

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**A Determinação Quantitativa de
Fontes de Material Particulado na
Atmosfera da Cidade de São Paulo**

Andréa Dardes de Almeida Castanho

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto (orientador)

Prof. Dr. Artêmio Plana Fattori (IAGUSP)

Prof. Dr. Vito Roberto Vanin (IFUSP)

Orientador:

Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

Apoio:

FAPESP

São Paulo

Setembro de 1999

Aos meus pais

Ao Kiko

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Paulo por propiciar excelentes condições de trabalho. Pela confiança e pelas palavras de incentivo e motivação durante todo o processo de desenvolvimento do trabalho.

A toda a equipe do GEPA, em ordem alfabética, Alcides, Alexandre, Ana Lúcia, Eduardo, Fábio, Iracema, Karla, Márcia, Paco, Paulo, Társis, Vanderlei desde o árduo trabalho de montagem das estações de amostragem no topo dos prédios, passando pelas trocas de filtros, nos finais de semana ... , aos revezamentos nas irradiações PIXE, às ricas discussões sobre o trabalho, à paciência na revisão deste texto, pela amizade.

Ao Prof. Paulo Saldiva, por tornar factível o desenvolvimento da campanha de amostragem, no topo do prédio da Faculdade de Medicina. À Mariângela e Eliane, pela atenção e disposição nas trocas de filtros na estação.

Ao pessoal do IAG, sempre muito atenciosos. À prontidão dos coordenadores das estações de amostragem, Ricardo Estação da Cidade Universitária e Artêmio da Estação da Água Funda em ceder dados meteorológicos quando foram solicitados.

À equipe do LAMFI, coordenada pelo Prof. Manfredo, sempre muito competente e atenciosa e as horas extras dispensadas para terminar as irradiações dos filtros de São Paulo.

À CETESB por ceder a base de dados da estação Cerqueira César, referente ao período da Campanha realizada de junho a setembro de 1997.

Ao coordenador de pesquisa da CET, pela atenção e fornecimento de dados sobre o trânsito na cidade de São Paulo.

À FAPESP pelo apoio financeiro recebido durante este trabalho.

ABSTRACT

The urban air pollution issue is a concern in the entire world mostly because of its hazardous effect to human health. São Paulo metropolitan area is a very industrialized region with an intense traffic of vehicles. Its geographical and meteorological conditions are unfavorable to pollution dispersion, especially in the winter season. In order to achieve a better understanding of the air pollution sources and the importance of vehicle emissions, two sampling campaigns were carried out.

Inhalable particulate matter was sampled using Stacked Filter Units separated in fine and coarse particulate modes, providing mass concentration and elemental composition by Particle Induce X-ray Emission (PIXE). Real time aerosol monitors provided PM₁₀ aerosol concentration (TEOM), organic and elemental carbon concentration (Carbon Monitor 5400R&P) and black carbon concentration (Aethalometer). Measurements of gas concentrations were performed by Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS).

High levels of pollutant concentrations were measured during the winter season. For several times the concentrations exceeded the national quality standard limit, reinforcing the importance of a better understanding of this process. A complex system of sources and meteorological conditions modulates the air pollution of the urban area of São Paulo. The boundary layer and the direct emissions modulate the diurnal cycle obtained for PM₁₀, *black carbon*, CO, NO_x, SO₂.

Absolute Principal Components Analyses results showed a very good agreement in the identification of the sources for the winter and summer field campaigns, pointing that there is no significant change in the sources. Traffic Source represented 28% and 24% of the fine aerosol for winter and summer respectively. Resuspended soil dust accounted for 25% and 30%. Oil combustion source represented 18% and 21%. Sulfates explained 23% and 17% and finally industrial contributed with 5% and 6% of fine particulate matter, for winter and summer respectively. These five sources account for the fine mode particulate source apportionment. The resuspended soil dust accounted for (75-78%) of the coarse aerosol fraction. All analysis identified the responsibility of the traffic of vehicles for the direct emission of several gases and particulate pollutants and for the resuspended soil dust.

The sampling and analytical procedures showed that it is possible to perform a quantitative aerosol source apportionment in a complex urban area such as São Paulo.

A região metropolitana de São Paulo apresenta problemas crônicos de poluição atmosférica. A poluição atmosférica em centros urbanos é comprovadamente prejudicial à saúde da população exposta, o que gera uma preocupação mundial acerca deste tema. Com o intuito de identificar e quantificar a contribuição de fontes e a importância das emissões veiculares na cidade de São Paulo, foram realizadas duas campanhas de amostragem em dois períodos distintos, analisadas por modelos receptores.

O material particulado inalável foi coletado pelo Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG) e Impactador em Cascata com Deposição Uniforme. Foram obtidas as concentrações de massa por meio de análise gravimétrica e composição elementar por Análise de Emissão de Raio-X Induzido por Partículas (PIXE). Monitores com alta resolução temporal realizaram diferentes medidas de material particulado e gases. O TEOM (*Tapered Oscillating Monitor*) realizou medidas de concentração de PM₁₀, o Monitor de Carbono por meio de medidas térmicas obteve concentrações de carbono orgânico e *black carbon* e ainda o Aetalômetro, por absorção óptica, obteve concentrações de *black carbon*. Medidas de gases foram cedidas pela CETESB e obtidas pelo monitor DOAS (*Differential Optical Absortion Spectroscopy*).

Durante o período de inverno elevadas concentrações de poluentes foram observadas, superando o padrão nacional de qualidade do ar. O fator meteorológico apresentou-se determinante na modulação das concentrações de poluentes em uma escala temporária de dias. Os ciclos diurnos de compostos como particulado inalável, *black carbon*, CO, NO_x e SO₂ foram identificados e apresentaram perfis semelhantes. Suas variações diurnas são basicamente moduladas pelos processos de emissão e pela variação da Camada Limite Atmosférica. A análise de balanço de massa, de particulado fino, apresentou resultados semelhantes nos períodos de inverno e verão. Uma significativa fração de carbono orgânico representa a massa de Material Particulado Fino (MPF) de 44% e 35%, no inverno e verão respectivamente. As concentrações de *black carbon* contribuem com 21% e 28% e o material inorgânico foi estimado como sendo 32% e 40% da massa do MPF, no período de inverno e verão respectivamente.

A Análise de Componentes Principais Absoluta da fração fina do particulado inalável mostrou que não há significativa alteração de fontes de poluentes de um período para outro. A emissão veicular representou cerca de 28% e 24% da massa do MPF no

inverno e verão respectivamente, a fonte de ressuspensão de solo representou 25% e 30%, queima de óleo combustível explicou 18% e 21%, componentes de sulfatos contribuíram com 23% e 17% e o fator de emissão industrial com 5% e 6% da massa do MPF no inverno e verão respectivamente.

A fração de particulado grosso é constituída basicamente por ressuspensão de solo representando 75% e 78% da massa do material particulado grosso (MPG), a fonte industrial, 16% e 14% e partículas de emissão marinha 11% e 6% da massa do MPG, no inverno e verão respectivamente. Foi identificada, durante toda a análise, a significativa responsabilidade do tráfego de veículos na emissão de partículas, gases e precursores de O₃. Indiretamente o tráfego de veículos também apresentou contribuição por parte da ressuspensão de poeira do solo.

Os processos de amostragem e analítico mostraram que é possível identificar quantitativamente as fontes de aerossol em um centro urbano como a cidade de São Paulo.

I. INTRODUÇÃO.....	1
I.1. POLUIÇÃO EM CENTROS URBANOS.....	1
I.2. REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO.....	5
I.2.2. <i>Caracterização geográfica e climática.....</i>	<i>5</i>
I.2.3. <i>Principais fontes emissoras de poluentes.....</i>	<i>6</i>
I.3. OS PADRÕES DE QUALIDADE DO AR, A POLUIÇÃO E A SAÚDE.....	8
I.4. HISTÓRICO DA POLUIÇÃO NA CIDADE DE SÃO PAULO.....	11
I.5. OBJETIVO.....	16
II. METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM.....	17
II.1. CAMPANHA DE AMOSTRAGEM EM SÃO PAULO: INVERNO 1997.....	19
II.2. CAMPANHA DE AMOSTRAGEM EM SÃO PAULO: VERÃO 1998.....	21
II.3. DESCRIÇÃO DAS METODOLOGIAS DE AMOSTRAGEM.....	22
II.3.1. <i>Amostrador de particulado fino e grosso.....</i>	<i>22</i>
II.3.2. <i>Aetalômetro.....</i>	<i>24</i>
II.3.3. <i>Monitor de Carbono.....</i>	<i>26</i>
II.3.4. <i>TEOM - Monitor de Particulado Inalável.....</i>	<i>27</i>
II.3.5. <i>Impactador em cascata com deposição uniforme – MOUDI.....</i>	<i>28</i>
II.3.6. <i>DOAS – Monitor de Gases.....</i>	<i>29</i>
III. METODOLOGIA ANALÍTICA.....	32
III.1. GRAVIMETRIA.....	32
III.2. ANÁLISE DE <i>BLACK CARBON</i> POR REFLETÂNCIA.....	33
III.3. PIXE – ANÁLISE DE EMISSÃO DE RAIO-X INDUZIDO POR PARTÍCULAS.....	33
III.3.1. <i>Descrição da análise PIXE.....</i>	<i>33</i>
III.3.2. <i>Descrição das condições de utilização do método.....</i>	<i>35</i>
III.3.3. <i>Análise de Reprodutibilidade do Sistema PIXE.....</i>	<i>36</i>
IV. MODELOS RECEPTORES.....	39
IV.1. MODELO DE BALANÇO DE MASSA.....	39

IV.2. MODELOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA	40
IV.2.1. <i>Análise de Componentes Principais</i>	41
IV.2.2. <i>Análise de Componentes Principais Absoluta - ACPA</i>	47
IV.2.3. <i>Análise de Clusters</i>	48
V. CARACTERIZAÇÃO METEOROLÓGICA	49
V.1. CICLOS DIURNOS DE ALGUNS PARÂMETROS METEOROLÓGICOS.....	49
V.2. O CICLO DIURNO DA CAMADA LIMITE ATMOSFÉRICA.....	51
V.3. ANÁLISE TERMODINÂMICA E SINÓTICA - INVERNO97	52
V.4. ANÁLISE TERMODINÂMICA E SINÓTICA – VERÃO98	58
VI. RESULTADOS.....	62
VI.1. VALIDAÇÃO DA BASE DE DADOS.....	62
VI.2. COMPARAÇÃO DE MEDIDAS REALIZADAS POR DIFERENTES INSTRUMENTOS	64
VI.3. IMPACTADOR EM CASCATA COM DEPOSIÇÃO UNIFORME	70
VI.4. CARACTERIZAÇÃO MÉDIA DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO PARTICULADO E GASES MEDIDOS NAS CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM.....	73
VI.5. BALANÇO DAS CONCENTRAÇÕES DO PARTICULADO FINO E GROSSO	76
VI.6. SÉRIE TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES DE POLUENTES	81
VI.7. CICLO DIURNO DAS CONCENTRAÇÕES DE POLUENTES	86
VI.7.2. <i>Comparação dos ciclos diurnos dos períodos de inverno e verão</i>	95
VI.7.3. <i>Análise do ciclo diurno da razão entre os poluentes</i>	98
VI.8. A IDENTIFICAÇÃO QUANTITATIVA DE FONTES – MODELOS RECEPTORES	100
VI.8.1. <i>Identificação de fontes do material particulado fino para os períodos de inverno e verão</i>	100
VI.8.2. <i>Identificação de fontes do material particulado grosso para os períodos de inverno e verão</i>	109
VI.8.3. <i>Análise de correlação entre o particulado fino e grosso</i>	114
VI.9. ASSINATURA DAS FONTES	115
VII. CONCLUSÃO	121
VII.1. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	125
VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	126

I. INTRODUÇÃO

A atmosfera de um centro urbano é um complexo sistema constituído por gases e partículas poluentes, que excedem as concentrações naturais da atmosfera, são emitidos por fontes móveis e fixas ou gerados por meio de reações químicas. A região metropolitana de São Paulo possui características geográficas e climáticas desfavoráveis à dispersão de poluentes. A região apresentou nas últimas décadas um grande desenvolvimento industrial e comercial o que resultou num acentuado crescimento da população, levando a um colapso do sistema de transporte que não acompanhou o crescimento da cidade. Enfrenta hoje uma das maiores frotas de veículos por habitante do mundo. A região sofre de problemas crônicos de poluição atmosférica, registrados desde a década de 80 (Orsini et al., 1986 ;CETESB, a1997). O material particulado inalável e gases poluentes presentes na atmosfera são tóxicos a saúde da população e cancerígenos. Estudos epidemiológicos apresentam o aumento da morbidade e mortalidade da população, em episódios de altas concentrações de particulado inalável (Saldiva et al., 1992). Os aerossóis interferem nas propriedades radiativas da atmosfera, podendo atuar como núcleos de condensação de nuvens o que pode alterar as condições climáticas locais (Martins, 1999a; Andrade e Dias, 1999).

Com o intuito de caracterizar as partículas de aerossol da cidade de São Paulo quanto à composição e tamanho, identificar as principais fontes de emissão e processos de formação destes poluentes em particular a contribuição da frota de veículos na poluição da cidade de São Paulo, foram realizadas duas campanhas de amostragem, uma no período de inverno e outra no período de verão. A instrumentação utilizada incluiu além dos tradicionais amostradores, monitores de poluentes com alta resolução temporal, o que permitiu a obtenção de uma série de informações complementares às já obtidas em campanhas anteriores.

I.1. Poluição em Centros Urbanos

A atmosfera é um sistema constituído por gases, partículas sólidas e líquidas, que mantêm, entre si, um processo de interação física e química constante. Em uma área urbana, além dos componentes naturais presentes na troposfera, são lançados na atmosfera gases e partículas poluentes ou não que, sob diferentes condições meteorológicas, de pressão, temperatura, umidade e radiação solar, sofrem reações formando poluentes

adicionais aos já emitidos, que contribuem para o agravamento da poluição dos grandes centros urbanos.

Os aerossóis são partículas sólidas ou líquidas em suspensão num gás. As partículas de aerossol atmosférico são constituídas por uma mistura de partículas de origem primária (emissão direta da fonte) e secundária (transformação gás – partícula).

As partículas de aerossol possuem tamanhos que variam de nanômetros (nm) a dezenas de micrômetros (μm) de diâmetro. O particulado é naturalmente dividido em duas modas definidas por intervalos de tamanho onde se tem maior concentração de partículas: a moda das partículas finas, menores que $2,5\mu\text{m}$ de diâmetro aerodinâmico e a moda das partículas grossas, maiores que $2,5\mu\text{m}$. Isto é conveniente pois as frações de tamanhos possuem diferentes propriedades físicas e químicas, diferentes processos de emissão e remoção da atmosfera. A moda grossa é geralmente constituída por partículas primárias, formadas a partir de processos mecânicos, como ressuspensão de poeira de solo por ventos, sal marinho, cinzas de combustão e emissões biogênicas naturais. A moda fina contém partículas primárias geradas por processos de combustão por indústrias, veículos e partículas secundárias, provenientes da formação de partículas na atmosfera a partir de gases como por exemplo a formação de sulfatos a partir do SO_2 (Seinfeld e Pandis, 1998).

O particulado inalável (conjunto que engloba as partículas das modas fina e grossa menores do que $10\mu\text{m}$) é basicamente constituído por sulfatos, nitratos, amônia, aerossol carbonáceo, sais marinhos (NaCl), elementos de solo (Al, Si, Ti, Ca, Fe), metais pesados (Pb, Zn, Cu, V, Ni, Cd, Cr, outros) e água. O aerossol carbonáceo é hoje reconhecido como o componente mais abundante em massa no aerossol urbano (Turpin, 1999). O material carbonáceo é constituído por compostos de carbono orgânico primários e secundários. As fontes primárias são, principalmente, a combustão incompleta de combustíveis fósseis ou evaporação, processos industriais e emissão biogênica. As fontes secundárias são formadas a partir de carbonos orgânicos voláteis (VOC). O *black carbon*¹, é predominantemente produto primário de processos de combustão incompleta.

O particulado possui, em geral, tempo de permanência de dias a semanas na atmosfera. Pode ser, entretanto, transportado a longas distâncias por correntes de ar favoráveis, interferindo na química e física da atmosfera não somente em escala local mas também em escala regional e até global.

¹ Negro de fumo é a tradução para o português de *Black Carbon*. Neste trabalho será utilizada a terminologia inglesa *black carbon*.

Os processos de remoção dos aerossóis ocorrem basicamente por deposição seca e úmida. A deposição seca ocorre devido à ação da gravidade sobre as partículas, sendo mais eficiente na fração grossa do particulado. A deposição úmida ocorre por remoção de partículas dentro e abaixo das nuvens, devido a precipitação.

Os aerossóis que contribuem para a poluição atmosférica de um ambiente urbano podem ser prejudiciais à saúde da população, influenciando diretamente em sua morbidade e mortalidade. Alguns aerossóis são cancerígenos, como metais constituídos por arsênio, cromo, cádmio, chumbo, cobre, zinco e compostos orgânicos como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, dentre outros (Puri et al., 1996). Os aerossóis podem reduzir a visibilidade, sendo motivo para o fechamento de aeroportos devido à ocorrência de nevoeiros. São responsáveis pela acidificação das chuvas, do solo e degradação de monumentos (chuva ácida devido à oxidação de SO_2 formando ácido sulfúrico). Além disso, os aerossóis possuem papel definitivo no balanço radiativo da atmosfera. Dependendo de suas características como tamanho e composição química, os aerossóis apresentam propriedades ópticas diferentes, espalhando ou absorvendo radiação solar, promovendo resfriamento ou aquecimento da atmosfera. O efeito de resfriamento destas partículas pode estar compensando o efeito de aquecimento gerado pelos gases do efeito estufa² em regiões industrializadas do hemisfério norte (Seinfeld e Pandis, 1998). Indiretamente influenciam a formação de nuvens onde atuam como núcleos de condensação de nuvens (Wallace e Hobbs, 1977). Os núcleos de condensação de nuvens podem estar alterando o regime de chuvas na região de São Paulo (Andrade e Dias, 1999).

Os gases poluentes presentes em uma atmosfera urbana são oriundos de produção primária e secundária. Os principais gases tóxicos emitidos diretamente pelas fontes são os NO_x (óxidos de nitrogênio), SO_x (óxidos de enxofre), CO (monóxido de carbono), CO_2 (dióxido de carbono), NH_3 (amônio), CH_4 (metano), VOC (carbonos orgânicos voláteis). Os gases de produção secundária são formados a partir de reações químicas e fotoquímicas na atmosfera como ozônio e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH). O ozônio é produzido a partir de reações fotoquímicas, pelos precursores NO_x e VOC. Os NO_x , SO_x e VOC sofrem reações químicas transformando-se em partículas finas ou reagem na superfície das partículas, agregando-se a elas. Os gases tóxicos promovem aumento da morbidade e mortalidade da população, além de consequências nocivas para o meio

ambiente. Os gases do efeito estufa (CO_2 , CH_4 , O_3 troposférico, N_2O e compostos halogênicos) possuem importante papel nas alterações climáticas globais. Gases como os clorofluorcarbonos (CFC) e NO_x , emitidos na troposfera e que atingem a estratosfera, são responsáveis pela destruição do ozônio estratosférico. O ozônio estratosférico absorve a radiação ultravioleta prejudicial ao desenvolvimento dos seres vivos.

Os gases possuem tempo de permanência na atmosfera que varia de minutos a séculos. O longo período de permanência e as conseqüências devido à presença destes gases na atmosfera geram grandes discussões a respeito de controles de emissão de poluentes dos países desenvolvidos e em desenvolvimento.

² Os principais gases do efeito estufa são o CO_2 , CH_4 , ozônio troposférico, N_2O e compostos halogênicos, que são lançados na atmosfera devido à industrialização e emissões de queimadas. Estes gases absorvem a radiação no infravermelho que é emitida pela superfície terrestre, promovendo o aquecimento da atmosfera.

I.2. Região Metropolitana de São Paulo

A região metropolitana de São Paulo (RMSP) compõe um dos maiores conglomerados de metrópoles do mundo e está localizada no Estado de São Paulo na região sudeste do Brasil. Devido ao seu acentuado crescimento, as indústrias iniciaram um processo de migração para regiões vizinhas. Esse fato permitiu o desenvolvimento do setor terciário na região, responsável por 73% dos empregos em 1995 (STMSP, 1999). Criaram-se, desta forma, outras duas regiões metropolitanas no estado, a Região Metropolitana da Baixada Santista e a Região Metropolitana de Campinas. Existem também os aglomerados do Vale de Paraíba e de Sorocaba (STMSP, 1999). A região metropolitana é constituída por 39 municípios que compõem uma área urbanizada de 1.747km².

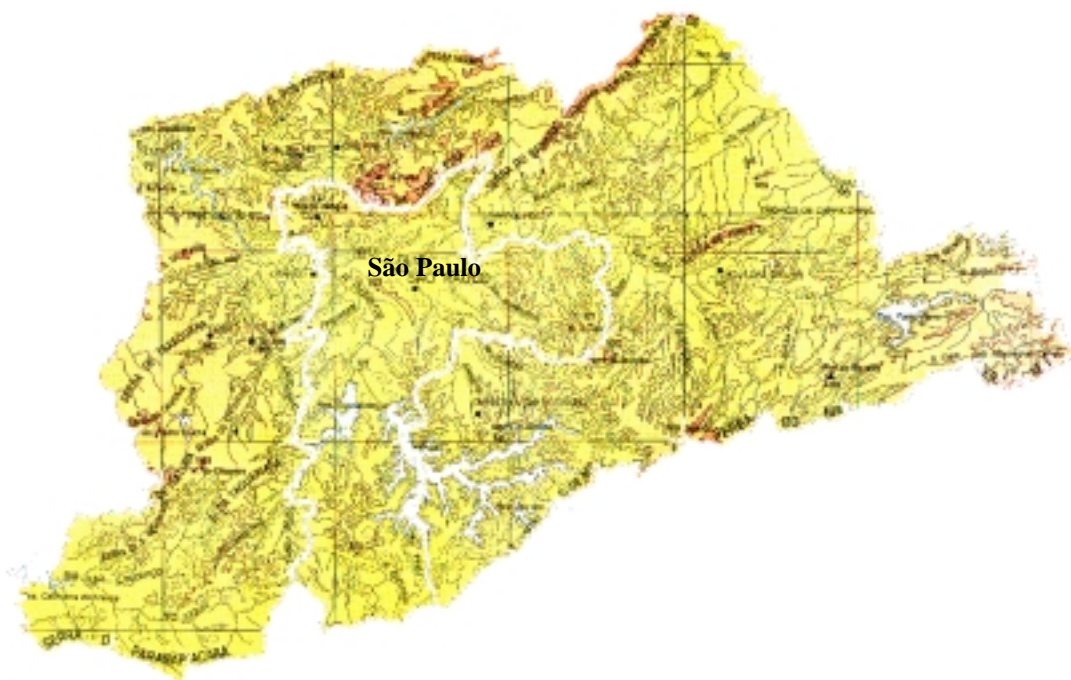


Figura I.1 :Mapa da Região Metropolitana de São Paulo, mostrando o contorno do município de São Paulo.

I.2.2. Caracterização geográfica e climática

A Região Metropolitana de São Paulo está localizada geograficamente na Bacia Sedimentar do Planalto Atlântico, possui uma extensão de 8.051km² com altitudes que variam de 650m a 1.200m (CETESB, a1997). Estas altitudes máximas são caracterizadas

por serras ao redor da região urbanizada tendo a Serra do Mar a leste, a Serra de Paranapiacaba ao sul, Serra da Cantareira ao Norte e outras a oeste formando uma barreira à dispersão dos poluentes.

O município de São Paulo na Figura I.1 (apresenta-se delimitado pelo contorno preto), está localizado a 23° 32' latitude S e 46° 38' longitude O. O município é drenado pela bacia do Rio Tietê com seus afluentes, Rio Pinheiros, Tamanduateí e outros. Está a uma distância de 60km a noroeste do litoral, a uma altitude média de 860m do nível do mar. Possui uma população de 10,2 milhões de habitantes, estando entre os mais povoados do mundo.

O clima pode ser resumido em duas estações bem definidas com um verão chuvoso e um inverno seco. O inverno é caracterizado pela ocorrência de frequentes inversões térmicas com topo em baixas altitudes, o que é desfavorável à dispersão de poluentes (CETESB, a1997, Andrade, 1993).

I.2.3. Principais fontes emissoras de poluentes.

Nesta seção são descritas brevemente as principais fontes de emissão de poluentes da RMSP.

A frota de veículos do município apresentou um crescimento acentuado desde a década de 50. Na época havia um índice de 20 habitantes por veículo, atinge atualmente um pouco mais de 2 habitantes por veículo, o que totaliza uma frota de 4,8 milhões de veículos. Na RMSP 86% do transporte de passageiros é realizado por automóveis ou ônibus e apenas 14% por metrô e trens. A situação se inverte em outras grandes metrópoles do mundo como Nova Iorque e Tóquio onde 72% e 61% das viagens são realizadas por metrô (STMSP, 1999). O elevado número de veículos num centro urbano, ao invés do conforto do transporte individual, gera o desconforto devido aos congestionamentos que chegam a quilômetros de extensão em horários de pico, além dos problemas gerados na saúde da população devido às emissões de poluentes .

Os principais problemas acerca da emissão veicular são: o tipo de combustível e a idade dos veículos. O Brasil foi o pioneiro no desenvolvimento do álcool, um combustível mais limpo que a gasolina e o diesel no que diz respeito à emissão de NO_x, CO, SO_x, hidrocarbonetos e material particulado. Em fevereiro de 1997, a frota de veículos era constituída por 28% veículos movidos a álcool, 69% a gasolina, e 3% a diesel (CETESB, a1997). Onde a gasolina é hoje misturada com 22% de álcool anidro, em substituição ao

chumbo³. Apesar deste avanço, a maioria da frota da RMSP possui mais de 10 anos. Os veículos antigos apresentam-se defasados tecnologicamente e, dessa forma, emitem de 50 a 100 vezes mais que os modernos. Outro fator agravante são as más condições de conservação dos veículos (IPTNotícias, 1997).

A emissão por veículos movidos a diesel e gasolina é a principal fonte de gases e partículas poluentes na atmosfera. A combustão incompleta tem como produtos: CO, NO_x, SO₂, particulado *black carbon* e hidrocarbonetos: formaldeídos e acetaldeídos, que também são produzidos secundariamente na atmosfera. Compostos como benzeno, xileno, tolueno são emitidos a partir da combustão incompleta ou por evaporação direta do combustível. O álcool é um combustível mais ‘limpo’, pois não emite material particulado. Entretanto, o produto de sua combustão incompleta são hidrocarbonetos como aldeídos que são compostos cancerígenos (EPA, 1999).

A RMSP é a mais industrialmente desenvolvida no país e na América Latina. Possui um produto interno bruto (PIB) em torno de US\$102,8 bilhões, o que representa 18% do PIB nacional e 50% do PIB do estado (STMSP, 1999). As indústrias se distribuem pelo município de São Paulo e municípios vizinhos. A principal fonte de energia provém de usinas hidrelétricas. A queima de óleo combustível é utilizado em caldeiras nas indústrias, também contribuindo para a emissão de poluentes.

A cidade de São Paulo possui dois incineradores, intermitentemente ativos, localizados nos bairros do Ipiranga e Bom Retiro. Nesses incineradores são destruídos tanto os resíduos domiciliares quanto os hospitalares. Os resíduos são queimados a 900°C, e como produtos de emissão têm-se o CO₂, vapor de água e material particulado.

O solo ressuspenso é o principal componente do particulado grosso. É proveniente de solo exposto como em ruas de terra e poeira que se acumula nas ruas pavimentadas, de onde é ressuspenso por ventos e pela própria movimentação dos veículos.

Considerando as características mencionadas, na RMSP há uma alta densidade populacional em um espaço pouco arborizado. A região é geográfica e climaticamente desfavorável à dispersão de poluentes, situação agravada no período de inverno. Além disto possui alta densidade de veículos leves e pesados, é rodeada por municípios com

³ O chumbo é um elemento extremamente tóxico, e era adicionado à gasolina para se aumentar a sua octanagem. A octanagem indica a taxa de compressão que o combustível pode suportar para que ocorra a combustão no momento certo.

intensa atividades industriais. Estes fatores geram preocupação devido as conseqüências dos poluentes na saúde da população. É importante ressaltar que esta preocupação não é apenas da cidade de São Paulo mas de muitas das grandes cidades do mundo como cidade do México, Los Angeles, Seul, Londres e outras que sofrem com elevados níveis de poluição (Earthwatch,1992).

I.3. Os Padrões de Qualidade do Ar, a Poluição e a Saúde

Os efeitos adversos da poluição atmosférica na saúde humana são muito antigos, havendo registros em estudos arqueológicos desde a época medieval (Murray, 1998). A partir da industrialização dos grandes centros, vários episódios de altas concentrações de poluentes emitidos pelas indústrias, associados as condições meteorológicas desfavoráveis, mostraram na prática os efeitos dos poluentes sobre a saúde humana. Existem alguns registros como o episódio de dezembro de 1952, em Londres, Inglaterra, onde altas concentrações de dióxido de enxofre e partículas inaláveis causaram 4.000 mortes a mais do que o normal no período (Schwartz, 1994a,b). Episódios na Bélgica, Vale de Meuse, 1930, em Nova York, 1953, entre outros, foram registrados (Murray, 1998).

É nítida a associação entre a poluição e mortalidade nos episódios citados. Mesmo com concentrações abaixo do padrão de qualidade do ar, o efeito da poluição na saúde humana é mostrado estatisticamente a partir de verificação de correlação entre variação de concentrações de poluentes e admissão em prontos socorros, e aumento de mortalidade, em estudos nos Estados Unidos, China, Santiago do Chile (Murray, 1998, Zmirou, 1996). Estudos realizados na Faculdade de Medicina da USP mostram um aumento de 23% do número de admissão de crianças menores de 13 anos em prontos socorros em São Paulo, nos dias em que as concentrações de particulado inalável (partículas menores que $10\mu\text{m}$ - PM_{10}) chegaram a $95\mu\text{g}/\text{m}^3$. Verifica-se ainda um aumento de 13% na mortalidade de idosos com concentrações de PM_{10} da ordem de $120\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Saldiva et al., 1994; 1995). Estudos toxicológicos dos efeitos diretos dos poluentes na saúde de ratos e rãs são realizados em laboratório, verificando-se alteração de comportamento, processos de inflamações e infecções das vias respiratórias destes animais (Macchione, 1999; Saldiva et al., 1992).

Alguns efeitos toxicológicos de gases poluentes e particulado inalável são bem conhecidos na literatura (Seinfeld, 1986; EPA, 1999; Murray, 1998; Lin, 1997). Por meio da respiração, os poluentes atingem as vias respiratórias, das narinas aos alvéolos

pulmonares, promovendo diferentes processos de inflamação que debilitam o sistema respiratório. Os efeitos adversos da poluição na saúde são mais notados em crianças, idosos e em pessoas que sofrem de doenças respiratórias e cardiovasculares. Nestas pessoas, os poluentes levam a um agravamento ‘do quadro da saúde’, promovendo infecções mais graves como bronquites, pneumonias, asma, câncer, também podendo antecipar a morte (Zmirou, 1996, Seinfeld, 1986; EPA, 1999).

Com relação ao material particulado, hoje se controla basicamente o particulado total em suspensão na atmosfera, fumaça⁴ e particulado inalável. Diversos estudos relacionando efeitos da poluição na saúde mostram que a exposição ao particulado fino (<2,5µm) pode causar mortes prematuras e problemas respiratórios, pois corresponde à fração que atinge as vias respiratórias inferiores (nível alveolar), e nestas não há mecanismos eficientes de expulsão destes poluentes. Por outro lado, o particulado grosso tende a se acumular nas vias respiratórias superiores, agravando problemas como a asma, em pessoas com deficiência respiratória. Nas vias superiores existem mecanismos naturais de expulsão do particulado cuja eficiência é diferenciada entre pessoas saudáveis e com problemas respiratórios (Macchione, 1999; Saldiva et al., 1992). As evidências sobre os efeitos danosos do PM_{2,5} à saúde humana levaram a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) a criar um padrão de qualidade do ar específico para esta fração fina do particulado inalável (EPA, 1999).

O estudo científico *Aerosol research Inhalation Epidemiology Study* (ARIES) (Turpin, 1999) visa identificar quais os reais efeitos do carbono orgânico no organismo, e quais os principais compostos orgânicos presentes na atmosfera, para que medidas preventivas possam ser tomadas. Tendo-se em vista que o particulado fino é constituído por 20 a 60% de massa de carbono orgânico, sua composição molecular na atmosfera ainda é pouco conhecida e conseqüentemente, seus efeitos na saúde humana também.

Devido aos efeitos prejudiciais dos poluentes ao ser humano foram definidos padrões de qualidade do ar. Os padrões de qualidade do ar definem para cada poluente o limite máximo de concentração ao qual a população pode ficar exposta, de forma a garantir proteção à sua saúde e bem estar, baseados em estudos de caracterização dos efeitos de cada poluente na saúde. Os padrões nacionais de qualidade do ar foram definidos pela portaria normativa n°. 348 de 14/03/1990 pelo IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio

⁴Fumaça é parâmetro definido para caracterizar o teor de fuligem suspensa na atmosfera, medida pelo grau de absorção de luz do particulado em suspensão (CETESB, 1997)

Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis e transformados em Resolução CONAMA n.º. 03/90 (CETESB, a1997).

Foram estabelecidos nacional e internacionalmente dois padrões de qualidade do ar. O padrão primário estabelece o limite máximo tolerável para a saúde da população e o secundário, mais rigoroso, prevê um mínimo de efeito adverso à população, fauna e flora, deterioração de materiais e comprometimento à visibilidade. Nas áreas urbanas aplicam-se somente os padrões primários, os secundários são aplicados em áreas de preservação. A Tabela I.1 expõe os valores dos padrões nacional e da EPA que são o particulado total em suspensão, particulado inalável, particulado fino e gases: dióxidos de enxofre, dióxidos de nitrogênio, monóxido de carbono e ozônio.

Tabela I.1 :Dados de padrões de qualidade do ar nacional e da EPA, para alguns dos principais poluentes urbanos, fonte (CETESB, a1997; EPA, 1999).

POLUENTE	Tempo de Exposição	Padrão Nacional Primário (Secundário) ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrão EPA Primário ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Método de Medição
PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO	24 horas	240 – (150)	-	Amostrador de grandes volumes
	MGA	80 – (60)	-	
PARTÍCULAS INALÁVEIS PM₁₀	24 horas	150	150	Separação Inercial/Filtro
	MAA	50	50	
PARTÍCULAS FINAS PM_{2,5}	24 horas	-	65	Separação Inercial/Filtro
	MAA	-	15	
FUMAÇA	24 horas	150 – (100)	-	Refletância
	MAA	60 – (40)	-	
DIÓXIDO DE ENXOFRE	24 horas	365 – (100)	365 (140ppb)	Pararosanilina
	MAA	80 – (40)	80 (30ppb)	
DIÓXIDO DE NITROGÊNIO	1 hora	320 – (190)	-	Quimioluminescência
	MAA	100	100 (53ppb)	
MONÓXIDO DE CARBONO	1 hora	40.000 (35ppm)	40.000 (35ppm)	Infravermelho não dispersivo
	8 horas	10.000 (9ppm)	10.000 (9ppm)	
OZÔNIO	1 hora	160	235 (120ppb)	Quimioluminescência
	8 horas	-	157 (80ppb)	

Onde as médias de 24, 8 e 1 horas não podem ser excedidas mais de uma vez em um ano.

MAA corresponde a média aritmética anual

MGA corresponde a geométrica anual

Verifica-se uma equivalência entre os padrões nacionais e da agência americana (EPA) a menos do controle do particulado fino, ainda não incluído no padrão nacional.

Existe hoje uma grande discussão em torno dos valores estabelecidos como padrões de qualidade do ar. Durante os últimos anos, inúmeros estudos sobre a caracterização da poluição atmosférica em centros urbanos e os seus efeitos na saúde vêm

se desenvolvendo e mostrando de forma cada vez mais clara, quais são suas causas e os seus efeitos na saúde humana além do impacto ambiental na fauna e flora. Questiona-se a possibilidade de pessoas saudáveis, que vivem em ambiente urbano poluído, isto é, expostas a longo prazo a concentrações de poluentes acima das estabelecidas pelos padrões de qualidade do ar, apresentarem um aumento de sensibilidade tornando-se um grupo mais susceptível a doenças respiratórias. Existem alguns estudos a respeito porém há muito o que se entender no que diz respeito aos efeitos dos poluentes na saúde (Zmirou, 1996).

I.4. Histórico da Poluição na Cidade de São Paulo

A cidade de São Paulo é afetada por sérios problemas com a poluição do ar há muitos anos (desde o início da industrialização e crescimento da frota de veículos). Nesta seção será feita uma breve revisão das iniciativas científicas de caracterização e de monitoramento da poluição do ar, e a evolução das concentrações dos poluentes na atmosfera.

A poluição de São Paulo é estudada pelo Grupo de Estudos de Poluição do Ar (GEPA) desde 1976. O grupo realizou no período uma série de campanhas de amostragem em diferentes regiões urbanas e remotas do país. Os experimentos visavam a caracterização da composição química e da distribuição de tamanho das partículas de aerossol. Desde aquela época vem se desenvolvendo uma série de avanços de metodologias de amostragem e analíticas, que são agregadas a cada campanha, de forma a complementar as informações sobre os poluentes presentes na atmosfera da cidade. Andrade (1993) realizou um histórico com o levantamento das publicações referentes às campanhas realizadas até o período de 1989. A partir desta data foram realizadas mais seis campanhas de amostragem na cidade de São Paulo, relacionadas a seguir:

- 1990, realizada no Instituto de Química da USP – Cidade Universitária;
- 1990/1991, realizada no Instituto de Física da USP - Cidade Universitária;
- 1994 - inverno, realizada na Faculdade de Medicina da USP, rua Dr. Arnaldo (Artaxo et al., 1995);
- 1996 - inverno, realizada no bairro de Aricanduva;
- 1997 - inverno, realizada na Faculdade de Medicina da USP, rua Dr. Arnaldo (Artaxo e Castanho, 1998; Artaxo et al., 1999a);
- 1998 - verão, realizada no Instituto de Física da USP - Cidade Universitária;

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) realiza desde 1973 o monitoramento da qualidade do ar na cidade de São Paulo. Hoje possui 22 estações na região metropolitana onde 13 estão localizadas no município de São Paulo, 20 estações da rede no interior do estado e mais 3 estações na Baixada Santista. As informações coletadas variam de acordo com cada estação, forma geral, são realizadas medidas de concentração de particulado total, fumaça, particulado inalável, CO, NO_x, SO₂, O₃, metano, hidrocarbonetos, além de medidas de variáveis meteorológicas (CETESB, a1997).

O monitoramento de poluentes tem como intuito proteger a saúde da população contra episódios de altas concentrações de poluentes, verificando se as concentrações ultrapassam os níveis estabelecidos pelo padrão nacional de qualidade do ar. Medidas preventivas são tomadas junto ao controle de emissões industriais, controle de ressuspensão de poeira de solo em obras civis, ruas não pavimentadas, etc. Para o controle da emissão veicular, foi implantada a Operação Rodízio a partir de 1996. Naquele ano, o rodízio foi obrigatório somente aos veículos leves e se estendeu de 5 a 30 de agosto. No ano seguinte, o controle de circulação incluiu o tráfego de caminhões e perdurou de 23 de junho a 26 de setembro. Em 1998, o rodízio operou de 04 de maio a 25 de setembro. Em 1999, foi estabelecido que o rodízio seria implantado somente em caso de emergência. Argumenta-se que as condições meteorológicas do ano em questão estariam mais favoráveis à dispersão dos poluentes e que houve uma redução das emissões de CO (O Estado de São Paulo 28 de abril, 1999). O Rodízio estadual visa reduzir em torno de 20% a circulação de veículos na cidade no período das 7 às 20 horas, nos dias úteis. Além deste rodízio foi também estabelecido o rodízio municipal no chamado centro expandido, cujo principal objetivo é o de reduzir o trânsito no grande centro da cidade (jornal O Estado de São Paulo, 1 fevereiro 1999).

As séries de dados históricos para médias anuais de algumas estações de monitoramento, a partir da década de 80, mostram a gravidade da poluição na cidade de São Paulo.

A Figura I.2 (a), mostra a evolução das concentrações de particulado inalável. Observa-se que as concentrações anuais médias para o particulado inalável apresentam-se sempre acima do padrão nacional de qualidade do ar, de 50µg/m³. O ano de 1997 apresentou uma média anual 20% acima do padrão, valor bastante elevado, apesar das medidas preventivas da Operação Rodízio. A Figura I.2 (b) mostra um declínio das concentrações de fumaça até o ano de 1988 a partir do qual atinge estabilidade em torno de

$60\mu\text{g}/\text{m}^3$, no limite do padrão de qualidade primário. Isso mostra a necessidade de medidas preventivas mais rigorosas e efetivas contra a emissão de poluentes por veículos antigos em más condições de conservação.

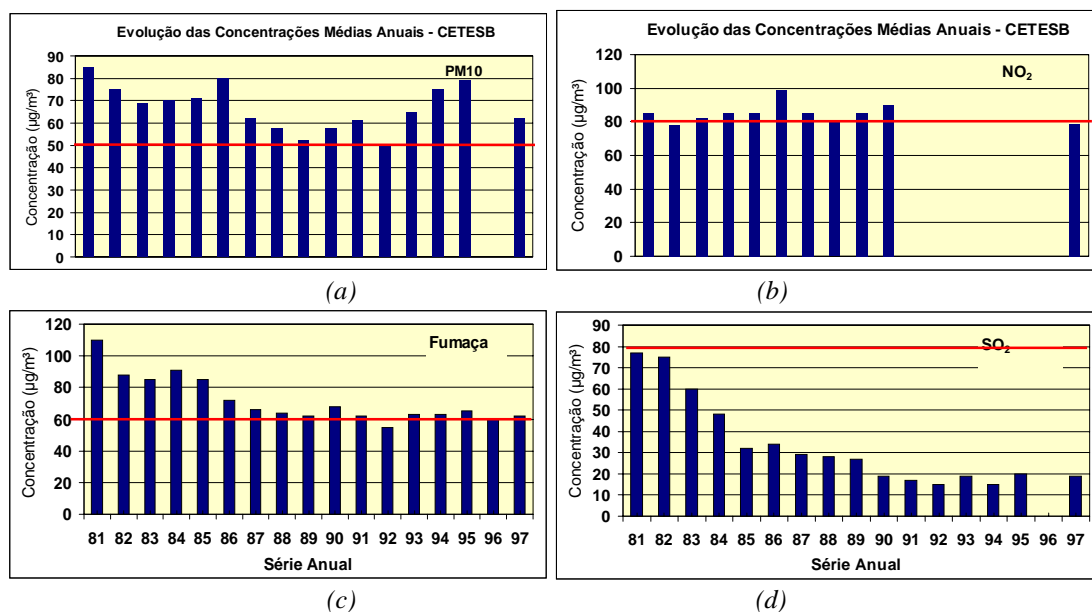


Figura I.2 :Evolução das concentrações de Particulado Inalável, Fumaça, NO₂, SO₂, em médias anuais para algumas estações mais representativas da região metropolitana de São Paulo. — Indica a concentração estabelecida pelo padrão primário de qualidade do ar (gráficos adaptados da CETESB, 1997a).

A concentração de NO₂ apresenta-se estável ao longo dos anos Figura I.2 (c), com concentrações em torno de 20% abaixo do padrão de qualidade do ar. Vale lembrar que a maior emissão do NO₂ é devido à emissão veicular. As concentrações de SO₂, Figura I.2 (d), apresentaram um declínio significativo até o início da década de 90, a partir do qual permanece estável com concentrações de $20\mu\text{g}/\text{m}^3$, valor 75% abaixo do padrão primário. Esta evolução mostra o resultado positivo das ações da CETESB junto às indústrias, onde se exigiu o uso de óleos combustíveis com baixo teor de enxofre, e monitoramento da qualidade dos óleos combustíveis em utilização. Exigiu-se também a calibração do sistema de caldeiras que apresentavam problemas de regulagem, reduzindo a emissão de material particulado e SO₂ (CETTESB, b1997). Gases como O₃, CO também superam frequentemente os padrões de qualidade do ar em médias de uma hora.

A sazonalidade dos poluentes é apresentada a partir de alguns dados da CETESB, a1997. A Figura I.3 apresenta o número de dias em que ocorreram ultrapassagens do padrão de qualidade do ar, por mês, acumulados dos anos de 1981 a 1997, para todas as estações da RMSP.

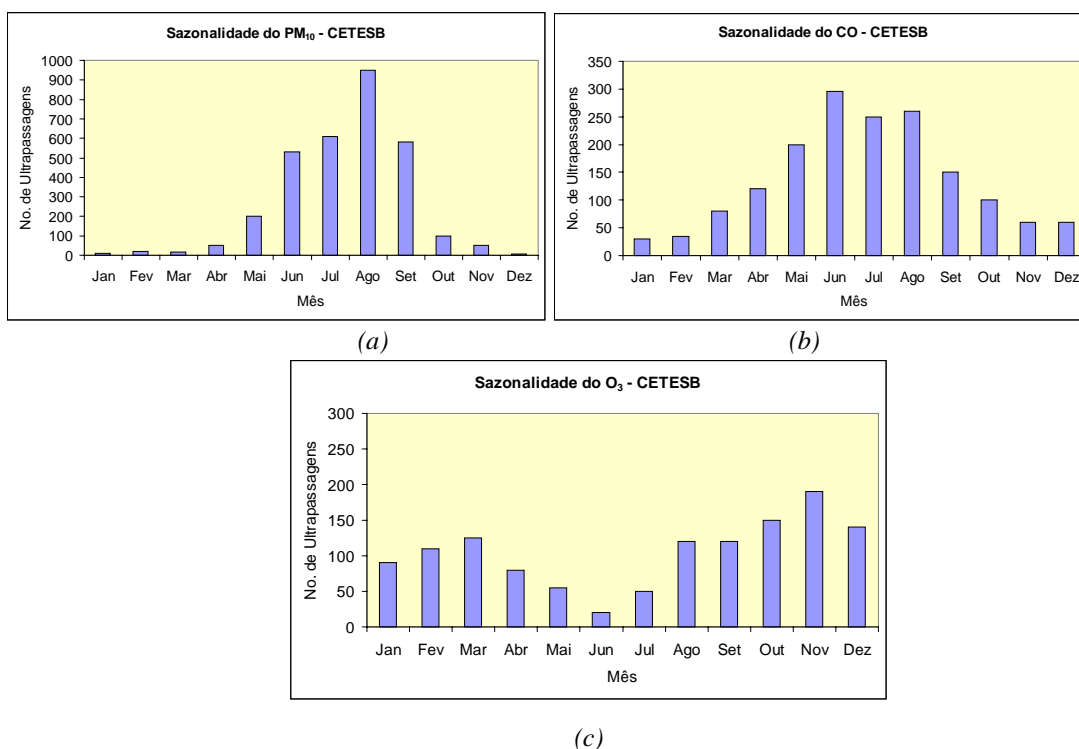


Figura I.3 :Série mensal de ultrapassagens do padrão de qualidade do ar dos anos de 1981 a 1997-RMSP (CETESB, 1997). a) Partículas Inaláveis, PM₁₀; b) Monóxido de Carbono, CO; c) Ozônio, O₃. (Gráficos adaptados da CETESB, 1997a).

As Figura I.3 (a) e (b) apresentam as sazonalidades do particulado inalável e do CO, respectivamente. Pode-se verificar um aumento de eventos de concentrações acima do padrão entre os meses de junho a setembro. Estes poluentes são de origem primária e apresentam o máximo de concentração durante o inverno, período em que as condições meteorológicas são desfavoráveis à sua dispersão. A sazonalidade do ozônio, por outro lado, é mostrada na Figura I.3 (c) apresentando máximos de concentração que superam os valores do padrão nos meses da primavera e verão e mínimos durante o inverno. O ozônio é um poluente secundário, produzido na atmosfera por meio de processo fotoquímico. Sua sazonalidade é, portanto, dependente da incidência de radiação solar que é menor no inverno e maior no verão. Isto mostra a importância de se realizar campanhas intensivas de amostragem não somente no período de inverno que é mais crítico para maioria dos poluentes, mas também no verão, período no qual ocorre um aumento na formação de poluentes por processos fotoquímicos.

A distribuição espacial da concentração de poluentes na cidade de São Paulo pode ser verificada por informações coletadas em diferentes estações de monitoramento da CETESB, 1997. A distribuição do material particulado inalável pelo município de São

Paulo e alguns municípios vizinhos é apresentada na Figura I.4 . São mostradas médias anuais de medidas de cada uma das estações representadas pelos pontos.

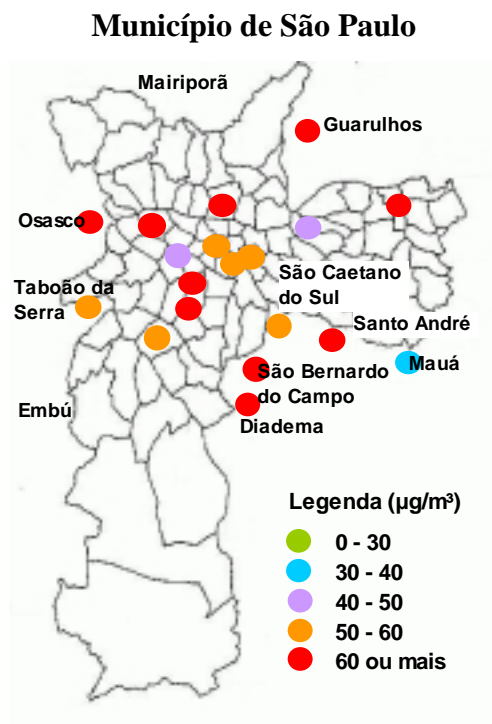


Figura I.4 :Distribuição das concentrações médias anuais de particulado inalável no Município de São Paulo e municípios vizinhos, observadas nas estações de monitoramento da CETESB. As médias se referem aos dados coletados no ano de 1997.

A Figura I.4 apresenta um panorama da distribuição espacial das concentrações de particulado inalável na cidade. Observa-se que os excessos nas concentrações não é um problema de uma região da cidade, em específico, mas sim um problema de toda a cidade e municípios vizinhos. Verifica-se que o padrão de qualidade do ar de $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ é excedido na grande maioria das estações de monitoramento distribuídas pela região metropolitana.

