01	8,04	---	---	---	---	0,02	0,09	0,01	---	---	0,59	---	---
17/07/08	---	---	---	7,13	---	16,20	15,60	4,72	17,34	---	---	---	---	9,28	0,02	---	0,46	---	---
18/07/08	---	---	---	26,46	---	157,22	9,50	87,25	10,36	1,24	0,53	0,43	0,67	27,14	---	---	3,88	0,15	2,50
24/07/08	---	---	---	---	---	6,47	9,93	---	---	0,17	---	---	0,21	---	---	---	0,05	---	---
25/07/08	99,33	---	---	31,24	4,43	391,89	---	105,86	18,65	1,36	0,14	---	2,59	47,02	---	---	11,88	0,25	---
26/07/08	---	---	19,65	110,96	---	359,51	13,20	425,15	39,39	3,31	0,59	1,89	4,67	113,10	---	2,38	43,73	---	5,04
27/07/08	82,56	---	---	47,51	0,75	138,12	93,19	91,58	27,03	2,18	0,26	---	0,62	31,28	---	---	2,88	---	---
29/07/08	130,81	2,26	---	49,12	---	106,52	71,99	38,33	28,53	1,50	---	---	0,39	38,23	---	---	2,78	---	3,08
30/07/08	---	0,12	---	---	0,16	80,04	---	11,53	2,96	---	---	---	---	5,28	0,49	---	0,52	---	0,12
31/07/08	125,86	39,4	---	1,31	---	6,33	8,99	---	---	---	---	0,28	0,45	---	---	0,42	0,62	---	0,17
01/08/08	---	---	---	13,66	1,34	153,85	---	42,32	15,60	1,17	1,09	---	3,22	29,75	---	---	10,82	---	---
04/08/08	4,26	7,05	---	---	---	5,01	9,16	---	---	0,24	---	0,12	---	---	---	---	---	---	1,55
07/08/08	---	---	21,64	78,08	---	218,88	12,13	224,02	12,82	3,86	---	0,37	2,13	72,74	---	---	13,75	---	2,28
08/08/08	3,00	---	---	1,58	0,73	20,99	---	10,78	2,77	0,02	0,33	0,07	---	6,62	---	---	5,86	---	0,17
12/08/08	---	0,08	---	25,36	0,20	112,36	7,45	64,43	13,71	0,71	0,16	---	1,04	32,23	---	---	14,80	---	---
13/08/08	83,30	---	---	---	---	5,82	6,92	--	---	---	---	0,09	0,30	1,33	---	---	0,33	---	0,64

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
14/08/08	56,55	---	---	---	0,82	3,78	3,63	2,95	2,85	0,02	0,15	---	---	3,04	0,09	---	0,71	---	---
17/08/08	---	1,24	1,30	2,15	0,35	20,47	---	7,79	1,63	0,81	---	0,57	0,43	10,61	---	---	0,36	---	---
21/08/08	35,75	---	---	17,67	---	197,44	4,98	123,22	16,42	1,36	0,13	---	2,15	25,16	---	---	3,79	---	1,58
22/08/08	---	---	---	22,85	0,64	108,60	14,15	38,81	8,89	0,61	0,28	0,48	0,67	18,61	---	---	1,89	---	1,41
23/08/08	150,57	---	3,20	37,12	1,43	275,80	27,43	165,52	16,90	1,34	0,83	0,06	0,33	36,86	---	---	4,09	0,24	1,29
26/08/08	122,84	---	19,32	111,41	2,84	341,53	9,53	223,44	70,06	5,72	0,13	0,22	3,57	102,19	0,64	---	22,04	---	4,25
29/08/08	48,67	---	19,34	70,37	0,82	209,01	4,74	484,68	52,83	4,44	---	0,30	3,81	43,25	0,48	---	13,45	---	2,94
30/08/08	12,36	5,38	26,31	51,82	1,16	257,74	15,76	190,91	20,01	2,67	0,76	1,26	1,49	57,64	---	5,69	10,48	---	3,33
31/08/08	175,45	---	36,78	108,12	5,28	472,92	14,95	333,75	55,61	5,57	1,18	---	3,64	94,72	0,69	1,95	36,44	0,17	3,64
03/09/08	---	---	---	45,18	2,19	138,20	507,21	35,64	31,73	0,88	0,14	---	---	22,02	---	---	1,62	---	1,66
04/09/08	---	---	---	68,93	---	46,37	399,30	148,08	53,19	1,07	---	---	0,67	22,24	---	---	2,61	---	1,76
06/09/08	---	---	29,88	11,00	---	108,88	434,23	792,30	20,70	0,14	---	0,34	2,10	14,83	---	---	8,98	0,17	1,73
07/09/08	102,27	---	38,33	11,09	---	134,68	14,67	277,29	12,56	1,70	0,06	0,74	1,82	39,85	---	---	8,64	0,04	3,20
08/09/08	179,18	---	---	13,21	0,50	254,30	10,99	42,93	14,15	1,47	0,40	0,42	1,97	40,91	---	---	4,05	0,19	3,96
09/09/08	142,18	---	---	56,36	15,36	726,18	5,96	182,42	26,34	3,85	1,45	---	2,09	91,02	0,27	0,76	11,05	---	2,07
10/09/08	---	---	---	0,49	---	118,98	15,68	83,61	1,41	0,53	---	0,15	1,10	19,77	---	---	5,45	---	1,47
11/09/08	---	---	---	30,62	0,56	330,64	13,44	426,00	24,06	2,29	0,84	0,70	5,49	71,95	---	0,80	24,63	---	2,97
12/09/08	33,98	---	6,71	10,90	1,75	175,78	117,84	129,54	23,74	0,48	0,30	---	0,18	17,75	---	---	2,82	0,20	1,17
13/09/08	---	---	64,56	85,29	---	258,90	11,30	345,59	15,85	3,56	0,86	5,82	5,19	111,74	0,97	---	36,38	---	1,96
14/09/08	---	---	---	17,33	---	133,90	9,92	60,48	10,39	3,74	---	0,05	0,05	20,92	---	---	4,82	---	1,84
15/09/08	---	---	---	32,97	1,01	149,55	13,01	85,46	17,44	1,27	0,12	---	1,13	45,98	---	0,42	8,25	0,47	0,28
17/09/08	64,13	---	---	26,00	---	79,24	19,48	47,44	23,65	2,84	0,91	0,74	0,25	45,16	---	---	3,31	---	2,52
20/09/08	---	---	46,20	146,89	---	393,81	7,88	399,15	32,84	6,20	---	2,22	4,98	89,44	---	---	24,72	0,17	3,60
21/09/08	58,18	7,20	---	14,13	0,06	78,89	64,38	168,56	19,64	0,13	---	---	2,60	21,17	---	1,75	6,31	---	0,43
22/09/08	---	---	---	45,17	---	119,99	571,05	38,03	37,32	1,14	---	0,73	0,01	28,96	---	---	1,80	0,21	4,02
27/09/08	61,85	---	---	---	---	62,42	35,30	17,59	3,59	0,06	---	0,08	0,37	3,70	---	---	0,80	---	3,59
28/09/08	59,23	---	---	44,22	---	315,02	8,69	62,30	24,46	1,29	0,40	0,07	1,71	38,77	---	---	5,97	---	1,77