A evolução das concentrações nos últimos anos mostrou que alguns poluentes apesar de se apresentarem em um patamar estável de concentração, estão acima dos padrões de qualidade do ar. Este é um problema que afeta a região metropolitana como um todo como mostra o mapa de distribuição de particulado.

I.5. OBJETIVO

O principal objetivo deste trabalho é a determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo e, em particular, definir o papel das emissões veiculares na problemática da poluição da cidade.

Para isto por meio de duas campanhas de amostragem, buscou-se:

- caracterizar a fração do particulado inalável do aerossol e os principais gases emitidos pelo setor de transportes;
- verificar a influência das condições meteorológicas na variabilidade das concentrações de poluentes;
- obter o balanço de massa, identificando as frações dos compostos inorgânicos, orgânicos e *black carbon* na massa do particulado fino.

A caracterização do material particulado é fundamental em estudos de compreensão de seus efeitos na saúde da população, nas suas propriedades radiativas, e na sua potencialidade de se tornarem núcleos de condensação de nuvens. Finalmente chegue-se ao objetivo principal que se resume em:

- identificar as principais fontes ou processos de formação do particulado fino e grosso;
- quantificar a contribuição da participação de cada uma das fontes nas concentrações do particulado medido;
- identificar o perfil de concentração elementar de cada uma das fontes.

A identificação da parcela de responsabilidade de cada fonte na emissão de cada composto é fundamental para o processo de tomadas de decisão quanto à prevenção e controle da emissão de poluentes num centro urbano complexo como a cidade de São Paulo.

II. METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM

Neste capítulo serão descritas as campanhas intensivas de amostragem de poluentes realizadas nos períodos de inverno (1997) e verão (1998) na cidade de São Paulo. Em seguida serão descritos os métodos de amostragem.

As campanhas intensivas de amostragem surgiram da necessidade de se compreender um pouco mais a complexa atmosfera de um centro urbano como a cidade de São Paulo. Para isto procurou-se identificar as principais fontes de poluentes, compreender a dinâmica de seus processos de emissão, permanência e remoção da atmosfera, caracterizando a química atmosférica da cidade de São Paulo. Para explorar o máximo de informações possível dentro do escopo do trabalho, foram utilizados equipamentos já tradicionais como o amostrador de material particulado fino e grosso e com o objetivo de complementar as informações desta técnica de amostragem foram utilizados diversos monitores de particulado e gases com alta resolução temporal de amostragem (Artaxo et al., 1999a).

O material particulado inalável foi coletado pelo Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG). O AFG permitiu separar o aerossol em duas frações de tamanho particulado inalável, para as quais foram determinadas a concentração de massa total e a concentração elementar. A concentração elementar além de caracterizar a composição do particulado, permite por meio de análises estatísticas identificar as fontes de poluentes da região amostrada. Medidas a longo prazo permitiram verificar a importante influência das condições meteorológicas nos processos de dispersão e remoção de particulado.

Na fração fina do particulado mede-se ainda a concentração de negro de fumo⁵. O *Black Carbon* é definido como um composto carbonáceo produto de combustão incompleta. Este composto representa a fração de particulado de maior eficiência na absorção de radiação de comprimento de onda curta, o que influencia de forma definitiva o balanço radiativo da atmosfera. Em um centro urbano a queima de diesel é a principal fonte de emissão de *black carbon*. Desta forma, em estudos de poluição urbana, o *black carbon* apresenta papel definitivo na identificação da emissão de poluentes de veículos a diesel.

⁵ Negro de fumo é a tradução para o português de *Black Carbon*. Neste trabalho será utilizada a terminologia inglesa, *black carbon*.

O *black carbon* também foi medido por técnicas com alta resolução temporal, como por meio do Aetalômetro, com medidas realizadas a cada dez minutos e do Monitor de Carbono, com medidas com periodicidade de uma hora. As metodologias de amostragem são diferentes de um equipamento para o outro, utilizando-se de propriedades diferentes do *black carbon*. Uma extensa discussão dos tipos de metodologias de medidas de BC e comparações em medidas efetuadas em aerossóis de queimada, são feitas em Reid et al. (1998). Neste trabalho, pelo fato de termos encontrado uma boa correlação entre as diferentes metodologias, utilizaremos a denominação única de *black carbon*, sem fazer distinção pelo tipo de medida. Isto pode ser uma aproximação muito boa quando se trata de um centro urbano (Martins, 1999b).

O Monitor de Carbono, além de medidas de *black carbon*, também realiza medidas de carbono orgânico. O carbono orgânico encontrado na atmosfera pode ser de origem primária, emitido por indústrias e veículos, ou secundária, formado a partir da conversão gás partícula. A alta resolução temporal das medidas permite uma análise dos processos de formação deste composto.

O material particulado inalável foi medido com alta resolução temporal pelo monitor TEOM (*Tapered Oscilating Monitor*), em intervalos de 10 a 30 minutos. As medidas em tempo real permitiram uma caracterização da variação destes compostos no ciclo diurno, o que ajudou definitivamente a identificar a influência do fator veicular na emissão de poluentes, além da influência marcante da variação meteorológica diurna.

O particulado foi coletado em filtros, em diferentes frações de tamanho, pelo impactador em cascata inercial MOUDI (*Micro Orifice Uniform Deposit Impactor*). A partir dos filtros pode-se determinar a distribuição de concentração de massa, concentração do *black carbon* e composição elementar por intervalo de tamanho do particulado. Todas estas informações são importantes para a caracterização do aerossol da atmosfera de São Paulo.

Os gases foram estudados a partir dos dados cedidos pela CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) na campanha de inverno e pelo DOAS (*Differential Optical Absortion Spectroscopy*), na campanha de verão. Destas metodologias de amostragem obteve-se medidas com alta resolução temporal, o que permitiu a identificação dos ciclos diurnos de compostos gasosos e a verificação dos processos de interação e formação de outros poluentes, devido às reações químicas e fotoquímicas atuantes na atmosfera.

II.1. Campanha de Amostragem em São Paulo: Inverno 1997

A primeira campanha de amostragem apresentada neste trabalho foi realizada durante o período de inverno, do dia 10 de junho ao dia 10 de setembro de 1997. O período foi escolhido por ser a época onde ocorrem os maiores índices de poluição na cidade de São Paulo.

A escolha de um local de amostragem dentro de toda a cidade de São Paulo não é muito fácil. Desta forma foi escolhido um local de amostragem que satisfizesse algumas prioridades. A estação de amostragem e monitoramento foi montada a uma altura de 18 metros do solo, na cobertura do edifício da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo (FMUSP), localizado no bairro Cerqueira César, entre a Rua Teodoro Sampaio e a Av. Dr. Arnaldo. Este local é favorável pois está situado em uma região de intenso tráfego de veículos (que é a principal fonte de aerossóis estudada neste trabalho), além de estar de certa forma em uma região central com relação aos pólos industriais. É um local de fácil acesso ao monitoramento, está próximo de uma das estações de monitoramento da CETESB e permitiu que, em paralelo, fossem coletadas amostras para um experimento realizado com animais, desenvolvido por pesquisadores do Grupo de Poluição do Ar da FMUSP (Macchione, 1999). O cronograma da campanha é mostrado na Tabela II.2 .

Tabela II.2 :Cronograma da Campanha de Amostragem do Período de Inverno de 1997.

CAMPANHA DE AMOSTRAGEM SÃO PAULO – INVERNO 1997			
	10Jun	10 Jul	10 Ago
			10 Set
			PM ₁₀ – 12 horas
AFG	[Barra azul contínua]		
			Black carbon (2,5µm) – 10 minutos
Aetalômetro	[Barra azul contínua]		
			Black carbon / Carbono Orgânico (2,5µm) – 1 hora
Monitor de Carbono			[Barra azul contínua]
			PM ₁₀ – 10 minutos
TEOM			[Barra azul contínua]
MOUDI			[Barra azul descontínua]
Estação Fixa			Gases – CO, NO _x , SO ₂ / PM ₁₀ – 1hora
CETESB	01/Jul	[Barra azul contínua]	
Estação Meteorológica			Variáveis Termodinâmicas 1hora
IAG	[Barra azul contínua]		
Aeroporto de Congonhas			Radiossondagem – 2 vezes ao dia
FAB	[Barra azul descontínua]		

A coleta de particulado inalável foi realizada por dois AFG que operavam em períodos alternados de 12 horas durante toda a campanha. Um Aetalômetro da Magee Scientific forneceu medidas de concentração de carbono elementar para partículas de aerossol de tamanho $2,5 \mu\text{m}$, em tempo real em intervalos de 10 minutos, durante toda a campanha. Um Monitor de Carbono da Rupprech & Patashnick (R&P), realizou medidas de concentração de carbono orgânico e *black carbon* para partículas de tamanho $2,5 \mu\text{m}$ em tempo real com intervalos de medida de uma hora, do dia 11 de agosto ao dia 10 de setembro. O TEOM (*Tapered Oscillating Monitor*) da série 1400a da R&P, mediu a concentração de particulado inalável (partículas de aerossol menores que $10\mu\text{m}$), em tempo real com intervalos de 10 minutos de medida, do dia 11 de agosto ao dia 10 de setembro. Foram coletadas sete amostras do impactador em cascata (MOUDI) em 6 dias independentes.

Com relação ao monitoramento de gases, foram utilizados os dados da estação de amostragem da CETESB, localizada na Rua Dr. Arnaldo próximo ao local de amostragem, que realizou medidas de CO, NO_x e SO₂ em intervalos de uma hora.

Os dados meteorológicos de pressão atmosférica ao nível do solo, temperatura, umidade relativa, direção do vento e cobertura de nuvens, foram cedidos pelo Instituto Astronômico e Geofísico (IAG) da Universidade de São Paulo (USP), adquiridos na estação meteorológica da Água Funda.

Informações de radiossondagem também foram utilizadas com o intuito de se ter uma caracterização termodinâmica da atmosfera no período. As radiossondagens são obtidas regularmente pelo Aeroporto de Congonhas às nove horas da manhã e às nove horas da noite. Fornecem informações do perfil termodinâmico da atmosfera a partir da superfície até aproximadamente 20 km de altitude. As variáveis medidas a cada nível são: pressão atmosférica, temperatura, depressão do ponto de orvalho⁶, direção e velocidade do vento. Foram consultadas as cartas meteorológicas de superfície do DHN (Diretoria de Hidrografia e Navegação do Ministério da Marinha), para se realizar uma caracterização das condições sinópticas do período.

⁶ Depressão do Ponto de Orvalho é a diferença entre a temperatura ambiente e a temperatura de Ponto de Orvalho.

II.2. Campanha de Amostragem em São Paulo: Verão 1998

O período de verão não é a época do ano que apresenta as maiores concentrações de particulado inalável, porém, é importante por ser a época onde se tem as maiores concentrações de poluentes secundários de formação fotoquímica. Isto é devido ao aumento da radiação solar no período. A campanha de amostragem no período de verão teve o intuito de melhor compreender os processos de produção fotoquímica.

A campanha de amostragem foi realizada no campus da USP na Cidade Universitária, no topo do prédio do Instituto de Física a uma altura três andares, onde foi montada a estação de amostragem e monitoramento fixa. O local foi escolhido por ser arborizado, possuir uma boa circulação de massas de ar e ser rodeado por vias de alto tráfego de veículos, além do tráfego local. Isto permitiu identificar o grau de influência deste fator numa região com esta característica, além de facilitar o monitoramento dos equipamentos, principalmente do medidor de gases DOAS, tendo-se em vista que era a primeira vez que este estaria sendo utilizado no Brasil. O cronograma de amostragem é mostrado na Tabela II.3.

Tabela II.3 :Cronograma da Campanha de Amostragem do Período de Verão de 1998.

CAMPANHA DE AMOSTRAGEM SÃO PAULO – VERÃO 1998				
	16Jan	01Fev	16Fev	06Mar
				PM ₁₀ – 24 horas
AFG				
				Black carbon (2,5µm) – 10 minutos
Aetalômetro		27/jan		
				Black carbon / Carbono Orgânico (2,5µm) – 1 hora
Monitor de Carbono				
				PM ₁₀ – 10 minutos
TEOM		27/jan		
				Gases O ₃ , NO ₂ , SO ₂ , HNO ₃ e outros – 10 minutos
DOAS				
Estação Meteorológica				Variáveis Termodinâmicas 1hora
IAG				
Aeroporto de Congonhas				Radiossondagem – 2 vezes ao dia
FAB				

Como amostrador de partículas foi utilizado um AFG, em intervalos de amostragem de 24 horas, do dia 16 de janeiro de 98 ao dia 06 de março de 98. Um Aetalômetro da Magee Scientific obteve medidas de concentração de carbono elementar para partículas de aerossol de tamanho 2,5µm, em tempo real em intervalos de 10 minutos,

do dia 26 de janeiro ao dia 4 de março. Um Monitor de Carbono da R&P realizou medidas de concentração de carbono orgânico e *black carbon*, para partículas de aerossol de tamanho $2,5\mu\text{m}$ em tempo real com intervalos de medida de uma hora, durante todo o mês de fevereiro. O TEOM da série 1400a da R&P monitorou a concentração de particulado inalável ($10\mu\text{m}$), em tempo real com intervalos de 10 minutos de medida, durante todo o mês de fevereiro.

Com relação ao monitoramento de gases, foi utilizado o DOAS da OPSIS. Foram analisados 11 diferentes gases: O_3 , NO_2 , NO_3 , SO_2 , HNO_3 , Formaldeído, Fenol, Xileno, Paraxileno, Tolueno e Benzeno, em intervalos de medidas de 8 minutos, durante o período, de 12 de dezembro de 1997 a 8 de março de 1998.

Os dados meteorológicos de pressão atmosférica ao nível do solo, temperatura, umidade relativa, direção e velocidade do vento foram cedidos pelo Instituto Astronômico e Geofísico da USP, obtidos da estação meteorológica da Água Funda.

Informações de radiossondagem também foram utilizadas com o intuito de se ter uma caracterização termodinâmica da atmosfera no período. Foram consultadas as cartas meteorológicas de superfície do DHN, para se realizar uma caracterização das condições sinópticas do período.

II.3. Descrição das Metodologias de Amostragem

II.3.1. Amostrador de particulado fino e grosso

O Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG) é um sistema bastante utilizado na coleta de partículas de aerossol. O particulado é coletado por impactação em dois filtros em dois intervalos de tamanho. A fração grossa (MPG) é definida por partículas com diâmetros aerodinâmicos⁷ maiores que $2,5\mu\text{m}$. A fração fina (MPF) é definida por partículas de diâmetros aerodinâmicos menores que $2,5\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$).

O AFG é feito de material plástico que apoia os filtros em dois estágios. Foram utilizados filtros de policarbonatos da marca Nuclepore de 47mm de diâmetro. No primeiro estágio foi utilizado um filtro grosso com poro de $8\mu\text{m}$ de diâmetro, que retém por impactação inercial partículas da fração grossa. No segundo estágio foi utilizado um filtro fino, com poros de $0,4\mu\text{m}$ coletando a fração fina do particulado. A eficiência do

⁷ Diâmetro aerodinâmico da partícula é definido como o diâmetro equivalente ao de uma partícula esférica de densidade unitária que possui velocidade de sedimentação igual a da partícula em questão (Baron, 1992).

amostrador na seleção dos diâmetros de corte descritos em cada estágio é de 50% (Parker et al., 1977; Cahill et al., 1979).

A seleção de partículas de aerossol que antecede o AFG foi realizada pelo *inlet* (Hopke et al., 1997), que seleciona partículas menores que $10\mu\text{m}$ na entrada de ar a um fluxo de 16l/min . Com tal fluxo e dada a geometria do *inlet* as partículas maiores que $10\mu\text{m}$ são depositadas no prato de impactação que possui uma cobertura de graxa apiezon AP101 (tipoH). O fluxo de ar com partículas menores que $10\mu\text{m}$ segue para entrada do AFG.

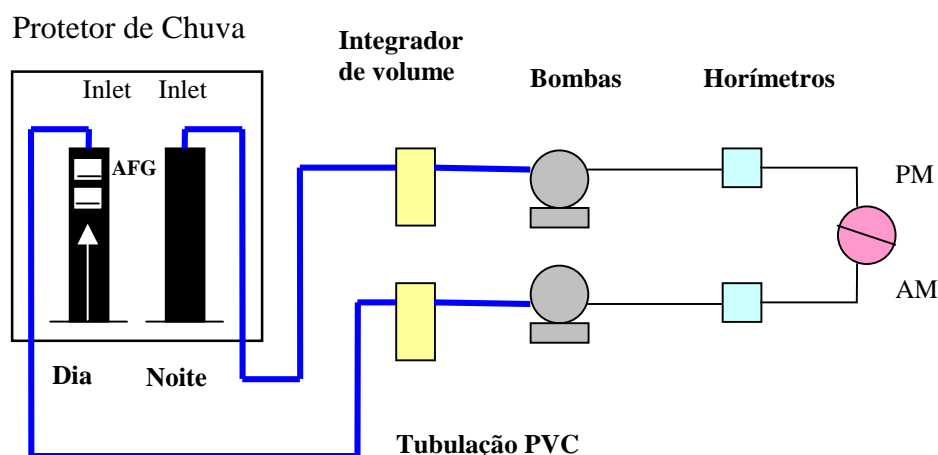


Figura II.5 : Esquema utilizado na coleta de partículas pelo AFG, na campanha de amostragem do período de inverno 1997.

O sistema de amostragem utilizado, mostrado na Figura II.5, é basicamente constituído por uma caixa de proteção de chuva, que abriga um par de *inlet* com os respectivos AFG, a uma altura de $2,8\text{m}$ do solo. Cada AFG é conectado por uma tubulação de PVC a uma bomba de vácuo. A bomba succiona o ar atmosférico a um fluxo de 16 l/min . A tubulação passa por um medidor de fluxo (*Massflowmeter*), que fornece a medida do fluxo de ar em tempo real e volume total de ar amostrado. Cada circuito elétrico possui um Horímetro que fornece o tempo de amostragem, integrado em horas. Ambos os circuitos são interligados a um relógio programável chamado *timer*.

Na campanha de inverno as amostragens com o AFG foram realizadas durante todo o período da campanha. Foram feitas duas amostragens por dia no período de doze horas, das $10:00$ às $22:00$ horas e das $22:00$ às $10:00$ horas do dia seguinte. Para isto foram montados dois AFGs, ligados a um *timer* de tal forma a sincronizar o funcionamento dos dois, enquanto um estava amostrando o outro ficava parado, isto para que só fosse feita a troca dos filtros uma vez ao dia.

Nos dias muito poluídos pode ocorrer a saturação dos filtros amostrados promovendo uma redução do fluxo. A alteração do fluxo compromete os diâmetros de corte. Para evitar isto, foi adaptado ao circuito um sistema de controle de fluxo de ar, de tal forma que quando o fluxo caísse a 8 l/min o processo de amostragem era encerrado.

Na campanha de verão foi utilizado o mesmo sistema com apenas um AFG, amostrando no período de 24 horas. As trocas de filtro eram realizada as 10 horas todos os dias.

Este tipo de amostragem permite determinar, nos períodos amostrados, algumas propriedades importantes do particulado inalável. A partir da análise gravimétrica pode-se determinar a concentração do particulado nas frações fina e grossa. Por análise de refletância pode-se obter a concentração de *black carbon* existente na fração fina do aerossol. A análise PIXE sobre os filtros amostrados permite obter a concentração elementar das partículas em cada uma das frações do material particulado. Estas metodologias estão brevemente descritas no capítulo III.

II.3.2. Aetalômetro

O Aetalômetro da Magee Scientific Compani (1996) foi o equipamento utilizado para se obter medidas de concentração de *Black Carbon*. Neste tipo de equipamento as medidas são feitas em tempo real no próprio local de amostragem.

Para medir o BC o equipamento se baseia em uma de suas propriedades, a de ser o particulado de maior eficiência em absorção de luz. Portanto, o equipamento calcula a atenuação óptica de um feixe de luz que atravessa um filtro constantemente amostrado. A atenuação está diretamente relacionada com a massa de BC depositada no filtro, conhecendo-se o volume de ar amostrado, tem-se a concentração de BC. O equipamento é mostrado na Figura II.6.

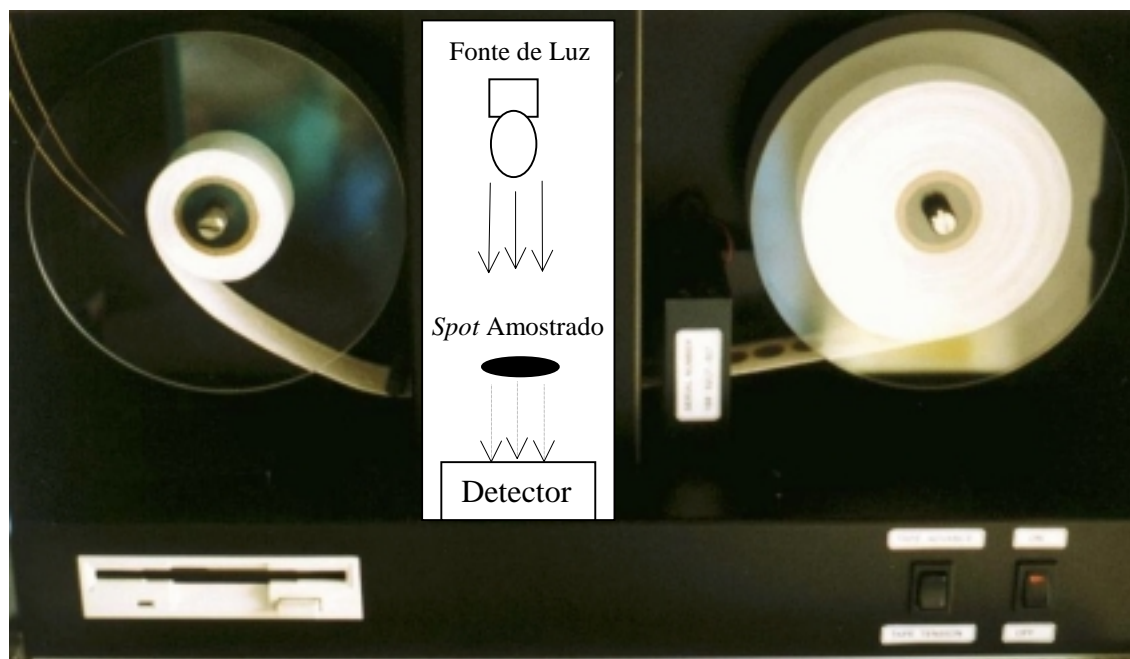


Figura II.6 :Foto interna do Aetalômetro com detalhe esquematizando o processo de medida de black carbon no filtro de fibra de quartzo.

Esta medida é realizada continuamente em intervalo de tempo de 10 minutos. Quando a atenuação óptica chega próxima de 90%, significa que o *spot* já está muito saturado de particulado, desta forma a fita de filtro avança e recomeça-se a amostragem em um novo *spot*. O filtro utilizado é de fibra de quartzo especial para amostragens de BC. O equipamento fornece como dados de saída, entre outras informações de monitoramento, as concentrações de *black carbon*.

Para o processo de amostragem foi utilizado um ciclone na entrada de ar, de forma a selecionar apenas partículas menores que $2,5\mu\text{m}$. Em uma área urbana como São Paulo as concentrações de *black carbon* são suficientemente altas para se obter medidas precisas em intervalos de 10 minutos, a um fluxo de 5 l/min. A alta definição temporal e a boa qualidade de medida, permitiu a análise da variabilidade diária deste componente do particulado, possibilitando uma maior compreensão a respeito de sua principal fonte, e seu processo de permanência na atmosfera. Estes dados são importantes na classificação do setor de transporte na emissão de poluentes, e na influência destes no processo radiativo atmosférico de um centro urbano.

No caso do Aetalômetro foi realizada uma correção dos valores de concentração de *black carbon* segundo procedimento sugerido por (Reid, 1998). O fator de correção para a concentração de *black carbon* obtida pelo Aetalômetro é mostrado na equação II.1.

Este fator visa corrigir o efeito de absorção da luz, devido ao empilhamento das partículas quando começa a haver uma saturação do filtro no processo de medida com o Aetalômetro.

$$\text{Fator de Correção} = \frac{0,5 * 1,9}{e^{-AO/100} * 0,5398 + 0,355} \quad \text{II.1}$$

AO: é a porcentagem de atenuação óptica

O fator de correção pode variar de 1,10 para uma atenuação óptica de 5% até 1,6 para uma atenuação óptica de 80%.

II.3.3. Monitor de Carbono

O Monitor de Carbono série 5400 da Rupprech & Patashnick obtém concentrações de carbono orgânico e *black carbon* (carbono elementar) em tempo real. O seu princípio de funcionamento é diferente do Aetalômetro. Baseia-se na análise de formação de CO₂ a partir da oxidação dos compostos carbonáceos a diferentes faixas de temperatura.

A amostra de ar é coletada a uma temperatura de 50°C para evitar a condensação de vapores de material orgânico nas paredes do coletor durante a amostragem. A amostra é aquecida a 340°C durante 780s, a esta temperatura o carbono orgânico é oxidado formando CO₂. A amostra é então aquecida a 750°C durante 480s, a este nível de temperatura todo o carbono presente na amostra é oxidado formando CO₂. O CO₂ formado em cada queima é medido por um detector infravermelho. Conhecendo-se a concentração de CO₂ pode-se calcular as concentrações correspondentes de carbono orgânico e carbono total, a diferença entre eles é a concentração de *black carbon*.

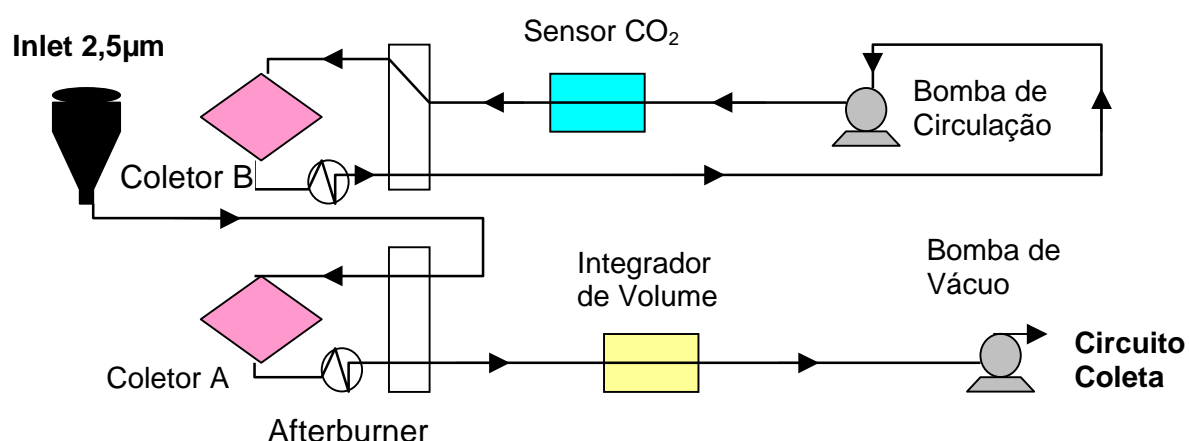


Figura II.7 : Esquema do Monitor de Carbono mostrando os dois circuitos: de coleta e de análise.

O equipamento funciona com dois circuitos de amostragem, Figura II.7 , enquanto uma coleta o ar o outro realiza a análise e assim eles se alternam permitindo a aquisição de dados de hora em hora sem interrupção. Junto com o equipamento foi utilizada uma bomba de vácuo com um fluxo de 14 l/min e um *inlet* desenhado para um diâmetro de corte de partículas maiores que 2,5µm.

A utilização do Monitor de Carbono além de fornecer medidas de *black carbon*, também complementa a análise do particulado com medidas de carbono orgânico. Este tipo de medida permite a identificação da variabilidade deste composto durante o dia, ajudando na compreensão dos processos de formação de partículas secundárias.

II.3.4. TEOM - Monitor de Particulado Inalável

O amostrador TEOM (*Tapered Oscilating Monitor*), série 1400a da Rupprech & Patashnick, realiza medidas de concentração de particulado presente na atmosfera em tempo real. Foi utilizado um *inlet* com diâmetro de corte de 10µm, para se ter medidas da concentração de particulado inalável.

$$M = \frac{K}{f^2}$$

onde:

f: frequência (rad/sec)

K: constante de calibração do instrumento

M: massa depositada (µg)

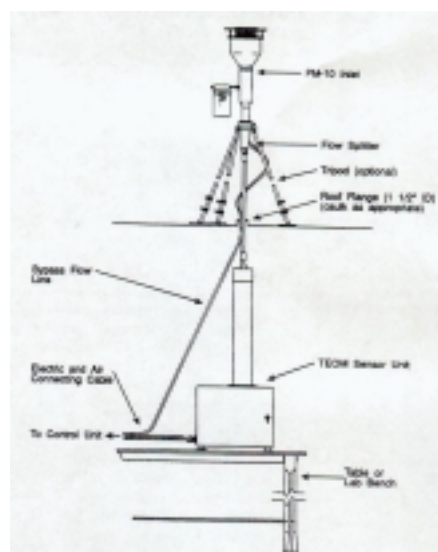


Figura II.8 : Cálculo da massa de particulado depositada em função da frequência de vibração do filtro e esquema do monitor de particulado TEOM.

O princípio de funcionamento do equipamento é basicamente a gravimetria. O filtro de teflon removível é fixado na extremidade livre de um suporte, localizado na passagem do fluxo de ar. O filtro possui inicialmente uma determinada frequência de vibração. Um fluxo de ar contínuo atravessa o filtro de Teflon, a massa de particulado vai sendo depositada e a frequência de vibração do filtro continuamente medida. Em um determinado intervalo de tempo, quanto maior a massa depositada no filtro menor a frequência de vibração medida. A relação entre a massa e a frequência é dada pela

equação na Figura II.8 , desta forma, medindo-se a frequência pode-se determinar a massa depositada no intervalo de tempo.

O equipamento trabalhou com uma bomba de vácuo e um fluxo de coleta de 16,7 l/min o que garante para o *inlet* utilizado um diâmetro de corte de 10 μ m. Na saída do *inlet* este fluxo é reduzido para 3 l/min e enviado para o medidor de massa. O fluxo restante de 13,7 l/min é liberado para o meio ambiente. A massa do filtro é medida a cada 2s, estas medidas são suavizadas por um ajuste para redução dos ruídos. A diferença das massas medidas antes e depois de cada intervalo de 2 segundos é dividida pelo volume do período. Desse modo a concentração de massa de particulado é computada em intervalos de 10 minutos. O fluxo de ar sofre um aquecimento durante seu percurso para evitar a retenção de umidade pelas partículas. Os dados podem ser armazenados ou transferidos via modem diretamente para o local de análise.

O monitoramento de particulado inalável em tempo real é de grande importância para se identificar o ciclo das concentrações de particulado durante o dia e compreender os processos que levam a esta variabilidade. Isto complementa as informações que não seriam possíveis de se obter com o AFG.

II.3.5. Impactador em cascata com deposição uniforme – MOUDI

O MOUDI (*Micro Orifice Uniform Deposit Impactor*) é um impactador inercial em cascata com deposição uniforme utilizado para amostragem de particulado atmosférico, que permite a separação física das partículas em diferentes intervalos de tamanhos.

O seu princípio de funcionamento é simples: um fluxo de ar de 30 l/min passa por um estágio com determinado tamanho de orifícios, as partículas maiores que o diâmetro de corte deste estágio sofrem impactação inercial no filtro nuclepore, as partículas menores seguem ao segundo estágio. No próximo estágio o fluxo de ar passa por orifícios menores, as partículas sofrem um aumento de velocidade, fazendo com que partículas com um novo intervalo de diâmetro sejam impactadas, selecionando assim um novo diâmetro de corte, e assim sucessivamente até o estágio final como mostra a Figura II.9 .

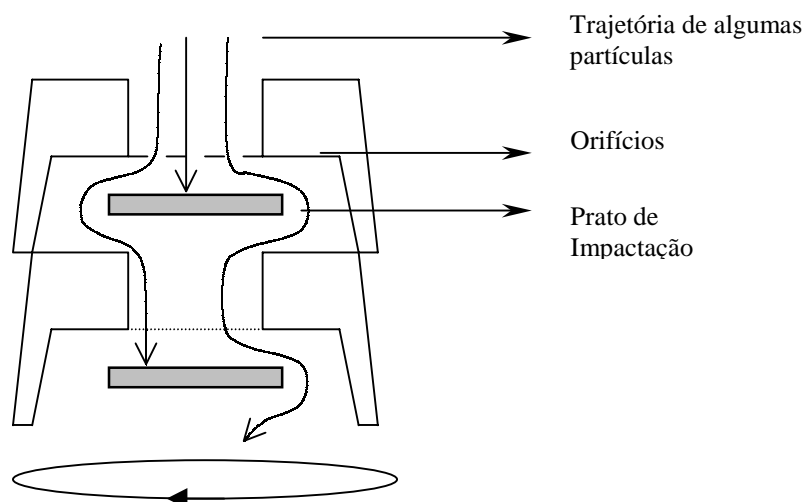


Figura II.9 :Esquema do Impactador em cascata (MOUDI), mostrando a trajetória das partículas do ar para dois estágios do equipamento.

Nas superfícies de impactação foram utilizados filtros de policarbonato (Nuclepore) de 47mm de diâmetro com poros de $8\mu\text{m}$, com uma cobertura de apiezon. A cobertura de apiezon nos filtros é utilizada para se evitar o repique das partículas na impactação, garantindo portanto a adesão destas ao filtro. Os estágios estão ligados a um sistema mecânico de rotação, com defasagem de um estágio para o outro, para garantir uma distribuição uniforme do particulado no filtro. Há ainda um monitor de pressão entre os estágios para se garantir que não haja entupimento nos orifícios mais finos.

Foram amostrados oito filtros nos correspondentes estágios de amostragem com diâmetros de corte: 18 , 3,2 , 1,8 , 1,0 , 0,56 , 0,33 , 0,175 e $0,093\mu\text{m}$, e o filtro final de teflon de 37mm de diâmetro. Para cada fração de tamanho foi realizada análise gravimétrica, de refletância, e análise PIXE. Todas estas informações são essenciais para se compreender a distribuição de massa, *black carbon* e composição elementar em função do tamanho do particulado na atmosfera de São Paulo.

II.3.6. DOAS – Monitor de Gases

O DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*) da OPSIS obtém concentração de gases por medidas de espectroscopia óptica.

O equipamento é disposto na região a ser amostrada de tal forma que o emissor (a fonte de luz) e o receptor fiquem a uma distância entre si de centenas de metros até quilômetros. Isto propicia medidas representativas das concentrações de gases da região em estudo.

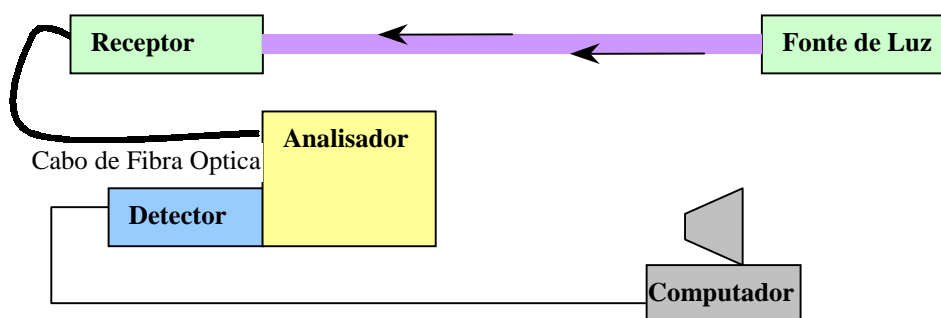


Figura II.10 :Esquema do equipamento DOAS.

A Figura II.10 mostra um esquema do equipamento DOAS. A fonte de luz é constituída por uma lâmpada de xenônio, que emite um feixe de luz de alta intensidade, que compreende o espectro do ultravioleta ao infravermelho. O feixe de luz emitido pela fonte atravessa certa porção atmosférica é absorvido em comprimentos de onda característicos dos gases presentes no percurso e então é coletado pelo receptor. A luz é direcionada ao analisador por um cabo de fibra óptica. No analisador a luz passa pelo espectrômetro, onde é direcionada para janela do detector. A corrente resultante do detector é convertida em um sinal digital, que é armazenado em 1000 canais. Para os valores armazenados em cada canal é aplicada a lei de Beer-Lambert. Tem-se então a concentração e o desvio padrão da medida dos gases no intervalo de comprimento de onda analisado. Os resultados são armazenados no computador e mostrados em tempo real no monitor.

A análise baseada na relação entre concentração de gás e quantidade de luz absorvida pelo meio é regida pela Lei Beer-Lambert, equação II.2 (Brocco et al., 1997; Puri et al.,1996).

$$\ln \frac{I_0}{I_1} = L.C.a(i) \quad (II.2)$$

onde:

I_0 : intensidade no emissor

I_1 : intensidade no receptor

L : distância entre receptor e emissor

C : concentração

$a(\lambda)$: coeficiente de absorção por comprimento de onda



Figura II.11 : Foto do receptor do DOAS em primeiro plano, no prédio do Instituto de Física – USP, e fonte de luz, emissor indicado pela seta localizado no Instituto de Matemática.

O equipamento foi utilizado na campanha de amostragem do período de verão de 1998. O receptor ficou localizado no topo do prédio do Instituto de Física (IF) da USP, e a fonte no topo do prédio do Instituto de Matemática (IM), como mostra a Figura II.11 .

Medidas contínuas de gases atmosféricos juntamente com informações meteorológicas podem ser utilizadas para ajudar a elucidar a evolução física e química dos poluentes atmosféricos nas regiões urbanas, mais especificamente, no estudo de processos de poluição fotoquímicos.

III. METODOLOGIA ANALÍTICA

III.1. Gravimetria

A gravimetria é a metodologia utilizada para se determinar a massa do material particulado coletado nos filtros do AFG. O princípio é bastante simples: a massa do filtro é medida antes e após a amostragem, a diferença entre elas é devida ao material depositado. Conhecendo-se a massa e sabendo-se o volume de ar amostrado registrado no totalizador, pode-se determinar a concentração do particulado coletado nas frações fina e grossa correspondentes a cada filtro.

A análise gravimétrica possui um princípio simples porém requer certos procedimentos para garantir a qualidade da medida. A primeira etapa consiste em se determinar um lote de filtros de polycarbonato que atenda à necessidade de toda a campanha, para evitar alterações entre lotes de fabricação. A massa do filtro é obtida em uma balança microanalítica eletrônica de precisão nominal 1µg, da marca Mettler. Antes e após cada pesagem as películas de polycarbonato ficam expostas a fontes radioativas de ^{210}Po durante 24 horas para neutralizar as cargas elétricas presentes em sua superfície, que podem alterar os resultados da pesagem. Em uma segunda etapa os filtros são montados nos suportes do AFG e embalados em papel de alumínio para serem levados a campo. Tais procedimentos são realizados dentro do laboratório que possui ambiente controlado adequado com temperatura de 20°C e umidade relativa de 50%, e o manuseio dos filtros é exclusivamente realizado com pinças dentro de uma capela limpa.

Os filtros são levados a campo e amostrados, embalados e trazidos de volta ao laboratório. Da mesma forma que antes, sofrem uma climatização de 24 horas, são expostos às fontes radioativas, e a massa final é medida. As massas são medidas duas vezes para cada filtro. Obtém-se a média das medidas antes e depois da amostragem. A diferença entre elas fornece a massa de material particulado depositada durante a amostragem. Do resultado é ainda subtraída a média dos ganhos de massa adquiridos nos filtros brancos. Os filtros brancos são filtros que sofrem o mesmo processo que os anteriores só que não são amostrados, sendo utilizados apenas como controle. Isto é feito para se eliminar qualquer ganho de massa devido à absorção de água ou contaminação no transporte e manuseio dos filtros. Para cada lote de 13 AFG levados a campo foi incluído 1 AFG que não foi amostrado, chamado branco.

O procedimento descrito é realizado para o filtro fino e grosso obtendo-se a massa de material particulado fino e grosso para cada período de amostragem. Em média, os filtros de nuclepore possuem uma massa de 15mg, as amostras contém material particulado depositado cuja massa em média é de 300µg e a massa acrescida nos brancos é de cerca de 20µg no fino e 4µg no grosso.

III.2. Análise de *Black Carbon* por Refletância

A análise de refletância foi utilizada para se determinar a concentração de *black carbon* presente nos filtros finos do AFG. O *black carbon* é um composto predominantemente presente na fração fina do aerossol.

A técnica de medida de *black carbon* por refletância utiliza a propriedade deste possuir alta seção de choque de absorção de luz na região do visível. Para isto foi utilizado um refletômetro, *Smoke Stain Refletometer, Diffusion System, modelo M43D*. O filtro é apoiado em um suporte e iluminado por uma lâmpada de tungstênio. A luz refletida é então detectada por um foto sensor. Quanto menor a intensidade da luz refletida maior é a quantidade de *black carbon* presente na amostra, pois este estaria absorvendo uma parcela maior da luz incidente. A curva de calibração da luz refletida pela quantidade de *black carbon* foi obtida empiricamente (Loureiro et al., 1994), e é dada pela equação III.1, que indica como a partir da refletância medida pode-se determinar a massa de *black carbon* presente na amostra.

$$BC \left[\frac{\mu g}{m^3} \right] = [(30,90 \pm 0.15) - (15,454 \pm 0.007) * \log(R) * \frac{A}{V}] \quad (III.1)$$

onde

R: refletância [%]

A: área do filtro [14,4 cm²]

V: volume de ar amostrado [m³]

III.3. PIXE – Análise de Emissão de Raio-X Induzido por Partículas

III.3.1. Descrição da análise PIXE

O PIXE (*Particle Induced X Ray Emission*) é um método analítico baseado na espectroscopia de raio-X (Campbell, 1995). Um feixe de íons (geralmente prótons ou partículas alfa), com alguns MeV de energia, incidente em uma amostra, excita elétrons de

camadas internas dos átomos. Quando estes retornam às camadas originais emitem o raio-X, cujas energias são características de cada átomo, representadas pelas linhas de transição K e L.

As emissões de raios-X são medidas por um detector de Si(Li) e armazenadas em um analisador multicanal. Com base nos espectros de raios-X pode-se identificar e quantificar a concentração dos elementos químicos presentes na amostra. O método é capaz de identificar e quantificar elementos de número atômico maiores que 10, devido à absorção de raios-X de energias mais baixas na janela do detector, com limite de detecção da ordem de 10^{14} átomos/cm².

Resumidamente, a quantificação da concentração de certa espécie química $t(Z)$ na amostra em [átomos/cm²], é proporcional ao número de raios-X detectados (N_x), e inversamente proporcional à carga viva coletada Q , equação III.2:

$$t(Z) = \frac{1}{Y_{ef}} \left(\frac{N_x}{Q} \right) \quad (III.2)$$

onde Y_{ef} é definido por parâmetros do arranjo experimental e de grandezas físicas fundamentais, chamado fator de resposta, equação III.3:

$$Y_{ef}(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} \sigma_x \xi T \frac{1}{q} \quad (III.3)$$

Ω : ângulo sólido subtendido pelo detector;

σ : seção de choque de produção de raios -X;

ε : eficiência do detector;

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

q : carga da partícula incidente;

Verifica-se que a determinação do fator de resposta exige o conhecimento de todas as grandezas listadas, que nem sempre se conhece com exatidão. Na prática o fator de resposta é obtido por meio da calibração com alvos de composição e espessura conhecidas. Alvos de calibração de diversos elementos são irradiados, e os fatores de resposta são obtidos para cada elemento, genericamente, uma curva de fator de resposta é obtida (Johansson e Campbell,1988).

A concentração final do elemento (C [g/cm³]) Z fica conforme a equação III.4:

$$C(Z) = t(Z) \cdot \frac{S.A}{VN_A} \quad (III.4)$$

Onde:

$t(z)$: concentração de superfície no filtro [átomos/cm²];

S : a área do filtro amostrado [$S=14,4\text{cm}^2$];

A : a massa atômica;

N_a : número de avogrado;

V : o volume de ar amostrado no filtro correspondente.

III.3.2. Descrição das condições de utilização do método

A análise PIXE foi realizada no Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico (LAMFI) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, onde utilizou-se um feixe de prótons de 2,4 MeV de energia. O sistema é basicamente composto por uma fonte de íons, que ioniza o gás hidrogênio por radiofrequência (Alphatross) e um estágio de troca de carga para feixe de prótons, um acelerador eletrostático tipo Pelletron-tandem, marca NEC, modelo 5SDH com tensão máxima no terminal de 1,7MV; uma câmara de espalhamento para PIXE (Martins, 1994), sob condição de alto vácuo, onde se localiza um porta amostras com capacidade para 18 alvos de 25mm de diâmetro. Contém dois detectores de raios-X de Si(Li) ajustados um para baixa energia e outro para energias mais altas para otimizar o limite de detecção das amostras. O detector de alta energia possui uma janela de berílio de 8 μm e, o de baixa, uma janela de 5 μm de espessura com resolução de 147eV para o Fe. Na frente do detector de baixa energia foi utilizado um absorvedor de berílio de 78 μm e, no de alta, um de *mylar* de 254 μm . Os absorvedores são utilizados para impedir a incidência das partículas (prótons) na janela do detector evitando danificações do mesmo.

A Figura III.12 representa um espectro obtido pela análise PIXE de uma das amostras da fração fina do particulado inalável, com a identificação das principais linhas características dos elementos encontrados. O espectro final mostrado é uma composição dos espectros obtidos pelos detectores de baixa e alta energia. Para a análise foi utilizado o espectro obtido pelo detector de baixa energia até o potássio e a partir do Ca foi utilizado o espectro do detector de alta energia, pois estes possuem melhor resolução nestes intervalos de energia.

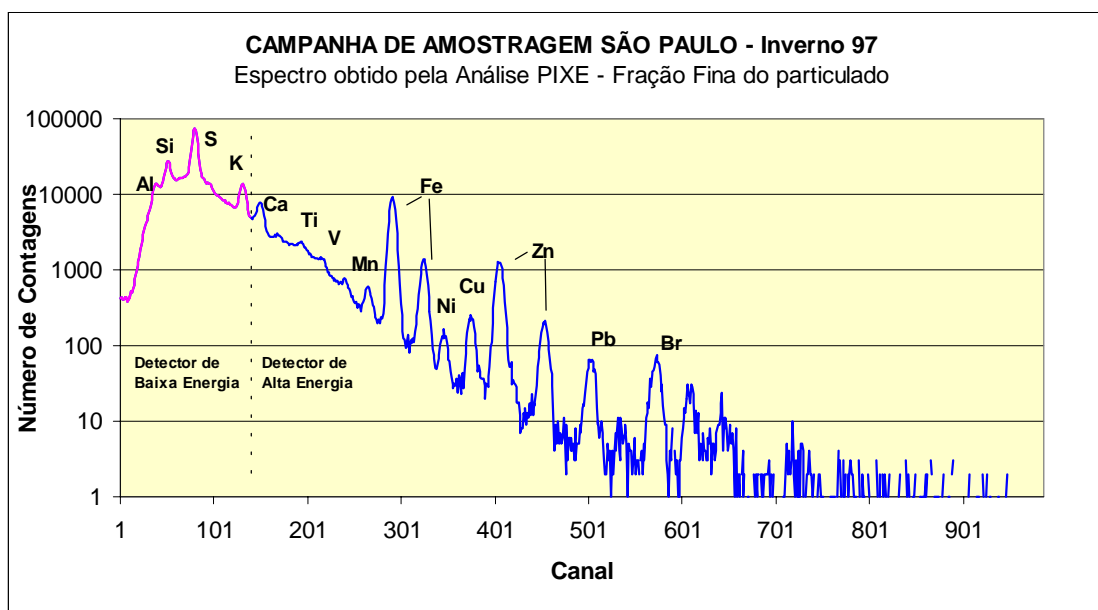


Figura III.12 : Espectro obtido pelo PIXE em uma das amostras de particulado fino, coletada durante a campanha de inverno de 1997 em São Paulo.

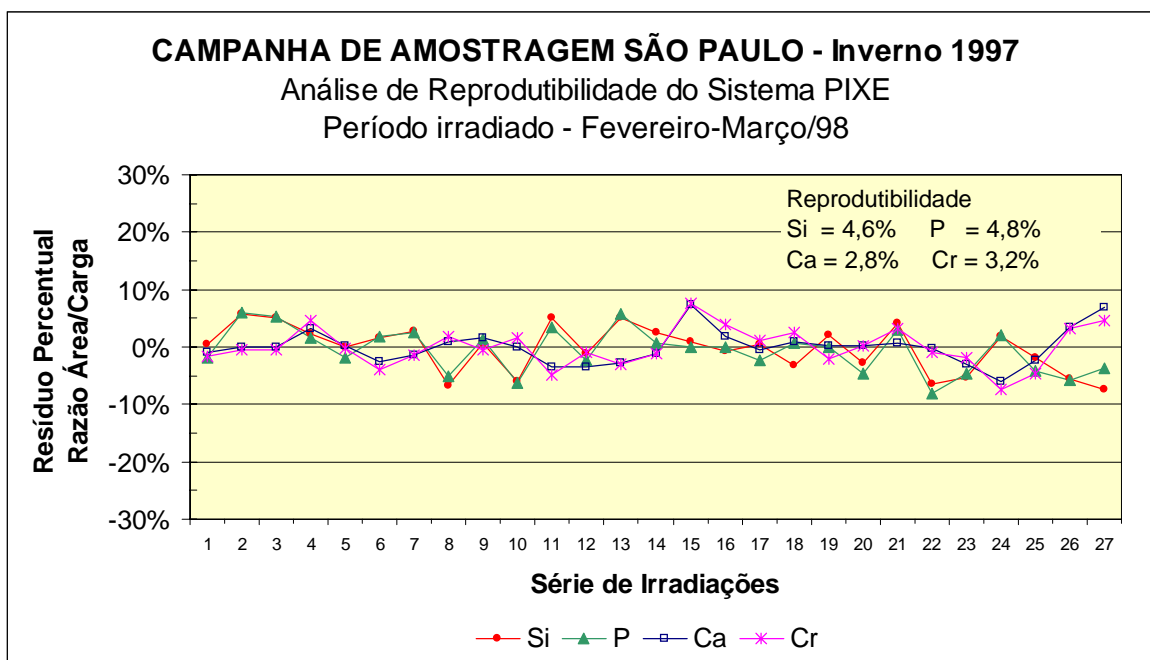
Os filtros finos foram irradiados por 600 segundos e os grossos por 400 segundos, com uma corrente do feixe de prótons que variou em torno de 15 a 25nA de forma a garantir condições suficientes para a uma boa quantificação dos espectros. Nesta análise foi possível identificar cerca de 21 elementos com número atômico maior que 13 (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Pb). O ajuste dos espectros foi obtido por um programa, AXIL (Van Espen et al., 1979), desenvolvido na Universidade da Antuérpia, Bélgica. O AXIL identifica os picos e calcula as áreas correspondentes eliminando a radiação de fundo (bremsstrahlung), que é detectada devido a radiação de freamento emitida pelas partículas ao incidirem na amostra. A partir destas informações pode-se obter a quantificação das concentrações elementares presentes na amostra conforme a equação IV.4.