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
30/09/08	211,14	---	---	24,84	24,24	1014,78	---	99,49	28,25	1,86	0,70	0,03	2,40	41,91	---	1,42	9,28	---	3,38
01/10/08	31,94	---	---	20,62	11,77	769,07	7,17	234,90	21,65	0,82	---	0,39	1,94	41,36	---	0,23	15,57	---	4,12
06/10/08	121,23	---	1,49	30,06	2,30	438,74	8,68	335,55	17,41	1,66	0,03	0,23	3,48	42,56	---	0,50	18,53	---	5,04
08/10/08	15,06	---	---	22,01	---	264,71	6,91	64,08	13,71	1,24	0,27	---	1,25	26,24	---	---	3,45	---	2,65
09/10/08	85,58	---	---	37,74	3,41	426,60	8,74	146,23	20,32	1,72	---	0,26	2,91	40,45	---	0,02	13,66	---	5,44
10/10/08	0,83	---	---	24,52	13,72	694,84	1,89	248,00	18,20	1,29	0,38	---	3,09	36,17	0,22	1,54	13,31	---	3,47
11/10/08	---	---	---	2,53	2,46	439,35	---	232,72	2,27	0,24	---	0,89	0,79	16,01	---	---	6,30	---	2,37
12/10/08	---	---	---	62,11	11,06	878,32	---	207,53	5,31	0,55	0,08	0,49	2,17	29,82	---	---	14,03	---	2,93
14/10/08	---	---	---	27,45	10,82	544,71	0,55	232,44	10,50	1,78	0,32	0,26	4,34	62,46	---	0,78	26,27	---	2,42
15/10/08	---	---	---	15,45	6,77	581,82	---	87,81	11,18	0,24	0,66	0,30	0,45	26,21	---	---	5,30	---	2,70
16/10/08	216,74	49,5	---	4,49	---	203,62	2,06	40,05	7,82	0,10	---	0,10	0,15	18,63	---	---	2,58	0,24	3,29
17/10/08	39,38	6,60	---	6,81	0,20	104,74	---	32,78	9,08	0,36	---	---	1,06	10,97	---	5,20	7,21	---	0,55
18/10/08	45,73	---	---	20,57	---	182,32	2,43	80,78	3,44	0,25	---	0,35	---	14,31	---	---	3,54	---	2,07
20/10/08	---	---	---	40,17	10,69	745,42	---	223,53	26,97	2,51	---	0,05	3,62	69,78	---	---	22,10	---	3,67
21/10/08	---	---	10,44	24,67	2,11	293,11	---	172,53	8,45	0,99	0,11	---	1,94	31,68	---	---	10,65	---	3,08
22/10/08	54,08	---	---	15,68	---	363,16	7,09	68,79	14,17	0,69	0,69	0,30	0,81	32,75	0,32	---	5,20	---	2,34
23/10/08	5,75	0,95	---	28,75	---	159,44	---	25,71	8,85	0,02	---	---	2,63	26,59	---	4,20	5,92	---	1,45
26/10/08	130,20	---	20,27	12,82	---	172,35	1,34	164,04	6,38	1,12	0,30	0,05	3,13	37,99	---	5,84	13,08	---	0,74
27/10/08	40,15	---	0,31	6,16	---	180,18	82,12	30,16	16,43	1,43	---	0,79	0,21	22,35	---	---	1,37	---	2,04
29/10/08	153,56	---	---	32,81	---	493,17	---	329,82	22,71	0,96	---	0,47	2,66	44,30	---	3,13	16,92	---	2,82
30/10/08	170,37	---	---	36,85	---	191,97	15,41	66,16	18,09	0,46	0,37	---	1,42	26,42	---	---	3,68	---	2,74
31/10/08	---	---	---	---	---	0,91	5,59	---	---	---	---	0,21	---	---	---	---	---	0,28	1,42
01/11/08	29,64	---	6,21	43,80	---	406,83	---	159,55	11,46	3,21	---	0,31	2,81	32,29	---	10,3	12,85	---	3,15
03/11/08	59,87	---	---	11,70	---	246,30	---	108,71	15,18	0,54	---	0,20	3,88	45,24	---	13,6	20,88	---	2,24
05/11/08	---	---	11,65	48,21	13,33	694,63	5,74	199,69	26,34	2,82	---	0,64	2,48	67,08	---	1,35	14,39	---	3,13
06/11/08	---	---	13,54	45,19	11,03	656,93	---	189,87	19,30	2,45	0,14	0,23	3,76	53,92	---	7,97	23,42	---	2,29
09/11/08	119,44	---	5,61	10,92	---	113,14	0,40	19,21	12,07	0,36	---	0,76	2,44	13,96	---	9,28	9,91	---	0,62