As amostras das duas campanhas realizadas foram irradiadas em períodos diferentes porém sob mesmas condições de trabalho. Durante toda a análise as amostras foram irradiadas intercaladamente com os alvos de calibração, para a determinação do fator de resposta (Martins, 1994).

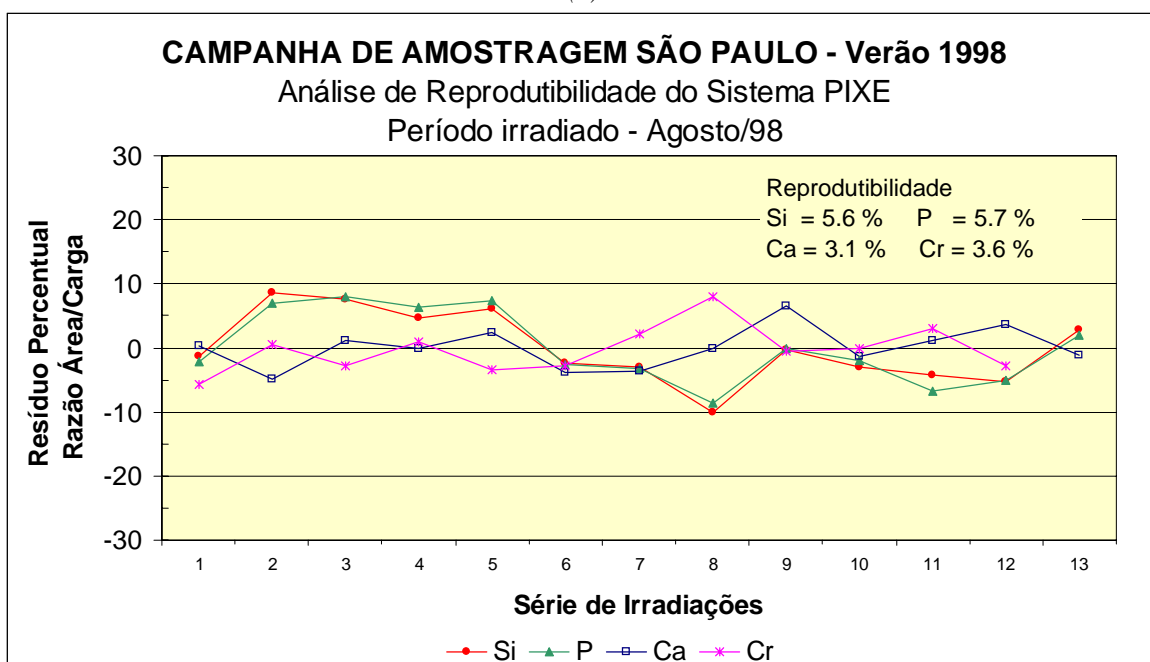
III.3.3. Análise de Reprodutibilidade do Sistema PIXE

O processo de irradiação das amostras foi realizado dentro de um período de algumas semanas. Para garantir que todas as amostras tinham sido irradiadas sob as

mesmas condições físicas do equipamento, foi feita a análise de reprodutibilidade do sistema.



(a)



(b)

Figura III.13 : Série do Resíduo Percentual, da razão Área / Carga viva, para os elementos Si, P, Ca e Cr do multilayer, durante irradiação das amostras da campanha de inverno (a) e verão (b).

Para monitoramento da reprodutibilidade do sistema PIXE foi incluído em cada porta amostra um filtro *multilayer*. Este tipo de filtro é preparado com evaporação de alguns elementos químicos, formando ‘camadas’ com composição bem conhecidas. Como

a técnica PIXE não é destrutiva pode-se irradiar o filtro diversas vezes sem que haja alteração na sua composição. Desta forma pode-se utilizar sempre o mesmo alvo a cada irradiação e verificar se houve alguma variação significativa no espectro durante todo o período de aquisição.

Foi utilizado um *multilayer* com alguns elementos de baixo número atômico, como Si, P, e de alto número atômico como Ca e Cr. Este foi irradiado 27 vezes, durante todo o período de aquisição dos espectros da primeira campanha (inverno), e mais 13 vezes durante o período de aquisição dos espectros referentes à segunda campanha (verão).

A base de comparação entre um espectro e outro é dada pela razão entre a área do pico de cada elemento químico e a carga viva correspondente. Analisando-se a série de medidas para cada elemento não se verificou nenhum desvio sistemático, Figura III.13 .

A Figura III.13 ilustra a reprodutibilidade do sistema para alguns elementos. Este valor indica mais especificamente a variação da série em torno da média, o desvio padrão. Não se verificou nenhum comportamento que tenha mostrado alguma irregularidade, ou tendenciosidade, na reprodutibilidade do sistema PIXE. A reprodutibilidade foi abaixo de 5-6%, mostrando um funcionamento bastante estável durante os dois períodos de irradiação dos filtros.

IV. MODELOS RECEPTORES

Modelos receptores são modelos estatísticos que permitem, a partir de medidas de concentração de poluentes em uma dada região (no receptor) identificar as fontes emissoras. É uma metodologia bastante utilizada no estudo de poluentes atmosféricos (Artaxo et al., 1999a;1990;1987; Puri et al., 1996; Ehrman et al., 1992). Estes métodos permitem estimar a composição e concentração dos poluentes emitidos por cada uma das fontes, identificar e quantificar a contribuição de cada fonte para a concentração de poluentes medida.

O modelo de dispersão é uma outra forma de se estudar a poluição de determinada região. O método parte das informações de concentrações de poluentes medidas na fonte e dados meteorológicos, e aplica os modelos de dispersão, permitindo se verificar o impacto destes poluentes nas regiões vizinhas (Fernandes, 1997). Em modelos mais complexos inclui processos físicos e químicos de transformação dos poluentes e processos de remoção.

No caso do estudo de partículas de aerossóis na cidade de São Paulo o modelo receptor é mais adequado visto que a cidade é constituída por uma infinidade de fontes fixas e móveis o que inviabilizaria o cálculo de modelos de dispersão para o particulado de forma geral a partir das fontes.

Por outro lado, os modelos de dispersão podem ser bem aplicados no estudo de distribuição de gases produzidos fotoquimicamente, como por exemplo o ozônio. Neste caso utiliza-se medidas de gases no receptor como ponto de partida para a aplicação dos modelos de dispersão.

A utilização de modelos receptores neste trabalho visa determinar a contribuição das principais fontes de poluentes presentes na atmosfera de São Paulo. Neste capítulo são descritos alguns modelos receptores como o modelo de Balanço de Massa e os modelos de Análise Multivariada, como Análise de Componentes Principais, Análise de Componentes Principais Absolutas e Análise Hierárquica de Clusters.

IV.1. Modelo de Balanço de Massa

O modelo de balanço de massa utiliza informações de concentrações de poluentes medidas no receptor e informações das taxas de emissão de cada elemento por fonte da região de estudo, chamado ‘assinatura das fontes’. Realiza uma regressão linear múltipla

que impõe a conservação de massa dos compostos entre a fonte e o receptor. Para isto, requer um conhecimento acurado das fontes locais e regionais para se estimar quantitativamente a contribuição de cada uma delas. Isto é equacionado conforme equação IV.1(Seinfeld e Pandis, 1998):

$$C_i = \sum_j S_j \cdot f_{ij} \quad (IV.1)$$

C_i : concentração do elemento i (medida no receptor);

S_j : contribuição da fonte j para a medida no receptor (a determinar);

f_{ij} : contribuição do elemento i na fonte j (medida da assinatura da fonte)

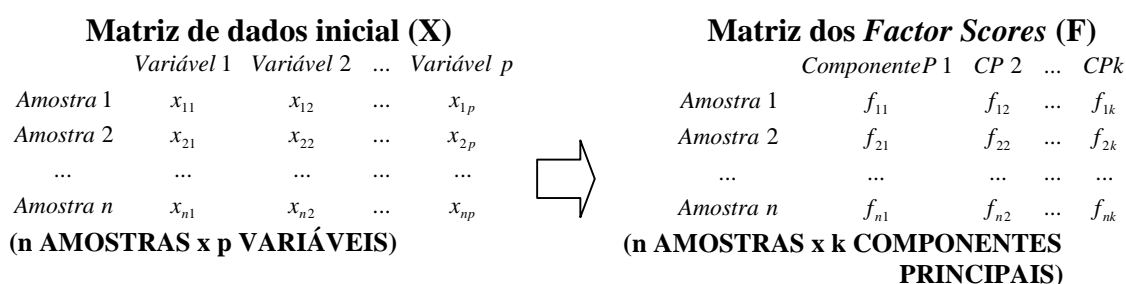
A equação V.1 impõe que a soma das concentrações emitidas por cada fonte de um determinado elemento, lado direito, deve ser igual a concentração deste medida no receptor, lado esquerdo. Partindo-se deste princípio, e conhecendo-se a contribuição de cada elemento por fonte (f_{ij} assinatura das fontes), pode-se determinar a contribuição de cada fonte na concentração medida no receptor dado por S_j , resolvendo o sistema de (n) equações e (n) incógnitas. Uma das condições para a aplicação deste tipo de modelo é de que as fontes possuam emissões bem conhecidas e constantes e que as espécies emitidas não sofram transformações químicas. Neste caso teria que se prever uma fonte e um sorvedouro no modelo. Partindo destas condições ficou inviabilizado o estudo de balanço químico de massa na época deste trabalho na cidade de São Paulo, devido à falta de medidas de assinatura de particulado das principais fontes da cidade.

IV.2. Modelos de Análise Multivariada

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

IV.2.1. Análise de Componentes Principais

A análise de componentes principais visa basicamente explicar a variância ou covariância de um conjunto extenso de dados (Johnson e Wichern,1982). Seja uma base de dados constituída pela concentração elementar (p) elementos, chamadas as variáveis, por (n) amostras. O modelo ACP reduz a base de dados de (p) variáveis para um número menor (k) componentes principais que contenha o máximo possível de informações contidas na base original, obtendo-se portanto uma matriz reduzida ($k \times n$), mais fácil de ser interpretada.



Os componentes principais são as novas variáveis que foram construídas a partir da correlação entre as variáveis originais. Cada componente principal agrupa, portanto, variáveis que possuem maior correlação. As variáveis que possuem a mesma variabilidade no tempo indica fisicamente que elas são oriundas de uma mesma fonte, processo de formação ou transporte. Na análise de componentes principais a identificação dos componentes indica qualitativamente a composição das principais fontes que contribuem na poluição da região. A seguir será descrita, resumidamente, a ACP mais detalhes podem ser obtidos na literatura (Johnson, 1998)

HIPÓTESES PARA APLICAÇÃO DA ACP

Existem algumas hipóteses que devem ser verificadas antes de se realizar a análise de componentes principais. A análise parte do princípio de que a emissão das fontes é constante; que as espécies químicas não interagem entre si; erros de medidas são aleatórios e não correlacionados; que a variabilidade das concentrações é devida às variações de emissão da fonte e não variações de incerteza na medida; o número de amostras deve ser maior que o número de variáveis (Seifeld e Pandis,1998; Correia, 1998). Henry et al.(1984,1991), sugerem um número mínimo de amostras baseado no número de graus de liberdade da base, equação IV.2:

$$n > 30 + \left(\frac{p+3}{2} \right) \quad (IV.2)$$

n: número de amostras;
p: número de variáveis

NORMALIZAÇÃO DA BASE DE DADOS (Z)

O primeiro passo é **normalizar** a matriz dos dados obtendo média zero e desvio padrão um, conforme equação IV.3. Isto permite a utilização de variáveis de métricas diferentes:

$$z_{ij} = \frac{x_{ij} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad (IV.3)$$

z_{ij} : elementos da matriz normalizada;
 x_{ij} : concentração elementar da amostra (i) e variável (j);
 \bar{x}_j : média das concentrações da variável (j);
 σ_j : desvio padrão das variáveis (j).

MATRIZ DE CORRELAÇÃO (R)

A partir da matriz normalizada encontra-se a matriz de correlação, equação IV.4 que no caso é igual a de covariância, entre as variáveis :

$$R_{p \times p} = \langle (Z)(Z)^t \rangle \quad (IV.4)$$

$R_{p \times p}$: matriz de correlação;
 Z : matriz das concentrações normalizada.

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

AUTOVALORES (λ) DA MATRIZ DE CORRELAÇÃO

Encontra-se os **autovalores** (λ) da matriz de correlação dados pela equação IV.5:

$$\det (R - \lambda I) = 0 \quad (IV.5)$$

λ : autovalores
 R : matriz de correlação;
 I : matriz identidade.

Dada a matriz de correlação ($R_{p \times p}$) encontra-se p autovalores, correspondentes aos (p) componentes principais. Cada autovalor representa a variância dos componentes

principais (Y). A variância obtida para cada componente indica o número de variáveis que o componente explica. Deste raciocínio tira-se que a soma das variâncias de todos os componentes resulta o número de variáveis total, como apresentado na equação IV.6:

$$\sum_{i=1}^p \sigma_{ii}^2 = \sum_{i=1}^p \text{Var}(Y_i) = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_p = p \quad (\text{IV.6})$$

AUTOVETORES (l) DA MATRIZ DE CORRELAÇÃO

Encontra-se os **autovetores** (l) da matriz de correlação, dados pela relação matricial, equação IV.7:

$$R l = \lambda I \quad (\text{IV.7})$$

l : autovetores

λ : autovalores

R : matriz de correlação;

I : matriz identidade.

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

Algebricamente os componentes principais (Y) são combinações lineares das variáveis (x_j), onde os coeficientes l_p^T (*loadings*) são os elementos da matriz dos autovetores, equações IV.8.

$$\begin{aligned} Y_1 &= l_1^T X = l_{11}x_1 + l_{21}x_2 + \dots + l_{p1}x_p \\ Y_2 &= l_2^T X = l_{12}x_1 + l_{22}x_2 + \dots + l_{p2}x_p \\ &\cdot \\ Y_p &= l_p^T X = l_{1p}x_1 + l_{2p}x_2 + \dots + l_{pp}x_p \end{aligned} \quad (\text{IV.8})$$

Graficamente, as combinações lineares representam um novo sistema de coordenadas obtido a partir da rotação do sistema original (de coordenadas x_1, x_2, \dots, x_p), onde os novos eixos representam as direções de máxima variabilidade em ordem decrescente (Y_1, Y_2, \dots, Y_k), cuja variância é dada pelo autovalor λ , equação IV.9:

$$\text{Var}(Y) = l^T R l = \lambda I \quad (\text{IV.9})$$

DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Até o momento determinou-se a partir da matriz original uma matriz de n amostras por (p) componentes principais. Esta é uma solução exata onde é explicada 100% da variabilidade original dos dados.

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

Existem alguns critérios para a escolha do número ideal de componentes principais. Um dos métodos explica o número de componentes que se deve reter, comparando-se a variação de um autovalor e o seguinte com o erro a ele associado, equação IV.10. Variações pequenas comparativamente com o erro poderiam ser desprezadas, uma vez que não se teria precisão estatística que distinguisse estes componentes. O corte seria feito a partir daí. Existem entretanto algumas divergências no cálculo do erro associado ao autovalor (Yamasoe, 1994), o que leva a não utilizarmos este método.

$$\sigma_{\lambda} = \lambda \left(\frac{2}{n} \right)^{1/2} \quad (IV.10)$$

σ_{λ} : erro associado ao autovalor;

λ : autovalor;

n : número de amostras.

O método que utilizado, neste trabalho, despreza componentes que possuam autovalor menor do que um. Como foi visto, o autovalor mostra quantas variáveis o componente principal explica. Seguindo este raciocínio, não se teria muito sentido qualitativo um autovalor menor que um, ou seja, que explique menos que uma variável (Hopke,1985).

ROTAÇÃO VARIMAX – DA MATRIZ DE AUTOVETORES

Os componentes principais retidos geralmente possuem pouco significado físico. Para melhor interpretação destes, realiza-se uma rotação dos autovetores, mantendo-se a ortogonalidade entre eles, maximizando a variância dos quadrados dos *loadings* para cada componente, ou seja, rotaciona-se as componentes de tal forma a maximizar os *loadings*

dos autovetores para valores mais próximos de um. Esta rotação é chamada rotação Varimax, existem controvérsias com respeito a este método, porém, é um método bastante utilizado com bons resultados na área de química atmosférica (Correia, 1998; Artaxo, 1990, 95, 98; Andrade, 1994; Puri, 1996).

$$V = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^m \left[\sum_{i=1}^p l_{ij}^4 - \frac{\left(\sum_{i=1}^p l_{ij}^2 \right)^2}{p} \right] \quad (IV.11)$$

V : matriz de rotação varimax;

l : autovetores;

p : número de variáveis.

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

MATRIZ DOS AUTOVETORES ROTACIONADA (FACTOR LOADINGS)

Neste trabalho será apresentado no capítulo de resultados a matriz dos autovetores rotacionada com as demais informações como mostrado no exemplo Tabela IV.4 .

Tabela IV.4 : Representação utilizada para Matriz dos Factor Loadings, communalidades de cada variável e autovalor obtidos para cada fator na ACP.

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

Para cada componente principal (CP_j) retida são apresentados os *loadings* (l_{ij}) correspondentes a cada variável (Variável i). Cada *loading* (l_{ij}) explica a importância de cada variável no CP. Os *loadings* variam de menos um a mais um. Quanto mais próximo de um, maior a associação da variável com o componente principal.

Existem, na literatura, diferentes critérios para se definir o limite mínimo de significância dos *loadings*. Child(1970) adota o limite de 0,3, ou seja, os *loading* abaixo

deste não seriam estatisticamente significativos. Outro critério considera como significativo valores acima de três vezes o desvio padrão associado aos *loadings*. Heidam(1982) estimou o desvio padrão dos *loadings* como sendo, equação IV.12:

$$\sigma_i \cong \left[\frac{(1-h^2)}{(p-k)} \right]^{1/2} \quad (IV.12)$$

Realizando-se este cálculo, na base de dados em questão, chega-se a valores no máximo de 0,4. Portanto, neste trabalho, se tomará como limite significativo os valores de *loadings* maiores que 0,4.

Os valores da comunalidade (h), equação IV.13, correspondem a porcentagem explicada da variabilidade da correspondente variável. Algebricamente é dada pela soma dos quadrados dos *loadings* da variável:

$$h_i = \sum_{j=1}^k l_{ij}^2 \quad (IV.13)$$

O cálculo da comunalidade é importante para se controlar a validade da ACP. Comunalidade muito baixa para determinada variável significa que o modelo não explica satisfatoriamente esta variável, devendo ser reavaliado ou incluído mais um componente.

Os autovalores obtidos para cada componente estão representados na parte inferior da Tabela IV.4 . Foi feito o cálculo percentual de cada um em relação ao número total de variáveis que dá uma idéia da fração que cada componente explica da variabilidade da base de dados. A soma é o quanto o modelo explica da variabilidade da base de dados com os componentes principais retidos.

A matriz original de concentrações (X) pode ser estimada a partir do produto da matriz dos *factor scores* (F) pela matriz dos *factor loadings* (L), obtidas pela ACP. Quanto melhor o modelo, mais próximo se chega da matriz de concentrações originais, equação IV.14 .

$$X \cong F \cdot L \quad (IV.14)$$

X : matriz de concentrações;
 F : matriz dos *factor scores*;
 L : matriz dos *factor loadings*.

Cada componente principal sintetiza um grupo de elementos que caracterizam uma mesma fonte ou processo de formação de poluentes, permitindo uma análise qualitativa da composição das fontes de poluentes. As fontes são identificadas a partir de

elementos traçadores, ou seja, elementos característicos da fonte. Finalmente pode-se realizar a Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA) que quantifica a porcentagem de emissão de poluentes por fonte e a responsabilidade de cada fonte identificada na emissão total de poluentes.

IV.2.2. Análise de Componentes Principais Absoluta - ACPA

A análise de componentes principais absoluta quantifica as fontes identificadas pela ACP. A ACP reduziu a matriz de concentrações original (X) em uma matriz dos componentes (*factor scores*) (F) e obteve a matriz dos *factor loadings* (L). A ACPA tem como intuito, a partir da matriz de *factor loadings*, recuperar as concentrações de cada amostra para as novas variáveis, os componentes principais. Yamasoe (1994) desenvolveu um método analítico que recupera as concentrações a partir dos resultados da ACP, sem introduzir qualquer interferência externa à matriz de concentrações originais. Por meio de operações matriciais pode-se determinar a nova matriz dos *Factor Scores Absoluta* (A) mostrada na equação IV.15, que fornece a concentração de cada componente por amostra e a matriz *Factor Loadings Absoluta* (G), que fornece a concentração de cada variável para cada componente, equação IV.16 (Correia,1998).

$$A_{nxk} = X_{n \times p} (S)_{p \times p}^{-1} L_{p \times k}^t (LL^t)_{k \times k}^{-1} \quad (IV.15)$$

$$G_{k \times p} = (A^t A)_{k \times k}^{-1} A_{k \times n}^t X_{n \times p} \quad (IV.16)$$

onde $S_{ij} = \sigma_j I_{ij} ; i, j = 1, 2, \dots, p$

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_j)^2}{n-1}} \quad (IV.17)$$

Existe também uma outra forma de se obter os perfis absolutos de cada fonte que é adicionar à matriz original um novo caso, chamado ‘caso zero’, descrito detalhadamente em (Gerab, 1996). Neste trabalho foi utilizado para quantificação o caso zero, devido ao fato de se ter uma base de dados com muitas amostras e bastante consistente, não interferindo no resultado o acréscimo de um caso a mais. Com o intuito de validar a utilização do caso zero, foram realizados os dois métodos na base de dados obtida na campanha de verão. Os resultados de quantificação foram basicamente os mesmos.

IV.2.3. Análise de Clusters

A análise de *cluster* é uma técnica de análise multivariada bastante utilizada para interpretação de dados analíticos. O objetivo principal da Análise de *Cluster* (CA) é de identificar grupos de objetos com propriedades semelhantes dentro de um grande conjunto de dados (Johnson,1982). Esta técnica de agrupamento surgiu exatamente da necessidade de se obter informações seguras estatisticamente de uma série de dados, os quais seriam muito extensos para serem analisados um a um.

Partindo-se do espaço de N dimensões (por exemplo variáveis ou amostras) são calculadas as distâncias entre todos os pontos (objetos) deste espaço. A partir daí agrupam-se os objetos com distâncias menores. Sobre estes grupos são calculadas novamente distâncias entre eles e formado um segundo nível de agrupamento, e assim sucessivamente, vão se criando níveis até que se tenha um último nível agrupando todos os elementos. Esta estrutura é representada na forma de dendograma o que promove uma fácil interpretação dos resultados. O método de agrupamento utilizado foi o método Ward, que é considerada uma das melhores estratégias para agrupamento hierárquico (Gerab, 1996).

Antes de se fazer estas análises deve-se preparar a base de dados fazendo-se um escalonamento da matriz de dados para facilitar a interpretação destes. Existem formas de escalonamento diferentes apropriadas para diferentes interesses. No caso, utilizou-se a Normalização Padrão como mostrado na equação V.6.

Tem-se então a matriz que será utilizada nas análises de *clusters*. A medida entre dois pontos pode ser feita em distância Euclidiana quadrática dada pela equação IV.18:

$$d_{ij}^2 = \sum_{k=1}^n (z_{ik} - z_{jk})^2 \quad (IV.18)$$

Este tipo de medida é geralmente utilizado quando as variáveis são independentes entre si.

Utilizando-se esta técnica por variável, cada *cluster* formado agrupa variáveis que possuem distância geométrica próxima, no espaço das variáveis. Cada *cluster* identifica a composição elementar caracterizando qualitativamente uma fonte ou um processo de emissão de poluente.

Todas as análise de modelos receptores citadas acima foram realizadas com o auxílio do programa SPSS.

V. CARACTERIZAÇÃO METEOROLÓGICA

V.1. Ciclos Diurnos de Alguns Parâmetros Meteorológicos

Durante as análises de concentrações de particulado no período de inverno uma classificação preliminar de condições meteorológicas foi realizada. Partiu-se de uma classificação de dias sem nuvens e dias encobertos, observando-se a cobertura de nuvens. Isto foi feito pois verificou-se que havia alguma correlação entre altas concentrações de particulado e a cobertura de nuvens. Deste modo, optou-se por uma caracterização meteorológica um pouco mais aprofundada destes dias, para se entender quais os processos termodinâmicos e dinâmicos da atmosfera que influenciavam nas concentrações dos poluentes.

Foram realizadas médias horárias dos principais parâmetros meteorológicos, dos ‘dias de sol’ e ‘dias nublados’ durante o inverno e verão. Analisando-se os ciclos diurnos, verifica-se uma significativa diferenciação entre os dias classificados, podendo-se já identificar algumas características básicas, mostradas na Figura V.14 .

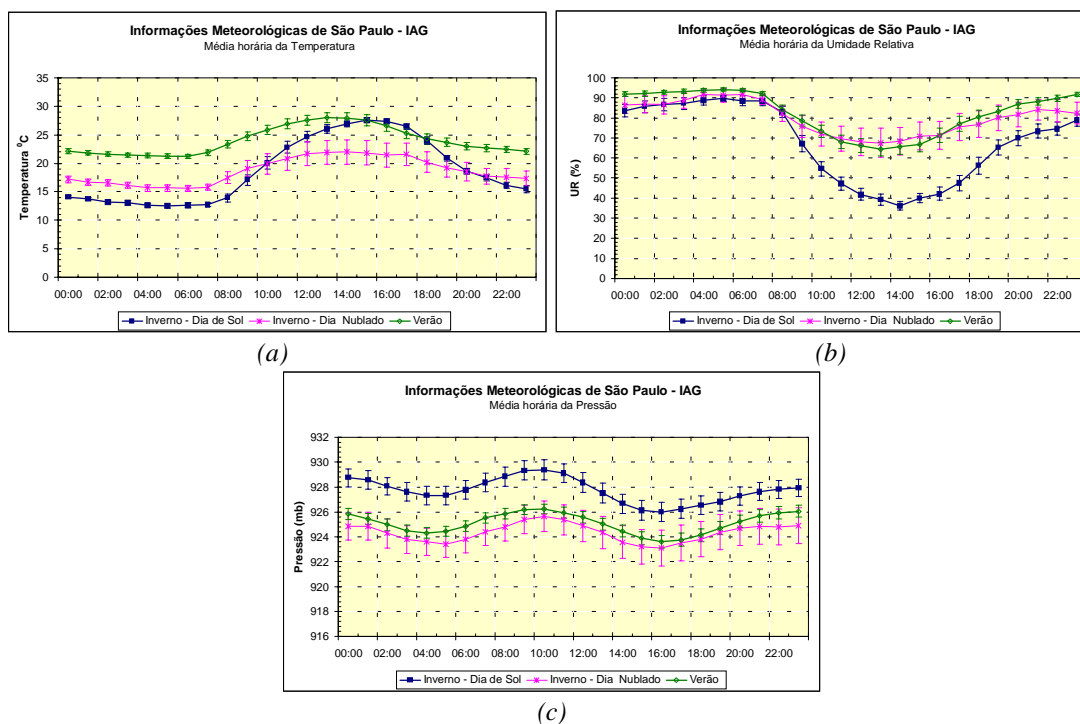


Figura V.14 : Ciclos diurnos de parâmetros meteorológicos medidos no período correspondente ao de amostragem: (a) Temperatura; (b) Umidade Relativa; (c) Pressão. Os gráficos apresentam médias de uma hora, representadas no meio do período. Medidas obtidas pela Estação Meteorológica do IAG da Água Funda. As barras apresentadas representam o desvio padrão da média do correspondente grupo de medidas.

Os ‘dias de sol’ podem ser identificados como dias sem nuvens, com grande amplitude térmica, que oscilam entre 13°C durante a madrugada e atingindo um máximo às 15 horas em torno de 27°C. Grande amplitude de umidade relativa, oscilando entre 80% durante a madrugada chegando em média a 36% de umidade relativa em torno das 15 horas. A pressão atmosférica nos ‘dias de sol’ do inverno possui, em média, durante o dia, valores mais elevados que nos ‘dias nublados’ e no Verão, típica situação de dias estáveis sem chuva. A pressão possui dois valores mínimos durante o dia, às 4:00 e 16:00 horas em torno de 926 hPa, e máximos às 10:00 e 22:00 horas com valores que chegam a 928 hPa.

Os ‘dias nublados’ são neste trabalho definidos como dias que possuem cobertura de nuvens, incluindo dias com precipitação. A variabilidade durante o dia da temperatura, UR, e pressão é menos intensa que nos ‘dias de sol’. A temperatura oscilou entre 15 e 22°C, com máximos às 15 horas. A UR chega a 90% durante a noite e diminui durante a tarde chegando a 60%. A pressão possui o mesmo perfil de variação com valores sempre abaixo dos ‘dias de sol’ e mais ameno variando de 923 a 925 hPa.

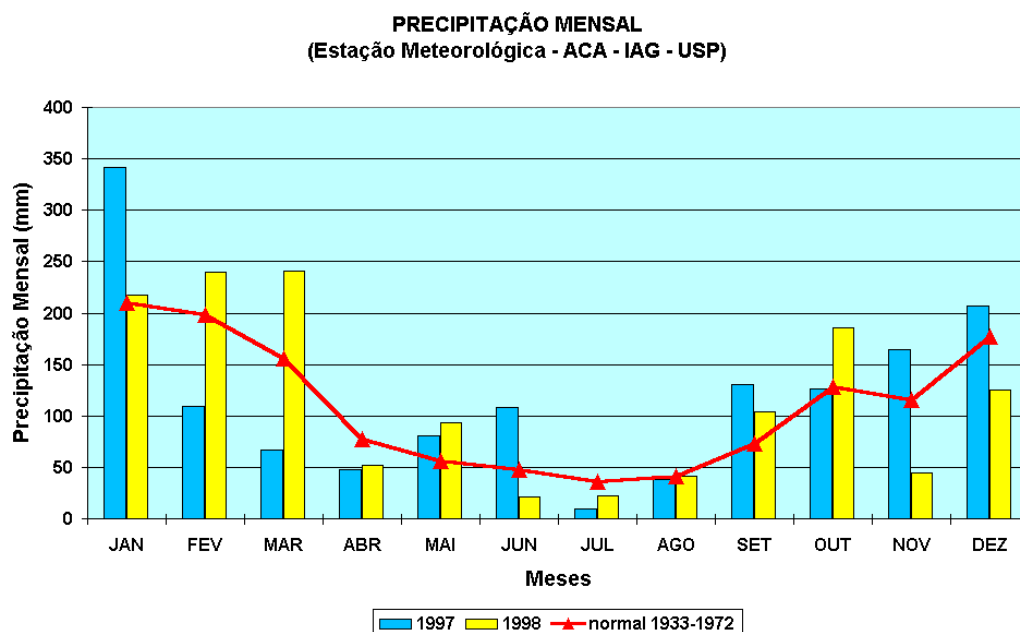


Figura V.15 :Dados de precipitação mensal de 1997 e 1998, comparados a média do período de 1933 a 1972. Gráfico extraído da página da internet da Estação Meteorológica do IAG (http://www.iag.usp.br/meteo/html/estac_met.htm).

Os dias correspondentes ao período de verão são caracterizados por terem grande variação da cobertura de nuvens durante o dia. As temperaturas são mais elevadas e variam de 21 a 28°C atingindo o máximo às 16 horas. A UR é bastante alta variando entre 90% e um mínimo de 63% durante a tarde. Neste período os níveis de precipitação são

mais intensos que no inverno, conforme mostra Figura V.15 , é caracterizado por chuvas intensas aos finais de tarde. A pressão segue o mesmo padrão que os ‘dias nublados’ de inverno, variando de 923 a 926 hPa.

V.2. O ciclo diurno da camada limite atmosférica

Na meteorologia, a atmosfera é estudada em camadas. Neste trabalho foi estudada uma porção da troposfera delimitada pela Camada Limite Atmosférica (CLA). A CLA é a camada inferior mais próxima da superfície terrestre. Suas principais características são regidas pelas interações que existem entre o solo e a atmosfera, como troca de calor, transpiração e evaporação do solo, emissão de poluentes. Sua altura pode variar de centenas de metros a quilômetros. O ciclo diurno da CLA é diretamente influenciado pela variação da temperatura de superfície, a qual oscila conforme a radiação solar. A radiação solar aquece a superfície terrestre, que por processos de turbulência, aquece uma camada atmosférica próxima à superfície definindo a CLA (Stull, 1991).

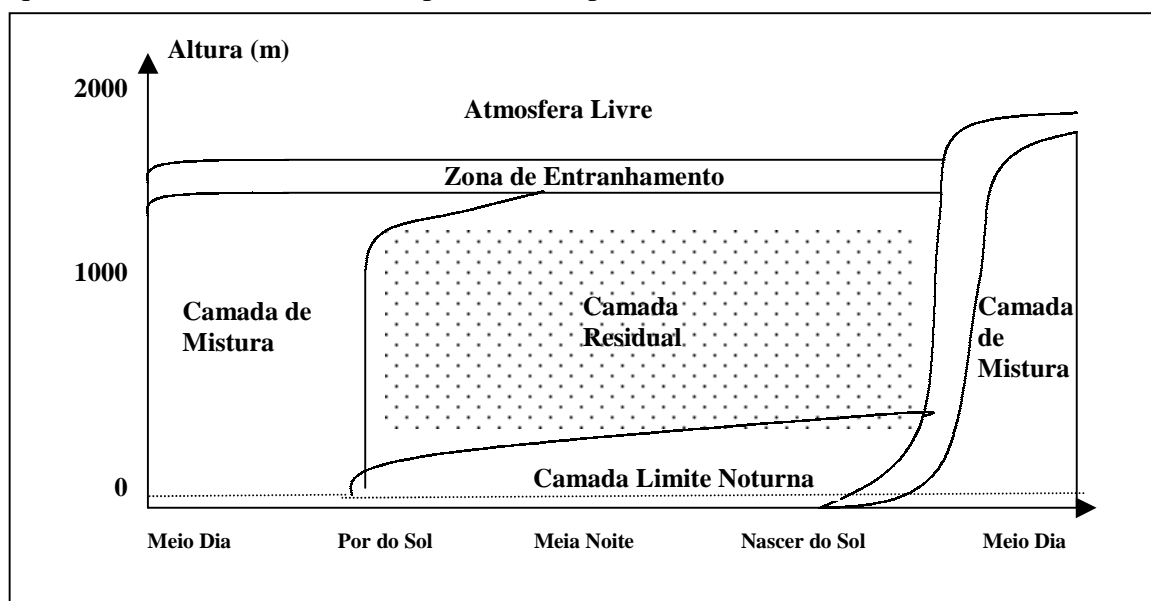


Figura V.16 :Ciclo diurno da Camada Limite Atmosférica, de um dia típico sem nuvens (adaptada de Stull, 1991).

Os dias sem nuvens, caracterizados por um sistema sinótico de alta pressão, possuem um ciclo diurno da CLA bem definido, como mostra a Figura V.16 . Logo após o Sol nascer ocorre a formação da Camada de Mistura (CM), durante a tarde, quando se atinge o máximo da temperatura a CM atinge uma altitude máxima (em torno de 1.000m). Esta camada é caracterizada por movimentos convectivos gerados pelo aquecimento solar,

o que tende a homogeneizar a temperatura potencial⁸ e a concentração de poluentes em toda a coluna. Quando o Sol se põe se inicia um resfriamento da atmosfera próxima a superfície mais rápido que o da atmosfera superior, gerando uma situação de inversão térmica, que é exatamente a formação da Camada Limite Noturna (CLN). A CLN é uma camada termodinamicamente estável, que sob intensa subsidência, pode chegar a dezenas de metros de altura. Sobre a CLN permanece uma camada chamada Camada Residual que é o restante da CM do período da tarde. A Camada Residual mantém aprisionados os poluentes do dia anterior, que vão sofrendo processos envelhecimento, até o início do dia seguinte quando tornam a se misturar com a formação da nova CM do dia seguinte. Este processo propicia o acúmulo de poluentes de um dia para o outro, levando às altas concentrações como será mostrado no capítulo VI.

Os ‘dias com nuvens’ ou com sistemas sinóticos de baixa pressão não possuem variação de temperatura ao longo do dia tão ampla como foi visto nos ‘dias de sol’. A Camada Limite Atmosférica é subdividida em uma camada definida pela altura da nuvem e outra, abaixo, limitada pela base da nuvem.

A altura da camada limite atmosférica e a estabilidade atmosférica em cada camada pode ser identificada pela análise de dados de radiossondagens.

V.3. Análise Termodinâmica e Sinótica - Inverno⁹⁷

Para entender um pouco como funciona a estrutura vertical da atmosfera foram analisadas as radiossondagens correspondentes ao período. As radiossondagens são realizadas regularmente pelo Aeroporto de Congonhas às nove horas da manhã e às nove horas da noite. A análise das radiossondagens fornecem informações do perfil termodinâmico da atmosfera, a partir da superfície até 20 km de altura. As variáveis medidas, a cada nível, são: pressão, temperatura, depressão do ponto de orvalho⁹, direção e velocidade do vento. A partir destas informações podemos classificar a atmosfera quanto a sua estabilidade estática ou convectiva, a altura da camada de inversão formada durante a

⁸ A temperatura potencial é a temperatura que uma parcela de ar, a uma dada altitude, teria se fosse transportada por um processo adiabático seco (sem troca de calor com o meio externo e sem mudança de fase) até o nível do mar (pressão de 1.000hPa). O cálculo da temperatura potencial permite a comparação entre as temperaturas do perfil, eliminando-se a variação de temperatura, de uma parcela de ar, devido a variação de pressão com a altitude.

⁹ Depressão de Ponto de Orvalho é a diferença entre a temperatura da atmosfera e a temperatura de ponto de orvalho equivalente.

noite, a umidade relativa, etc. Desta forma pode-se identificar para cada dia a capacidade de dispersão de poluentes da atmosfera.

As radiossondagens apresentadas a seguir, Figura V.17 (a) e (b), representam as principais condições termodinâmicas dos chamados ‘dias nublados’ e ‘dias de sol’. Foram selecionados para ilustração, os dias 8 e 15 de agosto, pois representam bem as diferenças na estrutura atmosférica dos dois dias típicos.

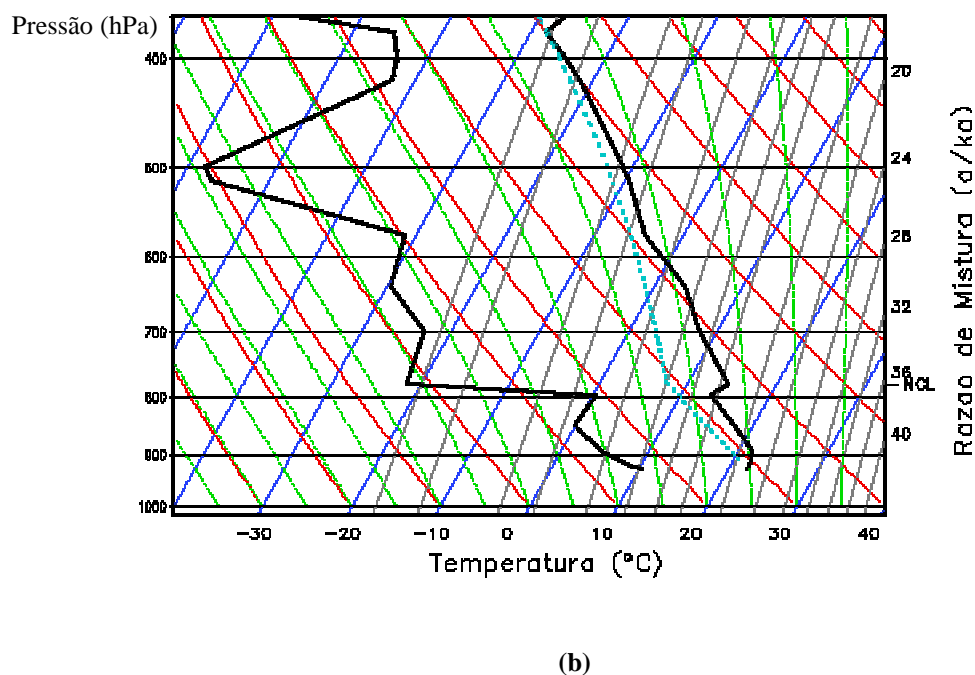
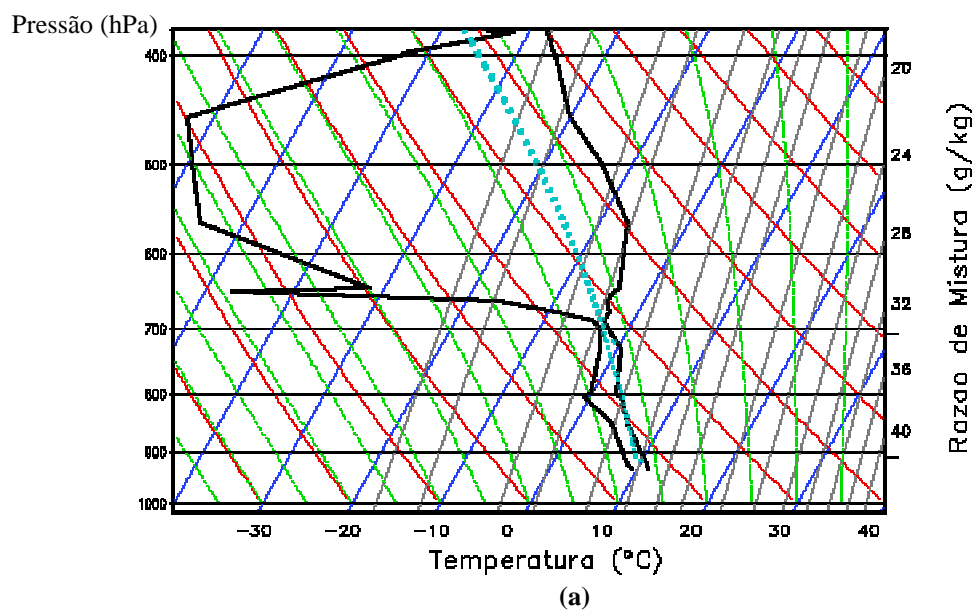


Figura V.17 : Perfil vertical de temperatura ambiente e temperatura de ponto de orvalho, de dois dias típicos às nove horas da noite. (a) Dia 8 de agosto, típico ‘dia nublado’; (b) Dia 15 de agosto, típico ‘dia de sol’. Obtido pelos dados de radiossondagem cedidos pelo Aeroporto de Congonhas.

Na Figura V.17 são apresentados em um diagrama adiabático (Skew Temperatura log Pressão) os perfis de temperatura ambiente e de temperatura de ponto de orvalho¹⁰ a cada nível de pressão. Conhecendo-se estas temperaturas pode-se determinar, no próprio diagrama, a umidade relativa no eixo de razão de mistura. Uma explicação detalhada deste tipo de diagrama pode ser encontrada na literatura (Hess, 1959). Qualitativamente, quanto mais próximas estiverem as curvas de temperatura maior a umidade relativa do ar a determinada altura.

A classificação de um dia nublado pode ser representada pelo perfil de temperatura Figura V.17 (a). Comparando-se o perfil da temperatura ambiente com o de temperatura de ponto de orvalho, verifica-se uma grande proximidade entre eles em uma coluna da atmosfera que vai do solo até 700 hPa. Isto indica que toda esta camada atmosférica possui alta umidade relativa (UR), no caso, em torno de 90%.

Já na Figura V.17 (b), que representa o perfil de um ‘dia de sol’, pode-se notar quão afastadas encontram-se as curvas de temperatura, caracterizando um perfil seco com uma umidade relativa em torno de 40% às nove horas da noite, até o nível de 800hPa. Acima deste nível tem-se uma atmosfera extremamente seca, indicando uma alta subsidência (ar descendente) de elevadas altitudes sobre a camada inferior. Esta análise preliminar mostra a caracterização dos dias chamados de ‘dias nublados’ apresentando um perfil termodinâmico bastante úmido e os ‘dias de sol’ caracterizados por um perfil seco.

Neste trabalho é feita uma breve análise das condições de estabilidade típicas observadas nos dias identificados como ‘dias de sol’ e ‘dias nublados’. A estabilidade atmosférica é definida a partir da variação da temperatura potencial (θ) e temperatura potencial equivalente de saturação (θ_{es}) com relação a altura (z), identificando-se a estabilidade da atmosfera estática e convectiva respectivamente, como mostra o esquema a seguir (Stull, 1991, Hess, 1959).

Estabilidade Estática

$$\frac{d\theta}{dz} > 0 \Leftrightarrow \text{Estabilidade Estática Estável}$$

$$\frac{d\theta}{dz} = 0 \Leftrightarrow \text{Estabilidade Estática Neutra}$$

$$\frac{d\theta}{dz} < 0 \Leftrightarrow \text{Estabilidade Estática Instável}$$

Estabilidade Convectiva

$$\frac{d\theta_{es}}{dz} > 0 \Leftrightarrow \text{Estabilidade Convectiva Estável}$$

$$\frac{d\theta_{es}}{dz} = 0 \Leftrightarrow \text{Estabilidade Convectiva Neutra}$$

$$\frac{d\theta_{es}}{dz} < 0 \Leftrightarrow \text{Estabilidade Convectiva Instável}$$

¹⁰ Temperatura de ponto de orvalho é a temperatura que uma parcela de ar deveria ter para que ela atingisse o ponto de saturação máxima, ou seja, uma umidade relativa de 100%.

A temperatura potencial (θ) é uma função, adiabática seca, da temperatura ambiente e pressão da parcela de ar a uma determinada altura. A temperatura potencial equivalente saturada (θ_{es}) é uma função, da adiabática saturada, da temperatura ambiente e pressão da parcela de ar a uma determinada altura (Stull, 1991, Hess, 1959). A figura apresenta o perfil das temperaturas potenciais calculadas em função da pressão, que permitirá realizar a análise da estabilidade da atmosfera em diferentes níveis de altura, durante a noite, nos dois casos típicos estudados.

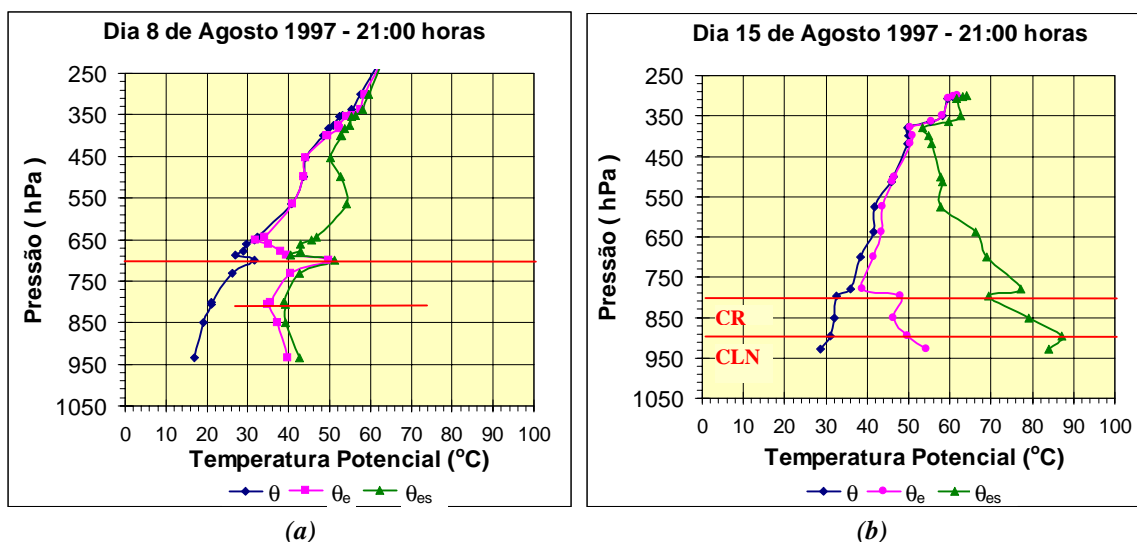


Figura V.18 : Perfil vertical das temperaturas potenciais de dois dias típicos durante a noite (a) Dia 8 de agosto, representando um 'dia nublado'; (b) Dia 15 de agosto representando um 'dia de sol'.

Verifica-se uma primeira camada na Figura V.18 (a), definida pela inversão de θ . Neste dia nublado a análise da temperatura potencial, na camada inferior, indica uma estabilidade estática ligeiramente estável ($d\theta/dz > 0$), enquanto que a estabilidade convectiva é instável no primeiro nível ($d\theta_{es}/dz > 0$), com energia potencial convectiva disponível (pois θ_e no primeiro nível de pressão é menor que θ_{es} mínimo), apresentando desta forma uma situação termodinâmica favorável à dispersão de poluentes.

Analisando-se a Figura V.18 (b), nota-se uma primeira camada, definida pela inversão de θ em 896 hPa. A altura desta camada em relação ao solo corresponde a aproximadamente 200 m. Esta estreita camada possui estabilidade estática estável ($d\theta/dz > 0$) e estabilidade convectiva também estável ($d\theta_{es}/dz > 0$). Vale a pena ainda observar uma camada acima, com temperatura potencial constante, representando a Camada Residual, limitada no topo por uma camada de interface a atmosfera livre. Este perfil representa com lealdade o que corre durante a noite quando há inversões térmicas (ao invés da temperatura diminuir com a altura ela aumenta), mostrando a formação da CLN a

baixas altitudes e bastante estável, condições estas desfavoráveis à dispersão de poluentes, o que gera as altas concentrações de poluentes durante a noite, como será observado no capítulo de resultados.