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
10/11/08	200,78	16,2	---	15,83	---	133,62	8,37	17,06	9,06	1,23	0,03	0,35	0,63	19,02	---	---	2,91	---	1,91
11/11/08	61,76	---	---	13,70	---	170,66	10,87	22,59	14,02	---	0,07	0,77	0,57	22,29	---	---	1,99	---	0,80
14/11/08	19,53	---	---	20,86	2,07	601,65	4,27	95,82	18,67	1,73	0,29	1,98	3,13	39,89	---	---	12,28	---	2,35
16/11/08	23,47	---	---	11,06	---	136,54	383,90	49,66	34,74	0,46	0,06	0,19	0,97	23,67	---	---	3,22	---	3,14
17/11/08	4,39	---	14,84	3,52	---	29,59	31,45	5,35	37,12	---	---	1,49	0,10	---	---	---	0,44	---	2,31
19/11/08	---	---	---	27,71	---	92,74	255,86	24,87	33,77	1,22	---	0,21	1,36	31,12	---	---	1,98	---	1,43
22/11/08	110,09	5,50	---	11,66	---	164,86	16,85	56,38	10,33	0,09	---	---	0,71	6,89	---	---	1,82	---	2,39
23/11/08	87,91	---	---	26,75	3,65	257,74	6,62	48,22	12,65	0,86	---	---	0,72	22,92	---	---	4,55	---	2,10
25/11/08	355,27	1,45	---	38,11	---	421,43	8,47	140,12	31,18	2,90	0,25	0,96	1,17	40,20	---	---	7,39	---	2,64
28/11/08	158,04	---	---	46,37	4,04	514,28	5,84	120,27	21,14	1,82	---	---	0,94	30,41	---	---	3,96	---	3,18
29/11/08	19,88	---	0,40	42,76	---	493,07	8,24	120,27	15,03	1,24	---	0,16	0,34	23,13	---	---	3,23	---	2,24
04/12/08	---	3,34	---	9,50	---	86,41	83,76	53,46	20,56	0,47	---	0,23	0,78	15,31	---	0,75	4,18	0,09	2,64
12/12/08	---	---	---	16,58	---	80,27	176,67	25,74	23,01	1,32	---	0,41	0,35	26,22	---	0,03	1,71	---	2,54
13/12/08	250,36	---	---	18,61	---	286,58	18,17	66,40	20,73	1,54	---	0,66	0,63	34,04	---	---	2,61	---	1,85
14/12/08	1,08	---	---	175,49	0,03	327,29	7,10	41,19	31,65	1,10	0,41	---	2,64	41,71	---	3,75	6,31	---	1,68
16/12/08	---	---	---	52,75	---	171,18	315,07	32,13	33,55	2,08	---	0,53	---	33,50	---	---	1,62	---	3,92
17/12/08	---	---	---	39,69	---	131,95	134,67	22,84	21,43	1,67	---	0,09	1,58	26,70	---	2,81	4,73	---	2,44
20/12/08	24,55	---	20,40	65,80	10,04	724,07	---	86,65	16,84	3,51	---	0,05	2,00	44,38	---	5,02	7,90	---	2,18
24/12/08	51,61	---	61,13	---	---	208,26	---	235,99	---	1,12	---	1,49	2,82	15,19	---	19,7	17,68	---	0,55
25/12/08	110,41	---	---	15,65	---	150,12	11,33	60,21	18,09	0,91	0,09	0,47	0,72	20,55	---	---	2,51	---	2,34
26/12/08	---	---	---	24,98	0,10	293,21	---	32,60	14,37	1,49	0,27	0,41	1,98	18,26	---	2,37	4,44	---	1,66
29/12/08	---	---	9,42	---	---	---	0,81	---	---	---	---	0,26	0,69	---	---	4,20	2,92	0,09	---
31/12/08	147,20	---	---	45,52	---	350,12	4,97	66,57	19,86	1,00	---	0,04	0,35	8,96	---	---	2,69	---	1,80
01/01/09	---	---	---	24,37	---	138,62	122,74	23,86	14,78	---	---	---	1,65	9,82	---	13,6	12,88	---	2,26
03/01/09	---	2,64	---	19,55	---	68,98	16,57	47,86	4,71	---	---	0,02	---	8,20	---	---	1,69	0,07	1,20
05/01/09	97,64	---	---	51,96	---	300,55	8,83	183,97	43,66	2,81	---	0,62	1,78	40,49	---	---	9,84	---	2,08
06/01/09	192,17	---	---	63,01	---	513,02	8,12	247,20	59,78	1,48	---	1,16	3,05	46,78	---	0,18	9,35	---	3,36