As condições termodinâmicas encontradas são regidas principalmente pelos fenômenos de larga escala que serão analisados por meio das cartas sinóticas do DHN. Nos dias nublados a região de São Paulo esteve predominantemente sob a ação de frentes frias trazidas por sistemas de baixa pressão, o que devido a umidade relativa disponível, promove a formação de nuvens, precipitação e processos de instabilidade atmosférica. A entrada de uma frente fria é ilustrada na Figura V.19 (a) do dia 7 de agosto, e apresenta a Alta subtropical afastada para o oceano.

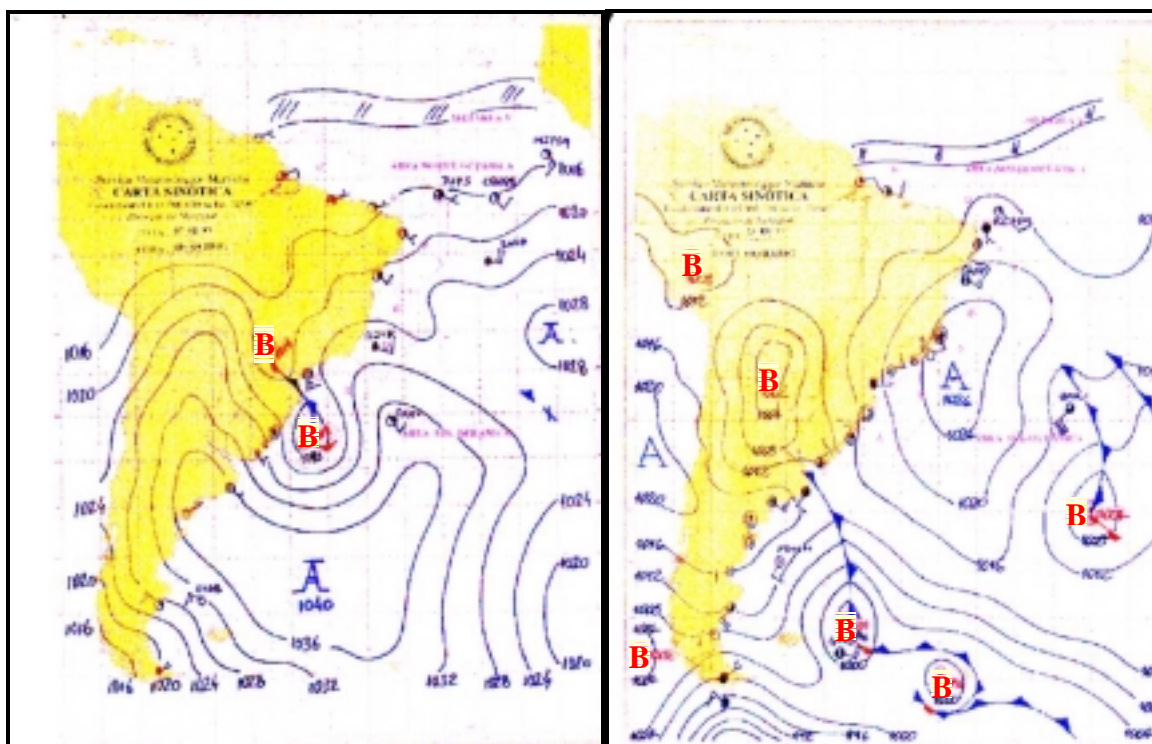


Figura V.19 :Cartas sinóticas à superfície: (a) Dia 7 de agosto às nove horas da noite; (b) Dia 15 de agosto às nove horas da noite (Cartas Sinóticas fornecidas pelo DHN).

Já os ‘dias de sol’ são tipicamente caracterizados pela situação mostrada na carta sinótica, Figura V.19 (b). Pode-se observar a região de São Paulo sob ação de um sistema de Alta Pressão, no caso chamada Alta Subtropical, que se deslocou do Oceano Atlântico para oeste atuando sobre a região de São Paulo. Este sistema gera intensa subsidência e aprisionamento da massa de ar nas camadas inferiores, como pôde ser visto na análise do perfil termodinâmico.

Utilizando informações da Estação Meteorológica do IAG na Água Funda, analisando-se os perfis de radiossondagem e condições sinóticas para todo o período, pôde-se identificar as principais classificações meteorológicas, do período em estudo, complementadas pelos relatórios da climanálise (<http://www.cptec.inpe.br/products>).

O mês de junho de 1997 foi caracterizado por alto nível de precipitação mais de 100mm, comparado com a média dos últimos anos de 50mm, Figura V.15 . Através da análise das cartas sinóticas foram identificadas a entrada de quatro frentes frias no estado de São Paulo, causando nebulosidade, precipitação e instabilidade, durante a maior parte do mês. As frentes frias entraram na região de São Paulo, basicamente nos dias 6, 11, 14 e 26 de junho, mantendo o período sob baixa pressão em 85% dos dias. Apesar de junho ser um período de intensa atividade urbana e emissão de poluentes, as concentrações permaneceram em níveis baixos, como será visto na seção VI.6.

O mês de julho se caracterizou por precipitação abaixo de 10mm, abaixo do normal. Sistemas de Alta Pressão, atuam em 60% dos dias, gera neste mês, dias de alta estabilidade atmosférica, dificultando a dispersão dos poluentes. Foi identificada a passagem de três frentes frias de fraca intensidade e pouca precipitação associada a baixa umidade relativa, nos dias 3, 11 e 17, com duração de dois dias de instabilidade. A maior instabilidade do mês foi gerada por um centro de baixa pressão que se encontrava ao sul do país a partir do dia 21 e uma frente fria de maior intensidade chegou dia 23 a noite, e se manteve sob sistema de baixa pressão até dia 25. A partir de então atuou um sistema de Alta Pressão estacionário até o início do mês de Agosto.

O mês de agosto apresentou precipitação na média dos anos anteriores de 40mm. Do dia 3 até o dia 8 de agosto seguiu um prolongado período de instabilidade e um pouco de chuva durante todo o período, com intensa cobertura de nuvens tipo *cumulus* e *strato cumulus* com base em baixas altitudes, devido à ação de um sistema de baixa pressão atuando sobre a cidade marcando a passagem da primeira frente fria. A segunda e última frente fria entrou dia 22 à noite provocando precipitação no dia 23. A partir de então a região esteve sob ação da Alta Subtropical bastante intensa que permaneceu estacionária durante 60% do mês, o que não permitiu a subida de nenhuma frente fria que avançava pelo sul do país.

No início do mês de setembro a Alta Subtropical, que vinha atuando no mês de agosto, começou a enfraquecer. A partir dos dias 4 e 5 a região esteve sob ação de sistemas de baixa pressão que se deslocavam ao sul do país.

Fazendo-se esta análise para todos os dias, percebemos que os processos sinóticos de grande escala regem os processos do perfil termodinâmico regional. Durante o inverno a classificação de períodos sob Alta Subtropical e sob chegada de frente fria mostram características termodinâmicas que regem diferentes condições de estabilidade atmosféricas. Visto isto, foi feita a classificação dos dias do período de amostragem conforme estas condições extremas.

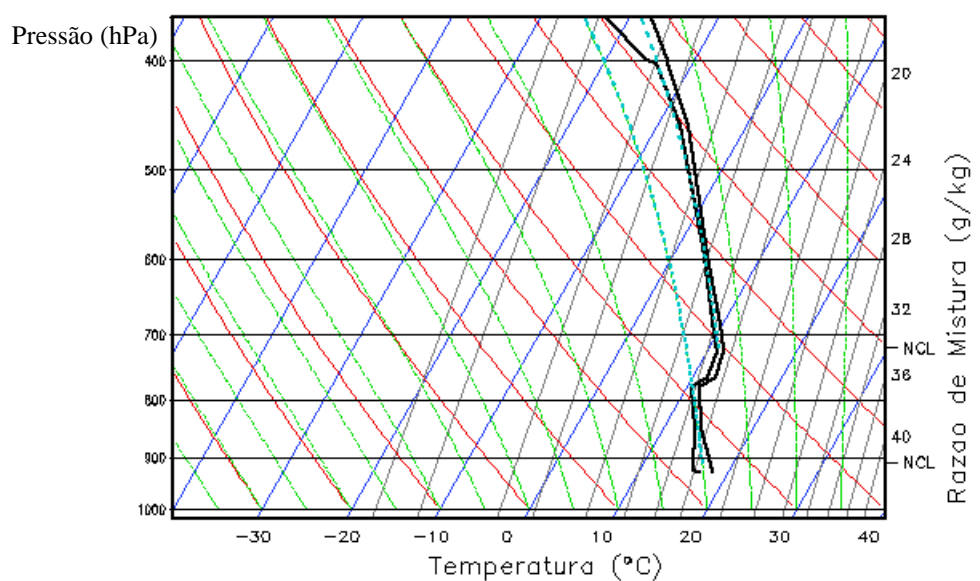
Basicamente, os ‘dias de sol’ foram identificados como sendo aqueles que, em média, estiveram sob ação de sistemas de alta pressão. Sob intenso processo de subsidência trazendo ar seco de camadas superiores, tornando os dias secos, com grande variação de temperatura durante o dia, formação de camada atmosférica inferior bastante estável e com freqüentes inversões térmicas com subsidência durante a noite, extremamente desfavoráveis à dispersão dos poluentes.

Os ‘Dias nublados’, foram identificados como dias que estiveram sob a passagem de frentes frias. Tipicamente possuem temperaturas menores, UR bastante elevada, vêm associados a processos de precipitação, com cobertura de nuvens com alto potencial convectivo, e de atmosfera bastante instável. Estas condições meteorológicas são propícias para a dispersão de poluentes, por vento, remoção pelas chuvas, além da remoção devido à própria formação de nuvens.

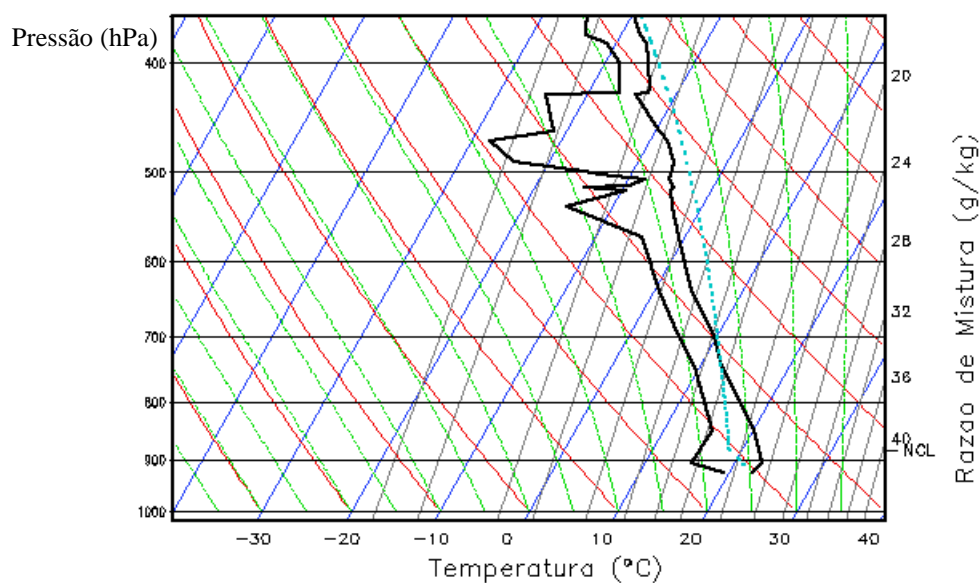
Sob esta classificação veremos a decisiva influência das condições meteorológicas sobre as concentrações de material particulado.

V.4. Análise Termodinâmica e Sinótica – Verão98

O período amostrado correspondente aos meses de janeiro, fevereiro e março, foi analisado meteorologicamente. Conforme foi apresentado, nos ciclos diurnos de verão, a temperatura média é maior que os do período de inverno e esta não apresenta variações tão acentuadas do dia para a noite. Na média, a umidade relativa do ar é elevada. Este período é caracterizado como época do ano em que ocorre o maior índice de precipitação, conforme mostra as médias de precipitação mensal da Figura V.15 . Através da análise das radiossondagens e das cartas sinóticas foi possível identificar uma diferença nítida entre as condições meteorológicas do verão e do inverno.



(a)



(b)

Figura V.20 : Perfil vertical de temperatura e temperatura de bulbo úmido: (a) Uma noite chuvosa, 11 de fevereiro às nove horas da noite, (b) Uma noite sem chuva, 21 de janeiro às nove horas da noite. Obtido pelos dados de radiossondagem do Aeroporto de Congonhas.

Os perfis de temperatura mostrados na radiossondagem, Figura V.20 (a), apresentam em um dia chuvoso uma alta camada de nuvem, representada pela alta umidade relativa. A Figura V.20 (b) representa um perfil noturno num período sem chuva, apresenta uma camada limite noturna, com topo a uma altitude acima de 1.000 metros, com estabilidade neutra, possui energia potencial convectiva disponível a partir de 800hPa.

Diferente da condição extrema que foi visto no inverno, onde se tinha uma camada limite noturna estável a algumas centenas de metros.

Analisando-se as cartas sinóticas, pode-se observar a entrada de algumas frentes frias, reduzindo a temperatura e gerando precipitações, trazidas por um sistema de baixa pressão. Um exemplo da passagem de uma frente fria é mostrado na Figura V.21 (a), que representa as condições sinóticas do dia apresentado do perfil termodinâmico Figura V.20 (a). Na análise das cartas sinóticas observou-se que no período de verão a Alta Subtropical fica mais afastada da costa brasileira que no período de inverno, atuando apenas de maneira fraca na região sudeste do Brasil. A fraca atuação de sistemas de alta pressão neste período propiciam a formação de camadas de inversão noturna com topo em altas altitudes como mostrado no exemplo do dia 21 durante a noite, Figura V.20 (b). No período de verão as temperaturas mais elevadas, a maior instabilidade atmosférica, unidas a fluxos de vento e maiores índices de precipitação propiciam uma efetiva dispersão e remoção de poluentes da camada limite atmosférica.

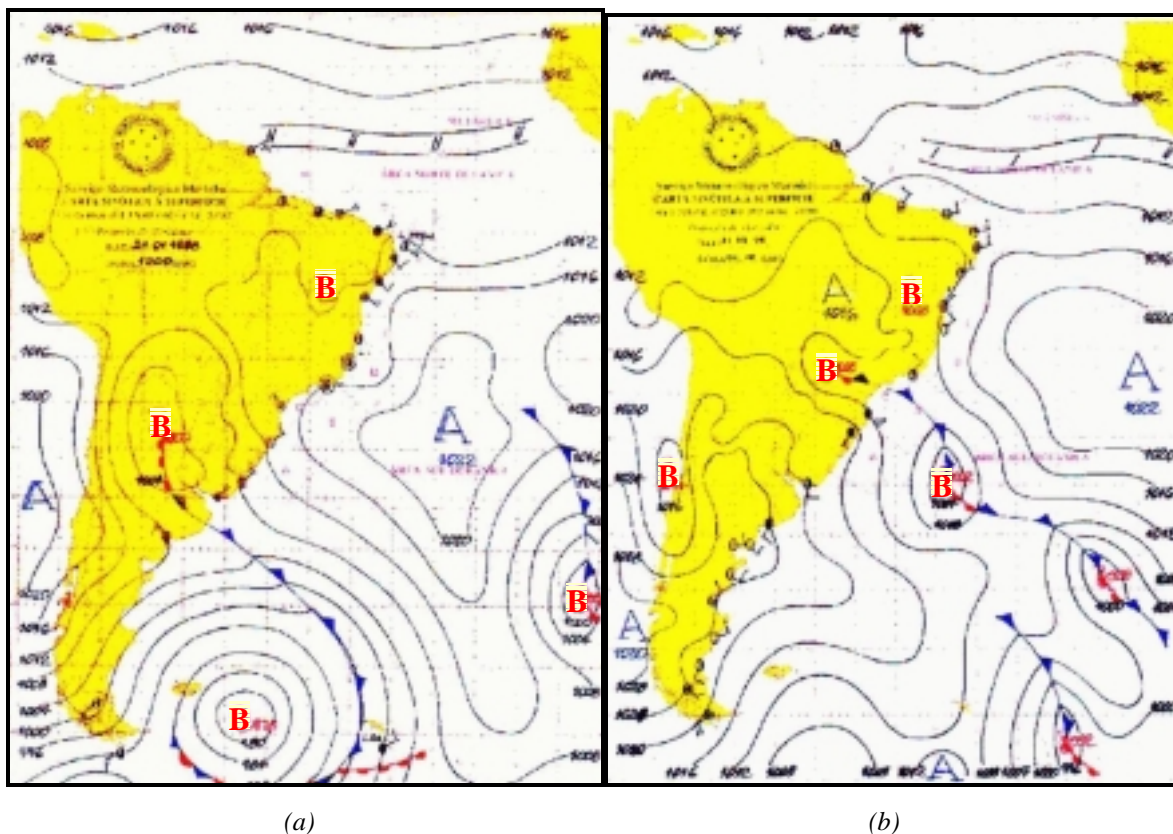


Figura V.21 : Cartas sinóticas à superfície, características do período de verão: (a) Dia 11 de fevereiro às nove horas da noite, entrada de uma frente fria; (b) Dia 21 de janeiro às nove horas da noite, (Cartas Sinóticas fornecidas pelo DHN).

A análise meteorológica realizada, ainda que bastante simplificada, permitiu compreender, um pouco mais, quais os principais processos meteorológicos que atuam nos

períodos de inverno e verão. Foi possível identificar a variabilidade de alguns parâmetros meteorológicos, durante o dia, classificar condições distintas entre eles e compreender os processos de formação da camada limite atmosférica. A análise do perfil termodinâmico da atmosfera e das condições sinóticas de larga escala na superfície permitiram, nesta fase, adquirir algumas noções dos processos que levam às condições meteorológicas de cada período estudado e como estes processos influenciam na concentrações de poluentes da cidade de São Paulo.

VI. RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos da análise das campanhas de amostragem realizadas nos períodos de inverno de 1997 e verão de 1998, na cidade de São Paulo. Primeiramente é descrito o procedimento realizado para validação da base de dados e em seguida os resultados das análises realizadas. Em uma primeira etapa são apresentadas as concentrações médias elementares do material particulado inalável e gases medidos nos dois períodos. Com base nestas informações são apresentados os resultados do balanço de massa do material particulado fino e grosso. Em seguida são analisadas a variabilidade das séries temporais de concentração de massa de material particulado inalável e *black carbon*. Posteriormente são analisados os dados obtidos pelos equipamentos com alta resolução temporal para a identificação e discussão dos ciclos diurnos de alguns compostos. Na seção de modelos receptores são apresentados os resultados de identificação e quantificação de fontes de poluentes na cidade de São Paulo. Por fim são apresentados os perfis elementares característicos, obtidos através da ACPA, dos processos de ressuspensão de solo, veicular e queima de óleo combustível.

VI.1. Validação da Base de Dados

As campanhas de amostragem realizadas durante o inverno e verão acumularam uma extensa base de dados adquirida por diversos equipamentos em longo período de tempo. Antes de analisar os resultados foi seguida uma rotina de pré tratamento de dados, de forma a garantir a qualidade das informações obtidas. Os passos são descritos a seguir:

- 1) Identificar ocorrências observadas durante o processo de medida que pudessem comprometer o valor das mesmas;
- 2) Identificar problemas ocorridos com os equipamentos que pudessem comprometer as medidas;
- 3) Verificar se existem valores abaixo do limite de detecção dos equipamentos;
- 4) Realizar calibração dos dados, se necessário;
- 5) Identificar *outliers* por regressão linear entre mesmas grandezas obtidas por diferentes equipamentos. Identificar *outliers* a partir de relações físicas conhecidas entre as variáveis;
- 6) Identificação de *outliers* por regressão linear múltipla e estimativa quando necessário e possível, de valores faltantes na base de dados.

Realizando-se esta validação dos dados elimina-se valores errôneos devido a fatores que não a real variabilidade das propriedades medidas, o que levaria a más interpretações da base de dados. Cada equipamento possui um diário de amostragem onde observações sobre ocorrências na estação amostradora são registradas. As anotações incluem observações sobre condição meteorológica do dia, alguma atividade no local de amostragem fora do normal, como a instalação ou observação de um mal funcionamento de um equipamento, alteração ou ajuste de algum parâmetro do equipamento, parada de fornecimento de energia elétrica, enfim, desta forma tem-se um pouco de controle do que ocorre no local e no equipamento que possa de alguma forma influenciar na medida.

Os primeiros itens se baseiam na checagem das informações do diário com os resultados medidos, eliminando-se os valores em que se verifica comprometimento dos dados. Posteriormente, certifica-se de que os valores estejam acima do limite de detecção.

A identificação de *outliers* foi realizada primeiramente por regressão linear entre mesmas grandezas medidas por diferentes equipamentos, como é mostrado na seção VI.2. O segundo passo foi a comparação física entre as grandezas, como por exemplo razão entre $PM_{2,5}/PM_{10}$, *Black carbon*/ $PM_{2,5-10}$, estas relações devem variar em torno de um valor médio, no caso 45% e 26-10% respectivamente. Se a razão for muito diferente do valor esperado o caso é analisado de forma particular, verificando se existe algum problema específico que mereça uma análise mais aprofundada ou um problema real de medida.

Em toda esta análise, quando identificado um *outlier* este pode ser simplesmente eliminado e estimado a partir da base segura de dados por regressão linear múltipla. Identificar os *outliers* e estimar os valores faltantes faz parte de um processo de preparação da base de dados necessário para que a Análise de Componentes Principais seja bem sucedida. Os *outliers* representam valores esporádicos que não representam a base de dados como um todo, mas e sim um evento que pode ter sido realmente medido, porém único, ou uma contaminação na medida. Os *outliers* podem influenciar na determinação dos fatores na análise de componentes principais de forma decisiva, sem estar de fato representando a variabilidade média da base de dados como um todo. Geralmente o número de casos de *outliers* é pequeno e não chega a mais de 1% da base de dados, portanto estes podem ser eliminados sem acarretar uma alteração significativa nas características da mesma (Gerab, 1996; Chow et al., 1996).

Para se ter o maior número de variáveis completas possível, procede-se a estimativa dos valores faltantes. Segundo (Heidam, 1982; Gerab, 1996) pode-se estimar até

no máximo 25% de valores faltantes de uma variável, no caso, não foi estimado mais do que 5-10% de uma ou duas variáveis, sem correr portanto o risco de alterações significativas na tendência média dos dados.

Para se estimar os valores faltantes faz-se uma regressão linear múltipla entre a variável estudada contra variáveis que estejam completas. Repete-se a regressão linear múltipla, agora com os valores estimados e verifica-se se os novos valores convergem aos anteriores. Se isto não ocorre, substitui-se o valor estimado e repete-se o procedimento até que se verifique a convergência entre duas estimativas consecutivas. Obtém-se desta forma mais uma variável completa, sem valores faltantes. Segue-se para outra variável com valores faltantes e realiza-se a regressão linear múltipla contra as variáveis completas, seguindo o mesmo procedimento, até que se consiga completar o máximo de variáveis possível. As variáveis que possuíam mais de 15% de valores faltantes, não foram incluídas na análise de componentes principais. Todas as variáveis com valores estimados possuíam correlação significativa com as variáveis de referência, caso contrário, a estimativa seria errônea (Gerab,1996).

Realizados todos estes procedimentos de certificação de qualidade da base de dados, pôde-se prosseguir com a análise de resultados.

VI.2. Comparação de Medidas Realizadas por Diferentes Instrumentos

Diversas propriedades do material particulado inalável foram obtidas, durante as campanhas de amostragem, por instrumentos com diferentes princípios físicos. A utilização destes equipamentos em paralelo, além de permitir diferentes informações sobre as propriedades físicas e químicas do aerossol, em diferentes intervalos de tempo de amostragem, permitiu a validação de uma medida com relação a outra. Esta seção apresenta uma análise entre as diferentes metodologias, para a validação das medidas, e identificação dos *outliers*, realizada para a campanha do inverno de 1997.

A concentração de massa do particulado inalável foi obtida durante a campanha de inverno de 1997, como visto na seçãoII.1, por meio de dois instrumentos com metodologias de amostragem diferentes, o Amostrador de Particulado Fino e Grosso e o TEOM. Estas medidas também puderam ser comparadas com o Beta Gauge utilizado pela CETESB na sua estação de amostragem, localizada em Cerqueira César, posicionada ao nível do solo. É importante salientar que o AFG mede massa gravimétrica real a UR de 50%, o TEOM mede massa gravimétrica equivalente a uma temperatura de 50°C, o Beta

Gauge mede atenuação de radiação beta e ainda ressaltando que cada instrumento utilizou *inlets* diferentes.

As medidas do TEOM e do Beta Gauge foram integradas para doze horas, conforme o intervalo de tempo de medida do AFG, para que se possa fazer a comparação entre eles. A Figura VI.22 apresenta a série temporal das concentrações de particulado inalável obtida por cada instrumento. Observa-se uma boa similaridade na variabilidade da série temporal. O resultado do AFG apresentou uma concentração média mais elevada que os demais, com uma diferença máxima em torno de 20% com relação a média obtida pelo Beta Gauge.

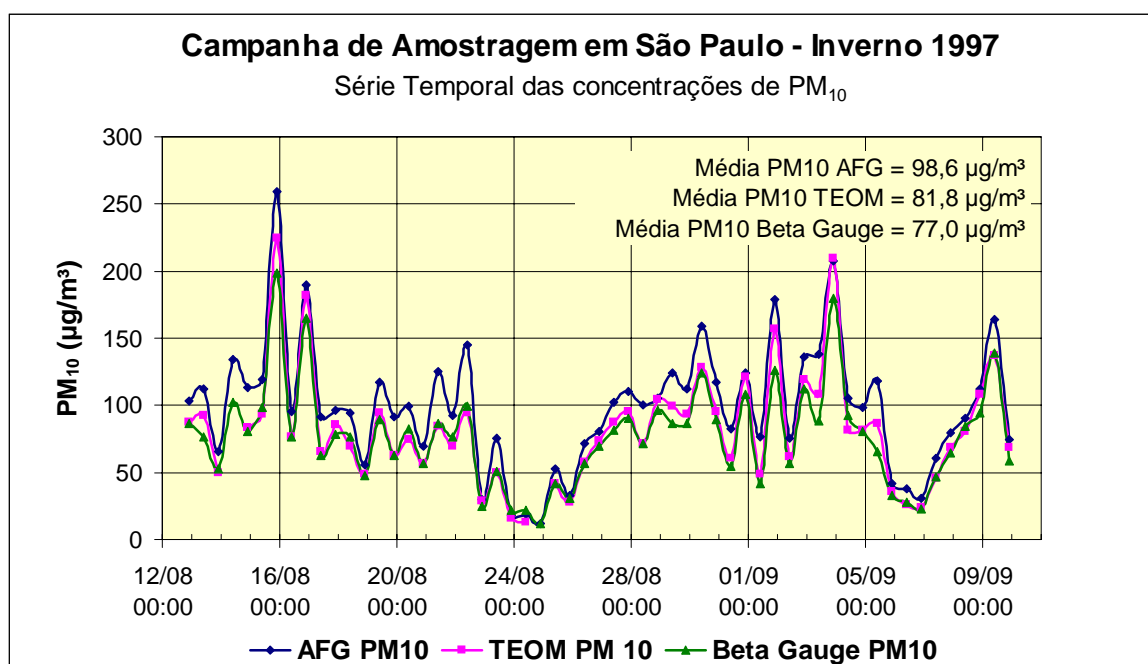


Figura VI.22 :Série temporal das concentrações de material particulado inalável (PM_{10}). Resultados obtidos pelo amostrador AFG, monitores TEOM e Beta Gauge (dados do Beta Gauge cedidos pela CETESB), integrados em doze horas. Campanha de Amostragem do Inverno de 1997.

A Figura VI.23 apresenta o resultado da análise de regressão feita entre os equipamentos. Pode-se notar excelente correlação entre as medidas dos diferentes instrumentos com R^2 entre 0,95 e 0,90. As equações de regressão mostram que as concentrações do TEOM estão, em média, 10% abaixo do AFG, e ainda deslocado por um termo linear de $7,8\mu\text{g}/\text{m}^3$. Para os fins utilizados neste trabalho, a diferença de 10% nos dados obtidos pelo TEOM no particulado inalável, não foi significativa. Porém a utilização deste instrumento no monitoramento da qualidade do ar, do particulado fino, pode possuir uma diferença significativamente importante. Conforme trabalhos realizados por outros autores (Ayres et al., 1999; Battearee et al., 1997), medidas do TEOM de

concentração de material particulado fino chegam a 30% a menos, devido à volatilização de materiais semi-voláteis (orgânicos, bem como nitratos e etc.) na passagem do ar pelo sistema durante a medida. Estes compostos estão presentes principalmente na fração fina do particulado. Sendo o padrão de qualidade do ar da EPA para o particulado fino de $60\mu\text{g}/\text{m}^3$, com 30% a menos o TEOM estaria medindo $42\mu\text{g}/\text{m}^3$ indicando boas condições da qualidade do ar, quando na verdade, a medida estaria subestimada.

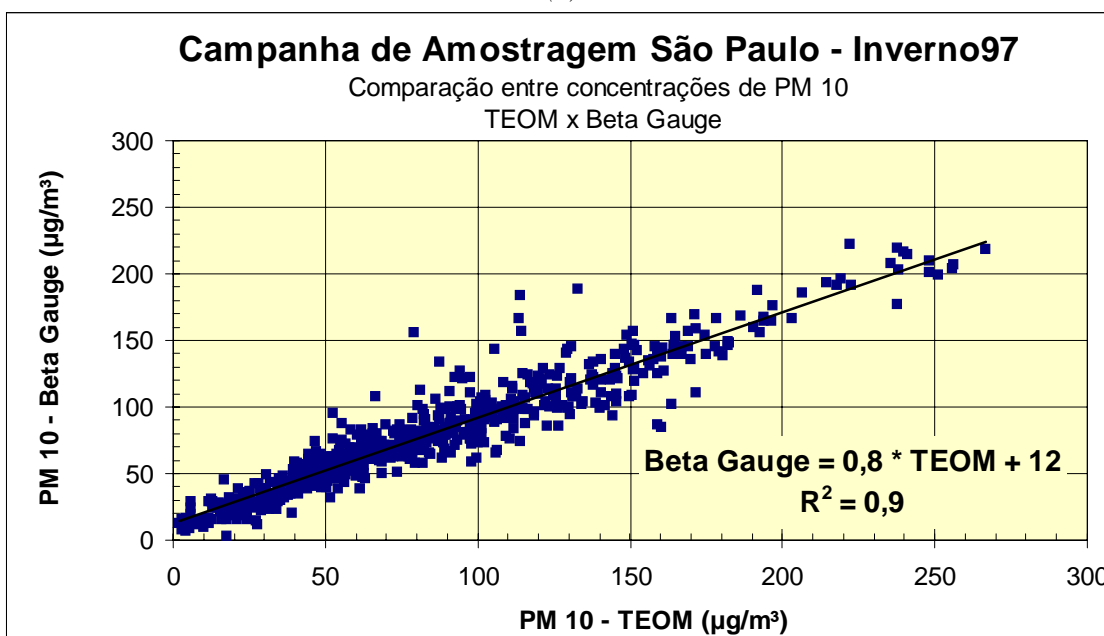
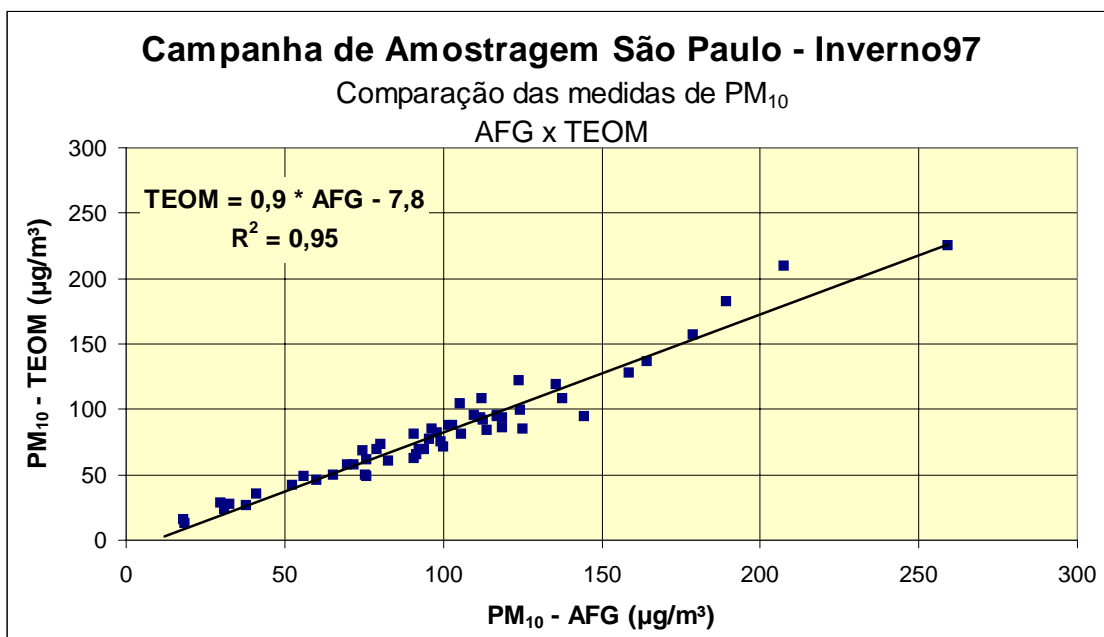


Figura VI.23 : Regressão linear entre medidas de concentração de particulado inalável (PM_{10}), obtidas: a) Monitor de particulado TEOM e análise gravimétrica dos filtros do AFG em médias de 12 horas; b) Monitores de particulado TEOM e Beta Gauge (dados do Beta Gauge cedidos pela CETESB), em médias de uma hora. Campanha de Amostragem do Inverno de 1997.

O Beta Gauge por sua vez apresenta concentrações ainda menores que o TEOM, em cerca de 20%. Enquanto o AFG e o TEOM operaram no topo do prédio, o Beta Gauge estava ao nível do solo no prédio da Faculdade de Saúde Pública da USP. Além das diferenças entre as metodologias de amostragem citadas a diferença, de localização entre os instrumentos também pode refletir nas variações de concentrações medidas.

Apesar das diferenças de locais e metodologias de amostragem, a concordância entre as medidas de concentração de massa de material particulado é boa. A compatibilidade entre os métodos validou a utilização das medidas, além de permitir a identificação dos *outliers*.

A concentração de *black carbon* foi medida durante as campanhas de amostragem pelo AFG, o Aetalômetro e o Monitor de Carbono. A seguir é feita uma comparação entre os resultados destes equipamentos, onde se discute um pouco da questão polêmica que existe entre as diferentes metodologias de amostragem e a definição da própria nomenclatura.

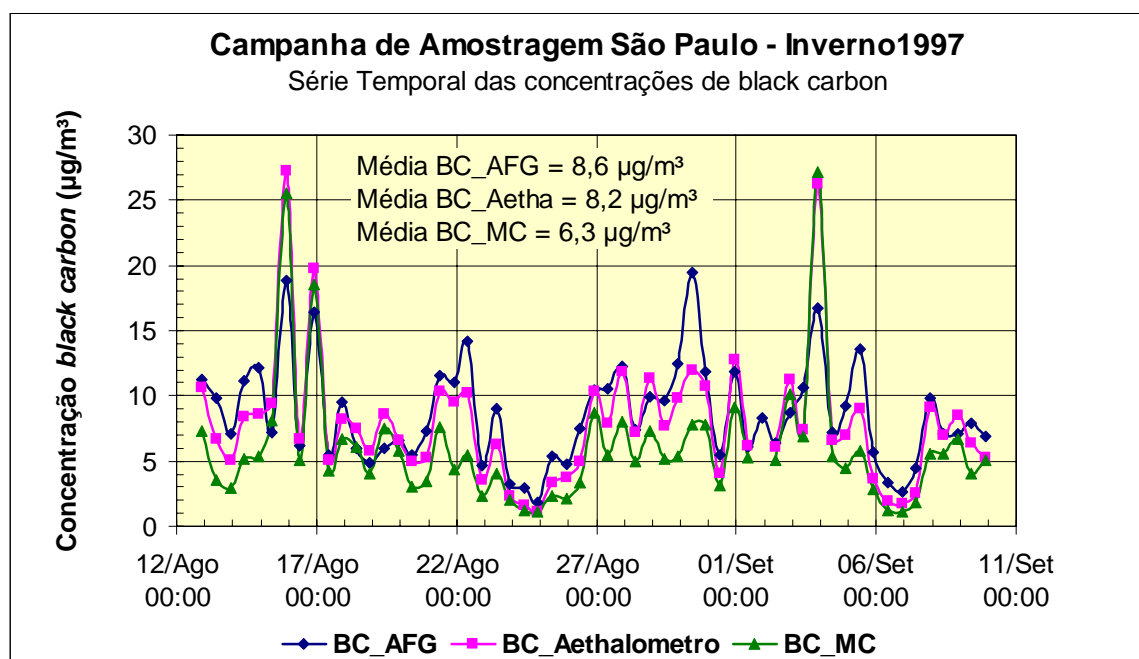


Figura VI.24 : Série temporal das concentrações de Black Carbon (BC). Resultados obtidos por refletância no amostrador AFG e monitores Aetalômetro e Monitor de Carbono integrados em doze horas. Campanha de Amostragem do Inverno de 1997.

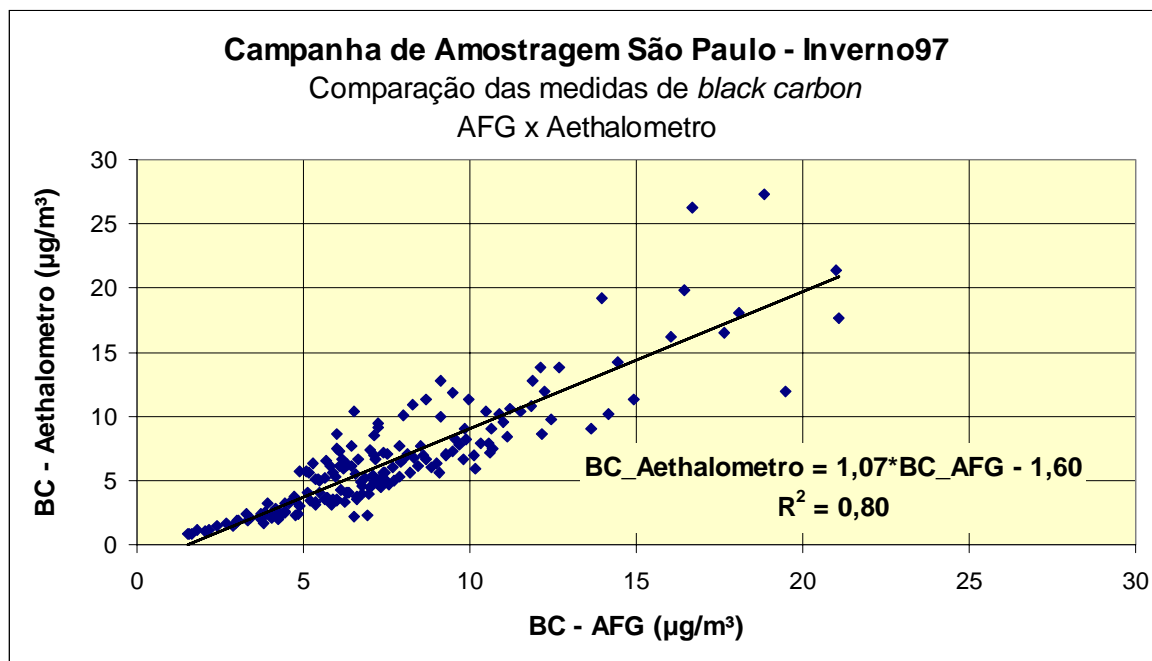
A Figura VI.24 apresenta a série temporal das concentrações de *black carbon* obtidas pelos diferentes equipamentos. Verifica-se que as medidas de BC por refletância do AFG apresentam-se em geral acima das medidas de BC do Aetalômetro. Os resultados

do Monitor de Carbono, por sua vez, apresentam valores sistematicamente abaixo dos demais.

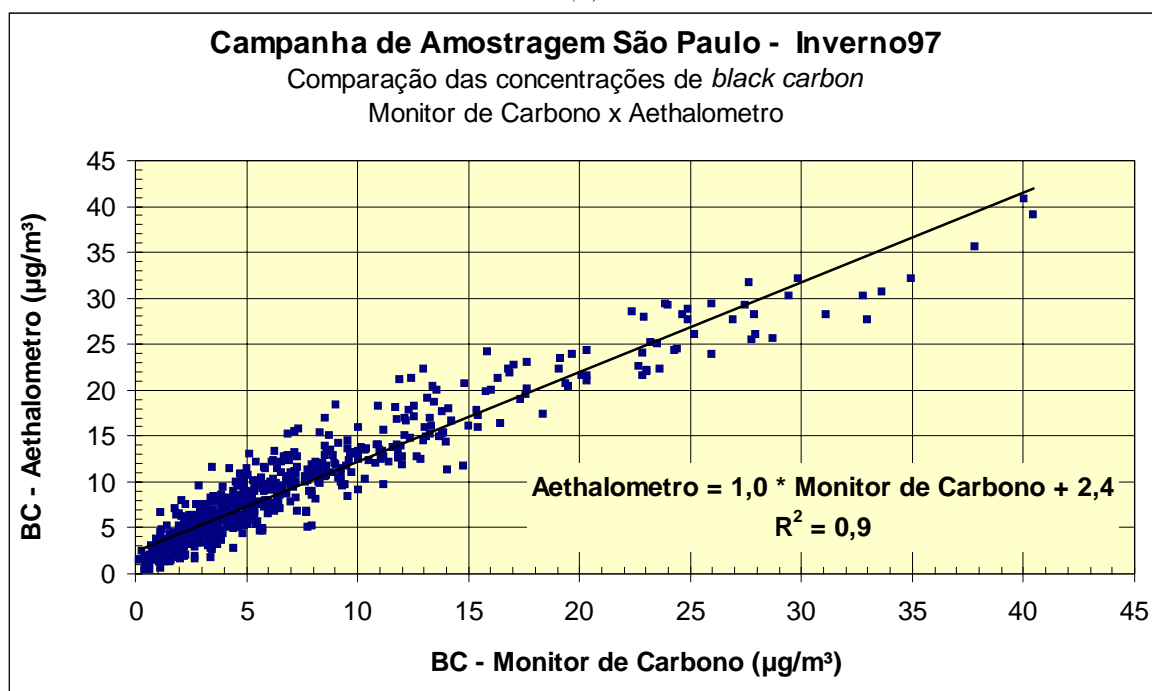
Vale relembrar aqui que os métodos de medidas baseiam-se em diferentes propriedades físicas do material medido. A metodologia utilizada no Aetalômetro e as medidas de refletância realizadas nos filtros do AFG baseiam-se nas propriedades de absorção de luz do material particulado. A medida do Monitor de Carbono baseia-se na técnica térmica de determinação de frações do material carbonáceo, onde uma destas frações é chamada muitas vezes de carbono elementar e não *black carbon*. Como explicado no capítulo II, existe no meio científico uma polêmica em torno da definição do que exatamente se mede por cada uma destas metodologias e até uma diferenciação de nomenclaturas, em função da técnica utilizada.

A diferença encontrada entre as diferentes medidas de *black carbon* pode ser devida a alguns fatores. Em medidas térmicas existe a possibilidade do BC existente se oxidar na primeira fase de queima (onde os orgânicos deveriam ser oxidados), subestimando a concentração do BC quando realizada a análise na segunda queima (Novakov and Corrigan, 1995), o que poderia justificar as baixas concentrações das medidas do Monitor de Carbono. Por outro lado existe a possibilidade do carbono orgânico ser carbonizado ao longo do processo, formando BC, superestimando desta forma a medida deste. A morfologia, a composição e o tipo de mistura com outros elementos agregados à partícula de *black carbon*, podem também influir na medida de atenuação óptica, absorvendo mais ou menos radiação luminosa incidente (Martins, 1999a). Esta variação não seria notada na medida térmica, causando parte da variância observada entre os dois tipos de medidas. Pode haver ainda alguma diferença entre os diâmetros de corte nos *inlets* utilizados em cada equipamento.

A Figura VI.25 apresenta a regressão linear entre as concentrações de BC do Aetalômetro, AFG e Monitor de Carbono. Observa-se uma boa correlação entre elas com R^2 em torno de 0,8 e 0,9. As equações de regressão obtidas mostram um ajuste de inclinação praticamente 1 e com deslocamento linear entre as medidas da ordem de 20%.



(a)



(b)

Figura VI.25 : Regressão linear entre medidas de concentração de Black Carbon (BC), obtidas: a) Aetalômetro e análise refletância dos filtros finos do AFG em médias de 12 horas; b) Aetalômetro e Monitor de Carbono, em médias de uma hora. Campanha de Amostragem do Inverno de 1997.

A boa correlação entre os resultados da concentração de BC das diferentes metodologias, provenientes inclusive de medidas de diferentes propriedades físicas, reforça a hipótese de que para uma região urbana de forma geral os resultados apresentam uma variabilidade similar (Martins, 1999b). Isto indica que a seção de choque de absorção de

9,5 cm²/g utilizada no Aetalômetro é compatível com as propriedades físicas das partículas de aerossol da região. Um dos principais interesses das medidas de concentração do BC, neste trabalho, desenvolvido em uma região urbana, é por ele ser produto da queima de combustíveis fósseis, funcionando como traçador da emissão de veículos, particularmente a diesel (Watson et al.,1994).

Para os dados obtidos no período de verão foi realizado o mesmo procedimento de análise discutida aqui, fornecendo resultados semelhantes. Somente alguns resultados gerais serão discutidos. A comparação entre os Monitores de Carbono e Aetalômetro apresentaram uma boa correlação com R²=0,8 e inclinação igual 1,0. Já a comparação com o AFG, por corresponder a médias de 24 horas, ficou um pouco prejudicada devido ao reduzido número de resultados, visto que os equipamentos de medidas em tempo real não operaram durante todo o período da campanha de amostragem.

VI.3. Impactador em Cascata com Deposição Uniforme

Durante a campanha de inverno foram realizadas medidas de distribuição de tamanho utilizando-se o impactador em cascata MOUDI. Como foi visto na seção II.3.5, o MOUDI realiza a separação física das partículas em diferentes intervalos de tamanho, somando um total de oito estágios e um *after filter*, que coleta todas as partículas menores que 0,09µm.

Os filtros Nuclepore foram submetidos a análise gravimétrica e análise de refletância, obtendo-se concentrações de massa de partículas e concentração de *black carbon*, para cada intervalo de tamanho, respectivamente. A Figura VI.26 apresenta a distribuição de concentração de massa e *black carbon* por intervalo de tamanho.

Conforme o modelo de distribuição já conhecido (Seinfeld, 1986) observa-se uma moda de distribuição de massa entre 0,1 e 1 µm, chamada fração fina, e uma moda grossa com diâmetros acima de 1,8µm. O *black carbon* possui maior concentração de massa no intervalo da fração fina do aerossol (0,093 e 0,3) como pode ser notado na Figura VI.26 . Isto é devido ao fato deste composto ser produto de combustão onde são formadas partículas finas. O intervalo de diâmetro médio onde se tem a maior concentração de *black carbon* também chama a atenção por ser coincidente ao intervalo de comprimento de onda de radiação de luz visível, o que contribui com que as partículas de BC possuam alta seção de choque na absorção de radiação solar. Esta propriedade torna o BC um poluente de alta influência no balanço radiativo da atmosfera em uma escala regional.

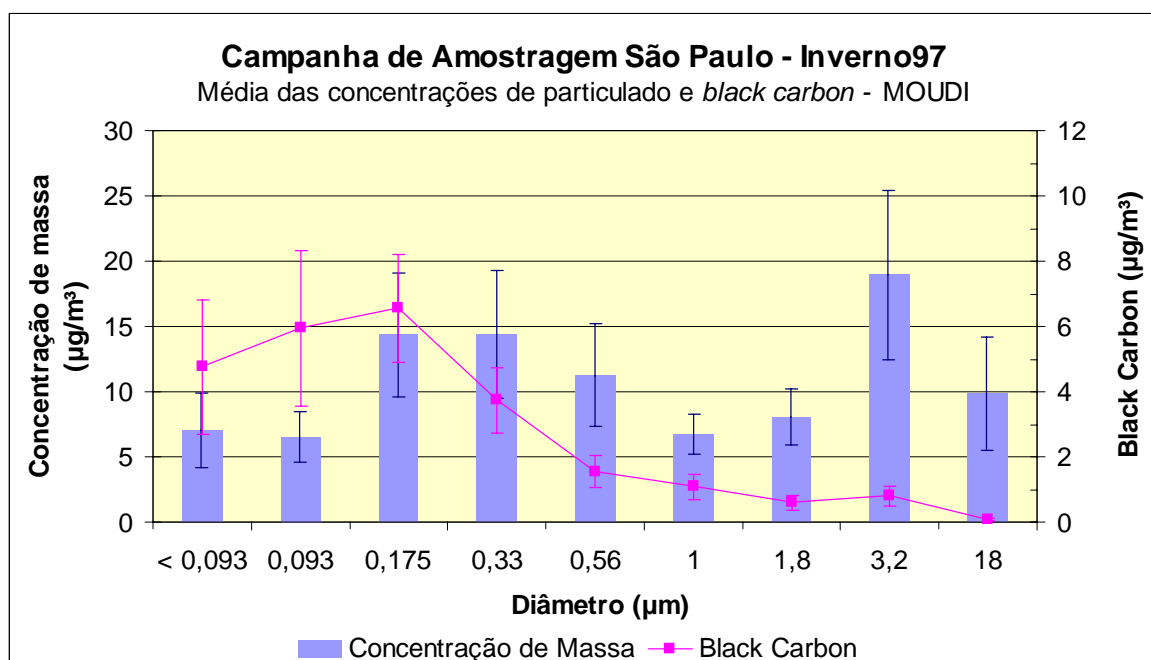


Figura VI.26 : Distribuição média das concentrações de massa e black carbon por intervalo de tamanho, para a média dos filtros amostrados pelo impactador em cascata MOUDI. As barras indicam o desvio padrão da média de 6 filtros para cada estágio. Campanha de Amostragem do Inverno de 1997.

A análise de composição elementar PIXE foi realizada sobre todos os estágios do impactador MOUDI. A Figura VI.27 mostra a distribuição de concentração de massa por elemento. A identificação das modas de cada tipo de partículas se caracterizam pelo próprio processo de formação, como discutido na seção I.1. Observa-se elementos associados a emissões de solo na fração grossa, que são gerados por processos de abrasão, ou ressuspensão. Por outro lado produtos industriais como Pb e Zn, e de transformação gás partícula como S se encontram na moda fina. Produtos de queima de óleo combustível, como V e Ni, se distribuem entre as modas fina e grossa.

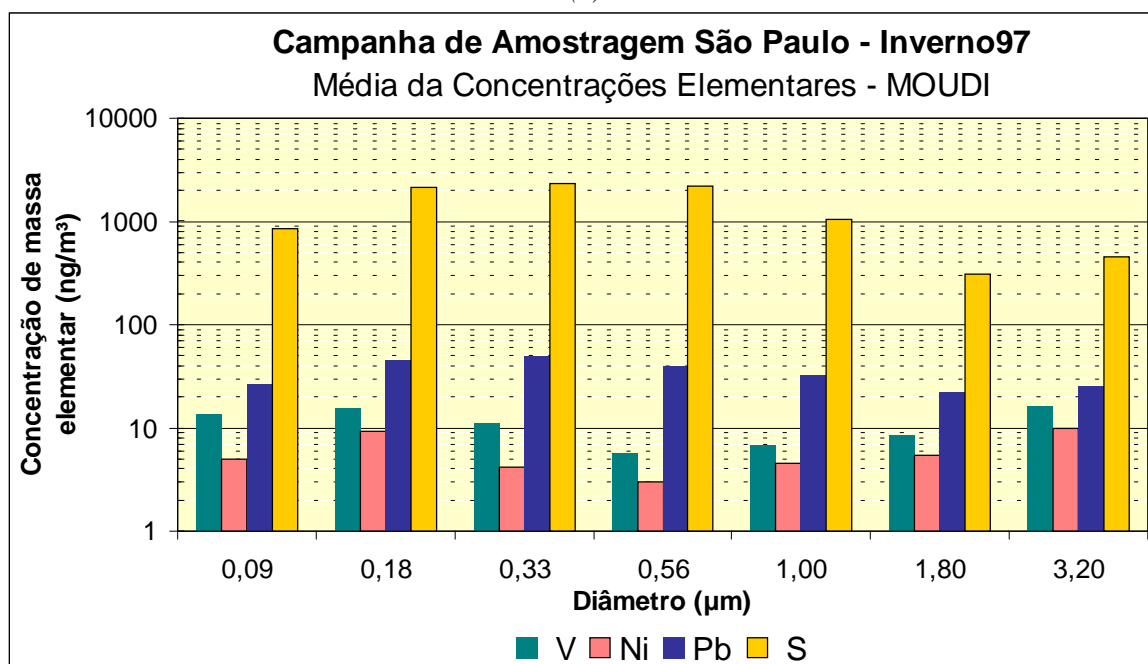
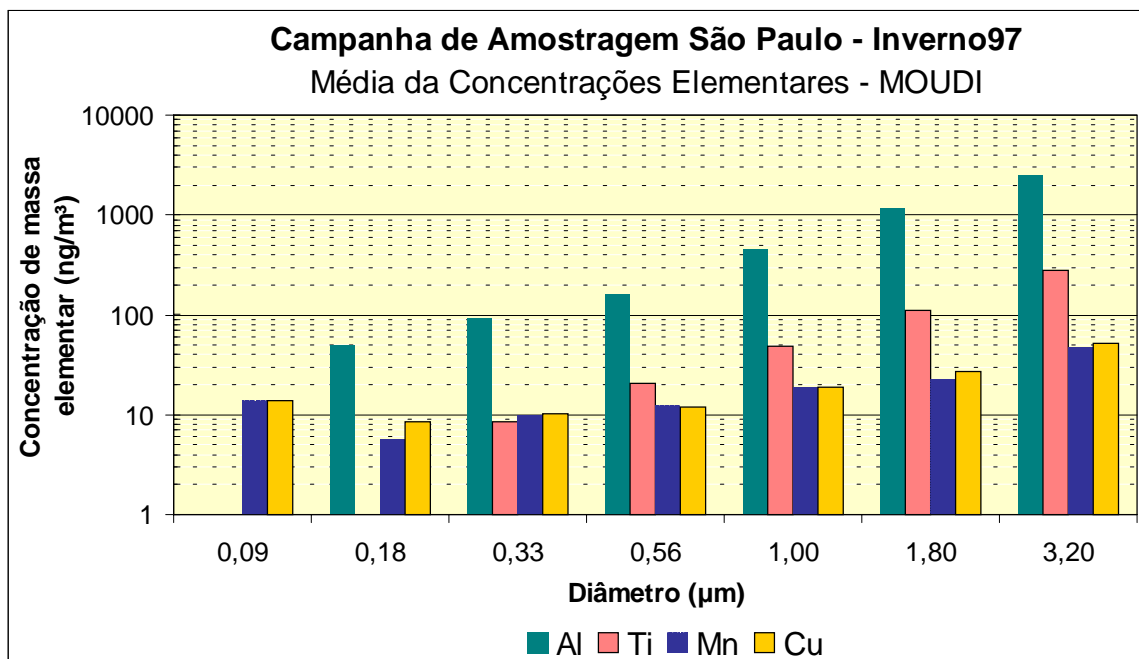


Figura VI.27 : Distribuição das concentrações elementares por intervalo de tamanho, para a média dos filtros amostrados pelo impactador em cascata MOUDI. Campanha de Amostragem do Inverno de 1997.

A análise de concentrações elementares por intervalos de tamanho de partículas, faz parte da caracterização do particulado inalável. A fração de tamanho aerodinâmico das partículas e sua composição são informações importantes no estudo das propriedades radiativas das partículas de aerossol em um centro urbano e para estudos de impacto da poluição na saúde humana. Sabe-se que partículas grossas são depositadas nas vias superiores e partículas finas alcançam as vias inferiores do sistema respiratório.

Dependendo da composição destas partículas, elas podem ter diferentes conseqüências na saúde respiratória do ser humano (Seinfeld,1986 ; EPA,1999; Zmirou,1996), esta análise permitiu caracterizar como as concentrações elementares se distribuem por faixa de tamanho.

VI.4. Caracterização Média da Composição Elementar do Particulado e Gases medidos nas Campanhas de Amostragem

Nas campanhas de amostragem realizadas em São Paulo no período de inverno de 1997 e verão de 1998, foram coletadas pelo AFG amostras de particulado inalável nos filtros de Nuclepore, nas frações fina e grossa. A concentração de massa coletada nos filtros foi analisada por gravimetria e a composição elementar, obtida a partir da análise elementar PIXE. A Tabela VI.5 apresenta os valores médios e desvio padrão das concentrações de massa e elementares para os respectivos períodos. São apresentadas também as médias das concentrações de gases, CO, NO_x e SO₂, obtidos na estação de monitoramento da CETESB, do bairro Cerqueira César.

A partir das concentrações médias mostradas na Tabela VI.5 podemos fazer uma pré análise dos dados, permitindo uma visão geral das diferenças entre as concentrações das frações de particulado e entre os períodos de amostragem. Comparando-se os valores de concentrações elementares da massa de particulado fino com a massa de particulado grosso, nota-se que as concentrações de S são mais elevadas na fração fina do que na grossa e os elementos Al, Si, Ti e Fe apresentam maiores concentrações na fração grossa. Estas diferenças mostram a influência dos processo de formação do aerossol na sua caracterização elementar, como visto com mais detalhe na seção VI.3.

Comparando-se as concentrações de massa e elementares do material particulado, medido no período de inverno e verão, verifica-se uma redução das concentrações médias de forma geral, no período de verão. A redução nas concentrações elementares não ocorrem na mesma proporção para todos os elementos. Como um exemplo a concentração média de S apresentou uma redução de 20% enquanto que a redução de Si e Fe, elementos de composição de solo, apresentaram uma redução de mais de 60%, dados principalmente pelas diferenças meteorológicas dos períodos em questão. Isto indica uma diferença marcante nos processos de produção e ou remoção das partículas da atmosfera comparando-se as condições das duas estações do ano. Este resumo permitiu uma primeira

análise das principais diferenças entre as campanhas de amostragem, que serão discutidas com mais detalhe no decorrer das análises de resultados.

Tabela VI.5 :Concentrações elementares médias obtidas para o particulado fino e grosso: (a) na Campanha de Amostragem realizada em São Paulo no período de Inverno de 1997. As concentrações de gases são da estação de monitoramento do bairro Cerqueira César (dados cedidos pela CETESB); (b) na Campanha de Amostragem realizada em São Paulo no período de Verão de 1998.

CAMPANHA DE AMOSTRAGEM EM SÃO PAULO - INVERNO 1997											
Material Particulado Fino						Material Particulado Grosso					
	No.	Mínimo	Máximo	Média	D.P.		No.	Mínimo	Máximo	Média	D.P.
	Amostras	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)	MPG (µg/m ³)*	Amostras	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)
MPF (µg/m ³)*	181	3,57*	108,34*	30,2*	16,1*						
BC_AFG (µg/m ³)*	181	1,52*	21,07*	7,6*	3,7*						
C.ORG. (µg/m ³)*	57	3,57*	45,16*	15,8*	8,3*						
Al	179	9,4	1550,7	436,9	281,8	Al	177	16,2	5734,4	1520,8	1212,1
Si	179	50,1	1470,0	511,5	288,6	Si	177	87,0	8932,9	2269,3	1725,8
P	25	6,4	22,9	14,3	4,9	P	114	5,8	91,4	25,2	14,6
S	179	251,7	7786,0	1510,2	1166,1	S	177	81,4	3074,6	733,4	580,6
Cl	78	18,5	176,7	52,2	34,8	Cl	177	12,0	1653,0	250,3	278,9
K	179	16,1	1359,0	407,4	251,9	K	177	11,0	2224,5	485,9	433,0
Ca	179	26,9	519,2	145,8	92,6	Ca	177	77,8	4171,8	1196,5	864,5
Ti	179	0,0	135,8	31,1	24,2	Ti	177	9,8	907,6	216,7	164,8
V	179	2,5	40,6	11,7	6,5	V	177	1,4	78,0	12,6	12,2
Cr	9	4,5	14,7	9,6	3,7	Cr	51	6,4	89,3	24,6	15,6
Mn	179	1,2	44,3	12,6	8,1	Mn	177	1,2	127,7	32,0	23,1
Fe	179	51,1	1420,7	532,2	273,1	Fe	177	116,1	8547,7	1981,1	1426,1
Ni	179	0,1	17,0	3,9	2,8	Ni	177	0,5	41,8	5,8	6,2
Cu	179	1,4	62,5	19,3	11,5	Cu	177	2,8	238,8	44,2	44,1
Zn	179	13,5	627,6	126,0	107,0	Zn	177	8,6	1656,6	189,3	233,8
Se	123	0,4	17,2	3,0	2,6	Se	86	0,2	17,8	3,0	3,4
Br	65	5,8	37,7	14,3	6,2	Br	27	6,9	62,2	23,5	13,7
Rb	84	0,7	13,1	4,6	2,5	Rb	106	1,0	24,6	7,6	4,9
Sr	72	0,6	5,0	2,4	1,0	Sr	177	0,8	35,8	8,5	6,2
Zr	28	1,6	12,3	4,1	2,1	Zr	101	1,3	126,7	12,2	14,7
Pb	179	5,4	181,8	42,2	33,9	Pb	177	2,3	260,3	37,6	45,5
SO ₂ (µg/m ³)*	142	1,4*	69,4*	22,1*	13,5*						
NO _x (ppb)*	142	30,3*	684,4*	195,2*	124,3*						
CO (ppm)*	142	0,7*	11,5*	3,1*	1,9*						

(a)

CAMPANHA DE AMOSTRAGEM EM SÃO PAULO - VERÃO 1998											
Material Particulado Fino						Material Particulado Grosso					
	No. Amostras	Mínimo	Máximo	Média	D.P.		No. Amostras	Mínimo	Máximo	Média	D.P.
		(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)	MPG (µg/m ³)*		(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)	(ng/m ³)
MPF (µg/m ³)*	48	4,2*	38,6*	15,0*	7,5*						
BC_AFG (µg/m ³)*	48	1,7*	11,4*	4,1*	1,7*						
C.ORG. (µg/m ³)*	26	1,6*	9,9*	5,3*	2,0*						
Al						Al	47	46,5	1340,6	512,6	279,1
Si	48	37,5	455,8	179,3	99,0	Si	47	160,2	2432,4	903,0	465,1
P						P	47	5,0	44,7	22,1	9,2
S	48	184,3	4624,4	1237,8	979,0	S	47	67,9	1445,3	434,9	254,4
Cl						Cl	47	7,5	123,3	46,7	24,3
K	48	18,1	282,4	119,1	55,6	K	47	42,8	628,0	203,6	111,7
Ca	48	23,5	123,7	67,9	25,7	Ca	47	124,6	1218,8	519,3	232,5
Ti	48	3,8	36,9	14,7	8,0	Ti	47	15,4	206,3	78,8	40,7
V	48	1,4	17,3	8,9	3,3	V	47	1,8	28,1	8,0	5,1
Cr						Cr	39	0,0	12,7	4,2	2,7
Mn	48	1,1	20,3	6,7	4,7	Mn	47	1,3	37,4	15,2	7,3
Fe	48	53,0	419,4	179,3	79,4	Fe	47	120,6	1733,7	673,6	324,8
Ni	48	0,1	8,1	3,1	1,5	Ni	47	0,8	15,7	5,1	3,3
Cu	48	0,9	22,0	5,4	4,2	Cu	47	1,6	49,3	10,2	8,4
Zn	48	11,2	144,6	51,3	32,0	Zn	47	8,1	329,6	93,6	66,7
Se						Se	26	0,0	4,4	0,9	0,9
Br						Br	17	0,0	14,5	3,6	3,4
Rb						Rb	24	0,0	5,1	1,7	1,7
Sr						Sr	47	0,8	8,0	3,6	1,8
Zr						Zr	34	0,0	8,9	3,3	2,0
Pb	48	5,1	66,7	22,6	15,0	Pb	47	4,5	54,7	16,4	10,2

(b)

A seguir é apresentada uma comparação entre as concentrações elementares médias obtidas nas últimas campanhas de amostragens na cidade de São Paulo. São apresentados resultados das campanhas: SPACEX (*São Paulo Atmosphere Characterization Experiment*), realizada na Cidade Universitária no período de inverno de 1989 (Andrade, 1994); campanha de amostragem realizada no bairro Cerqueira César no topo do prédio da faculdade de medicina da USP, no período de inverno de 1994; comparados com os resultados da última campanha realizada no mesmo local no período de inverno de 1997 apresentado neste trabalho. As Figuras VI.28 e VI.29 apresentam a comparação das concentrações elementares relativas a massa do particulado fino e grosso respectivamente.

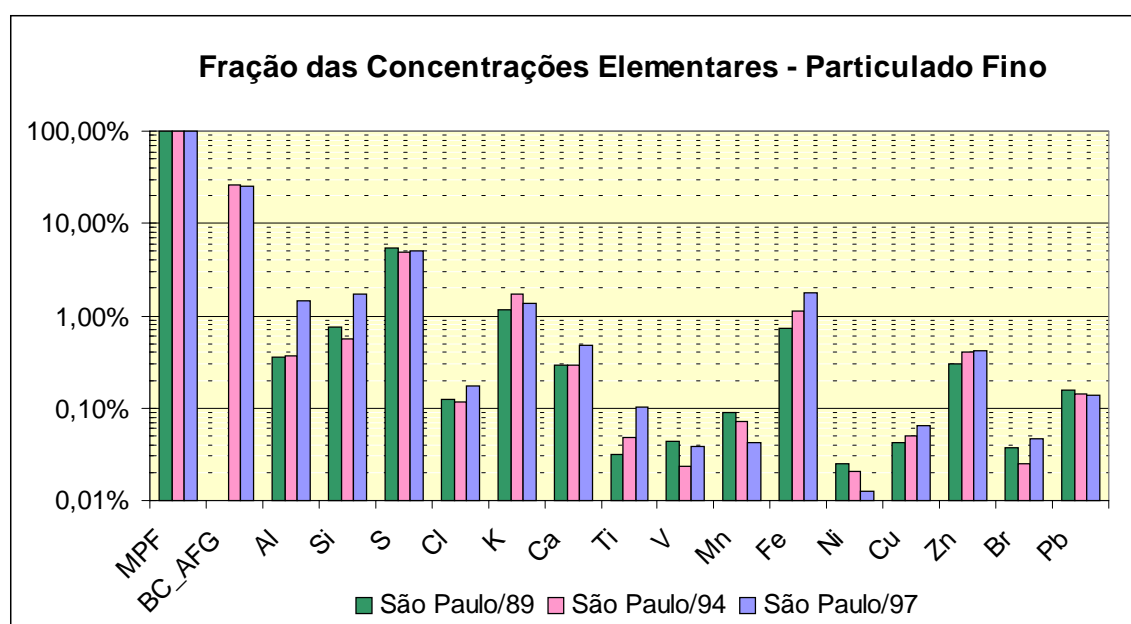


Figura VI.28 : Fração das concentrações elementares, com relação ao particulado fino, obtida para o período de inverno: de 1989 na Cidade Universitária; de 1994 no topo do prédio da faculdade de Medicina da USP (Cerqueira César); e 1997 no topo do prédio da faculdade de Medicina da USP (Cerqueira César).

Verifica-se, na Figura VI.28, que a comparação entre os três anos de amostragens, apresenta um aumento significativo das concentrações dos elementos característicos de poeira de solo, como Al, Si, Ti, Fe e Ca, uma redução das frações de Mn e Ni, de forma geral, uma pequena variação nos demais elementos e nota-se, em particular, que o S permanece com uma fração constante em relação ao particulado fino.

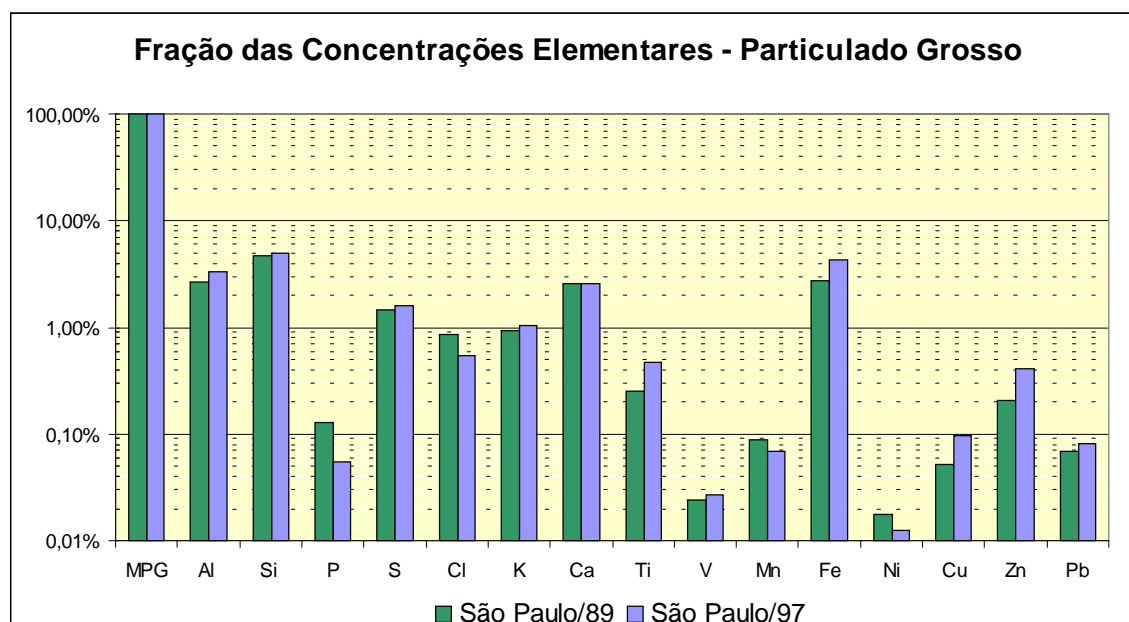


Figura VI.29 : Fração das concentrações elementares, com relação ao particulado grosso, obtida para o período de inverno: de 1989 na Cidade Universitária; e de 1997 no topo do prédio da faculdade de Medicina da USP (Cerqueira César).

A comparação das frações de concentração elementar do particulado grosso apresenta um enriquecimento de Ti, Fe, Cu, e Zn do ano de 97 com relação ao anterior, mostrado na Figura VI.29 . Já o Ni, como no particulado fino, apresenta uma redução da fração, e os demais apresentam variações pequenas. A pequena variabilidade encontrada no decorrer dos anos na análise, indica pouca variação da composição elementar relativa a massa do particulado emitida de um ano para o outro.

VI.5. Balanço das Concentrações do Particulado Fino e Grosso

A fração fina do particulado inalável é constituída basicamente por uma parcela de material inorgânico, outra de material orgânico, uma terceira parte de carbono elementar e água. O material inorgânico pode ser estimado a partir das concentrações elementares obtidas pelo método PIXE sobre os filtros do AFG. As medias de carbono orgânico foram obtidas pelo Monitor de Carbono e as medidas de *black carbon* foram obtidas por refletância nos filtros do AFG. A utilização destes equipamentos nas campanhas de amostragem permitiu se obter o balanço de massa total do material particulado fino estimando-se as correspondentes frações de seus constituintes.

O material inorgânico pode ser estimado conforme (Andrade, 1993 ;Chow et al.,1996), a partir dos principais compostos inorgânicos que se prevê estarem presentes na forma de aerossol. Com relação aos sulfatos existem controvérsia quanto a forma do

composto mais comum presente na atmosfera, podendo variar de região para região, dependendo da umidade relativa do ar e da quantidade de NH_3 disponível na atmosfera. As formas mais comuns são $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (sulfato de amônia), NH_4HSO_4 (bisulfato de amônia), H_2SO_4 (ácido sulfúrico) (Sweet e Gatz, 1998; Miranda et al., 1998; Chow et al., 1996). Como base de cálculo foi considerado o sulfato de amônia, por ser o composto mais provável a ser encontrado, devido ao fato de se ter grande quantidade de amônio presente na atmosfera urbana o que propicia a formação do sulfato de amônia (Andrade, 1993; Sweet e Gatz, 1998).

A parcela de material orgânico pode ser estimada a partir da concentração de carbono orgânico medido, multiplicando-se este por um fator que estimaria a massa dos elementos associados ao composto como átomo de oxigênio, hidrogênio, nitrogênio. Os tipos de compostos orgânicos presentes na atmosfera são muitos e ainda não integralmente conhecidos. Dada esta incerteza encontra-se na literatura diferentes fatores que variam de 1,4 a 1,2 para se estimar a massa de material orgânico a partir do carbono orgânico (Chow et al, 1996; Countess et al., 1980 respectivamente). Por este motivo nos cálculos a seguir esta sendo considerada a massa de carbono orgânico, ressaltando-se entretanto que falta a estimativa para a massa de orgânico total, que levaria em conta a massa de H e O não medida.

A Tabela VI.6 apresenta as estimativas das concentrações de material inorgânico e as concentrações de carbono orgânico e *black carbon*. Através do cálculo estimado das concentrações de inorgânicos verifica-se que o sulfato de amônia representa a maior porcentagem da massa de inorgânicos contando com 20% e 30% do particulado fino, no inverno e verão respectivamente. Os compostos de poeira de solo como Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO , mais os metais somam um total de 32% e 40%, a fração da massa de inorgânico em relação ao $\text{PM}_{2,5}$ no inverno e verão respectivamente. Valores estes extremamente concordantes com os obtidos no experimento SPACEX em 1989 (Andrade, 1994), onde foi obtida uma fração de 20% de sulfato de amônia, e a fração total dos inorgânicos obtida foi de 28% em relação ao particulado fino.

Tabela VI.6 :Distribuição das concentrações dos principais inorgânicos presentes no aerossol e distribuição percentual entre os compostos inorgânicos, carbono orgânico e black carbon no particulado fino, para os períodos de inverno e verão.

Cálculo Estimado de Compostos Inorgânicos - Particulado FINO				
Composto	Inverno 97		Verão 98	
	Concentração (ng/m³)	% / MPF	Concentração (ng/m³)	% / MPF
Al₂O₃	825	2,5 (1,5)	-	-
SiO₂	1094	3,2 (1,8)	384	2,7 (1,3)
(NH₄)₂SO₄	6223	20,2 (9,6)	5102	31 (11)
NaCl	86,1	0,17 (0,11)	20,0	0,08 (0,07)
K₂O	491	1,69 (0,54)	144	0,98 (0,24)
CaCO₃	364	1,34 (0,75)	170	1,32 (0,65)
TiO	41,9	0,15 (0,10)	19,6	0,14 (0,06)
VO	15,4	0,04 (0,12)	11,7	0,09 (0,04)
MnO₂	20,0	0,07 (0,03)	10,5	0,07 (0,04)
Fe₂O₃	760	2,49 (0,96)	256	1,80 (0,46)
NiO	4,90	0,01 (0,01)	3,98	0,03 (0,01)
ZnO	156	0,49 (0,32)	63,8	0,43 (0,17)
Cu₂O	21,7	0,07 (0,03)	6,11	0,04 (0,02)
Balanco Final				
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Inorgânico/FPM (%)	32	7	40	10
C. Orgânico/FPM (%)	40	16	35	14
BC/FPM (%)	21	4	28	10
Total (%)	93	18	103	20

Em estudo realizado no estado de Illinois (Sweet e Gatz, 1998) o sulfato de amônia representou 35 a 48% do PM_{2,5} e massa de inorgânico no total chegou a representar 41 a 53% do PM_{2,5}. Verifica-se a compatibilidade dos resultados visto que ambas são regiões urbanas, apesar das possíveis diferenças de atividades. O aumento da porcentagem do sulfato de amônia em relação ao PM_{2,5} no período de verão pode ser explicada pelo aumento do processo de produção secundária dos sulfatos a partir do SO₂. Porém a grande variabilidade e a diferença entre os locais de amostragem nos dois períodos não permite a comparação direta.

Os compostos carbonáceos completam o balanço da massa de particulado fino. A concentração de Carbono Orgânico representa 44% e 35% do PM_{2,5}, no inverno e verão respectivamente. Esta elevada razão de carbono orgânico no particulado fino obtida agora para São Paulo é o que reforça a necessidade de estudos mais aprofundados com relação a este composto. A concentração de *black carbon* representa 22% e 28% do PM_{2,5}, no inverno e verão respectivamente. Comparando-se com experimentos realizados em São Paulo em anos anteriores, a fração de BC mantém-se praticamente inalterada, já a fração de carbono orgânico no particulado fino ainda nunca havia sido obtida para São Paulo (Artaxo, 1998).

No estado da Califórnia foram estimados valores de carbono total (BC mais Carbono Orgânico) representando de 40% a 60% do $PM_{2,5}$ (Chow et al., 1996). Neste mesmo trabalho foi encontrado nitratos e sulfatos representando 25% a 35% do particulado fino e compostos de solo contando com 15% a 35% do $PM_{2,5}$. Comparando diferentes centros urbanos as porcentagens atribuídas a cada composto do particulado são bastante semelhantes, variando dentro do mesmo intervalo.

Desta forma fecha-se o balanço do material particulado fino com 93% e 103% da massa fina explicada no inverno e verão respectivamente. Este resultado mostra que alguns dos compostos estudados podem estar superestimados, visto que não está se levando em consideração o material orgânico como um todo e apenas o carbono orgânico.

Um composto superestimando pode ser a forma de sulfato assumida como de sulfato de amônia. Se o composto mais comum fosse o H_2SO_4 estaria se superestimando 5% da $PM_{2,5}$, neste fator. O carbono orgânico medido térmicamente poderia estar sendo superestimado se realmente parte do BC estiver sendo oxidada prematuramente junto com o orgânico (Chow et al., 1996; Novakov and Corrigan, 1995), são alternativas possíveis mas não se pôde com os dados disponíveis definir exatamente a causa.

A Figura VI.30 mostra a correlação entre o material particulado fino estimado pelo balanço de massa e o medido por gravimetria. Verifica-se uma maior massa estimada até concentrações $35\mu g/m^3$, da mesma forma como obtido no artigo Chow et al. (1996), que verificou alta razão entre material particulado estimado e medido para concentrações abaixo de $30\mu g/m^3$. Acredita-se que isto pode ser devido ao próprio processo de amostragem do carbono orgânico, que seria superestimado a baixas concentrações. A análise de regressão linear apresenta boa correlação com R^2 de 0,80 e 0,88 no período de inverno e verão respectivamente.

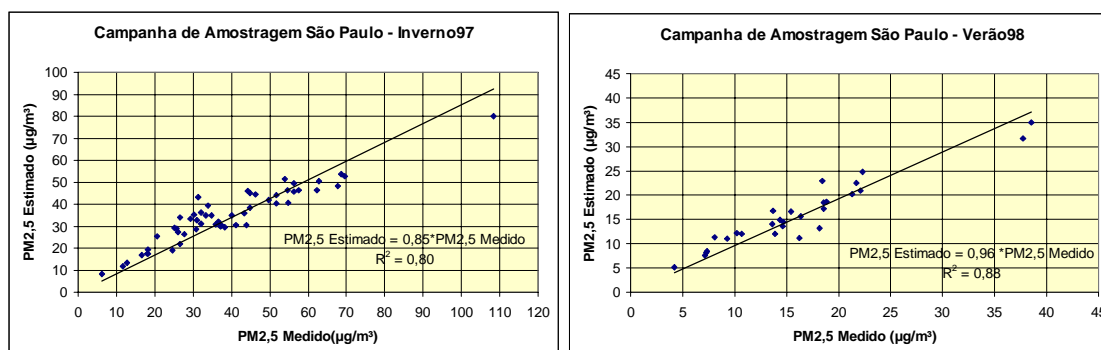


Figura VI.30 :Correlação entre as concentrações de particulado fino estimado, pelo balanço de massa entre os principais compostos, e as concentrações medidas de particulado fino nos dois períodos: (a)Campanha de Amostragem Inverno; (b) Campanha de Amostragem Verão.

Com relação a fração grossa do particulado foi possível apenas se estimar a massa de material inorgânico nos períodos de inverno e verão, uma vez que não se tinha medidas de material carbonáceo nesta fração.

A Tabela VI.7 mostra as estimativas para cada composto. A massa de compostos relativos a poeira de solo estimada pelos óxidos de Si, Al, Fe e Ca, mostram a predominância deste fator, representando 31% e 28% da massa de particulado grosso no inverno e verão respectivamente. O sulfato de amônia representa 7% e 10% do MPG. A massa de inorgânicos no total do particulado grosso representa 42% e 41% no inverno e verão respectivamente. O restante estaria dividido em carbono orgânico e uma fração muito pequena de *Black Carbon*, uma vez que a sua maior massa esta concentrada na fração fina do aerossol.

Tabela VI.7 :Distribuição das concentrações dos principais inorgânicos presentes no aerossol grosso, para os períodos de inverno e verão.

Cálculo Estimado de Compostos Inorgânicos - Particulado GROSSO				
Composto	Inverno 97		Verão 98	
	Concentração (ng/m³)	% / MPG	Concentração (ng/m³)	% / MPG
Al₂O₃	2873	6,1 (2,0)	968	5,1 (1,6)
SiO₂	4855	10,6 (2,4)	1932	10,2 (1,9)
(NH₄)₂SO₄	3023	7,5 (3,2)	1793	9,8 (3,8)
NaCl	413	1,4 (1,8)	77	0,48 (0,30)
K₂O	585	1,19 (0,31)	245	1,31 (0,18)
CaCO₃	2990	7,2 (2,5)	1298	7,1 (1,5)
TiO	289	0,63 (0,18)	105	0,56 (0,11)
VO	16,5	0,04 (0,02)	10,5	0,05 (0,02)
MnO₂	50,7	0,12 (0,05)	24	0,13 (0,04)
Fe₂O₃	2832	6,5 (1,4)	963	5,24 (0,93)
NiO	7,4	0,02 (0,01)	6,5	0,04 (0,02)
ZnO	236	0,52 (0,36)	117	0,63 (0,42)
Cu₂O	49,7	0,11 (0,06)	11,5	0,06 (0,03)
Total Inorgânicos	18219	42 (6)	7550	41 (6)

Por meio das informações obtidas com o Monitor de Carbono nos experimentos foi possível recuperar a massa de particulado fino e se caracterizar as porcentagens de cada composto estimado. Com relação ao particulado grosso pode-se verificar a importância da massa representada por compostos inorgânicos de solo nesta fração. Enquanto na fração fina os componentes predominantes são os compostos de carbono, representando 60% do particulado fino, em seguida 20% é representado pelo sulfato de amônia. A elevada taxa de compostos carbonáceos, principalmente carbono orgânico, ressalta a importância de medidas da fração fina do aerossol, uma vez que se desconfia destes como a fração mais prejudicial a saúde da população. Nota-se ainda a importância dos processos de formação

de aerossóis caracterizando a fração solo no particulado grosso, e orgânicos e sulfatos a partir da formação secundária e processos de combustão na composição do particulado fino, como discutido na seção I.1. Não será realizada uma comparação rigorosa entre os períodos de inverno e verão, visto que os locais de amostragem foram diferentes. Porém chegam a valores muito próximos e ambos fecham o balanço de massa do particulado fino o que mostra consistência na base de dados.

VI.6. Série Temporal das Concentrações de Poluentes

A série temporal das concentrações de particulado inalável, representado pela soma do particulado fino e grosso, mostrada na Figura VI.31, apresenta a grande variabilidade das concentrações médias de 24 horas no período amostrado. Pode-se observar períodos de baixas concentrações de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ até dias com $160\mu\text{g}/\text{m}^3$. Esta grande variabilidade está intimamente relacionada às condições meteorológicas do período de amostragem. Foi realizada uma caracterização meteorológica dos dias em questão, e obteve-se que os dias de altas concentrações estavam sob uma condição de alta pressão, que está associada a condições termodinâmicas de inversões térmicas durante a noite e portanto condições desfavoráveis à dispersão dos poluentes. Nos dias em que se observa baixas concentrações de poluentes, verifica-se que estes estão associados à entrada de sistemas meteorológicos trazendo chuvas e processos de instabilidade atmosférica, que ajudam a reduzir a concentração de poluentes em suspensão. A influência de diferentes sistemas meteorológicos sobre as concentrações de particulado na cidade de São Paulo, foi caracterizada por Ccoyllo, 1998. No capítulo V é feita uma classificação meteorológica simplificada, para os períodos de inverno e verão em questão.

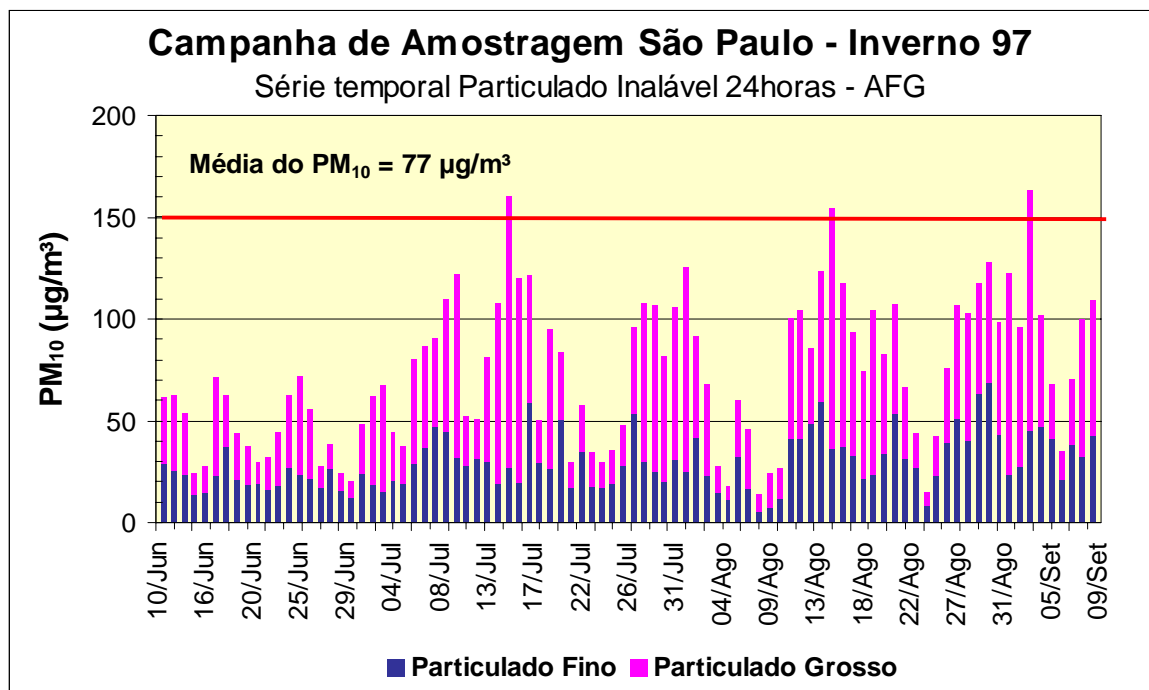


Figura VI.31 : Série temporal das concentrações de particulado inalável (PM_{10}), dado pela soma do particulado fino e grosso, obtidos pela análise gravimétrica dos filtros do AFG. São representadas médias de 24 horas para comparação com padrão de qualidade do ar de $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ (período de 24 horas).

— Padrão de qualidade do ar definido para o particulado inalável em média de 24 horas (CETESB, a1997). Campanha de Amostragem do Inverno de 1997.

A susceptibilidade das concentrações de poluentes às condições meteorológicas são visíveis novamente quando se observa as baixas concentrações de particulado no mês de junho comparado com os demais meses. Lembrando da Figura V.15 de dados de precipitação mensal, que mostra intensas chuvas no período, e estas pôr sua vez promovem a remoção do particulado da atmosfera. A chuva também reduz a concentração de poeira do chão reduzindo o particulado do solo. O processo de remoção é mais efetivo no particulado grosso. O contrário ocorre no mês de julho onde a taxa de precipitação foi mínima inferior a média dos anos anteriores, Figura V.15 , e a maior parte de período ficou sob ação de sistemas de Alta pressão. Como consequência verifica-se elevadas concentrações de particulado, durante este mês. Foi observado em dias secos, sem chuvas que o particulado fino representava $38\pm 14\%$ (\pm desvio padrão da série de medidas) do PM_{10} enquanto em dias com chuvas esta razão sobe para $51\pm 14\%$ do PM_{10} , mostrando a redução da fração de particulado grosso em dias chuvosos. Na média de todo o período o particulado fino representa $45\pm 15\%$ do particulado total inalável tanto no verão quanto no inverno, o que mostra que o particulado fino representa uma parcela significativa do material particulado inalável durante as duas estações do ano.

Nos períodos de estabilidade atmosférica identificado na análise meteorológica (como dos dias 9 e 10; 14 ao 16 de julho; do dia 26 de julho a 2 de agosto; dia 12 de agosto até dia 21 de agosto; do dia 27 de agosto ao dia 3 de setembro, ocorre um acúmulo de poluentes na atmosfera de um dia para outro, aumentando as concentrações, que chegam a ultrapassar o padrão de qualidade do ar nacional. Como observado em três dias mostrados na série temporal na Figura VI.31, com concentrações do particulado inalável acima de $150\mu\text{g}/\text{m}^3$ na média de 24 horas.

Foram verificadas também ultrapassagens dos padrões de qualidade horário dos gases, CO e NO_x medidos pela CETESB. O padrão de qualidade do ar do SO_2 não chegou a ser ultrapassado no período de 24 horas, porém por períodos de algumas horas este atingiu concentrações elevadas em horários de pico.

As concentrações de particulado podem porém atingir valores que chegam a 200 e $250\mu\text{g}/\text{m}^3$ em médias de uma hora e podem permanecer neste nível por mais de cinco horas durante a madrugada, devido às inversões térmicas durante a noite. A exposição de pessoas a altos níveis de concentração de particulado inalável em médias de uma hora não esta prevista nos padrões de qualidade do ar e, no entanto, podem ser prejudiciais a saúde. A variabilidade diurna dos poluentes será discutida em detalhes na seção VI.7.

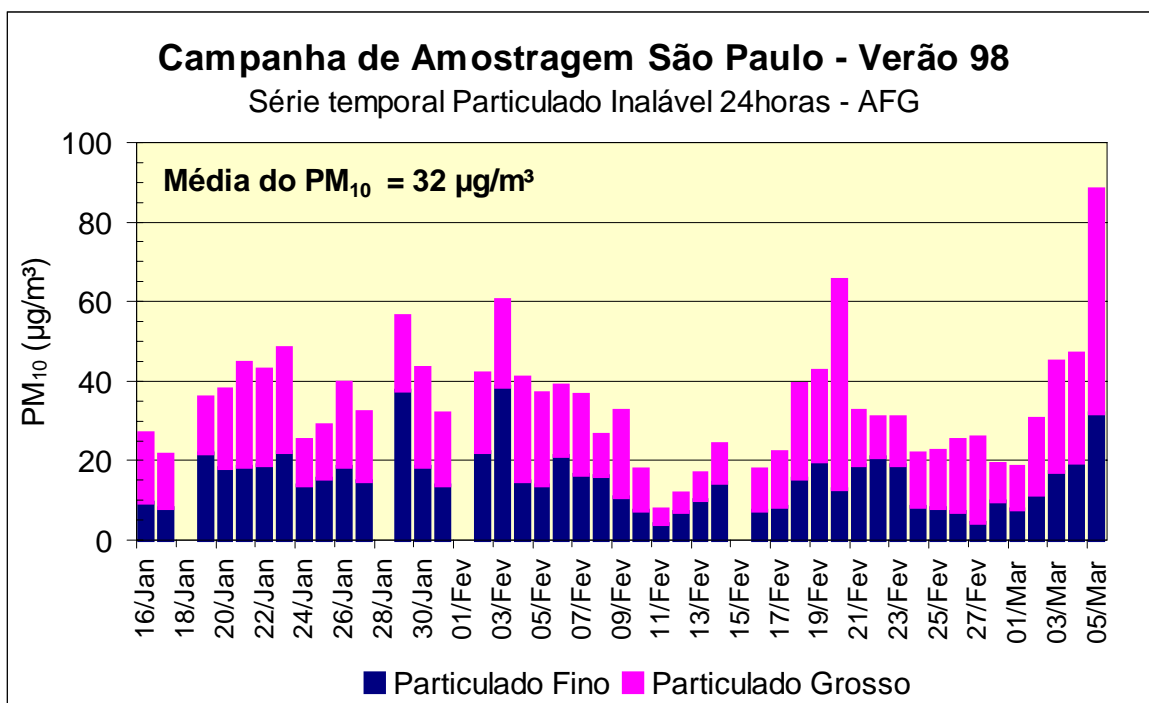


Figura VI.32 :Série temporal das concentrações de particulado inalável (PM_{10}), dado pela soma do particulado fino e grosso, obtidos pela análise gravimétrica dos filtros do AFG. São representadas médias de 24 horas para comparação com padrão de qualidade do ar de $150\mu\text{g}/\text{m}^3$. Campanha de Amostragem do Verão de 1998.

A Figura VI.32 apresenta a série temporal do particulado inalável amostrado durante o período de verão. Verifica-se uma variabilidade menor neste período que no inverno. Apresenta concentração diária média de $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$, contra $77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ obtido no inverno. Neste período os valores permaneceram abaixo do padrão de qualidade do ar de 24 horas.

As baixas concentrações podem ser devido a diferentes fatores. Um deles é a própria diferença meteorológica entre as estações. A maior frequência de chuvas no período de verão promove a redução das concentrações devido a processos de deposição. Ventos e instabilidade atmosférica propiciam a dispersão dos poluentes. Neste período (verão) a formação da Camada Limite Noturna ocorre a altas altitudes não promovendo o acúmulo de poluentes como ocorre no inverno. A chuva também promove um efeito de lavagem das ruas reduzindo a poeira disponível no solo. Além da diferença meteorológica entre uma campanha de amostragem e outra houve, uma alteração do local de amostragem, da Faculdade de Medicina da USP no bairro Cerqueira César para a Cidade Universitária.

A Figura VI.33 e a Figura VI.34 mostram com uma resolução temporal de uma hora, como variaram as concentrações de *black carbon* obtidas pelo Aetalômetro, no período de inverno e verão respectivamente. Verificou-se que, de uma forma geral, as concentrações de *black carbon* acompanham a mesma variabilidade do particulado inalável, modelada pelos eventos meteorológicos identificados simplificada pela curva de precipitação. Na média dos períodos, obteve-se no verão $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de BC e no período do inverno $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A variação do BC de um período para outro foi de 32% enquanto que a da massa do material particulado inalável foi significativamente maior (42%). Isto é devido ao fato que os processos de remoção do período de verão são mais eficientes na fração grossa do particulado. A redução das médias de concentrações de BC no período de verão é também devido aos processos de dispersão que são mais eficientes neste período e durante a madrugada não ocorrem inversões térmicas tão intensas quanto no inverno, apresentando concentrações baixas durante a noite, o que será mais detalhado na seção VI.7.2.

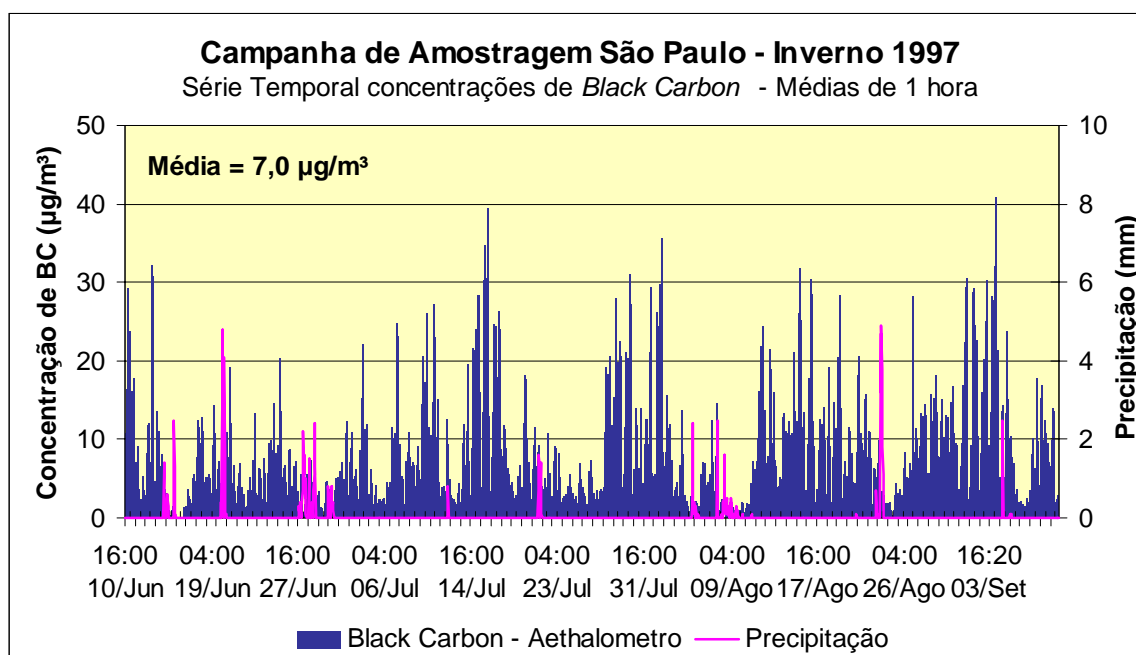


Figura VI.33 : Série temporal das concentrações de black carbon, em médias de uma hora, obtidas pelo monitor Aetalômetro. Também são apresentados os dados de precipitação observados na Estação Meteorológica do IAG, Água Funda. Campanha de Amostragem do Inverno de 1997.

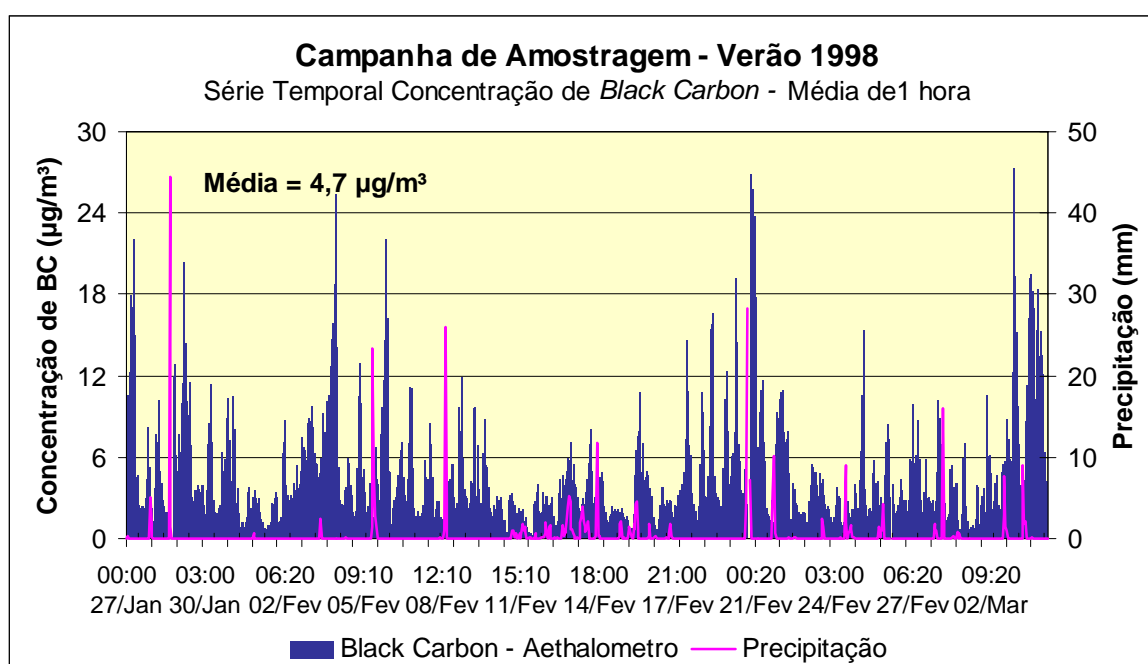


Figura VI.34 : Série temporal das concentrações de black carbon, em médias de uma hora, obtidas pelo monitor Aetalômetro. Também são apresentados os dados de precipitação observados na Estação Meteorológica do IAG, Água Funda. Campanha de Amostragem do Verão de 1998.