Tabela A. 2: Continuação.

Data	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
07/01/09	16,46	---	23,73	90,06	2,23	462,93	0,32	106,52	53,00	3,35	---	0,62	3,69	59,13	---	14,7	18,24	---	3,49
13/01/09	---	---	37,07	42,12	---	175,25	11,09	306,75	37,70	1,93	---	0,38	2,55	24,45	---	---	6,87	---	2,25
14/01/09	---	---	---	81,39	---	176,89	6,58	80,90	26,85	1,90	0,12	0,14	1,45	31,43	---	---	2,30	---	3,41
20/01/09	---	---	---	28,34	---	118,52	110,59	28,55	36,40	2,15	---	1,10	0,89	36,60	---	---	2,78	---	2,33
24/01/09	---	---	5,10	7,33	---	135,11	4,51	26,66	2,51	---	---	0,15	0,85	5,21	---	---	1,16	---	2,17
27/01/09	52,94	---	---	10,21	2,69	423,38	5,54	20,95	20,81	1,00	---	0,52	0,76	26,14	---	---	0,83	---	2,03
28/01/09	14,87	14,3	---	21,13	---	163,65	8,37	106,55	45,86	0,86	0,31	0,36	2,16	31,40	---	---	6,69	---	1,64
30/01/09	---	---	13,13	53,39	---	83,32	29,24	240,85	31,78	0,69	---	---	0,82	15,89	---	3,64	2,78	---	2,95
31/01/09	---	---	14,01	72,61	---	121,40	20,56	179,53	25,39	2,11	---	0,36	1,62	25,66	---	---	3,79	---	3,17
02/02/09	101,98	---	4,47	68,78	---	298,82	10,30	56,95	64,64	2,63	---	1,00	1,14	49,34	---	---	5,49	---	1,98
03/02/09	---	---	15,76	47,66	---	147,34	6,23	120,32	26,19	1,38	---	1,08	0,65	26,77	---	---	3,11	---	2,20
05/02/09	40,55	34,1	12,94	57,59	0,47	137,00	7,71	67,11	24,18	2,23	---	0,35	1,77	31,82	---	0,11	10,90	---	2,42

Tabela A. 3: Concentrações iônicas ($\mu\text{g m}^{-3}$), obtidos pelo método de cromatografia iônica.

Data	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Data	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺
02/06/07	0,31	0,35	0,62	0,21	0,04	05/07/07	0,05	0,52	1,37	0,15	0,16
03/06/07	0,63	0,33	0,66	0,27	0,04	07/07/07	0,05	0,67	0,25	0,30	0,29
04/06/07	0,70	0,85	0,79	0,22	0,21	08/07/07	0,42	0,23	0,27	0,46	0,01
05/06/07	0,78	1,24	1,10	0,25	0,42	10/07/07	0,47	0,38	0,64	0,20	0,20
07/06/07	0,27	1,92	4,81	0,12	2,30	11/07/07	0,60	1,32	1,83	0,06	0,19
08/06/07	0,17	1,15	2,84	0,09	1,14	12/07/07	0,06	0,64	1,54	0,15	0,55
10/06/07	0,08	0,29	1,22	0,09	0,45	13/07/07	0,31	1,43	2,34	0,30	0,68
11/06/07	0,12	0,40	2,18	0,20	0,67	14/07/07	0,40	0,81	1,18	0,43	0,18
12/06/07	0,09	0,62	2,56	0,12	0,85	15/07/07	0,62	1,12	1,01	0,23	0,36
13/06/07	0,04	0,23	1,03	0,16	0,42	16/07/07	0,18	1,83	1,69	0,19	1,13
14/06/07	0,03	0,97	0,62	0,05	0,60	17/07/07	0,11	0,53	1,93	0,12	0,93
15/06/07	0,02	0,08	0,71	0,11	0,08	18/07/07	0,29	1,28	1,08	0,34	0,33
17/06/07	0,03	0,22	0,84	0,16	0,26	19/07/07	0,47	0,84	1,27	0,29	0,12
19/06/07	0,07	1,45	2,74	0,24	0,87	21/07/07	0,21	1,58	1,89	0,18	0,95
20/06/07	0,03	0,27	2,22	0,18	0,27	22/07/07	0,09	0,24	0,63	0,12	0,20
22/06/07	0,03	0,34	1,03	0,14	0,40	23/07/07	0,35	0,98	0,95	0,28	0,22
24/06/07	0,02	0,26	0,33	0,09	0,08	24/07/07	0,11	0,31	0,63	0,20	0,21
26/06/07	0,21	0,83	2,03	0,16	0,76	25/07/07	0,52	0,58	0,88	0,29	0,11
27/06/07	0,02	0,11	0,52	0,14	0,16	26/07/07	0,12	0,86	0,81	0,21	0,11
28/06/07	0,41	0,71	1,56	0,39	0,34	27/07/07	0,63	0,30	0,40	0,56	0,00
30/06/07	0,07	0,36	0,87	0,19	0,08	28/07/07	0,28	0,98	0,75	0,35	0,18
01/07/07	0,13	0,87	1,30	0,25	0,32	30/07/07	0,25	1,19	1,60	0,23	0,52
02/07/07	0,13	1,13	1,67	0,27	0,49	31/07/07	0,08	0,36	0,71	0,11	0,18
04/07/07	0,10	0,90	2,00	0,21	0,51	01/08/07	0,10	1,10	2,29	0,18	0,95
05/07/07	0,05	0,52	1,37	0,15	0,16	12/08/07	0,07	0,07	2,01	0,27	0,43
07/07/07	0,05	0,67	0,25	0,30	0,29	17/08/07	0,08	0,09	0,17	0,24	0,01