Durante o inverno a concentração de *black carbon* esteve em média em torno de $21 \pm 4\%$ em relação ao particulado fino, e no verão $28 \pm 10\%$, valores similares ao observado de 26% na campanha de amostragem, realizada no bairro de Aricanduva em julho de 1994.

Esta razão elevada de *black carbon* no particulado fino, representa a alta taxa de emissão veicular, principalmente de veículos a diesel na poluição da cidade. A quantificação das fontes será mostrada na seção VI.8.

VI.7. Ciclo Diurno das Concentrações de Poluentes

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos pelos monitores de medidas de concentração de poluentes atmosféricos com alta resolução temporal. Foram obtidas medidas de constituintes do particulado com o Aetalômetro, TEOM, Monitor de Carbono e gases pelos monitores da CETESB e DOAS, para os dois períodos de amostragem, inverno e verão.

As médias das concentrações a cada hora permitiram identificar o ciclo diurno dos poluentes. Estes ciclos mostram um comportamento padrão muito bem definido, modulado basicamente por dois fatores, a produção de poluentes primária e secundária, e as condições meteorológicas.

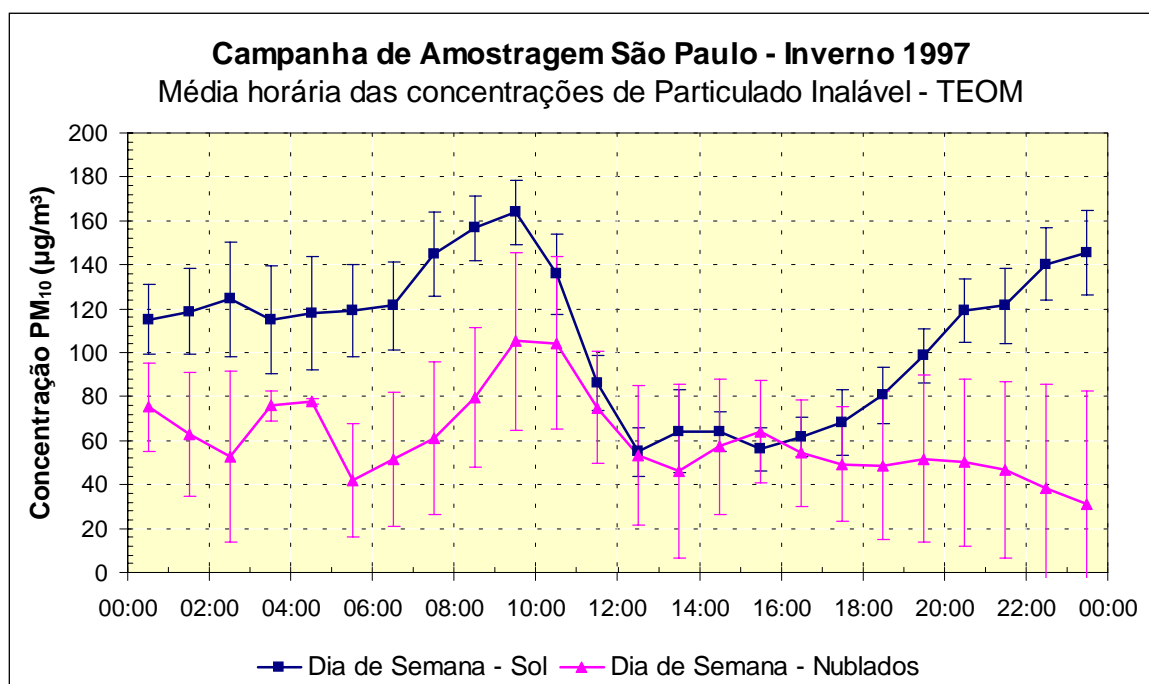
Para mostrar a influência meteorológica, foi identificado na análise do período de inverno duas situações meteorológicas características. Uma situação com dias de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão e outra com dias favoráveis à dispersão de poluentes, chamados de ‘dias de sol’ e ‘dias nublados’, respectivamente.

Basicamente o que foi chamado de ‘dias de sol’ se resume em dias de céu totalmente sem nuvens, com grande amplitude térmica durante o dia, com diferenças médias entre máxima e mínima de 16⁰C e umidade relativa baixa. Classificações termodinâmicas mostram alta estabilidade atmosférica, ventos fracos e formação de camada de inversão térmica durante a noite com topo em baixas altitudes variando entre 60m e 200m, sob grande subsidência gerada pela ação da alta subtropical, mostrada na análise das cartas sinóticas. Estas condições são por sua vez desfavoráveis à dispersão de poluentes.

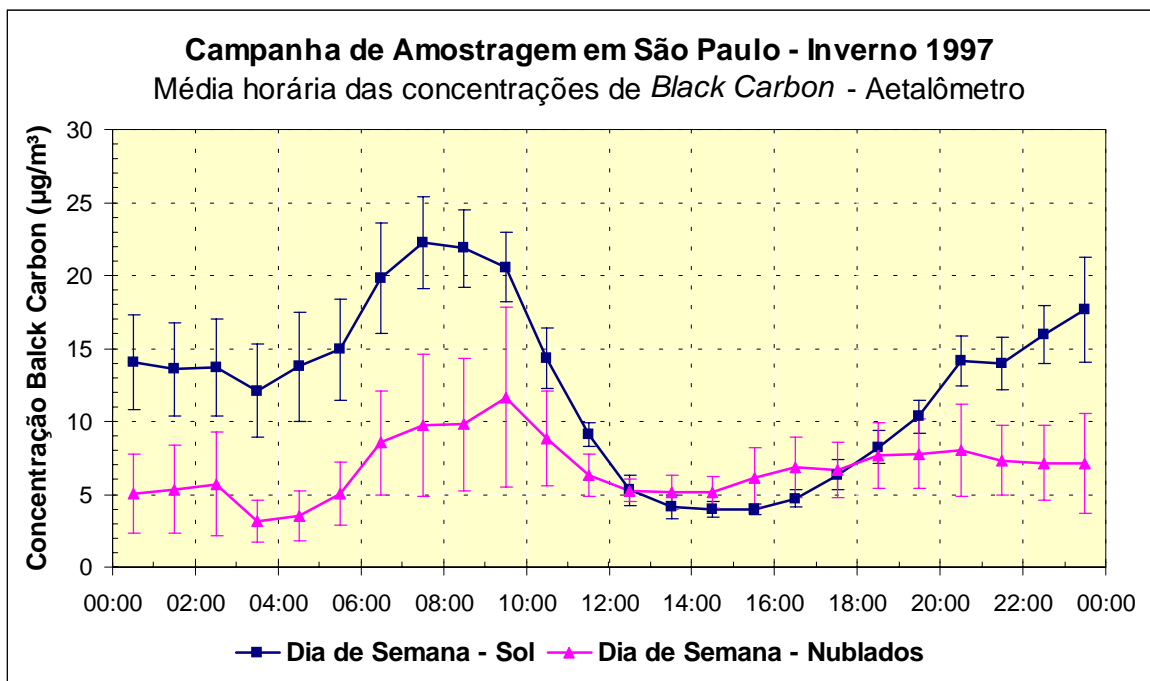
Para o grupo de ‘dias nublados’ foram selecionados dias totalmente encobertos por nuvens, com amplitudes térmicas diárias médias de 7⁰C e umidade relativa elevada. Classificações termodinâmicas mostram instabilidade atmosférica, associadas a entradas de frentes frias acompanhadas ou não de chuva, o que completa um quadro bastante favorável à dispersão e deposição dos poluentes.

Foram identificados no período de 12 de agosto a 9 de setembro onze ‘dias de sol’ e sete ‘dias nublados’, que incluem dois finais de semana em cada situação. Para ilustrar o comportamento padrão nestes dois casos extremos optou-se pela média das concentrações a cada hora para cada composto estudado. Foi realizado um teste t para verificar quanto significativamente as curvas são diferentes entre si. Para as médias de concentrações de ‘dias nublados’ e ‘dias de sol’ obteve-se um grau de 99% de que as curvas são significativamente distintas no período da manhã e madrugada. No período da tarde as curvas se interceptam.

A Figura VI.35 e a Figura VI.37 mostram as variações diurnas das concentrações de particulado inalável, *black carbon*, CO, NO_x e SO₂. Verifica-se na Figura VI.35 um pico de concentração em torno das sete horas da manhã e um aumento de concentração a partir das dezessete horas, tanto do material particulado inalável quanto do *black carbon*. Um fator de significativa influência nestas altas concentrações é o aumento das emissões diretas devido ao aumento do tráfego de veículos. A Figura VI.36 apresenta os horários pico de tráfego de veículos na cidade (os dados de quilômetros de lentidão foram cedidos pelo departamento de pesquisa da CET).



(a)



(b)

Figura VI.35 : Ciclo diurno das concentrações de Particulado inalável, TEOM(a) e black carbon, Aetalômetro (b). São apresentadas médias de uma hora, representadas por pontos na metade do período correspondente. As barras apresentadas representam o desvio padrão da média do correspondente grupo de medidas. Campanha de Amostragem do Inverno de 1997.

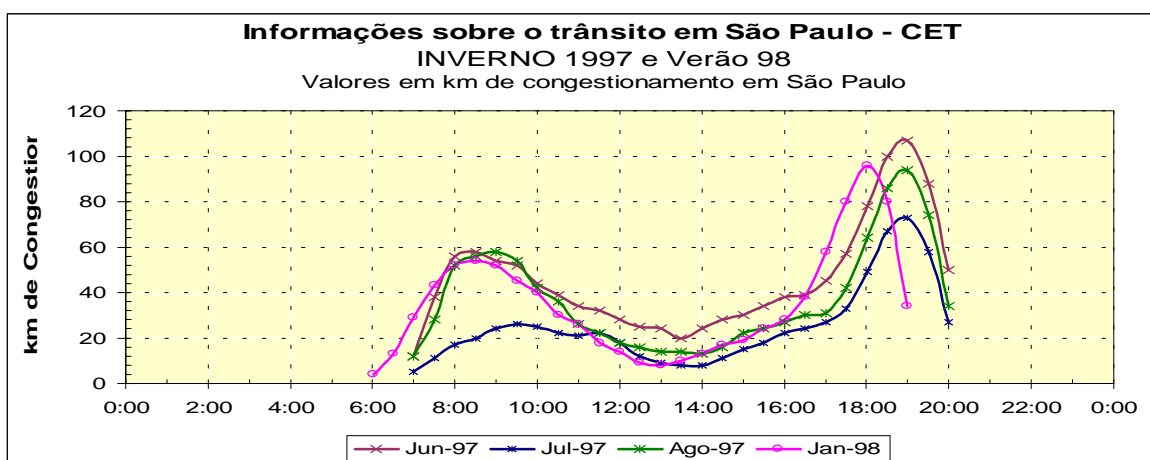
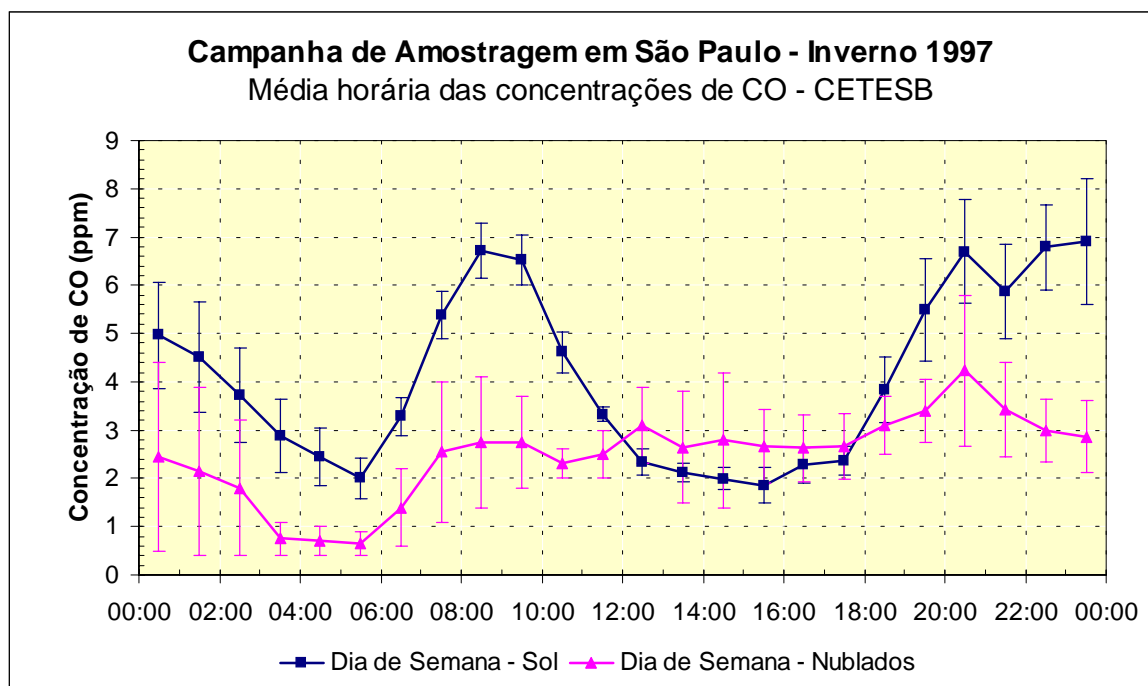


Figura VI.36 :Variação durante o dia dos congestionamentos na cidade de São Paulo, medidos em km. São apresentadas médias dos meses de Junho, Julho e Agosto de 1997 e Janeiro de 1998.

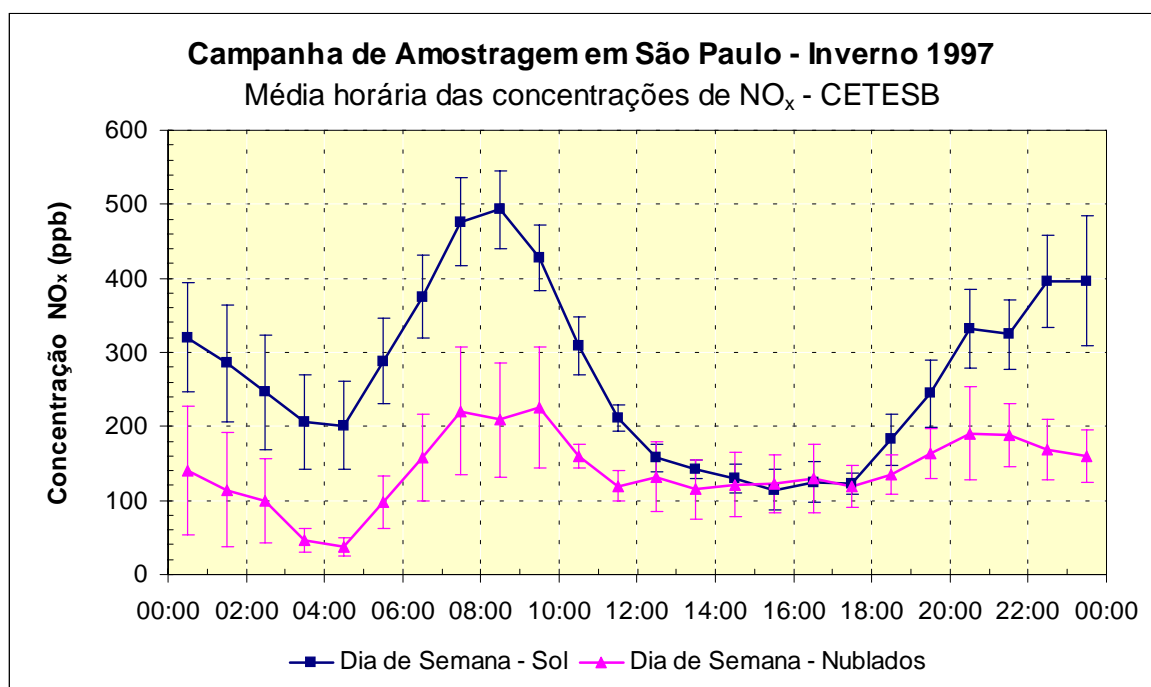
Comparando-se as figuras do ciclo das concentrações de poluentes e do índice de tráfego de veículos, verifica-se a coincidência dos máximos de concentração nos horários que apresentam o maior índice de quilômetros de congestionamento na cidade. A coincidência entre os horários de máximo mostra a participação dos veículos na emissão de *black carbon* e ainda a contribuição destes na ressuspensão de solo, devido ao significativo aumento do material particulado inalável, observado nos horários de pico.

Na Figura VI.36 pode-se notar que o congestionamento de veículos é maior no início da noite do que no período da manhã. Porém na Figura VI.35 as concentrações atingem valores máximos no período da manhã. Isto é por causa da altura da camada de mistura que está ainda com topo a baixas altitudes, iniciando o seu processo de formação. Pode-se notar que o único período que realmente se verifica uma redução da circulação de veículos é no mês de julho. Apesar disto devido as condições meteorológicas desfavoráveis no período, observou-se os altos valores de concentração de poluentes neste mês. No mês de janeiro o índice continua indicando a intensa movimentação de veículos mesmo num período de férias escolares.

A participação do tráfego de veículos na emissão de poluentes pode também ser notada por meio da análise dos ciclos diurnos dos gases CO e NO_x. O ciclo diurno de concentrações dos gases CO e NO_x é mostrado na Figura VI.37. Pode-se observar perfis diários de concentrações similares aos obtidos para o *black carbon* e particulado inalável. A hipótese da participação direta dos veículos nos períodos de máxima concentração de poluentes é reforçada, visto que veículos a diesel e gasolina são os principais emissores de *black carbon*, CO e NO_x.



(a)



(b)

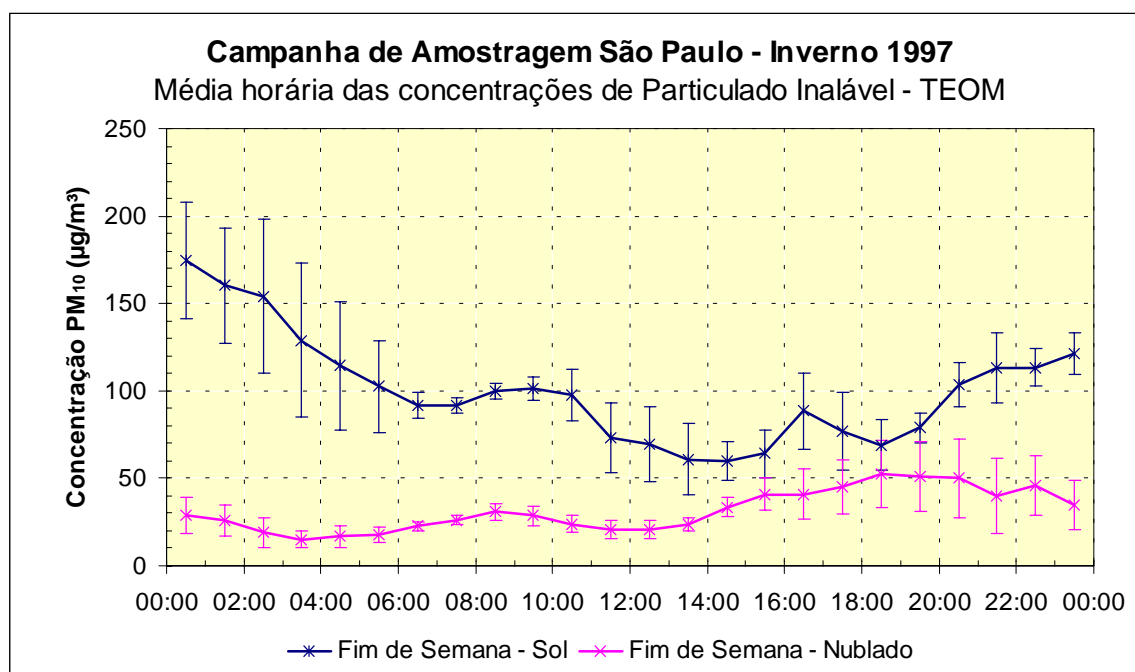
Figura VI.37 : Ciclo diurno das concentrações de CO (a) e NO_x (b), medidas pela CETESB na estação de monitoramento de Cerqueira César, no período de 12 de agosto a 9 de setembro. As barras apresentadas representam o desvio padrão da média do correspondente grupo de medidas.

Todos os perfis diários de concentração de poluentes estudados mostram uma queda de concentrações atingindo valores mínimos durante a tarde. Dois fatores influenciam na queda das concentrações neste período: a redução da emissão por veículos e o fator meteorológico. Durante o dia existe uma variação da altura da camada de mistura. No período da tarde esta camada de mistura convectiva atinge sua altura máxima, propiciando uma diluição dos poluentes em um volume maior da atmosfera e portanto observa-se uma queda nas concentrações, tanto nos 'dias de sol' como 'dias nublados'.

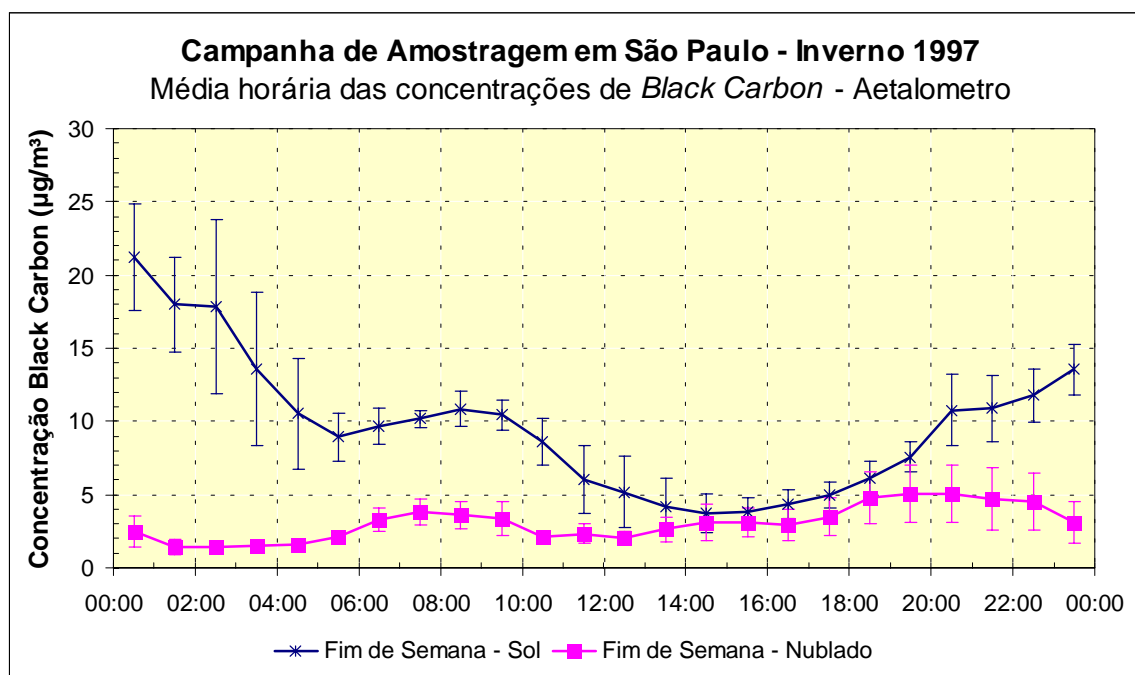
Durante a noite em dias típicos como os chamados 'dias de sol' observa-se que as concentrações se mantêm elevadas durante toda a madrugada. Nestes dias a Camada Limite Noturna se forma a baixas altitudes (menores que 300m), criando uma situação estável de inversão térmica. Esta fina camada inferior vai sendo enriquecida com poluentes que ficam confinados num volume pequeno de ar, promovendo altas concentrações durante toda a noite e madrugada do dia seguinte. Os poluentes aprisionados nesta camada são adicionados no dia seguinte às novas emissões, promovendo um acúmulo de poluentes de um dia para outro. Este fato não se observa nos 'dias nublados', pois sob esta condição meteorológica a camada limite durante a noite apesar de estar limitada pela base das nuvens é instável o que propicia a dispersão dos poluentes. O que se observa são baixas concentrações durante a noite. Com estas análises fica nítida a influência da Camada de

Mistura e da formação da Camada Limite Noturna sobre as concentrações de poluentes durante no ciclo diurno.

O ciclo diurno das concentrações de poluentes, no final de semana, apresenta o mesmo perfil, só que com uma emissão nitidamente menor, mostrando picos de concentrações menores que durante a semana. Durante o dia há a formação da Camada de Mistura, reduzindo as concentrações e durante a noite, dos 'dias de sol', continua se verificando um aumento das concentrações que se mantém pela madrugada, devido à formação da Camada Limite Noturna com topo em baixas altitudes, sob condições de alta pressão e estabilidade atmosférica. As concentrações durante a noite chegam a valores tão altos quanto nos dias de semana, mesmo as emissões sendo menores, devido ao acúmulo de poluentes dos dias anteriores.



(a)



(b)

Figura VI.38 : Ciclo diurno dos finais de semana das concentrações de Particulado inalável, TEOM(a) e black carbon, Aetalômetro (b). São apresentadas médias de uma hora, representadas por pontos na metade do período correspondente. As barras apresentadas representam o desvio padrão da média do correspondente grupo de medidas. Campanha de Amostragem do Inverno de 1997.

Nos ‘dias nublados’ se observa máximos de concentração menores do que os nos ‘dias de sol’ nos horários de tráfego de veículos mais intenso, e queda da concentração durante a tarde e no fim da noite. As concentrações mais baixas nestes dias estão associadas a processos de remoção de particulado devidos as chuvas e processos dispersão, não permitindo um acúmulo de poluentes durante o ciclo.

Na Figura VI.39 são apresentados os ciclos diurnos das concentrações de SO_2 , durante a semana e nos finais de semana. A principal fonte de emissão do SO_2 é a indústria e em segundo plano os veículos a diesel.

As concentrações de SO_2 apresentadas na Figura VI.39 (a) mostram um comportamento um pouco diferenciado dos compostos analisados anteriormente, onde as concentrações não chegam a permanecer com valores tão elevados durante a noite em ‘dias de sol’. Isto possivelmente ocorre pois o SO_2 sofre processos de conversão não permanecendo por muito tempo na atmosfera em forma de gás. O SO_2 se transforma em partícula de sulfato ou é absorvido na superfície de partículas existentes formando sulfatos ou ácido sulfúrico. Apresenta um pico com concentrações médias de $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no período da manhã e um pico de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no período da noite. A variabilidade das concentrações são também influenciadas pela altura da camada limite. Nos finais de semana mostrado na

Figura VI.39 (b), contrariamente ao que ocorre com os outros compostos estudados, o SO_2 apresenta o pico de concentração na parte da manhã tão elevado quanto durante a semana. Este comportamento mostra que a concentração de SO_2 medida na atmosfera tem origem predominantemente na emissão industrial, pois não se nota redução significativa dos dias de semana para os finais de semana.

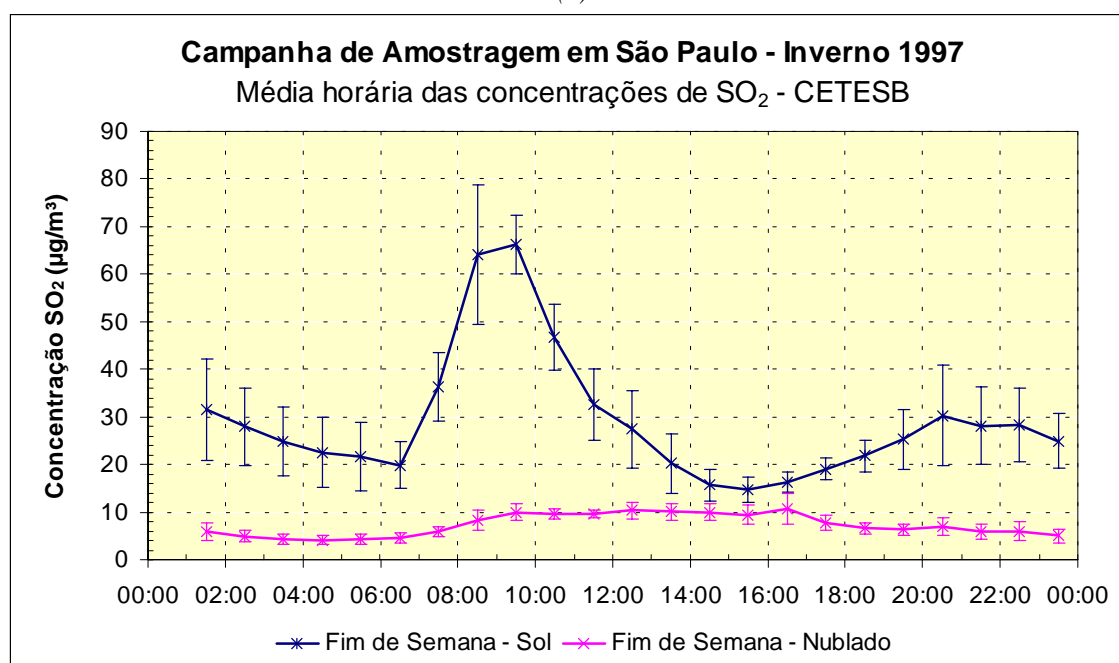
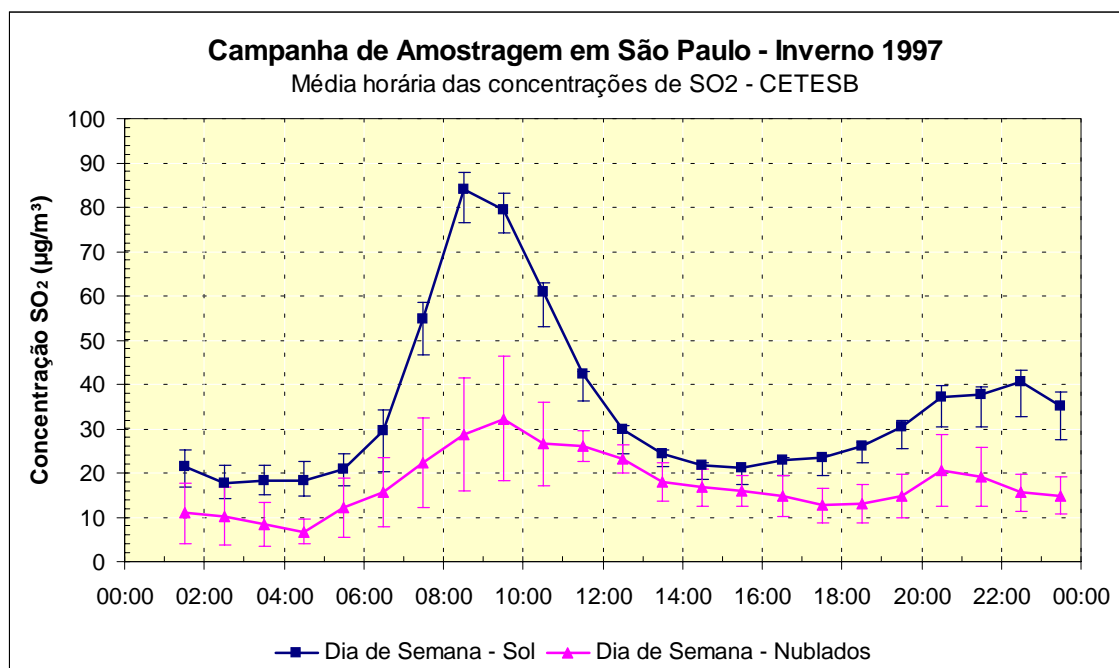


Figura VI.39 : Ciclo diurno da concentração de SO_2 , medidas pela CETESB na estação de monitoramento de Cerqueira César, no período de 12 de agosto a 9 de setembro. As barras apresentadas representam o desvio padrão da média do correspondente grupo de medidas. (a) Média Semanal; (b) Médias dos Finais de Semana.

Existem poluentes que apresentam ciclos diurnos com padrão diferente do que foi mostrado até agora. São gases produzidos por processos fotoquímicos. Na estação do Instituto de Física da USP o GEPA operou no período de verão um espectrômetro, para medidas de concentração de gases, o equipamento DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy).

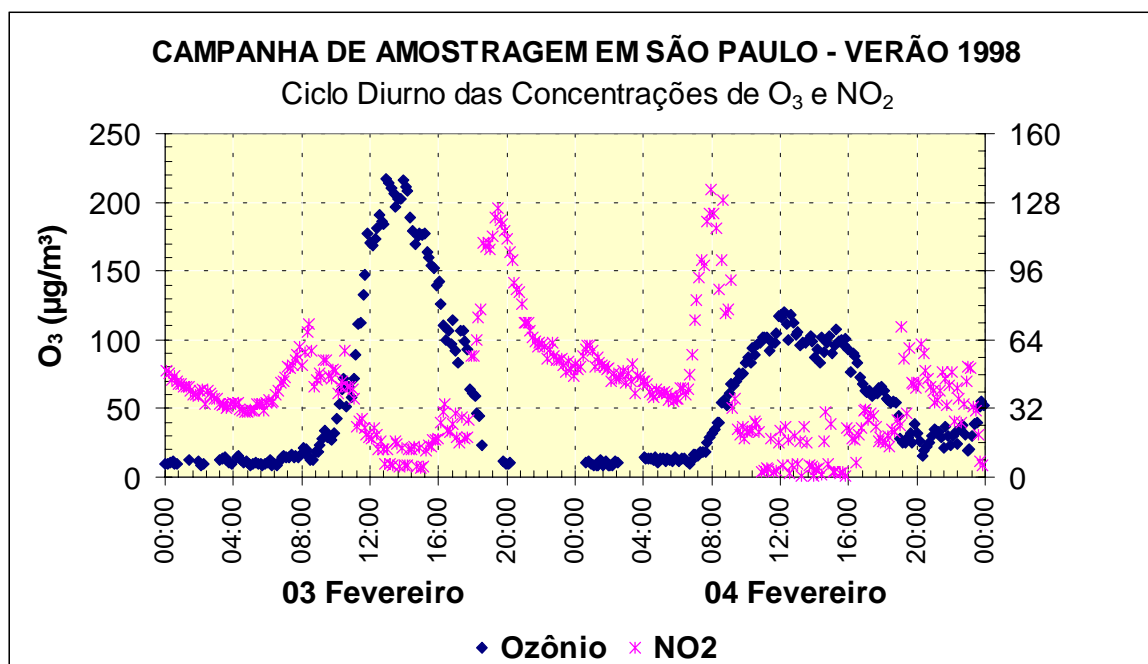


Figura VI.40 : Série temporal das concentrações de NO₂, e O₃, obtidos pelo DOAS, Differential Optical Absortion Spectroscopy. Campanha de Amostragem do Verão de 1998.

Um exemplo de produção fotoquímica é visível pela curva do ciclo diurno do ozônio em dois dias como mostrado na Figura VI.40 . Neste caso observa-se um máximo de concentração do O₃ a partir do meio dia em torno das 15 horas quando se atinge o máximo da temperatura diurna. O fator que modela esta concentração é dado pela quantidade do precursor inicial (NO₂ e VOC) e a quantidade de radiação disponível. Durante o período da manhã o NO₂ emitido atinge o máximo de sua concentração. Conforme a radiação solar e temperatura aumentam o NO₂ é consumido e o O₃ é formado fotoquimicamente na presença de um radical (M) como um hidrocarboneto por exemplo, como mostrado na equação VI.1.

Produção do Ozônio



O O_3 é um gás que apresenta alta reatividade química, logo sua concentração volta a decrescer no decorrer do fim do dia, quando não há mais a sua produção por processos fotoquímicos. Como mostrado na equação VI.2 o ozônio reage com o NO formando novamente o NO_2 .

Consumo do Ozônio



VI.7.2. Comparação dos ciclos diurnos dos períodos de inverno e verão

No período de inverno foram identificados dois tipos, bem definidos, de perfis diurnos de poluentes. Um deles dominado pelas emissões diretas do transporte de veículos, outro pela produção fotoquímica. Já no período de verão não ocorrem condições meteorológicas tão estáveis e específicas que caracterizem este tipo de separação.

Nesta seção é mostrado como se comporta a variação das concentrações de poluentes no inverno e no verão nas médias horárias dos correspondentes períodos. É feita uma comparação entre os resultados lembrando sempre que os locais de amostragem são diferentes.

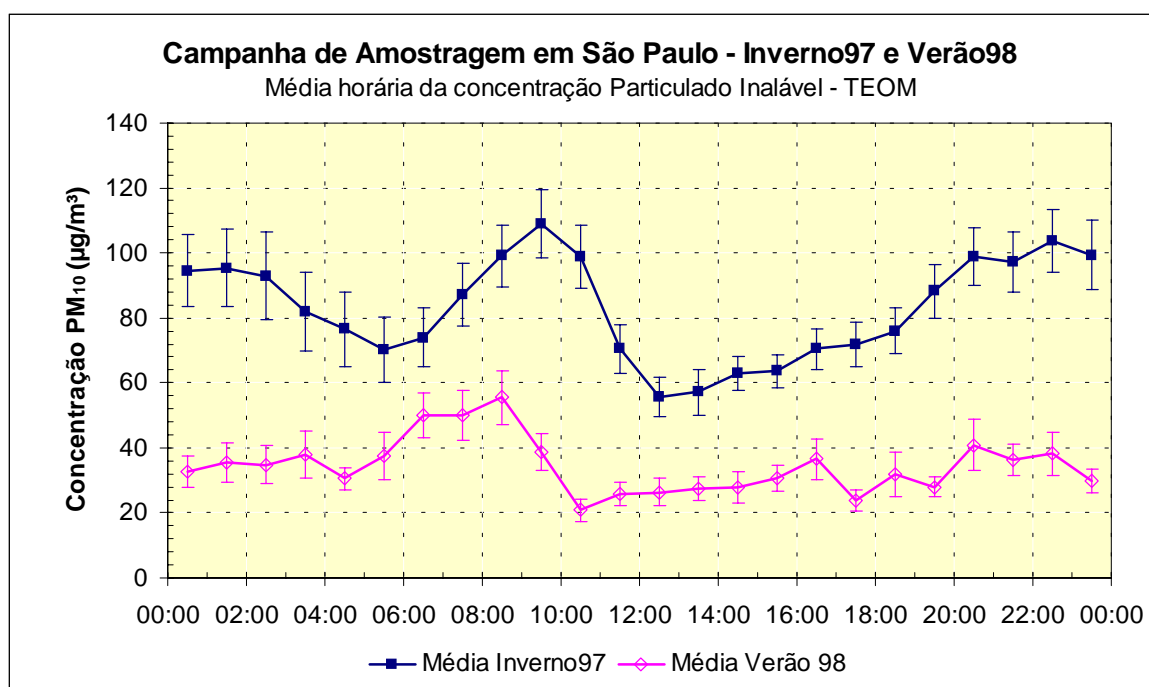


Figura VI.41 : São apresentados os ciclos diurnos em médias de uma hora de cada período. As barras apresentadas representam o desvio padrão da média do correspondente grupo de medidas. Comparação entre concentração de particulado inalável obtidos na Campanha de Amostragem do Inverno de 1997 e Campanha Amostragem do Verão de 1998.

Comparando-se a variabilidade das concentrações de poluentes no período de inverno e verão constata-se algumas diferenças marcantes, como pode ser visto na Figura VI.41 . Uma primeira diferença é um deslocamento de uma hora do máximo de concentrações entre uma curva e outra. Isto é devido ao horário de verão¹¹, como o horário é adiantado em uma hora é como se as atividades antropogênicas se antecipassem de uma hora, por isto se observa um máximo de concentração de particulado uma hora antes que no inverno.

Para o particulado inalável, Figura VI.41 , verifica-se de uma forma geral que as concentrações no verão são mais baixas do que no inverno. Por outro lado as concentrações de *black carbon* permanecem da mesma ordem de grandeza, Figura VI.42 . Entende-se que a concentração de *black carbon* não deveria mudar muito visto que aparentemente o número de veículos em circulação na cidade não se altera de um período para o outro mesmo sendo período de férias mostrado nas curvas de agosto de 97 e janeiro de 98, Figura VI.36 .

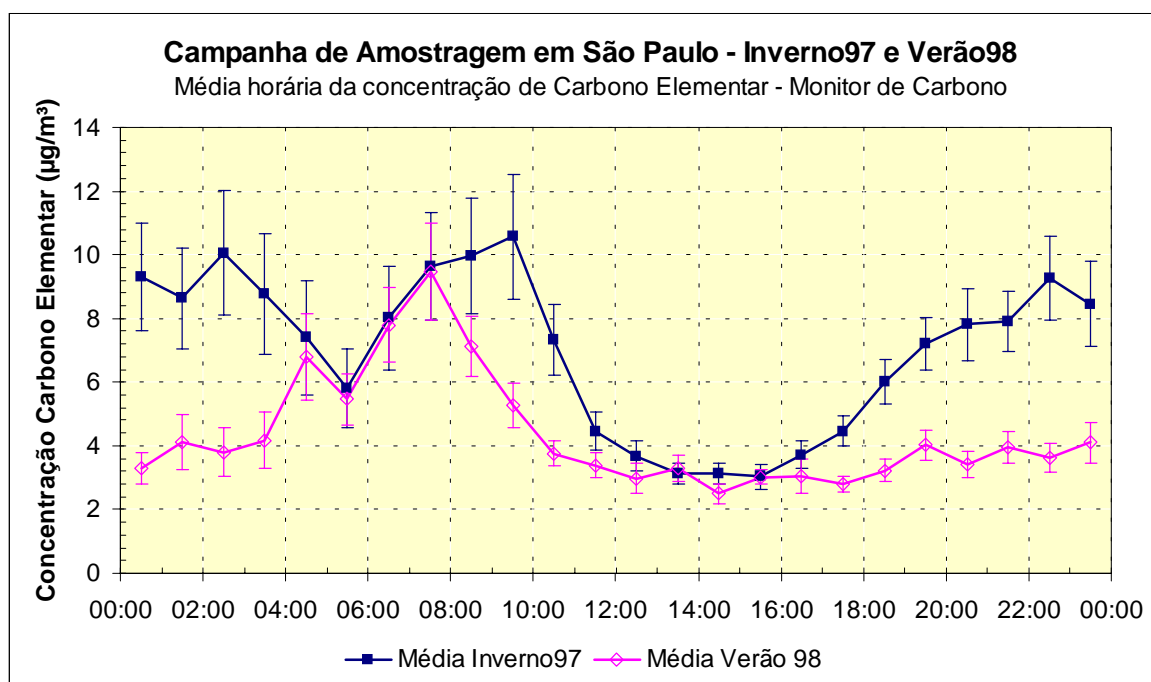


Figura VI.42 : São apresentados os ciclos diurnos em média de uma hora, representadas por pontos na metade do período correspondente. As barras apresentadas representam o desvio padrão da média do correspondente grupo de medidas. Comparação entre concentração de *black carbon* obtidos na Campanha de Amostragem do Inverno de 1997 e Campanha Amostragem do Verão de 1998.

Existem algumas hipóteses para a redução da concentração do particulado inalável no verão. Um fator é a alteração do local de coleta, da Av. Dr. Arnaldo no inverno para a

¹¹ Todas as informações de gráficos, tabelas e textos deste relatório apresentam-se no horário padrão não

Cidade Universitária no verão. Outro fator é a diferença meteorológica. Sabe-se que no verão chove mais e com mais intensidade, o que promoveria uma lavagem natural da poeira das ruas, reduzindo-se a ressuspensão de solo devido ao tráfego de veículos. Insistimos no fator solo por ser o componente de maior contribuição no particulado inalável, cerca de 46%. As condições meteorológicas no verão sendo mais favoráveis à dispersão podem também influenciar diretamente na dispersão e remoção dos poluentes, reduzindo o acúmulo destes poluentes na atmosfera, de um dia para outro.

No perfil diurno do particulado medido no verão nota-se um aumento de concentrações durante horário de pico de tráfego de veículos, porém menor durante o início da noite, pois é quando as chuvas ocorrem com mais frequência, não permitindo um aumento da concentração de poluentes. Durante a noite e madrugada as concentração caem ao nível mínimo pois neste caso a camada limite noturna se forma acima de 1000m e as condições meteorológicas são favoráveis à dispersão.

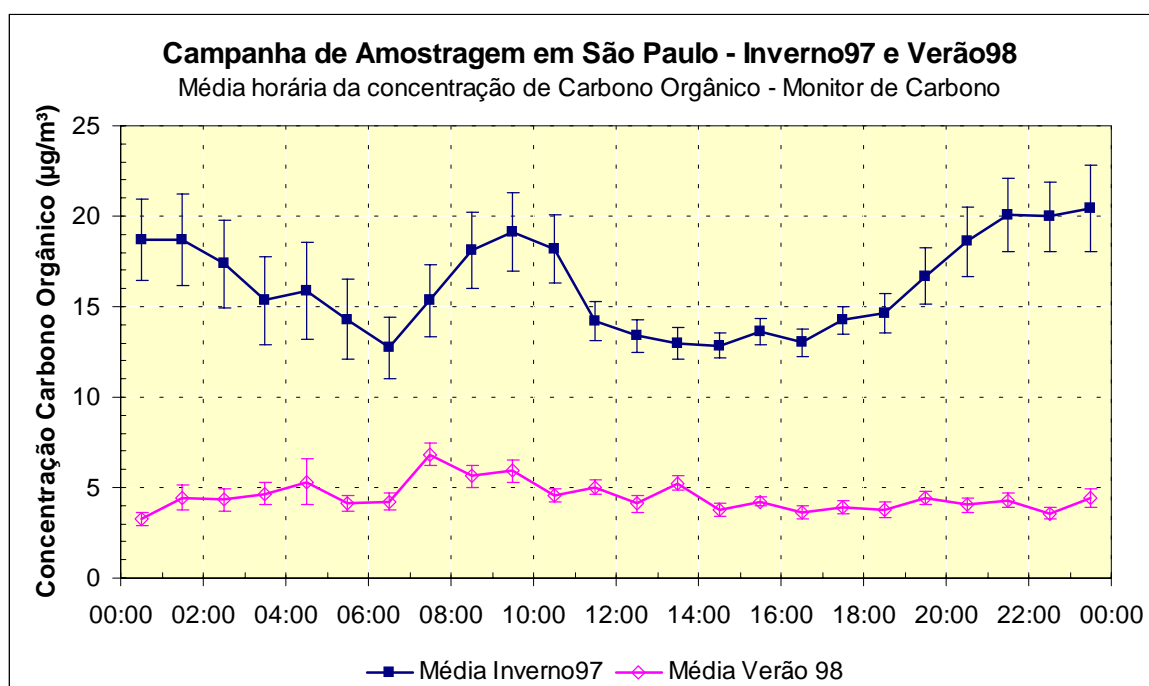


Figura VI.43 São apresentados os ciclos diurnos em médias de uma hora, representadas por pontos na metade do período correspondente. As barras apresentadas representam o desvio padrão da média do correspondente grupo de medidas. Comparação entre a concentração de carbono orgânico obtidos na Campanha de Amostragem do Inverno de 1997 e Campanha Amostragem do Verão de 1998.

As concentrações de carbono orgânico, apresentados na Figura VI.43, diminuem de um fator 3 entre as medidas do inverno e verão. Isto pode ser devido à uma redução da produção do aerossol orgânico por uma redução dos seus precursores gasosos, como por

adotando-se portanto o horário de verão.

exemplo os compostos orgânicos voláteis. A alteração do local de amostragem também pode ter um papel nesta redução, mas as causas reais e efetivas não foram identificadas.

VI.7.3. Análise do ciclo diurno da razão entre os poluentes

A análise da razão entre alguns compostos medidos é uma ferramenta eficiente no estudo dos processos de emissão e formação de aerossóis, uma vez que o cálculo da razão diminui a influência da variação da camada limite.

A Figura VI.44 apresenta a razão entre o carbono elementar e o orgânico para o PM_{10} . A concentração do *black carbon* apresenta uma variação em relação ao particulado inalável durante o dia. Verifica-se, Figura VI.44, um enriquecimento de *black carbon* em relação ao particulado inalável, durante o horário de pico matinal e vespertino de tráfego de veículos, mostrando a influência do componente veicular na emissão direta deste composto. As concentrações de *black carbon* variam na média entre 15 a 7% do PM_{10} durante o dia no período de inverno.

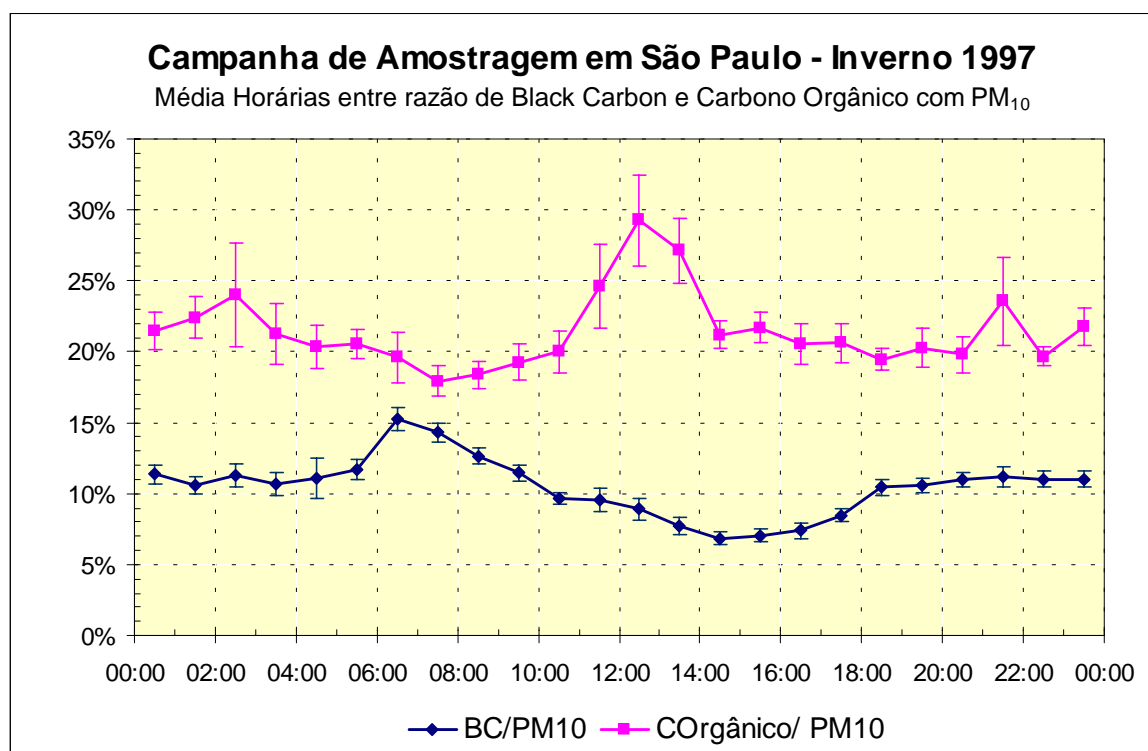


Figura VI.44 : Ciclos diurnos das razões entre black carbon e particulado inalável, carbono orgânico e particulado inalável, com médias de uma hora. As barras apresentadas representam o desvio padrão da média do correspondente grupo de medidas. Campanha de Amostragem do Inverno de 1997.