Tabela A. 3: Continuação.

Data	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺
25/08/07	0,02	0,11	0,42	0,10	0,20
02/09/07	0,01	0,09	0,59	0,10	0,16
17/09/07	0,02	0,10	0,93		
26/09/07	0,03	0,13	0,49	0,22	0,20
04/10/07	0,07	0,94	2,63	0,27	0,78
18/10/07	0,01	0,05	1,22	0,21	0,30
28/10/07	0,02	0,05	0,84	0,18	0,31
05/11/07	0,01	0,08	1,29	0,30	0,19
14/11/07	0,02	0,08	1,31	0,21	0,38
21/11/07	---	0,05	1,16	0,24	0,25
29/11/07	0,02	0,10	0,66	0,25	0,10
07/12/07	0,01	0,10	2,18	0,04	0,29
15/12/07	0,06	0,09	1,43	0,62	0,04
23/12/07	0,03	0,02	2,54	0,22	0,81
31/12/07	0,01	0,02	1,91	0,13	0,38
15/01/08	0,02	0,04	3,05	0,29	0,79
25/01/08	0,09	0,13	0,47	0,26	0,07
01/02/08	0,09	0,24	0,54	---	---
07/02/08	0,07	0,21	1,57	---	---
13/02/08	0,08	0,35	0,62	---	---
03/03/08	0,08	0,14	0,59	---	---
10/03/08	0,09	0,15	4,00	---	---
19/03/08	0,07	0,15	5,70	---	---
02/04/08	0,33	0,21	3,15	---	---
10/04/08	0,07	0,28	1,46	---	---
18/04/08	0,08	0,20	0,56	---	---

Data	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺
27/04/08	0,07	0,26	0,45	---	---
03/05/08	0,14	0,18	0,43	---	---
12/05/08	0,08	0,22	0,47	---	---
20/05/08	0,76	2,29	2,40	---	---
27/05/08	0,10	0,72	1,36	---	---
05/06/08	0,12	0,56	1,36	---	---
11/06/08	0,07	0,19	0,45	---	---
21/06/08	0,07	0,25	0,53	---	---
07/07/08	0,08	0,25	1,88	---	---
13/07/08	0,07	0,32	0,69	---	---
15/07/08	0,01	0,15	0,45	---	---
23/08/08	---	0,78	1,20	---	---
03/09/08	0,47	---	0,57	0,72	0,03
10/10/08	0,11	0,20	4,17	0,38	0,94
17/10/08	0,09	0,08	0,50	0,29	0,83
23/10/08	0,09	---	0,74	0,35	0,02
26/10/08	0,05	---	0,77	0,28	0,02
29/10/08	0,06	0,12	2,78	0,44	0,01
01/11/08	0,24	---	2,13	0,52	0,03
03/11/08	0,07	---	0,98	0,33	0,03
06/11/08	0,42	0,12	3,90	0,72	0,93
09/11/08	0,08		0,50	0,38	0,02
14/12/08	0,02	0,05	1,27	0,34	0,08
17/12/08	0,12	---	0,55	0,52	0,03
20/12/08	0,28	---	3,94	0,29	1,05
24/12/08	0,12	---	0,98	0,22	0,03

Tabela A. 3: Continuação.

Data	Cl⁻	NO₃⁻	SO₄²⁻	Na⁺	NH₄⁺
26/12/08	0,25	---	1,36	0,39	0,04
29/12/08	0,08	---	0,06	0,16	0,03
01/01/09	0,30	---	0,60	0,81	0,02
07/01/09	0,10	0,10	2,18	0,52	0,01

ANEXO B

A seguir são apresentados os gráficos das séries temporais dos valores preditos pelo modelo PMF, obtidos dos resíduos, juntamente com as concentrações observadas, referentes aos demais elementos não apresentados no corpo da dissertação.

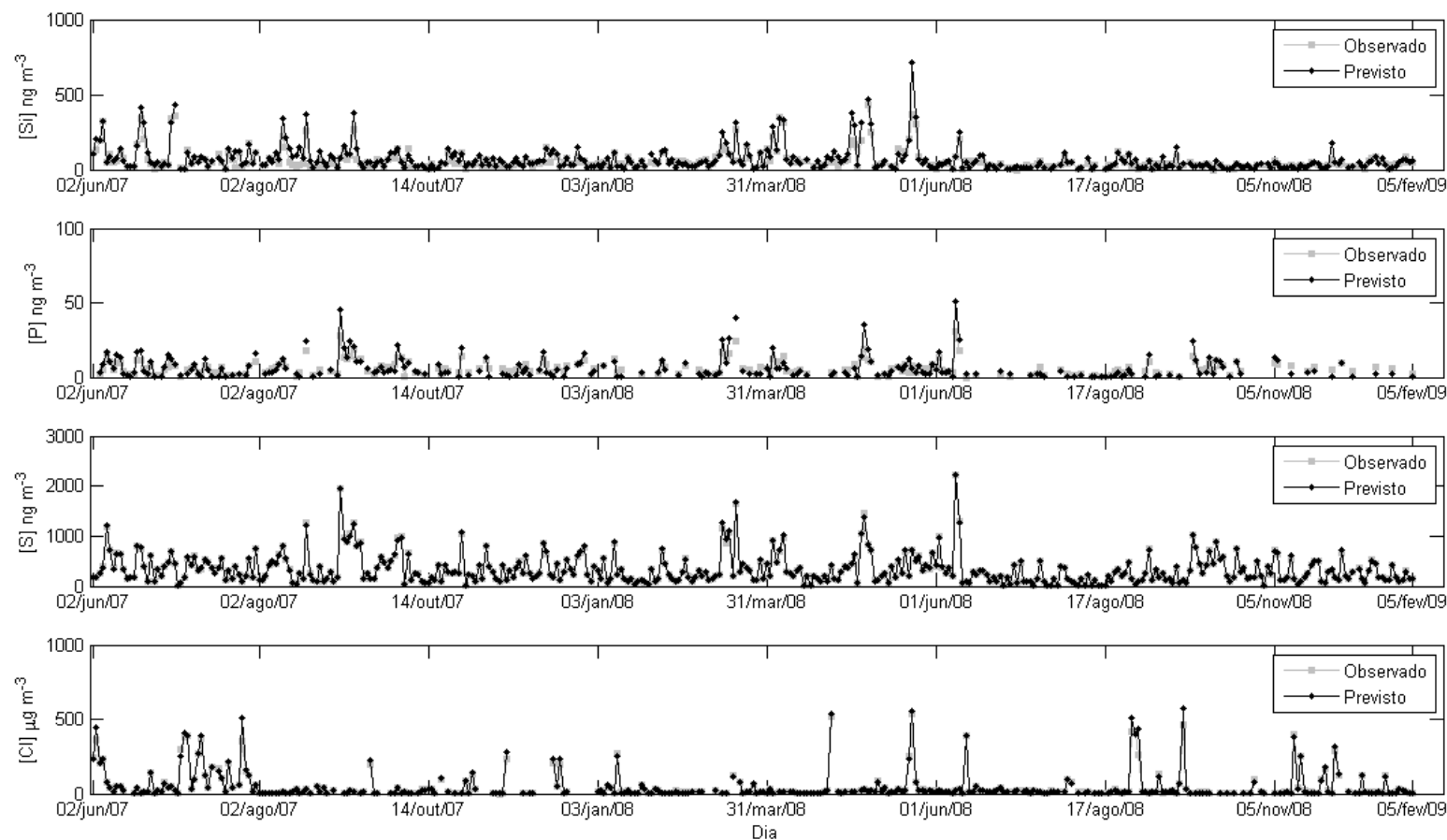


Figura B. 1: Comparação entre as concentrações observadas e preditas das séries temporais de (a) Si, (b) P, (c) S, (d) Cl, (e) K, (f) Ca, (g) Ti, (h) V, (i) Cr, (j) Mn, (l) Fe, (m) Cu, (n) Zn, (o) Se, (p) Br e (q) Pb.