Com relação ao carbono orgânico, verifica-se que este composto representa cerca de 18 a 30% do PM_{10} . O máximo da razão ocorre a partir das onze horas após o horário de pico de tráfego de veículos, a produção secundária de aerossóis orgânicos fica evidente no

perfil diário do carbono orgânico em relação ao PM_{10} , com um aumento de 18% a 29% das 8:00 às 12:00 horas.

O *black carbon* (carbono elementar medido pelo Monitor de Carbono) possui uma variabilidade diurna peculiar em relação ao carbono orgânico. A taxa de variação do BC em relação ao carbono orgânico é apresentada na Figura VI.45. Durante a manhã o BC atinge valores máximos de 70% e mínimo de 20% em relação ao carbono orgânico durante a tarde, esta variabilidade pode ser atribuída a dois fatores, um é o aumento de emissão de BC no horário de pico de tráfego de veículos e outro é um possível aumento da produção de carbono orgânico no período da tarde quando se intensificam os processos de produção secundária de aerossóis orgânicos.

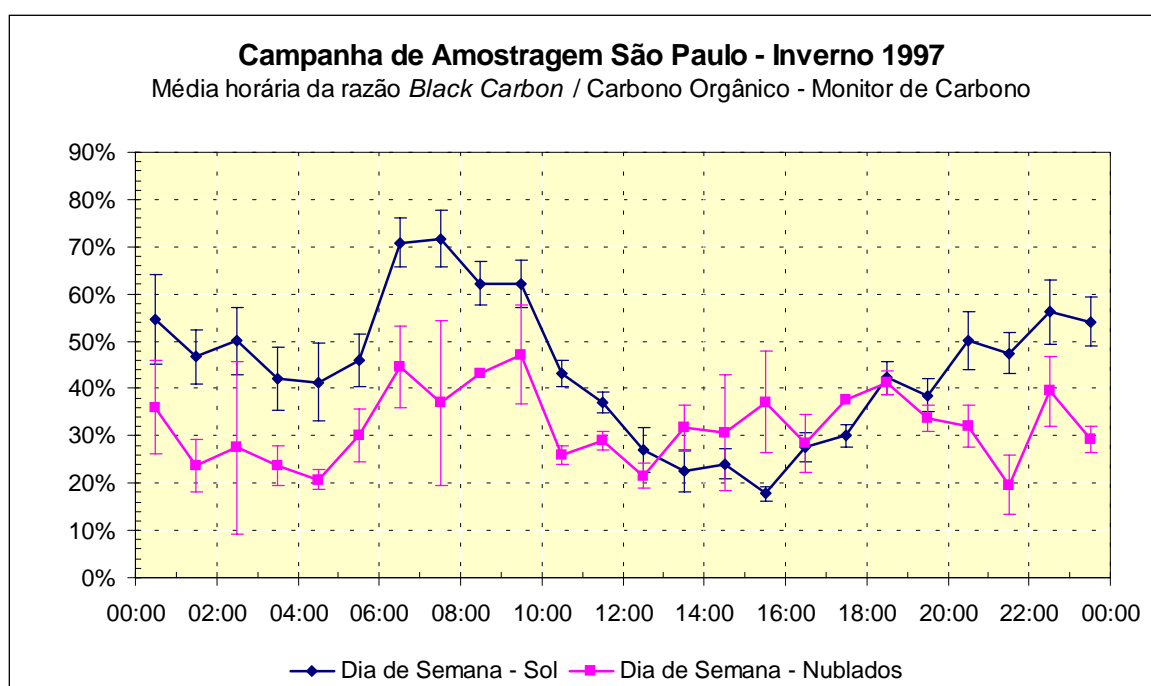


Figura VI.45 : Ciclos diurnos das razões entre black carbon e Carbono Orgânico com médias de uma hora. As barras apresentadas representam o desvio padrão da média do correspondente grupo de medidas. Campanha de Amostragem do Inverno de 1997.

Nos dias encobertos, quando as reações fotoquímicas são reduzidas, verifica-se que o componente orgânico não cresce tanto quanto nos ‘dias de sol’, como pode ser observado na Figura VI.45. A razão entre BC e carbono orgânico é estudada por vários autores como forma de se identificar a produção de orgânicos fotoquimicamente (Chow et al., 1996; Turpin et al., 1990). Estes trabalhos estimam que se a razão entre BC e Carbono Orgânico for menor do que 50%, isto indica que há um enriquecimento devido a formação de carbono orgânico secundário. Neste trabalho este enriquecimento de orgânicos foi verificado exatamente no período de produção fotoquímica em torno das 15 horas.

VI.8. A identificação quantitativa de fontes – Modelos Receptores

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões da análise de identificação quantitativa de fontes de material particulado na cidade de São Paulo, obtidos pelos de modelos receptores. São apresentados os resultados da Análise de Componentes Principais, da Análise de Clusters e da Análise de Componentes Principais Absolutas obtendo-se a identificação e quantificação de fontes dos períodos de inverno e verão, para o particulado fino e posteriormente para o particulado grosso.

VI.8.1. Identificação de fontes do material particulado fino para os períodos de inverno e verão

a) Análise de Componentes Principais da fração fina

A análise de componentes principais obtida para o material particulado fino, foi realizada sobre uma extensa base de dados com 15 variáveis (Al, Si, Ti, S, K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, MPF e BC) e 142 amostras. O carbono orgânico e gases CO, NO_x e SO₂ não foram incluídos na análise de componentes principais numa primeira etapa.

Após a rotação VARIMAX, seis fatores foram retidos, explicando 91,1% da variabilidade dos dados. As comunalidades foram sistematicamente maiores que 0,83 o que indica que os fatores obtidos explicam a maior parte da variabilidade de cada variável. A Tabela VI.8 apresenta a matriz dos *factor loadings* obtida para a fração fina do aerossol do período de inverno. São apresentados apenas os *factor loading* maiores que 0,1.

Da mesma forma foi realizada a ACP sobre a base de dados do período de verão, sobre 14 variáveis (Si, Ti, S, K, Ca, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb, MPF e BC) e 48 amostras. Apesar do número de amostras não ser tão alto o número de graus de liberdade está acima do limite mínimo para o bom desempenho do modelo. Após a rotação VARIMAX foram retidos 5 fatores explicando 91,3% da variabilidade dos dados. Para cada variável obteve-se comunalidades altas acima de 0,83 que são bastante satisfatórias para a confiabilidade dos resultados de cada uma delas. A matriz dos *factor loadings* obtida para o particulado fino no período de verão é apresentada na Tabela VI.9 .

Tabela VI.8 :Matriz de 'Factor Loadings' obtida a partir da Análise de Componentes Principais da fração fina do aerossol amostrado durante a Campanha de Amostragem do Inverno de 1997.

	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Veiculares	Fator 3 Sulfatos	Fator 4 Queima de Óleo Combustível	Fator 5 Emissões Industriais	Fator 6 Solo 2 Comunalidades	
Al	0,94	0,11	0,12	-	-	-	0,92
Si	0,89	0,20	-	-	-	0,21	0,88
Ti	0,76	-	0,19	-	-0,11	0,51	0,89
Cu	0,22	0,88	-	0,15	0,20	0,23	0,94
BC	0,23	0,80	0,31	0,27	0,22	-	0,91
S	-	-	0,75	0,33	0,43	0,22	0,91
MPF	0,24	0,47	0,70	0,28	0,29	0,21	0,97
K	0,43	0,29	0,68	0,33	-	0,15	0,87
V	-	0,29	0,29	0,86	0,16	-	0,94
Ni	-	0,18	0,25	0,81	0,43	-	0,93
Zn	-	0,35	0,22	0,33	0,80	-	0,92
Pb	-	0,56	0,36	0,35	0,60	-	0,93
Ca	0,58	0,12	0,17	-	-	0,67	0,83
Mn	0,23	0,17	0,33	0,27	0,55	0,58	0,90
Fe	0,52	0,45	0,23	0,21	0,16	0,56	0,91
Autovalor	3,3	2,6	2,2	2,1	1,9	1,6	Variância Total
Variância (%)	21,8	17,2	14,6	14,2	12,8	10,6	91,1

Tabela VI.9 :Matriz dos 'Factor Loadings' obtida a partir da Análise de Componentes Principais, da fração fina do aerossol, obtido durante a Campanha de Amostragem do Verão de 1998.

	Fator 1 Ressuspensão Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Sulfatos	Fator 4 Emissões Veiculares	Fator 5 Queima de Óleo Combustível	Comunalidades
Ca	0,89	-	-	-	0,27	0,87
Si	0,86	0,27	0,11	-	-	0,83
Ti	0,82	0,14	0,39	0,25	0,17	0,93
Fe	0,59	0,57	0,45	0,16	0,20	0,94
Zn	0,13	0,79	0,35	0,33	0,26	0,94
Mn	0,44	0,77	0,17	0,19	-	0,86
Pb	-	0,75	0,41	0,34	0,21	0,89
S	0,16	0,46	0,81	-	0,22	0,94
MPF	0,36	0,36	0,71	0,40	0,25	0,99
K	0,48	0,32	0,51	0,35	0,42	0,89
Cu	-	0,39	-	0,84	0,20	0,90
BC	0,16	0,15	0,38	0,83	0,12	0,90
V	0,26	-	0,15	0,18	0,92	0,97
Ni	0,23	0,47	0,32	0,17	0,72	0,93
Autovalor	3,3	3,0	2,4	2,1	2,0	Variância Total
Variância (%)	23,5	21,8	17,0	15,0	14,0	91,3

Os fatores obtidos tanto no período de inverno quanto de verão foram muito semelhantes. Identificou-se para ambos os períodos as mesmas fontes ou processos de produção de particulado fino. Cada fator é identificado como uma fonte ou processo de formação, pelas variáveis com *loadings* maiores que 0,4.

O Fator 1 obtido na ACP sobre o particulado fino coletado no inverno (FI) e particulado fino coletado durante o verão (FV), possui associação com os elementos Al, Si,

Ti, K, Ca e Fe. Estes elementos são característicos da composição do solo (Mason, 1966). Desta forma pode-se classificar este fator como fonte de ressuspensão de solo. O Fator 6 na análise FI apresenta também elementos traços característicos de solo como Ti, Ca, Mn e Fe separando desta forma componentes distintas de solo ou de formas de emissão diferenciada, chamado Solo2.

O Fator 2 FI e Fator 4 FV mostram alta associação com BC, Cu e Pb. O BC é produto da emissão de queima de combustíveis fósseis e é o principal traçador de emissão de veículos a diesel. O Cu foi identificado na literatura como produto de emissões em motores a diesel (Puri et al., 1996). A elevada associação destas variáveis leva a identificação deste fator como emissões de veículos principalmente veículos a diesel. Uma participação secundária de Pb foi identificada neste fator. O Pb foi no passado utilizado na gasolina como agente anti detonante, porém não é mais utilizado no Brasil. A associação do fator de veículos a este elemento indica que pode haver alguma adição de Pb ao combustível ainda que pequena, ou a associação pode ser devido a algum processo que não foi identificado.

Os gases CO e NO_x são produtos diretos de emissão veicular (CETESB, 1997). A Tabela VI.10 apresenta uma análise de correlação entre os fatores identificados (*factor scores*) e as concentrações de carbono orgânico e gases CO, NO_x e SO₂ que não entraram na ACP. Esta análise permite verificar se estes se associam ao componente veicular identificado pela análise de componentes principais, realizada para o período de inverno.

Tabela VI.10 :Análise de Correlação entre os 'factor scores' identificados para o período de inverno no particulado fino, com os gases medidos pela CETESB no mesmo período e o carbono orgânico medido pelo Monitor de Carbono.

Fontes de Particulado Fino	Gases - CETESB			Monitor de Carbono
	CO	NO _x	SO ₂	Carbono Orgânico
Ressuspensão de Solo	0,35	0,33	0,58	0,56
Emissões Veiculares	0,80	0,75	0,43	0,71
Sulfatos	-	-0,24	-	-0,17
Queima de Óleo Combustível	-	-	-	-
Emissões Industriais	-	-	-	-
Ressuspensão de Solo2	-	-	0,35	-

A análise de correlação mostra uma alta associação entre o fator identificado como fonte veicular e os gases CO e NO_x, o que reforça a identificação deste fator como de emissão por veículos. Outro fato importante de se notar é a alta correlação entre o carbono orgânico e o fator veicular. Os veículos também possuem uma parcela importante na emissão de partículas orgânicas, durante a queima incompleta, evaporação ou produção

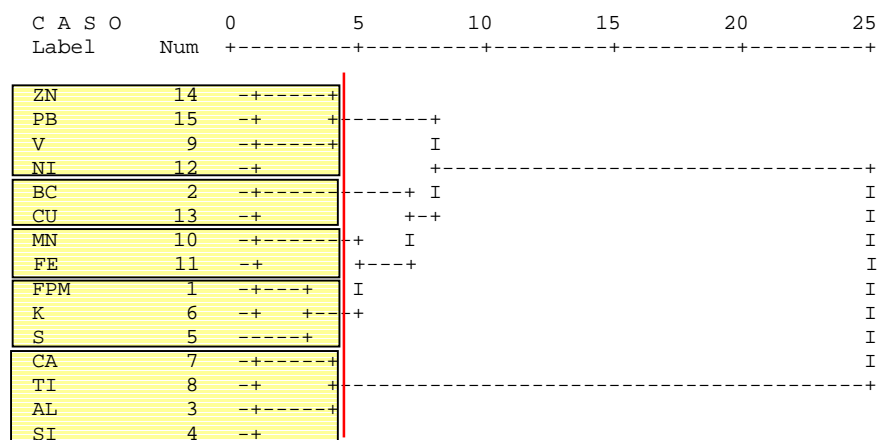
secundária de aerossóis orgânicos a partir de gases precursores emitidos pelos veículos. Têm-se ainda uma nítida correlação destes gases típicos de emissão veicular com o fator solo, mostrando que parte da ressuspensão de poeira solo é promovida pelos veículos em movimento.

O Fator 3, FI e FV é o que explica a maior variabilidade da massa do particulado fino e é associada ao S. Em geral, em áreas urbanas, o S encontra-se predominantemente na forma de sulfatos, sulfato de amônia e bisulfatos de amônia. Um dos principais processos de formação destas partículas é a partir da transformação gas partícula, na oxidação do SO₂, que é emitido a partir da queima de combustíveis fósseis (Sweet e Gatz, 1998; Puri et al., 1996). O Fator 4 FI e Fator 5 FV apresentam uma alta associação com V e Ni, que são elementos traçadores de queima de óleo combustível. A queima de óleo combustível é geralmente realizada em caldeiras de indústrias, para a produção de vapor ou para aquecimento em geral (Andrade, 1993; Puri et al., 1996).

O Fator 5 FI e Fator 2 FV apontam alta associação com Pb, Zn, S, Ni e Mn. Os elementos Pb e Zn estão relacionados a emissões de incineradores, ou mesmo de indústrias de fundição de materiais não ferrosos, visto que não há associação ao Fe (Andrade, 1993; Puri et al., 1996; Pakkanen et al., 1996).

b) Análise por Agrupamento da fração fina

A análise por agrupamento de variáveis foi realizada sobre as mesmas bases de dados do período de inverno e verão utilizadas na ACP. Os dendogramas, Figura VI.46, mostram graficamente o resultado da análise por agrupamento, fornece uma idéia qualitativa do grau de associação entre os elementos do particulado fino, para as duas campanhas de amostragem.



(a) Inverno Fino

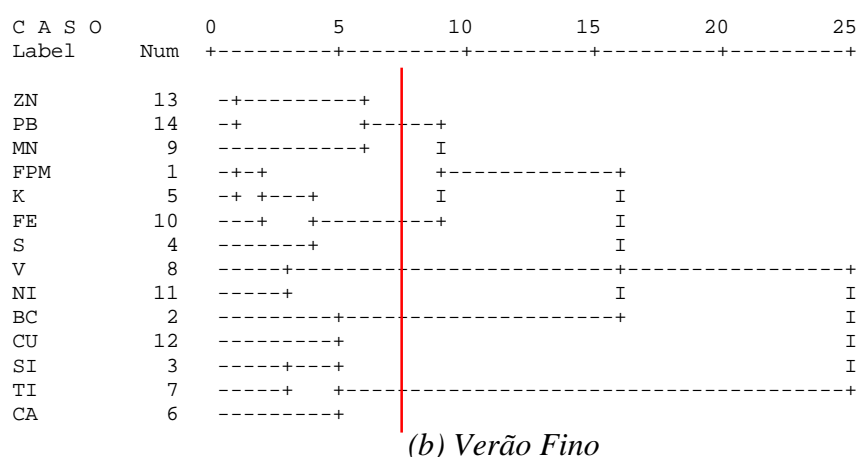


Figura VI.46 :Dendogramas obtidos pela análise por agrupamento das variáveis obtidas do particulado fino coletado: (a) Campanha de Inverno; (b) Campanha de Verão.

Os dois dendogramas, realizados para os dois períodos, mostram uma forte associação entre os elementos Zn e Pb, em um primeiro nível indicando uma mesma fonte de fundição de metais não ferrosos ou incineradores. Agrupa os elementos V e Ni indicando a queima de óleo combustível. Agrupa os elementos BC e Cu identificados como traçadores de emissão de veículos a diesel. Associa novamente S, K e a massa do particulado fino e por fim associa os elementos traçadores de emissões de solo, como Ti, Al, Si e Ca. Apesar das diferentes metodologias utilizadas pela análise de *clusters* e a ACP para a identificação das fontes, foram obtidos resultados convergentes o que assegura a qualidade da base de dados.

c) Análise de Componentes Principais Absoluta da fração fina

Realizando-se a análise de componentes principais absoluta pôde-se quantificar a concentração elementar para cada fator obtido na ACP. Foram realizadas regressões lineares para todas as variáveis da ACP inclusive o carbono orgânico, para se estimar a massa de cada um correspondente a cada fator obtido na análise dos particulados finos dos dois períodos. A Tabela VI.11 apresenta as concentrações absolutas identificadas para cada fonte.

Tabela VI.11 :Matriz dos Factor Loadings Absoluta apresenta as concentrações elementares associadas a cada fator, obtida pela Análise de Componentes Principais Absoluta ACPA, para o particulado fino coletado: (a) Campanha de Amostragem do Inverno; (b) Campanha de Amostragem do Verão.

* Concentração em [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

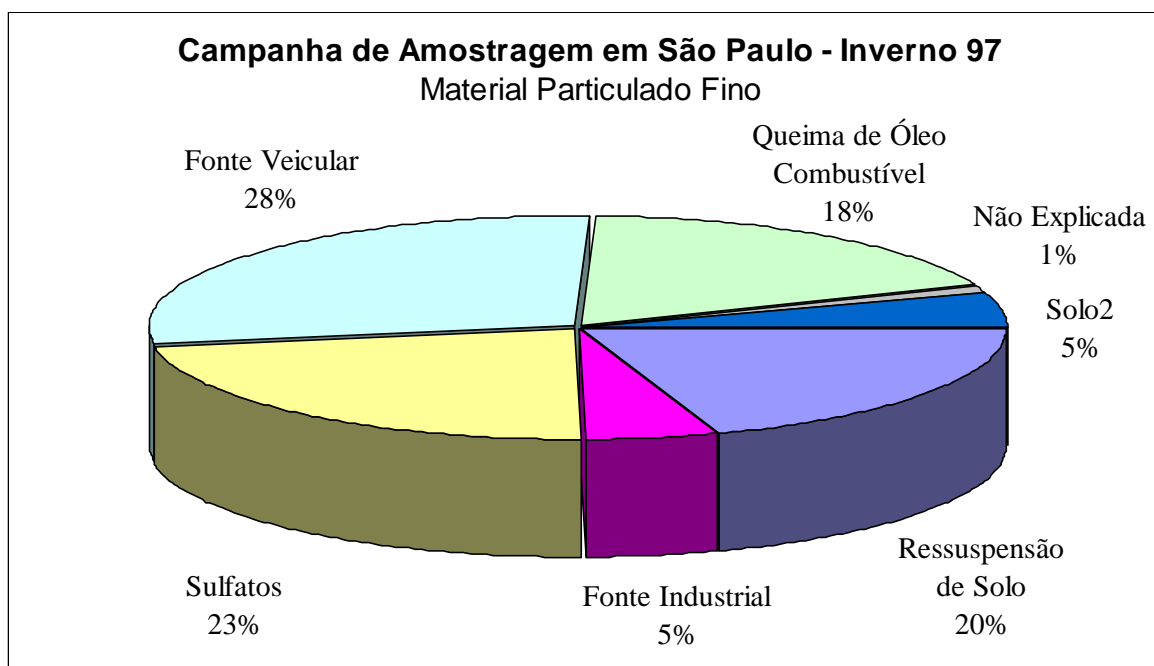
(ng)	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissão Veicular	Fator 3 Sulfatos	Fator 4 Queima de Óleo Combustível	Fator 5 Emissões Industriais	Fator 6 Solo 2	Soma Fino (ng)	Medido (ng)	Razão
MPF*	5,9	8,5	7,0	5,6	1,5	1,6	30,4	30,1	1,01
BC*	1,5	3,4	0,75	1,4	0,27	-	7,6	7,3	1,03
Al	378	40,7	21,5	-	5,7	-6,4	437	440	0,99
Si	372	69	-	36,0	5,5	25,4	511	508	1,01
S	-	86	557	520	162	140	1510	1468	1,03
K	139	70	102	87	-	12,2	407	410	0,99
Ca	85	15,8	11,1	-	-	30,4	146	142	1,03
Ti	24,7	-	2,5	-	-0,92	5,5	31,1	31,9	0,98
V	0,80	2,2	1,2	6,8	0,34	0,23	11,7	11,5	1,01
Mn	3,0	1,6	1,7	2,6	1,4	2,3	12,6	12,6	1,00
Fe	207	131	38,8	66,8	14,2	73	532	532	1,00
Ni	-0,21	0,53	0,42	2,6	0,38	0,08	3,9	3,8	1,00
Cu	3,8	11,1	-	2,0	0,74	1,2	19,3	19,0	1,02
Zn	-	39,8	14,3	41,3	27,4	3,5	126	126	1,00
Pb	-2,7	19,6	7,1	13,1	6,5	-0,73	42,2	42,9	0,98

(a) Inverno particulado fino

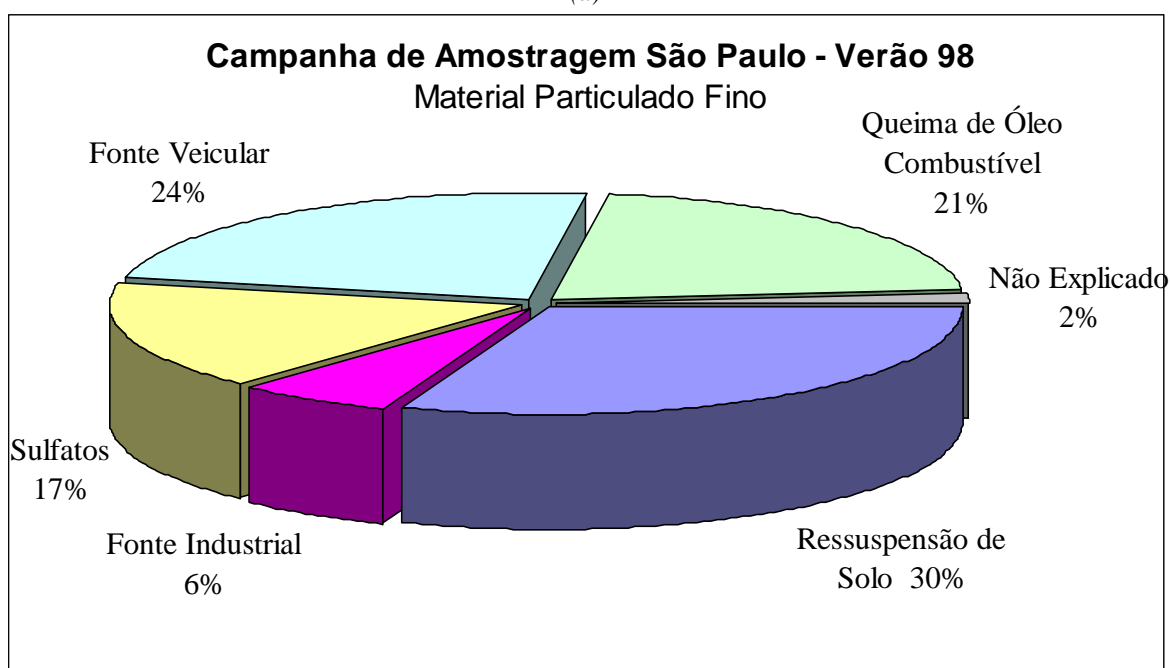
(ng)	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Sulfatos	Fator 4 Emissões Veiculares	Fator 5 Queima de Óleo Combustível	Soma Fino (ng)	Medido (ng)	Razão
MPF*	4,6	0,89	2,5	3,6	3,2	14,8	15,0	0,98
BC*	0,89	0,10	0,34	1,9	0,75	3,9	4,1	0,96
Si	140	9,1	-	-	-	150	179	0,83
S	279	144	370	-	371	1165	1238	0,94
K	42,1	5,8	13,1	21,6	35,7	118	119	0,99
Ca	42,7	-	-	3,9	17,5	64,2	67,9	0,95
Ti	9,9	0,35	1,4	1,9	1,3	14,7	14,7	1,01
V	1,9	0,07	0,28	0,92	5,5	8,7	8,9	0,97
Mn	3,6	1,2	0,39	1,2	-	6,4	6,7	0,96
Fe	85,7	15,1	17,5	19,7	36,0	174	179	0,97
Ni	0,55	0,22	0,22	0,30	1,8	3,1	3,1	0,99
Cu	-	0,51	-	3,9	0,93	5,4	5,4	0,99
Zn	8,3	8,3	5,5	13,0	15,1	50,1	51,3	0,98
Pb	-	3,7	3,0	6,8	6,5	20,0	22,6	0,88

(b) Verão particulado fino

A partir da quantificação da concentração do material particulado fino pode-se determinar a fração da concentração de massa associada a cada fator. A ACPA permite quantificar a responsabilidade de cada componente identificada na massa de particulado fino medido. A Figura VI.47 mostra de forma ilustrativa a porcentagem de concentração de particulado fino medida, associada a cada fonte.



(a)



(b)

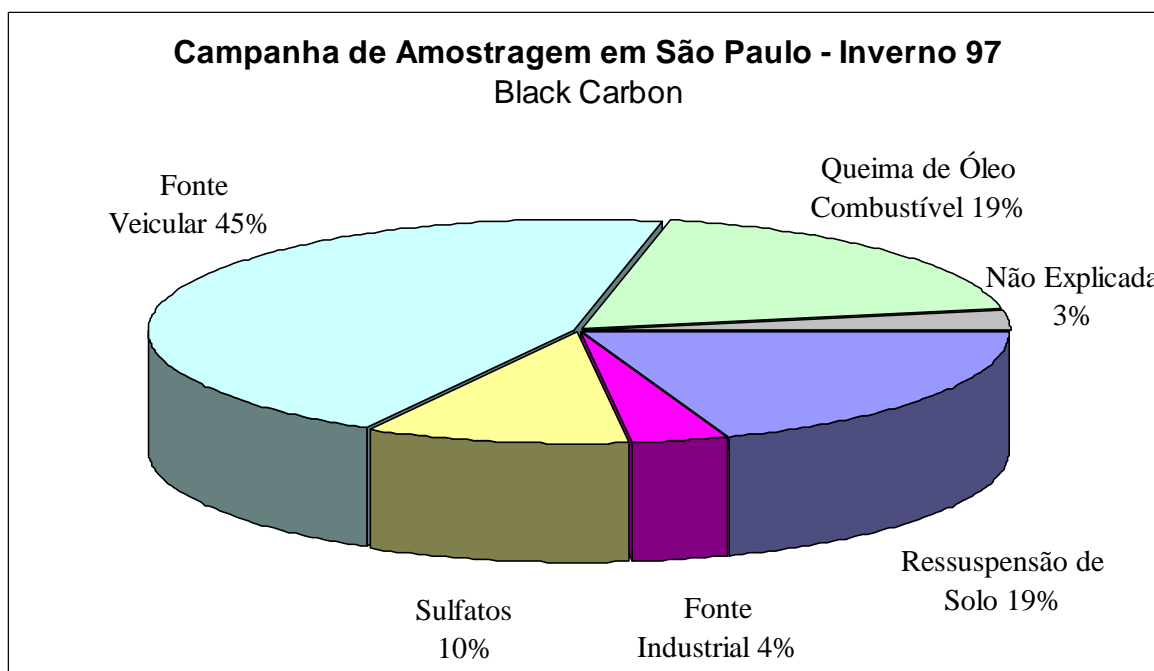
Figura VI.47 : Porcentagem de concentração de particulado fino associada a cada fonte identificada na ACP: (a) Campanha de Amostragem do inverno; (b) Campanha de amostragem do Verão.

O fator associado a emissões de transporte é responsável por 28% no período de inverno e 24% no verão da massa do particulado fino ($PM_{2,5}$). Entretanto o transporte de veículos também está indiretamente associado ao processo de ressuspensão de solo, como discutido anteriormente. Desta forma parte da fração de 25% e 30% do $PM_{2,5}$ relativo a ressuspensão de solo no período de inverno e verão respectivamente é também de

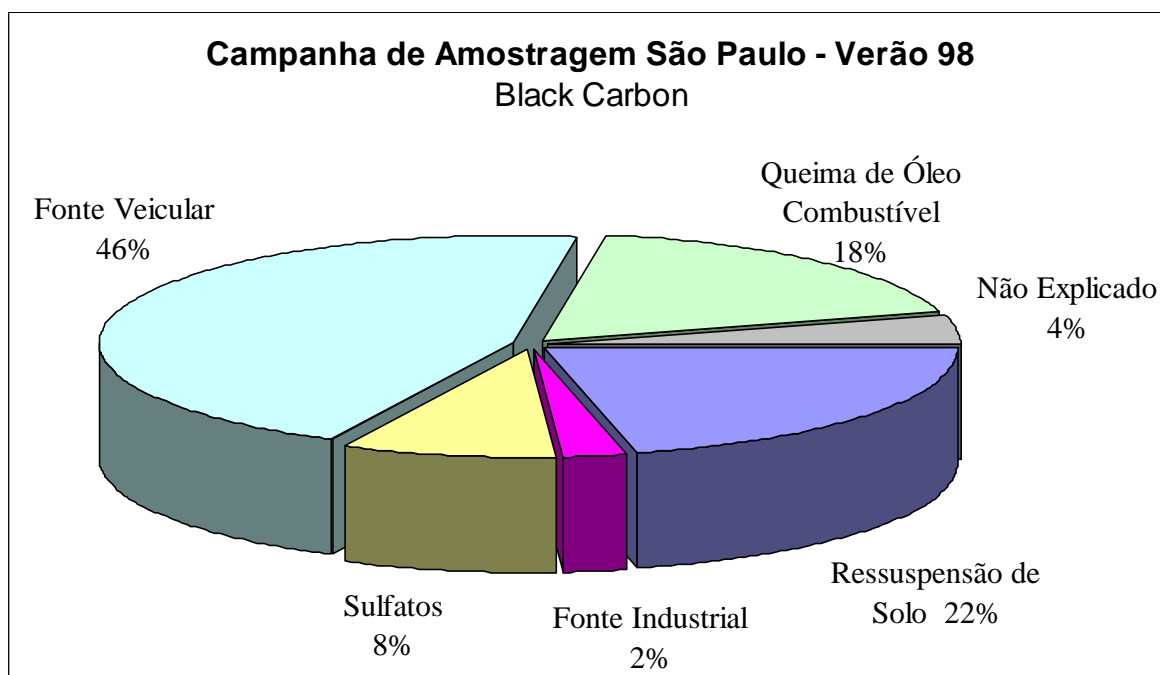
responsabilidade do transporte de veículos e parte desta componente é o próprio processo de ressuspensão do solo pelo vento. O fator de sulfatos representa 23% e 17% do $PM_{2,5}$ em suspensão na atmosfera, para os períodos de inverno e verão respectivamente. Comparando-se com a fração de sulfato de amônia obtida no balanço de massa (20% inverno), nota-se uma concordância muito boa entre métodos totalmente independentes. O componente de queima de óleo combustível representa 18% e 21% do $PM_{2,5}$ no inverno e verão respectivamente. A queima de óleo combustível é por sua vez de responsabilidade industrial. O fator diretamente associado a indústrias representa 5% do $PM_{2,5}$. Menos de 2% do $PM_{2,5}$ não foi explicado pelo modelo. A ACPA mostrou que além das fontes identificadas nos períodos de inverno e verão serem as mesmas, elas possuem a mesma participação na responsabilidade do particulado fino medido na atmosfera.

Comparando-se com resultados obtidos em campanhas de amostragem anteriores em São Paulo, verifica-se, de uma forma geral, a identificação da mesma estrutura de fontes, porém, agora foi possível se identificar na ACPA a contribuição da fonte veicular. A fonte identificada como ressuspensão de solo, em particular, no experimento SPACEX (1989) apresentou uma contribuição de 28% da fração de solo no particulado fino. A concordância entre este resultado e o obtido neste trabalho, mostram uma identificação bastante consistente desta fonte, pela ACPA.

A Figura VI.48 mostra como a concentração de BC se divide pelos fatores identificados.



(a)



(b)

Figura VI.48 : Porcentagem de concentração de black carbon associada a cada fonte identificada na ACP: (a) Campanha de Amostragem do inverno; (b) Campanha de amostragem do Verão.

A distribuição da concentração do *black carbon*, mostra que a maior parcela é devida à emissão veicular representando 45% e 46% do *black carbon* no inverno e verão respectivamente, em seguida queima de óleo combustível com 19% e 21% e ressuspensão de solo representando 19% e 22% do *black carbon* no inverno e verão. A participação de solo pode ser devida à contaminação deste com BC ou mesmo devida à alta associação que existem entre os dois fatores. Uma porcentagem de massa de BC de até 4% não foi explicada pela ACPA.

A quantificação do carbono orgânico por fontes mostra que 80% de sua massa está distribuída entre emissão veicular e solo. A fonte veicular ainda possui as maiores frações de concentração associadas a metais pesados. A fonte veicular explica 60% da massa de Cu, 40% de Pb e 28% da massa de Zn medida. A fonte de queima de óleo combustível apresenta-se responsável por cerca de 30% da massa de Pb, 30% de Zn, além de Ve Ni. A concentração de massa de S apresenta-se distribuída entre o fator sulfatos e queima de óleo combustível.

A partir da ACPA, determinou-se as principais fontes emissoras de cada um destes elementos. Isto permite definir melhor as estratégias de controle de emissão de poluentes. A ACPA também permite definir o perfil elementar quantitativo de cada uma das fontes o que será discutido em detalhes na seção VI.9.

VI.8.2. Identificação de fontes do material particulado grosso para os períodos de inverno e verão

a) Análise de Componentes Principais da fração grossa

A análise de componentes principais foi realizada sobre base de dados da fração grossa do particulado, 16 variáveis (Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Pb e MPG) e 177 amostras, obtidos na campanha de inverno de 1997. Após a rotação VARIMAX, três fatores foram retidos, explicando 89,8% da variabilidade dos dados. Para cada elemento obteve-se comunalidades próximas de um, o que indica que os fatores obtidos explicam a maior parte da variabilidade de cada variável.

Tabela VI.12 :Matriz dos Autovetores (Factor Loadings) obtida a partir da Análise de Componentes Principais, da fração grossa do aerossol, amostrado na Campanha de Inverno de 1997.

	Fator 1 Ressuspensão de Solo	Fator 2 Emissões Industriais	Fator 3 Cl	Comunalidade
Ti	0,92	0,26	0,23	0,96
Al	0,92	0,30	0,14	0,95
Si	0,92	0,30	0,23	0,98
FE	0,85	0,36	0,30	0,95
K	0,85	0,40	0,23	0,94
MPG	0,83	0,43	0,33	0,98
Ca	0,83	0,36	0,21	0,85
Mn	0,77	0,49	0,18	0,86
Sr	0,64	0,48	0,36	0,78
Cu	0,61	0,46	0,49	0,83
Ni	0,33	0,84	0,29	0,90
S	0,59	0,72	0,13	0,88
Zn	0,32	0,64	0,61	0,88
Pb	0,48	0,64	0,53	0,91
V	0,59	0,62	0,26	0,79
Cl	0,17	0,20	0,92	0,92
Autovalor	7,9	4,0	2,5	Variância Total
Variância (%)	49,3	25,0	15,6	89,8

A Tabela VI.12 apresenta os fatores encontrados na ACP para o particulado grosso, no período de inverno. O Fator 1 apresenta associação com os elementos Ti, Al, Si, Fe, K, Ca, que são elementos característicos de composição do solo com elementos contaminantes como Cu, Zn, Pb, V, Ni, Mn e S, que podem ter sido agregados a poeira de solo por deposição seca ou úmida. O Fator 2 apresenta alta associação com os elementos Ni, S, V, Zn e Pb indicando ser de uma fonte de poluição industrial. O Fator 3 apresenta-se como um fator tipicamente de Cl, com alguma associação ao Zn e Pb e também Cu. Em

outras campanhas de amostragem já foi possível a identificação de um fator com Cl e Na, caracterizando a influencia da brisa marítima que atravessa a cidade no fim da tarde (Andrade et al., 1994). O fator 3 representa a associação entre duas fontes, a emissão marítima e a emissão industrial, que podem estar associadas devido o transporte de massas de ar vindo de SE, sentido da entrada da brisa marítima.

Tabela VI.13 :Matriz dos Autovetores (Factor Loadings) obtida a partir da Análise de Componentes Principais, da fração grossa do aerossol, amostrado durante a Campanha de Amostragem do Verão de 98.

	Fator 1 Emissões Industriais	Fator 2 Ressuspensão de Solo	Fator 3 P + Solo	Fator 4 Cl	Comunalidades
Pb	0,84	0,24	0,21	0,29	0,89
Zn	0,82	0,19	0,24	0,40	0,93
S	0,80	0,46	0,12	-	0,88
Cu	0,80	0,31	0,38	0,14	0,90
Ni	0,77	0,43	-	0,12	0,80
V	0,65	0,44	0,50	0,19	0,90
MPG*	0,64	0,61	0,44	-	0,97
K	0,59	0,59	0,54	-	0,98
Ca	0,32	0,83	0,26	0,25	0,93
Sr	0,15	0,83	-	0,32	0,82
Si	0,44	0,79	0,37	-	0,96
Al	0,32	0,79	0,44	-	0,91
Ti	0,51	0,78	0,24	-	0,94
Fe	0,61	0,72	0,27	-	0,96
Mn	0,44	0,61	-	0,45	0,77
P	0,24	0,18	0,88	0,18	0,89
Cl	0,18	0,19	0,16	0,90	0,90
Autovalor	5,8	5,7	2,3	1,5	Variância Total
Variância (%)	34,0	33,5	13,7	9,1	90,2

A análise de componentes principais foi realizada sobre a base de dados da fração grossa do particulado, sobre 17 variáveis (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Sr, Pb e MPG) e 47 amostras obtidas na campanha de amostragem no período de verão. Após a rotação VARIMAX, quatro componentes foram retidas da análise, explicando 90,2% da variabilidade dos dados.

A Tabela VI.13 apresenta os fatores obtidos na ACP para a fração grossa no período de verão. Os fatores 1 e 2 representam, da mesma forma que identificado para o inverno, uma participação de fonte Industrial e outro de ressuspensão do solo. O Fator 3 foi definido basicamente pelo P com associação ao V e K. O P associado ao V pode estar indicando uma fonte de óleo combustível, porem não está muito bem caracterizada. O Fator 4 apresenta associação com Cl, indicando novamente uma possível influência do aerossol marinho, devio à entrada da brisa marítima.

b) Análise por Agrupamento da fração grossa

A análise de clusters foi realizada sobre a base de dados de particulado grosso do período de inverno e verão. O dendograma obtido, na Figura VI.49, apresentou uma boa concordância na classificação das possíveis fontes do particulado grosso com relação a obtida pela análise de componentes principais.

Basicamente como visto na ACP, foi identificado um agrupamento caracterizando solo, um segundo grupo com elementos industriais e um terceiro apenas com Cl, em um segundo nível associado ao fator industrial. A análise por agrupamento complementa aqui a ACP, identificando o Cl como um fator independente, mas associado aos metais pesados, reforçando a hipótese anterior de serem fontes distintas, porém associados devido a entrada da brisa marinha. No verão quatro agrupamentos foram selecionados. Um caracterizado por elementos de emissão industrial, o segundo somente com P, o terceiro com elementos de solo e o quarto agrupamento somente com Cl.

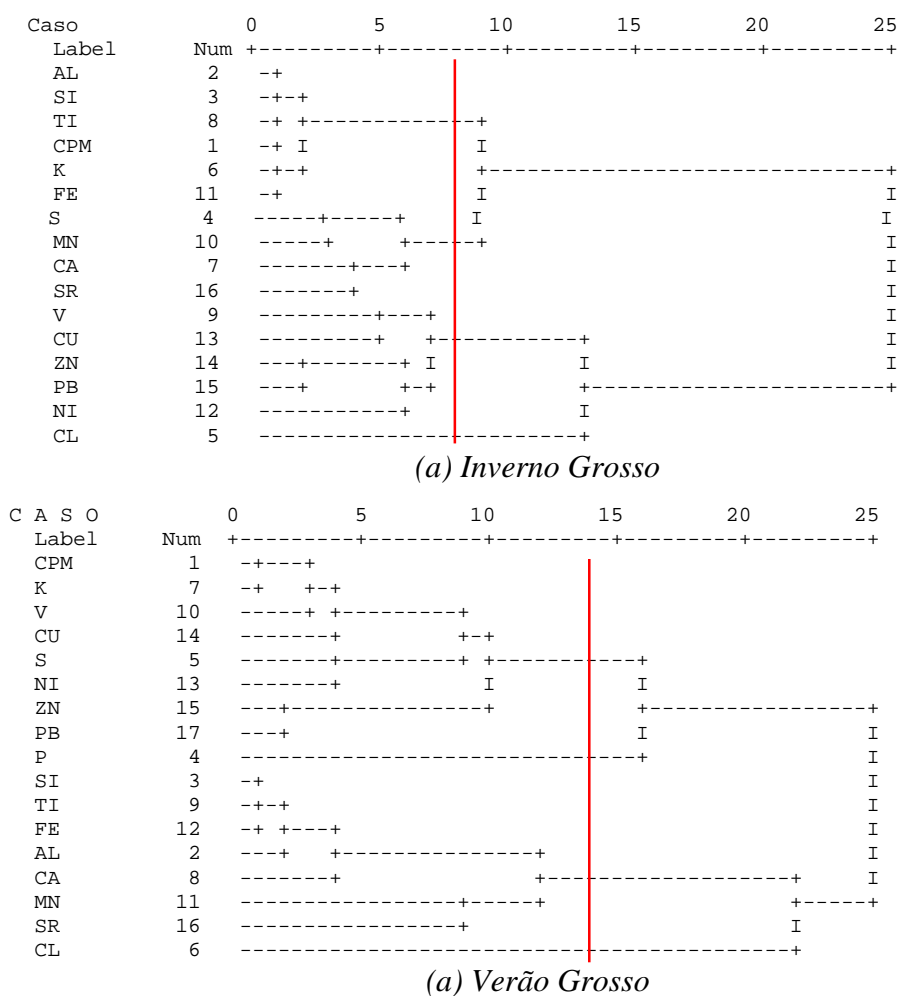


Figura VI.49 :Dendogramas obtidos pela análise por agrupamento das variáveis obtidas do particulado grosso coletado: (a) Campanha de Inverno; (b) Campanha de Verão.

c) Análise de Componentes Principais Absoluta da fração grossa

Realizando-se a ACPA pôde-se quantificar a concentração de massa elementar absoluta para cada fator identificado do particulado grosso, como apresentado na Tabela VI.14 .

Tabela VI.14 : Matriz dos Factor Loadings Absoluta, concentrações elementares associadas a cada fator, obtida pela Análise de Componentes Principais Absoluta ACPA, para o particulado grosso coletado: (a) Campanha de Amostragem do Inverno; (b) Campanha de Amostragem do Verão.

* Concentração em [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

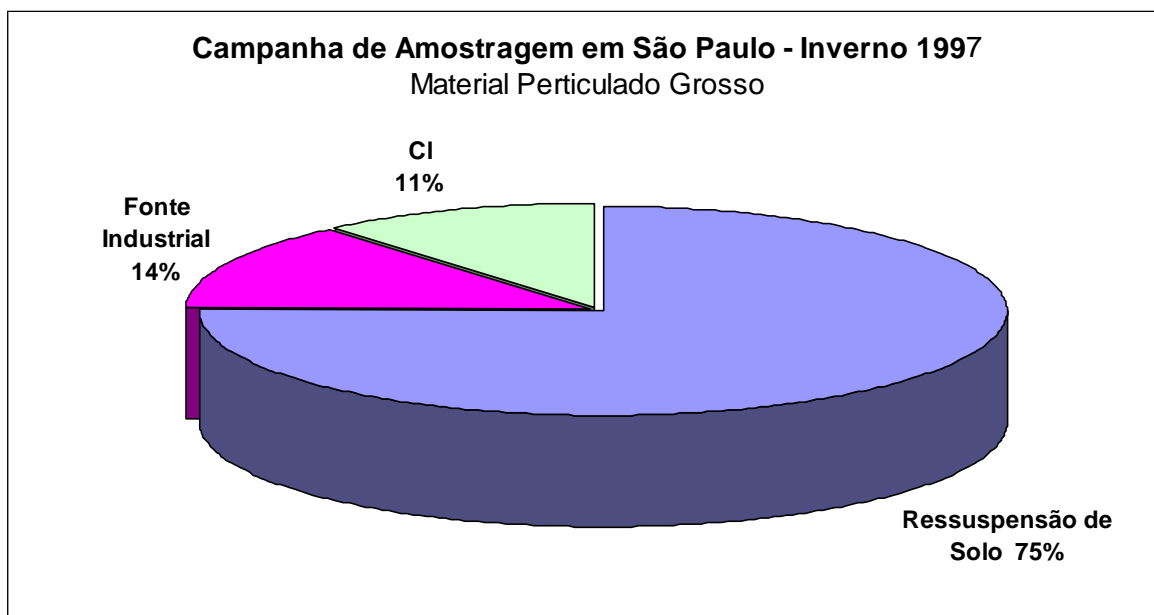
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Soma Grosso	Medido	Razão
(ng)	Ressuspensão de Solo	Emissões Industriais	Cl	(ng)	(ng)	
MPG *	35,7	6,5	5,2	46,1	47,4	0,97
Al	1316	145	70	1521	1530	0,99
Si	1888	214	171	2269	2273	1,00
S	472	178	40,8	733	691	1,06
Cl	86	26,3	118	250	230	1,09
K	404	67,6	38,2	486	510	0,95
Ca	924	136	88	1196	1148	1,04
Ti	182	17,8	16,7	217	216	1,00
V	8,3	3,1	1,4	12,6	12,7	0,99
Mn	23,5	4,9	2,1	32,0	30,5	1,05
Fe	1520	221	196	1981	1937	1,02
Ni	2,7	2,2	0,81	5,8	5,7	1,03
Cu	29,2	8,0	9,02	44,2	46,3	0,95
Zn	76,5	60,1	61	189	197	0,96
Sr	5,6	1,3	1,09	8,5	8,0	1,07
Pb	20,3	11,3	9,82	37,6	41,4	0,91

(a) Inverno particulado grosso

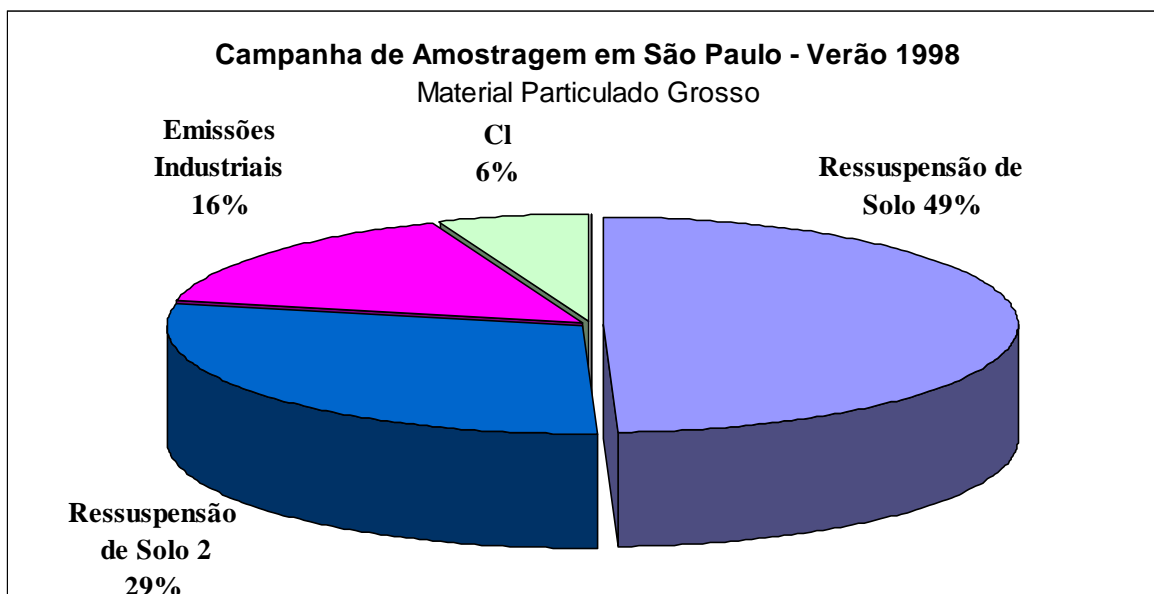
	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Soma	Medido	Razão
(ng)	Emissões Industriais	Ressuspensão de Solo	P + Solo	Cl	MPG (ng)	(ng)	
MPG *	2,9	9,2	5,4	1,1	18,6	18,9	0,98
Al	41,0	322	143	-	507	513	0,99
Si	94	553	208	35,9	892	903	0,99
P	1,3	4,6	11,0	4,1	21,0	22,1	0,95
S	96	227	66	-	390	435	0,90
Cl	2,2	7,7	5,3	30,7	45,9	46,7	0,98
K	30,1	97	70	-	197	204	0,97
Ca	36,2	302	80	91	509	519	0,98
Ti	9,7	49,4	12,6	5,7	77	79	0,98
V	1,5	2,9	2,7	0,93	8,0	8,0	1,01
Mn	1,5	7,3	0,77	5,1	14,7	15,2	0,97
Fe	93	378	121	61,4	654	674	0,97
Ni	1,2	2,4	0,53	0,82	4,9	5,1	0,96
Cu	3,0	3,1	3,2	-	9,4	10,2	0,92
Zn	24,6	16,7	17,4	34,5	93,2	93,6	1,00
Sr	0,14	2,4	-	0,93	3,5	3,6	0,97
Pb	4,0	4,3	2,9	4,6	15,9	16,4	0,97

(b) Verão particulado grosso

A distribuição de massa obtida para cada fator é representada graficamente na Figura VI.50 , de forma a mostrar a contribuição de cada fator identificado para a concentração do particulado grosso.



(a)



(b)

Figura VI.50 : Porcentagem de concentração de particulado grosso associada a cada fonte identificada na ACP: (a) Campanha de Amostragem do inverno; (b) Campanha de amostragem do Verão.

O fator solo é responsável por 75% e 78% (Ressuspensão de Solo + Solo e P) do material particulado grosso no período de inverno e verão respectivamente. O fator de ressuspensão de solo grosso também apresentou correlação significativa com o fator de emissão veicular do particulado fino, como será visto na Tabela VI.15 , isto mostra a

participação do transporte de veículos também na ressuspensão de solo grosso. O fator industrial representa 14% e 16% do particulado grosso no inverno e verão. O fator que contém o CI representa 11% e 6% do particulado grosso. O material particulado grosso é portanto representado principalmente pelos processos de ressuspensão de solo.

Da ACPA obtida da campanha realizada no inverno de 1989 (SPACEX), obteve-se para a componente solo uma representação de 60% do particulado grosso, 18% a fração industrial, e 14% a fração da componente marinha. Os valores obtidos comparados com o obtido neste trabalho mostram-se concordantes na identificação das principais fontes, onde a fonte de ressuspensão de solo é principal representante do particulado grosso, mesmo tendo sido obtida com valor 15% menor.

VI.8.3. Análise de correlação entre o particulado fino e grosso

Foi realizado uma análise de correlação entre os fatores identificados na ACPA, para as frações do particulado grosso e fino, para cada uma das campanhas de amostragem.

A Tabela VI.15 (a) apresenta as correlações entre os *factor scores* da ACP das frações fina e grossa, para o período de inverno. Uma correlação significativa de (0,66) foi obtida entre os fatores de emissão de ressuspensão de solo para o particulado fino e grosso. O fator veículos identificado no particulado fino apresenta correlação de 0,49 com o fator solo grosso. Esta elevada correlação sugere a participação dos veículos na ressuspensão do solo grosso. Os fatores industriais, fino e grosso, apresentam correlação de 0,23 significativa porém não tão elevada.

Tabela VI.15 :Tabela de correlação entre fatores da fração fina e grossa identificados pela ACPA: (a) Campanha de Amostragem Inverno; (b) Campanha de Amostragem Verão.

		GROSSO		
		Solo	Indústria	CI
FINO	Fatores			
	Ressuspensão de Solo	0,66	-	-
	Emissão Veicular	0,49	0,31	0,24
	Sulfatos	-	-	-0,25
	Queima de Óleo Combustível	-	0,34	-
	Emissão Industrial	-	0,23	-
Ressuspensão de Solo2	0,25	-	-	

(a) Inverno

	FATORES	GROSSO			
		Indústria	Solo	P + Solo	Cl
FINO	Ressuspensão de Solo	-	0,54	-	-
	Emissões Industriais	-	-	-0,53	0,42
	Sulfatos	-	-	-0,44	-0,40
	Emissões Veiculares	0,61	-	0,30	-
	Queima de Óleo Combustível	-	-	-	-

(b) Verão

Durante o período de verão a análise de correlação entre os fatores fino e grosso, Tabela VI.15 (b), apresenta uma boa correlação, de 0,54 entre os fatores solo o que indica serem provenientes da mesma fonte e de uma fonte local. Neste período obteve-se uma correlação significativa entre o fator veicular da fração fina e o fator industrial da fração grossa, o que deve ser melhor investigada. O fator industrial fino e cloro grosso apresentaram correlação de 0,42, sugerindo novamente a associação de fontes regionais localizadas a sudeste do local de amostragem com a entrada da brisa marinha carregando o Cl.

A análise de correlação entre as fontes do particulado fino e grosso complementam a análise de fontes. Foi possível verificar que a fonte veicular esta associada a ressuspensão de solo em ambas as frações de tamanho. A fonte industrial no período de verão esta associada a fonte Cl divio ao transporte de massa de ar, na entrada da brisa marinha de SE no fim da tarde.

VI.9. Assinatura das Fontes

Os perfis característicos de cada fonte da cidade de São Paulo são apresentados neste capítulo a partir dos resultados da análise de componentes principais absoluta e comparados com resultados de outros trabalhos em diferentes cidades. A razão entre as concentrações elementares e a massa de particulado inalável, PM_{10} , define o perfil de ressuspensão de solo. Já o perfil das demais fontes são apresentados pela razão entre as concentrações elementares e o particulado fino ($PM_{2,5}$).

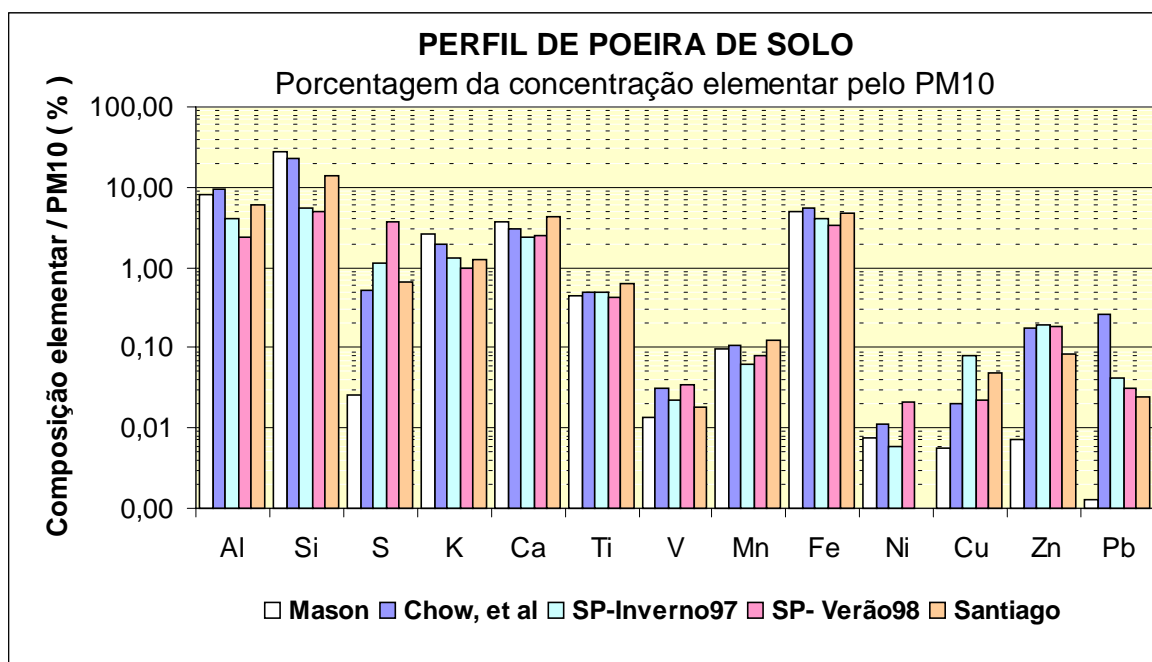


Figura VI.51 :Perfis de ressuspensão de solo obtida pela análise de componentes principais absoluta ACPA, para a cidade de São Paulo nos períodos de inverno e verão, comparados com assinatura de solo de Mason (Mason, 1966), Chow, et al. (Seinfeld e Pandis, 1998) e de Santiago do Chile (Artaxo, 1999b).

O perfil de ressuspensão de solo obtidos a partir da ACPA dos períodos de inverno e verão são mostrados na Figura VI.51, apresentam uma boa reprodutibilidade de um período para o outro, a menos de um enriquecimento de S no período de verão e de Cu no período de inverno. Os perfis obtidos para a cidade de São Paulo podem ser comparados com as assinaturas de composição média de solo da crosta terrestre tabuladas por Mason, 1966, resultados obtidos por Chow et al. na região central da Califórnia (Seinfeld e Pandis, 1998) e assinaturas obtidas por ressuspensão de solo em Santiago do Chile (Artaxo, 1999b).

A assinatura de solo de Mason fornece composição elementar de solo da crosta terrestre. Quando comparado com medidas feitas com ressuspensão de solo de centros urbanos, como em São Paulo, Santiago do Chile e Califórnia é esperado que se verificasse certo enriquecimento em metais pesados, dados pela contaminação de emissão veicular, pneus, óleo e a própria poeira do asfalto, como Cu, Zn, e Pb, como mostrado na Figura VI.51.

Chow et al.(1994) mostram resultados de medidas de ressuspensão de solo em câmara, de diferentes regiões da Califórnia para diferentes frações de tamanho, e verificam um enriquecimento de metais pesados em ressuspensão de ruas pavimentadas. Foi obtido a variação entre a razão de Carbono Orgânico e Carbono Total, para poeira ressuspendida de

ruas pavimentadas, a razão foi em torno de 86% e neste experimento em São Paulo esta razão girou em torno de 81% obtido para o período de inverno. Comparando-se os dados obtidos diretamente pelo processo de ressuspensão de solo urbano em regiões diferentes, Califórnia e Santiago do Chile, com o obtido pela análise de componentes principal absoluta na cidade de São Paulo, verifica-se valores abaixo da referência para Al, Si, um enriquecimento em S e Cu. Os demais elementos apresentam boa concordância na identificação do perfil de solo urbano. Estes resultados mostram uma boa caracterização do perfil de Solo, identificado para a cidade de São Paulo. Estudos mais específicos poderiam ser realizados em câmaras de ressuspensão para uma caracterização mais exata da assinatura deste.

O perfil da fonte Óleo Combustível obtido pela ACPA para a cidade de São Paulo é mostrado na Figura VI.52, em relação ao material particulado fino. O perfil de óleo combustível é comparado com o obtido também por ACPA em Santiago do Chile (Artaxo, 1999b) e perfil da EPA (arquivo do balanço químico de massa).

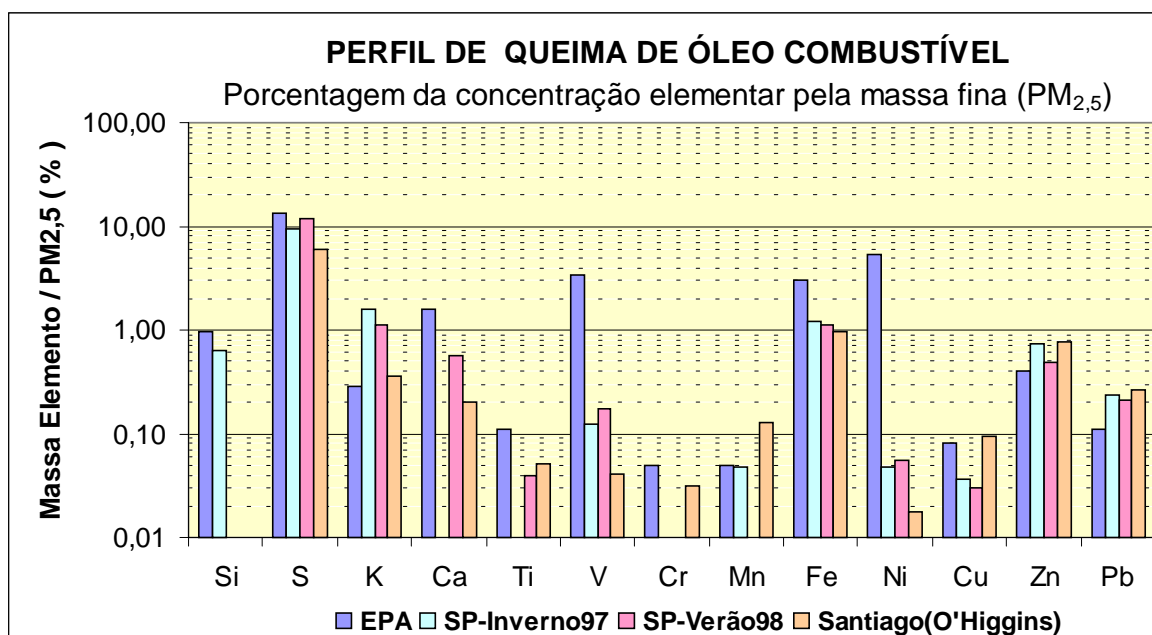


Figura VI.52 :Perfis de produtos de emissão de queima de óleo combustível, obtida pela análise de componentes principais absoluta ACPA, para a cidade de São Paulo nos períodos de inverno e verão, comparados com obtido em Santiago do Chile (Artaxo, 1999b) e assinatura de queima de óleo combustível da EPA (EPA Source Profile Library, CMB).

Os dois perfis elementares obtidos para a cidade de São Paulo nos períodos de inverno e verão apresentam uma boa concordância o que mostra a consistência entre as medidas diretas e o tratamento estatístico. Comparando com a assinatura da EPA, 1984 verifica-se que esta apresenta uma razão bastante acentuada de V e Ni comparado com a

obtida para São Paulo e também para Santiago do Chile, isto pode ser devido a referência ser antiga comparada com os óleos utilizados hoje.

O fator identificado como emissão de transporte de veículos foi bem definido pelos elementos BC e Cu, além de apresentar alta correlação com os principais gases emitidos por este, como CO, NO_x, deixando clara a identificação do fator como de emissão veicular.

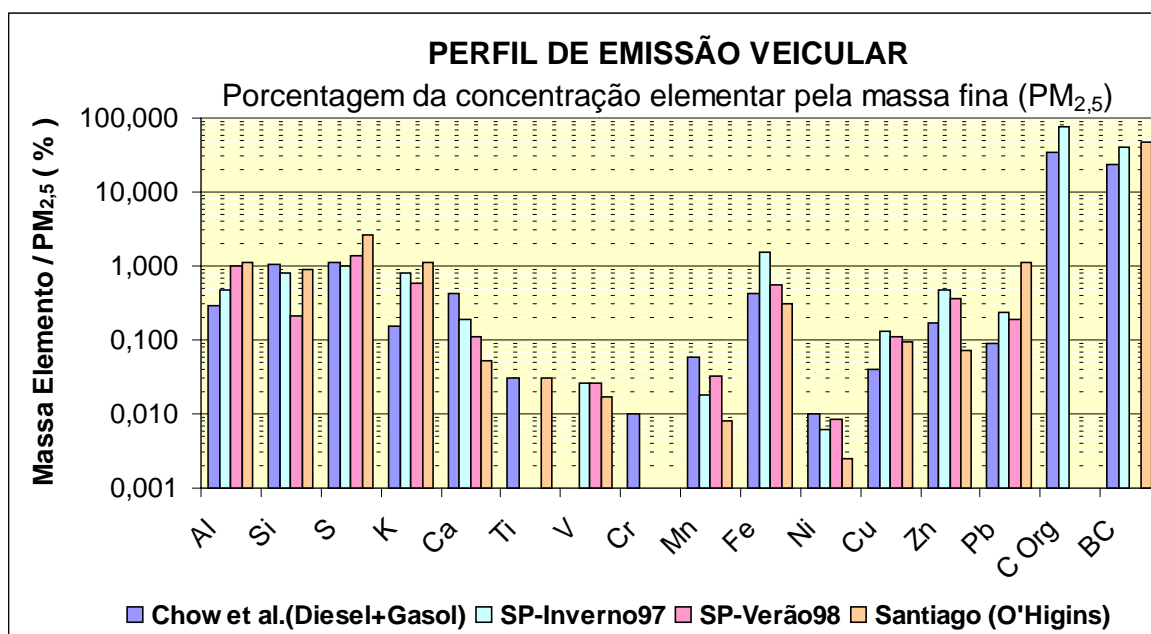


Figura VI.53 : Perfis de emissão veicular obtida pela análise de componentes principais absoluta ACPA, para a cidade de São Paulo nos períodos de inverno e verão, comparados com obtido Santiago do Chile (Artaxo, 1999b) e com assinatura de veículos, diesel e gasolina, obtidas por Chow, et al. (Chow et al., 1994).

A Figura VI.53 apresenta o perfil de emissão veicular obtidos pela ACPA para São Paulo nos períodos de inverno e verão. A reprodutibilidade do perfil obtida entre os períodos é boa apresentando algumas variações principalmente em elementos característicos de solo. Os resultados são comparados com a assinatura de emissão direta do escapamento de vários veículos, em uma média de veículos diesel e gasolina (com alguns casos de gasolina com Pb), obtida por Chow et al., 1994. De uma forma geral os perfis obtidos em São Paulo e Santiago do Chile são comparáveis as assinaturas da referência (Chow et al., 1994). Apresentam entretanto um pequeno enriquecimento em K, Cu, Zn, e Pb. O enriquecimento nestes elementos será analisado em detalhe a seguir.

Os alto valores obtidos no Pb em Santiago do Chile, era esperado visto que lá, ainda é utilizada a gasolina com Pb.

O perfil de emissão veicular apresenta também uma significativa concentração de Pb e Zn que seriam traçadores de emissões industriais. Porém a razão entre Zn, Pb e Cu

mostram diferentes perfis para cada uma das fontes industrial e emissão veicular, e podem ser comparados com resultados obtidos em Lund (Puri et al., 1996)

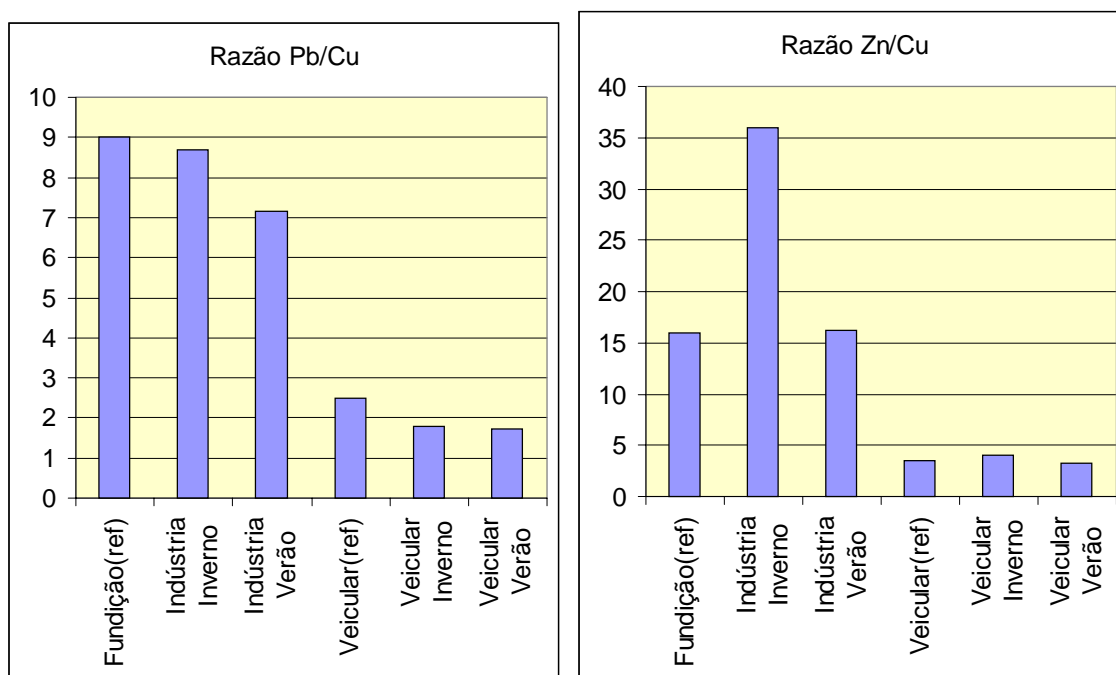


Figura VI.54 : (a) Razão entre Pb e Zn; (b) Razão entre Zn e Cu, para emissões características de indústrias de fundição e emissões veiculares, já obtidas em Lund (Puri et al., 1996) comparadas com obtidas em São Paulo nos períodos de inverno e verão.

A Figura VI.54 mostra que a razão entre Pb/Cu possuem valores da ordem de 8 no perfil de emissões de fundição enquanto, que a razão destes elementos no transporte de veículos é em torno de 2. Da mesma forma a razão entre Zn/Cu, é tida em torno de 15 para as fundições e 4 nas emissões veiculares. Desta forma verifica-se dois perfis bastante distintos para cada fonte industrial e veicular, podendo-se identificar de forma segura cada uma delas. O fator industrial do inverno de São Paulo apresenta um enriquecimento bastante acentuado do Zn em relação ao Cu, comparativamente a da referência e do obtido em São Paulo no período de verão, fato que teria que ser investigado mais detalhadamente para se encontrar uma explicação. De uma forma geral a boa concordância entre as demais razões indica uma identificação de fontes e quantificação apropriada para as fontes industrial e veicular. Seria importante também que tivéssemos uma assinatura da emissão de incineradores para que pudesse ser verificado se este é ou não responsável também pela emissão dos elementos Zn e Pb.

A ACPA permitiu identificar os perfis das principais fontes de poluentes para as regiões amostradas em São Paulo. A boa reprodutibilidade dos resultados obtidos nas duas campanhas de amostragem em diferentes locais indicam uma boa consistência da base de

dados e dos resultados da metodologia analítica. A boa concordância obtida nas comparações dos perfis de composição elementar, obtidos pela ACPA para São Paulo, com medidas de emissão direta das fontes, mostram a consistência dos resultados obtidos. Desta forma os perfis obtidos podem ser usados como base de referência de emissões de fontes da cidade de São Paulo, de forma um pouco mais precisa que a utilização de referências de outros países.

VII. CONCLUSÃO

Em um região urbana, de atmosfera complexa, como a da cidade de São Paulo foi possível por meio das metodologias analíticas e de amostragem obter a identificação e quantificação de fontes de poluentes. Em duas campanhas de amostragem uma extensa base de dados com informações sobre o material particulado e gases foi obtida. A comparação entre diferentes metodologias de amostragem, apresentou resultados compatíveis, o que permitiu a certificação da base de dados.

No período de inverno foi observado, de uma forma geral, uma grande variabilidade das concentrações de particulado inalável e gases. As concentrações de particulado inalável variaram de 20 a 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, em médias de 24 horas. O fator meteorológico apresentou-se decisivo na modulação das concentrações de poluentes. Foram identificados freqüentes períodos em que a região apresentou-se sob a ação de sistemas de alta pressão estacionários, que dificultavam a dispersão de poluentes, promovendo o acúmulo destes de um dia para outro. O acúmulo de poluentes ocasionou elevadas concentrações de particulado e gases que superaram o padrão nacional de qualidade do ar (150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em médias de 24h) em alguns dias distintos, do período de inverno. Os poluentes só se dispersavam na ocorrência de entradas de frentes frias ou condições meteorológicas favoráveis. As condições favoráveis à dispersão de poluentes estão associadas a condições de instabilidade no perfil termodinâmico atmosférico, à presença de ventos fortes ou processos de turbulência na atmosfera e ainda à ocorrência de precipitação pluviométrica.

Comparando-se os períodos de inverno e verão verifica-se uma redução de concentrações de material particulado inalável (média dos períodos de 77 e 32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente), devida à diferença entre as condições meteorológicas, que são mais favoráveis à dispersão dos poluentes no período de verão. Por outro lado, no período de verão tem-se um aumento das concentrações de poluentes produzidos fotoquimicamente devido ao aumento da radiação solar. As concentrações de *black carbon*, no verão, apresentam valores da mesma ordem de grandeza que no período de inverno nos horários de pico do tráfego de veículos, mostrando a importante participação da emissão veicular na emissão de poluentes, mesmo estando a estação de monitoramento do período de verão localizada dentro da Cidade Universitária, um pouco afastada das principais vias de transporte de veículos.

Foram utilizados equipamentos de medidas de concentração de poluentes com alta resolução temporal, o que propiciou a identificação dos ciclos diurnos de alguns compostos. Os ciclos diurnos de compostos primários como: particulado inalável, *black carbon*, CO, NO_x, SO₂, apresentaram perfis semelhantes, modulados basicamente pela variação da Camada limite Atmosférica somada às variações das emissões de poluentes. Os máximos de concentrações foram coincidentes com o pico de tráfego de veículos, em torno das oito horas da manhã e das oito horas da noite. No decorrer da tarde observou-se baixas concentrações de poluentes. Neste período ocorre o máximo da formação da Camada de Mistura, com topo em altitudes acima de 1.000 m, o que favorece a diluição dos poluentes. Durante a noite foram freqüentes as ocorrências de inversões térmicas em altitudes abaixo de 200 m. A formação desta Camada Limite Noturna promoveu concentrações elevadas durante a madrugada, chegando a 200 – 250 µg/m³ durante 5 horas consecutivas por várias vezes.

Os processos de produção secundária do carbono orgânico e do ozônio foram observados. A razão entre *black carbon* e carbono orgânico apresentou um enriquecimento de carbono orgânico, indicando uma possível produção secundária deste composto no decorrer do dia. O ciclo diurno do O₃ apresentou um perfil diferente do obtido para o PM₁₀ e gases CO, NO_x e SO₂. Os máximos de concentração foram observados em torno das 15 horas, quando se atinge o máximo da temperatura diurna, propiciando a produção fotoquímica deste.

Estas análises mostram que a qualidade do ar durante a manhã, noite e madrugada, é comprometida possuindo altas concentrações de particulado inalável, CO e NO_x. Durante a tarde o comprometimento é devido às altas concentrações de compostos produzidos fotoquimicamente, como o ozônio e material particulado orgânico.

As medidas dos compostos carbonáceos (*black carbon* e carbono orgânico) possibilitaram obter por completo o balanço de massa do particulado fino, que chegaram a valores comparáveis aos de outros centros urbanos. Uma significativa fração do particulado fino de 44% e 35% no inverno e verão respectivamente é constituída por carbono orgânico. Trabalhos na literatura apontam que não são conhecidas todas as formas de carbono orgânico presentes na atmosfera e é desconhecido quão nocivos estes podem ser à saúde da população (Turpin, 1999), o que leva a uma maior atenção da comunidade científica, com relação a este composto, visto que este representa uma significativa parcela da massa do material particulado fino. O *black carbon* representa, em média 21% e 28%

do MPF nos períodos de inverno e verão. A concentração de *black carbon* é relevante pois este possui propriedades de absorção da radiação solar produzindo efeitos significativos nos processos radiativos atmosféricos (Martins, 1999a). O total de material carbonáceo representa 65% e 63% do particulado fino e o componente de material inorgânico estimado, representa 32% e 40% do particulado fino no período de inverno e verão respectivamente. Ainda com relação a componente inorgânica do MPF os compostos de sulfatos, estimados a partir do S, apresentaram elevada fração do particulado fino de 20% e 30% no período de inverno e verão respectivamente. Estes compostos, por serem solúveis em água, são potenciais núcleos de condensação de nuvens e também prejudiciais à saúde, podendo atacar as vias respiratórias superiores (Seinfeld, 1986).

A identificação das principais fontes de poluentes na região estudada foi obtida a partir de modelos receptores, utilizando-se técnicas de análise estatísticas multivariadas. A Análise de Componentes Principais e a Análise de Clusters apresentaram resultados extremamente concordantes na identificação de fontes. Isto indicou uma boa consistência da base de dados e levou a confiabilidade nos resultados obtidos, visto que são metodologias de princípios diferentes.

As fontes ou processos de formação de poluentes, identificados para os períodos de inverno e verão, foram os mesmos apesar das amostragens terem ocorrido em locais e períodos diferentes. Isto mostra a homogeneidade das estruturas de fontes de poluentes e a robustez das metodologias utilizadas em diferentes regiões da cidades em diferentes períodos do ano. As principais diferenças observadas são devidas as condições atmosféricas de dispersão de cada período. Comparando com resultados obtidos em outras campanhas na região de São Paulo (Andrade, 1993), obteve-se rigorosamente a mesma fração de contribuição de solo no particulado, mostrando uma boa consistência na identificação deste fator. Os compostos orgânicos e os gases medidos serviram como traçadores de emissão veicular e permitiram identificar na ACPA, a fração do particulado devido à emissão de transportes.

Foram identificados 5 fatores para a fração fina do aerossol. A fonte de emissão veicular explicou 28% e 24% da massa de particulado fino no período de inverno e verão respectivamente. Os traçadores V e Ni identificaram a fonte de queima de óleo combustível em indústrias, representando 18% e 21% da massa do MPF. Traçadores de poeira de solo (Al, Si, Ti, Fe) identificaram a fonte de ressuspensão de solo representando 25% e 30% da massa do MPF. A componente de sulfatos explicou 23% e 17% da massa

do particulado fino no inverno e verão respectivamente. Os sulfatos são formados a partir do SO_2 emitido por veículos e principalmente processos industriais. Apesar das baixas concentrações de SO_2 medidas na atmosfera, uma fração representativa de sulfatos provenientes da oxidação do SO_2 , está presente na forma de partículas na fração fina do aerossol. O restante do $\text{PM}_{2,5}$ de 5% e 6% do MPF no inverno e verão, representa as emissões de metais pesados de indústrias de fundição de metais não ferrosos ou ainda de incineradores. Menos de 2% do material particulado fino não foi explicado pelo modelo.

Para a fração de particulado grosso foram identificadas três fontes. O fator majoritário desta fração de tamanhos é a ressuspensão de solo, representando 75% e 78%, do material particulado grosso (MPG) no período de inverno e verão respectivamente. A fonte industrial representa 16% e 14% do MPG, identificada pelos elementos Pb, Zn, V, Ni, Cu, S. Um terceiro fator representa partículas de emissão marinha, identificadas pela assinatura de Cl. O Cl apresenta-se associado a metais pesados como Pb, Zn, Cu, representando 11% e 6% do particulado grosso no inverno e verão respectivamente. A presença do Cl indica a entrada da brisa marinha a SE da cidade (Andrade et al., 1994) e a associação com elementos industriais uma possível contaminação desta massa de ar na região industrial do grande ABC.

No decorrer de toda a análise, foi identificada a significativa influência da circulação de veículos na emissão de particulado e gases na atmosfera de São Paulo. Além da identificação da emissão veicular direta, o tráfego de veículos se mostrou responsável por parte da ressuspensão de poeira de solo, e também pela formação de O_3 fotoquimicamente a partir de precursores emitidos pelos veículos (NO_2 e hidrocarbonetos).

Obteve-se os perfis elementares das fontes solo, veicular e óleo combustível para a cidade de São Paulo a partir da ACPA. Os perfis relativos fornecem a estrutura de composição elementar em relação a concentração de massa correspondente a cada uma das fontes. A comparação com assinaturas realizadas em outros centros urbanos permitiu verificar a boa concordância entre os resultados e certificar os resultados obtidos pela análise estatística. Estes perfis podem portanto ser utilizados como referencia de assinaturas de fontes, para a cidade de São Paulo.

As campanhas de amostragem realizadas nos dois períodos permitiram uma ampla abordagem da questão da poluição de partículas de aerossol e alguns gases na cidade de São Paulo. Porém, há muitos estudos que devem ser realizados para um significativo avanço no melhor conhecimento da poluição de centros urbanos, para uma melhor

qualidade de vida da população e para um melhor controle dos efeitos dos poluentes nas possíveis alterações climáticas locais ou regionais.

VII.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestão complementar ao estudo da poluição em um centro urbano seguem alguns tópicos identificados como importantes e necessário. A obtenção dos perfis elementares, a partir de medidas diretas das fontes, de emissão de veículos diesel e gasolina, e de ressuspensão de poeira de solo, da cidade de São Paulo. Como uma nova alternativa à Análise de Componentes Principais, pode-se melhorar ainda mais as análises estatísticas de identificação de fontes em estudos de qualidade do ar, utilizando-se novas metodologias de análise multivariada, como a *Positive Matrix Factorization* (Paterson et al., 1999). Esta metodologia gera uma matriz de *factor loadings* com fatores não negativos, o que facilita a interpretação dos resultados.

A utilização de medidas térmicas de carbono, com diferenciações de frações de *black carbon* e carbono orgânico (Watson, 1994), pode ser útil na quantificação em modelos receptores, permitindo a identificação da emissão veicular discriminando a contribuição de veículos diesel e gasolina para a poluição da cidade. Tendo-se mais esta classificação, medidas preventivas mais eficazes poderiam ser tomadas. Um estudo detalhado sobre os compostos orgânicos presentes na atmosfera vem se mostrando cada vez mais relevante, visto a significativa presença deste composto na fração do particulado fino.

A caracterização do perfil vertical das concentrações de material particulado e gases na atmosfera juntamente com monitoramento meteorológico, seriam importantes para a compreensão da dinâmica destes compostos e dos processos de envelhecimento das partículas na atmosfera. Conhecendo-se a variação de composição e tamanho das partículas e suas propriedades higroscópicas ao longo do perfil vertical, pode-se identificar a potencialidade destes compostos na formação de nuvens e na alteração das condições radiativas da atmosfera.

Imagens fornecidas por satélites, fornecem diferentes propriedades da camada da poluentes que cobrem os grandes centros urbanos. Estas informações são essenciais para complementar as análises das propriedades ópticas do aerossol urbano e identificar qual o impacto radiativo destes compostos em uma escala regional.

Outro trabalho complementar importante seria a determinação da eficiência dos processos de transporte de poluentes pelas massas de ar para outras regiões.

VIII. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGENDA 21 (1996). Secretaria Municipal do Verde e do Meio Ambiente, Prefeitura do município de São Paulo.
- ANDRADE, M. F. (1993). *Identificação de Fontes de Matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo*. São Paulo. **Dissertação de Doutorado**, Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- ANDRADE, M.F., ORSINI, C., MAENHAUT, W. (1994). Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, Vol. 28, No. 14, p.2307-2315.
- ANDRADE, M.F., DIAS, M.A.F.S. (1999). *Precipitation Trends and the Effects of Aerosol: Urban Climate Change in São Paulo*. IN: International Conference on Environmental Physics. Brasilia, Brasil.
- ARTAXO, P., ORSINI C. (1987). *PIXE and receptor models applied to remote aerosol source apportionment in Brazil*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, B22, p.259-263.
- ARTAXO, P., MAENHAUT, W., STORMS, H., GRIECKEN, R.V. (1990). *Aerosol Characteristics for the Amazon Basing during the wet season*. **Journal of Geophysical Research**. 95D, p.16971-16985.
- ARTAXO, P., CASTRO, W.E., FREITAS, M., LONGO, K.M. (1995). *Receptor Modelling of Atmospheric aerosols in the urban area of São Paulo*. IN: Applied Research on air pollution using nuclear-related analytical techniques, **IAEA** (International Atomic Energy Agency). Publication NAHRES-26, 5-1, p.5-11.
- ARTAXO, P., CASTANHO, A.D.A. (1998). *Aerosol Concentrations and Source apportionment in the urban area of São Paulo, Brazil*. Submitted for publication in the **IAEA** (International Atomic Energy Agency) TEC DOC series. Fevereiro 98.
- ARTAXO, P., CASTANHO, A.D.A., YAMASOE, M.A., MARTINS, J.V., LONGO, K. M. (1999a). *Analysis of Atmospheric aerosols by PIXE: the importance of real time and complementary measurements*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, B 150, p.312-321.
- ARTAXO, P., OYOLA, P., MARTINEZ, R. (1999b). *Aerosol Composition and Source Apportionment in Santiago de Chile*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, B150, p.409-416.
- AYRES, G. P., KEYWOOD, M. D., GRAS, J. L. (1999). *TEOM vs Manual Gravimetric Methods for Determination of PM_{2,5} Aerosol Mass Concentration in Urban Australia*. **Atmospheric Environment**, Technical Note, Vol.33, No.22, p.3717-3721.
- BARON, P.A., WILLEKE, K. (1992). Chapter: *Gas and Particle Motion* IN: *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*. New York, Van Nostrand Reinhold, p.23-40.

- BATTARBEE, J. L., ROSE, N. L., LONG, X. (1997). *A Continuous, High Resolution Record of Urban Airborne Particulates Suitable for Retrospective Microscopical Analysis*. **Atmospheric Environment**, Vol.31, No.2, p.171-181.
- BOMBELKA, E.; RICHTER, F.W.; RIES, H.; WÄTJEN, U. (1984). *Large scale intercomparison of aerosol trace element analysis by different analytical methods*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, Vol.3, p.296-300.
- BROCCO, D., FRATARCANGELI, R., LEPORE, L., PETRICCA, M., VENTRONE, I. (1997). *Determination of Aromatic Hydrocarbons in Urban Air of Rome*. **Atmospheric Environment**, Vol.31, No.4, p.557-566.
- CAHILL, T.A., ELDRED, R.A.; BARONE, J., ASHBAUGH, L. (1979). *Ambient Aerosol sampling with stacked filter units*. **Report Federal Highway Administration FHWA-RD-78-178**. Davis, Air Quality Group, University of California, 73p.
- CAHILL, T.A., (1995). *Composition Analysis of atmospheric aerosols*. In: Johansson, S.E.; Campbell, J.L.; Malmqvist, K.G., ed. **Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry**. New York, John Wiley & Sons, p.237-311 .
- CAMPBELL, J.L. (1995). *Instrumentation, fundamentals, and quantification*. In: Johansson, S.E.; Campbell, J.L.; Malmqvist, K.G., ed. **Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry**. New York, John Wiley & Sons, p.19-99.
- CCOYLLO, O.R.S. (1998). *Interação entre os poluentes atmosféricos e a circulação local na cidade de São Paulo*.
- CETESB (a1997). *Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo*. **Publicação CETESB**. Série de Relatórios/ CETESB ISSN 0103-4103, São Paulo.
- CETESB (b1997). *Relatório Operação Inverno 1997*. **Publicação CETESB**. Série de Relatórios/ CETESB, São Paulo.
- CHILD, D. (1970). *The essentials of Factor Analysis*. Hold, Rinehart & Winston Ltd., London.
- CHOW, J.C., WATSON, J.G., HOUCK, J.E., PRITCHETT, L. C., ROGERS, C.F., FRAZIER, C.R., EGAMI, R.T. (1994). *A laboratory Resuspension Chamber to Measure Fugitive Dust Size Distributions and Chemical Compositions*. **Atmospheric Environment**, Vol.28, No.21, p.3463-3481.
- CHOW, J. C., WATSON, J. G., LU, Z. (1996). *Descriptive Analysis of PM_{2,5} and, PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX*. **Atmospheric Environment**, Vol.30, No.12, p.2079-2112.
- CORREIA, A. L. (1998). *Aerossóis Atmosféricos na Antártica: sazonalidade, composição elementar e relação com "El Niño"*. São Paulo. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- COUNTESS, R. J., WOLFF, G. T. AND CADLE, S. H. (1980). *The Denver winter aerosol: a comprehensive chemical characterization*. **Journal of Air Pollution Control Association**, 30, p.1194-1200.
- EARTHWATCH, (1992). *Urban air pollution in megacities of the world*, Global Environment Monitoring System, UNEP, WHO.

- EHRMAN, S. H., PRATSINIS, S. E., YOUNG, J. R. (1992). *Receptor modeling of the fine aerosol at a residential Los Angeles site*. **Atmospheric Environment**, Vol.26B, No.4, p.473-481.
- EPA (1999). Consulta na página da internet da Agência de Proteção Ambiental Americana. www.epa.gov.
- FERNANDES, E. (1997). *Mercurio Atmosférico na Amazonia e Estudo de Caso em Alta Floresta*. São Paulo. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- GERAB, F. (1996). *Técnicas Analíticas Nucleares Aplicadas à Medida em Larga escala de Aerossóis Atmosféricos na Região Amazônica*. São Paulo. **Dissertação de Doutorado** – Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- HEIDAM, N.Z. (1982). *Atmospheric aerosol factor models, mass and missing data*. **Atmospheric Environment**, Vol.16, p.1923-1931.
- HENRY, R.C., LEWIS, C.W.; HOPKE, P.K.; WILLIAMSON, H.J. (1984). *Review of Receptor Models Fundamentals*. **Atmospheric Environment**, Vol.18, N.8, p.1507-1515.
- HENRY, R.C. (1991). *Multivariate Receptor Models*. In: Hopke, P.K., ed. **Receptor Modeling for Air Quality Management**. Amsterdam, Elsevier, p.117-147.
- HESS, S.L. (1959). *Introduction to Theoretical Meteorology*. Holt, Rinehart and Winston, New York, p. 362, Cap.5.
- HOPKE, P.K. (1985). *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*. Wiley, New York
- HOPKE, P., K., XIE, Y., RAUNEMA, T., BIEGALSKI, S., LANDSBERGER, S., MAENHAUT, W., ARTAXO, P., AND COHEN, D. (1997). *Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM₁₀ Sampler*. **Aerosol Science and Technology**, 27, p.726-735.
- IPTNOTÍCIAS (1997). *Poluição em trânsito*. **Publicação do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S.A.** – IPT. Ano 8, 44, p.6-8.
- JOHNSON, R., WICHERN, D. (1982). *Applied Multivariate Statistical Analysis* – Third edition, New Jersey.
- JOHANSSON, S.A.E., CAMPBELL, J.L. (1988). *PIXE: A novel technique for elemental analysis*, editora John Wiley and Sons Ltd.
- KAISER, H.F. (1959). *Computer Program for Varimax rotation in factor analysis*, **Educ. Psychol. Meas.**, 33, p.99-102.
- KASPARIAN, J., FREJAFON, E., RAMBALDI, P., YU, J., VEZIN, B., WOLF, J.P., RITTER, P AND VISCARDI, P. (1998). *Characterization of Urban Aerosol Using SEM-Microscopy, X-Ray Analysis and Lidar Measurements*. **Atmospheric Environment**, Vol.32, No., 17, p.2957-2967.
- LIN, C.A. (1997). *Efeitos da Poluição Atmosférica sobre a Morbidade Respiratória Aguda na População infantil de São Paulo*. **Dissertação de Doutorado**. Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo.

- LOUREIRO, A.L., RIBEIRO, A.C., ARTAXO, P., YAMASOE, M.A. (1994). *Calibration of reflectometer system to measure black carbon and field intercomparison in the Amazon Basin*. **5th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere**, Berkley, California, USA.
- MACCHIONE, M. (1999). São Paulo. Dissertação de Doutorado. Instituto de Química da Universidade de São Paulo.
- MARTINS, J.V. (1994). *O desenvolvimento de técnicas analíticas nucleares aplicadas à análise de anéis de crescimento de árvores da Amazônia e outros materiais*. São Paulo. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- MARTINS, J.V. (1999a). *O Efeito de Partículas de Aerossol de queimadas da Amazônia no balanço Radiativo da Atmosfera*. São Paulo. **Dissertação de Doutorado**. Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- MARTINS, J.V. (1999b). *Comunicação pessoal*. São Paulo. Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
- MASON, J. (1966). *Principles of Geochemistry*. John Wiley & Sons.
- MIRANDA, J., SUÁREZ, A. L., GUTIÉRREZ, R. P., GONZÁLEZ, S., LUCIO, O.G., ANDRADE, E., MORALES, J. R., SOBARZO, M. J. A. (1998). *A study of atmospheric aerosols from five sites in Mexico city using PIXE*. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research**, B136-138 p.970-974.
- MURRAY, F. (1998). *Sección 2.1. Impactos en la Salud*. Editado por Kuylenstierna, J., Hicks, K., Herrera, R. IN: *Contaminación Atmosferica Regional en los Países en Desarrollo*. **SEI – Stockholm Environment Institute**.
- NOVAKOV, T. AND CORRIGAN, C.E. (1995). *Thermal characterization of biomass smoke particles*. *Mikrochem. Acta*, 119, p.157-161.
- ORSINI, C., ARTAXO, P.; TABACNIKS, M. (1984). *The São Paulo PIXE system and its use on a national monitoring air quality program*. **Nuclear Instruments & Methods in Physics Research**, Vol.231, pg. 462-465.
- ORSINI, C., TABACNIKS, M., ARTAXO, P.; ANDRADE, M.F., KERR, A.S. (1986). *Characteristics of Fine and Coarse Particles of Natural and Urban Aerosols of Brazil*. **Atmospheric Environment**, Vol.20, p. 2259-2269
- PAKKANEN, T., HILLAMO, R.E., KERONEN, P., MAENHAUT, W., DUCASTEL, G., PACYNA, J. (1996). *Sources and Physico-Chemical Characteristics of the atmospheric Aerosol in Southern Norway*. **Atmospheric Environment**, Vol.30, No.9, p.1391-1465
- PANDIS, S.N., HARLEY, R.A., CASS, G.R AND SEINFELD, J.H. (1992). *Secondary Aerosol formation and Transport*. **Atmospheric Environment**, Vol.26A, p.2269-2282.
- PANDIS, S.N., WEXLER, A.S. AND SEINFELD, J.H. (1993). *Secondary Aerosol formation and Transport -II. Predicting the Ambient secondary aerosol size distribution*. **Atmospheric Environment**, Vol.27A, p.2403-2416.
- PARKER, R.D., BUZZARD, G.H., DZUBAY, T.G., BELL, J.P. (1977). *A two stage respirable aerosol sampler using Nuclepore filters in series*. **Atmospheric Environment**, V.11, p.617-621.

- PATERSON, K. G., SAGADY, J. L., HOOPER, D. L., BERTMAN, S. B., CARROLL, M. A., SHEPSON, P. B. (1999). *Analysis of Air Quality Data Using Postive Matrix Factorization*. **Environmental Science and Technology**, Vol.33, No.4, p.635-641.
- PURI, E. S. S., HANSSON, H. C., EDNER, H. (1996). *Urban air pollution source apportionment using a combination of aerosol and gas monitoring techniques*. **Atmospheric Environment**, Vol.30, No.15, p.2795-2809.
- REID, J.S., HOBBS, P. V., LIOUSSE, C., MARTINS, J. V., WEISS, R.E. AND ECK, T.F. (1998). *Comparison of techiques for measuring shortwave absorption and black carbon content of aerosol from biomass burning in Brazil*. **Journal of Geophysical Research**, Vol.103, No.D24, p. 32,031-32,040.
- SALDIVA, P.H.N., KING, M., DELMONTE, V.L.C., MACCHIONE, M., PARADA, M.A.C., DALIBERTO, M.L., SAKAE, R.S., CRIADO, P.M.P., SILVEIRA, P.L.P., ZIN, W.A., BOM, G.M. (1992). *Respiratory Alterations due to urban air pollution: an experimental study in rats*. **Environmental Research**, Vol.57, p.19-33.
- SALDIVA, P.H.N., LICHTENFELS, A.J.F.C., PAIVA, P.S.O., BARONE, I.A., MARTINS, M.A., MASSAD, E., PEREIRA, J.C.R., XAVIER, V.P., SINGER, J.M., BOHM, G.M. (1994). *Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: a preliminar report*. **Environmental Research**. Vol.65, p.218-225.
- SALDIVA, P.H.N., POPE, C.A., SCHWARTZ, J., DOCKERY, D.W., LICHTENFELS, A.J., SALGE, J.M., BARONE, I., BOHM, G.M. (1995). *Air pollution and mortality in elderly people: a time-series study in São Paulo, Brazil*. **Arch. Environmental Health**., Vol.50, p.159-163.
- SCHWARTZ, J. (a1994). *What are people dying of on high air pollution days?* **Environmental Research**, Vol.64, p.26-35.
- SCHWARTZ, J. (b1994). *Air Pollution and daily mortality: a review and meta analysis*. **Environmental Research**, Vol.64, p.36-52.
- SEINFELD, J.H. (1986). *Atmospheric Chemistry and Phisics of Air Pollution*. Wiley, New York, U.S.A.
- SEINFELD, J.H., PANDIS, S.N. (1998). *Atmospheric Chemistry and Phisics from Air Pollution to Climate Change*. Wiley, New York, U.S.A.
- STMSP, (1999). *A região Metropolitana de São Paulo*. Consulta internet, endereço eletrônico: <http://www.stmsp.com.br/rmsp.html>.
- STULL, R.B. (1991). Mean Boundary Layer Cgcharacteristics. In: An Introduction to Boundary Layer Meteorology. Kluwer Academic Publishers, Boston. Capítulo 1, p.2-26.
- SWEET, C. W., GATZ, D. F. (1998). *Short Communication Summary and Analysis of available PM_{2,5} Measurements in Illinois*. **Atmospheric Environment**, Vol.32, No.6, p.1129-1133.

- TURPIN, B. J., CARY, R. A., HUNTZICKER, J. J. (1990). *An In Situ, Time-Resolved Analyser for Aerosol Organic and Elemental Carbon*. **Aerosol Science and Technology**, Vol.12, p.161-171.
- TURPIN, B. (1999). *Options for Characterizing Organic Particulate Matter*. **Environmental Science & Technology**, febl, p. 76A-78A.
- VAN ESPEN, P., NULLENS, H., MAENHAUT, W. (1979). *AXIL*. In: Newbury, D.E., ed. *Microbeam Analysis*. San Francisco Press.
- WALLACE, J.M., HOBBS, P.V. (1977). *Atmospheric Science – An Introductory Survey*. **Academic Press**, San Diego.
- WATSON, J.G., CHOW, J.C., LOWENTHAL, D.H., PRITCHETT, L.C. AND FRAIZER, C.A. (1994). *Differences in the Carbon Composition of Source Profiles for Diesel and Gasoline Powered Vehicles*. **Atmospheric Environment**, Vol.28, No.15, p. 2493-2505.
- YAMASOE, M.A. (1994). *Estudo da composição elementar e Iônica de Aerosóis emitidos em queimadas na Amazônia*. São Paulo. **Dissertação de Mestrado**. Instituto de Física da Universidade de São Paulo.
- ZMIROU, D. (1996). *Some Issues on Health Impacts of Air Pollution*. In: *ERCA- Physics and Chemistry of the atmospheres on the Earth and other objects of the solar system*. Edited by Bourton, C. Vol.2, p. 265-276.