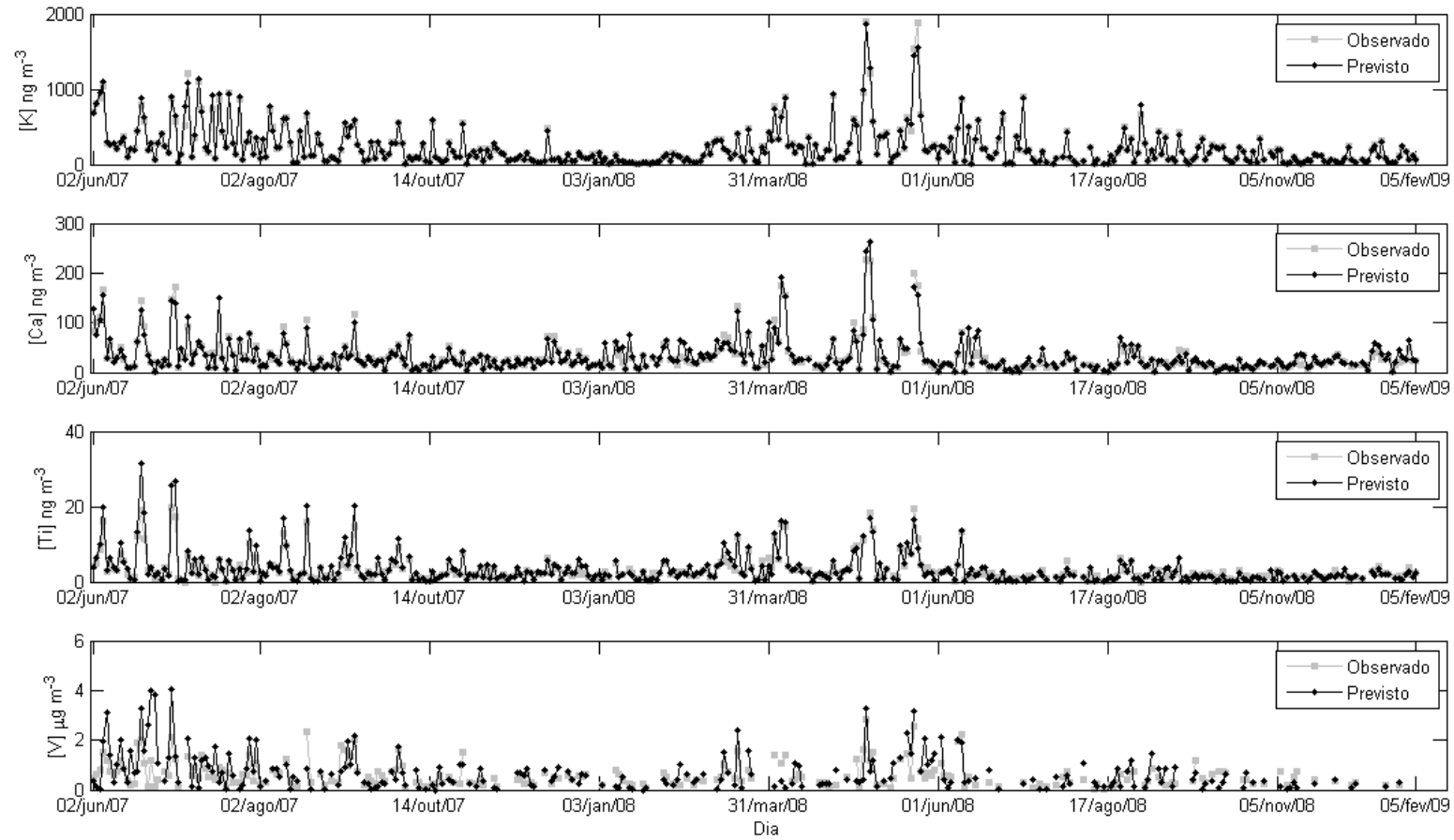


Figura B. 2: Continuação.

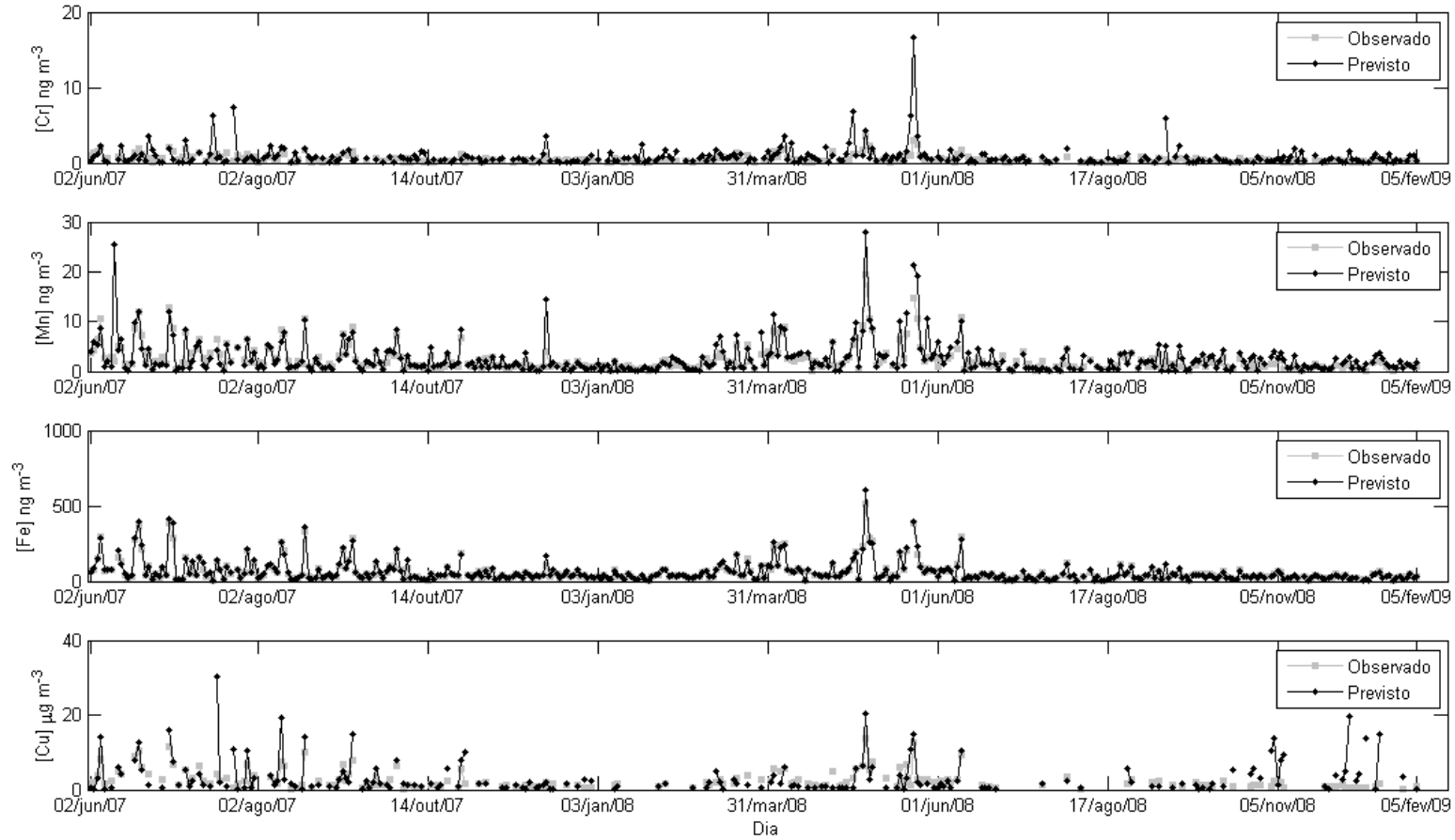


Figura B. 3: Continuação.

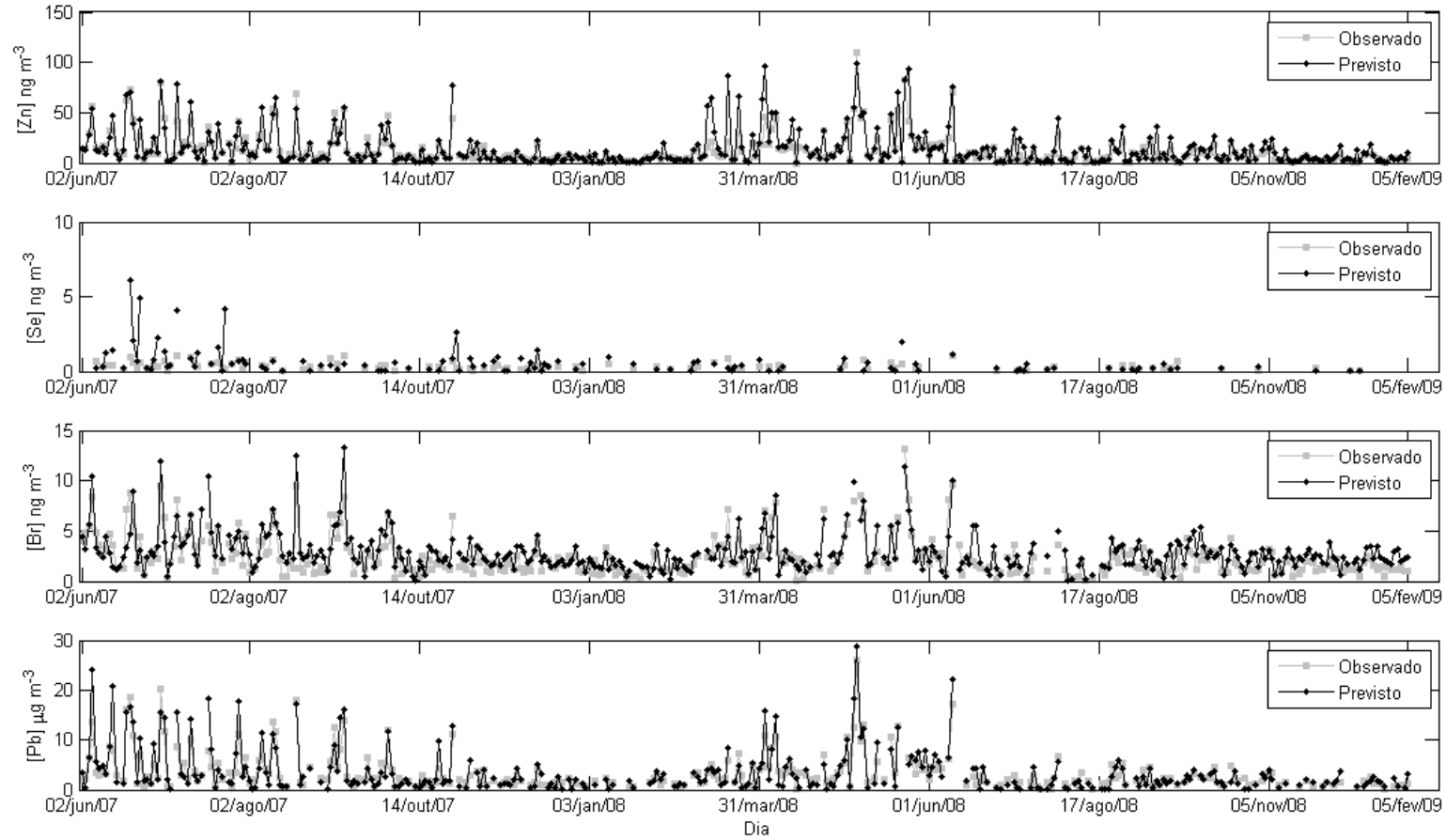


Figura B. 4: Continuação.

