

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

**IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE POLUIÇÃO
ATMOSFÉRICA NA CIDADE DE SÃO CARLOS – SP**

SIMONE ANDRÉA POZZA

Dissertação de Mestrado

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

**IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE POLUIÇÃO
ATMOSFÉRICA NA CIDADE DE SÃO CARLOS – SP**

SIMONE ANDRÉA POZZA

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos como
parte dos requisitos necessários à obtenção
do título de Mestre em Engenharia Química,
área de Pesquisa e Desenvolvimento de
Processos Químicos.

São Carlos - SP
2005

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

P893if

Pozza, Simone Andréa.

Identificação das fontes de poluição atmosférica na
cidade de São Carlos-SP / Simone Andréa Pozza. -- São
Carlos : UFSCar, 2005.

104 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2005.

1. Aerossóis. 2. Perfil de fonte. 3. Material particulado. 4.
Poluição atmosférica. 5. CBM8. I. Título.

CDD: 660.294515 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE
MESTRADO DE **SIMONE ANDRÉA POZZA**, APRESENTADA AO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 23 DE MARÇO DE 2005.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. José Renato Coury
Orientador, PPG-EQ/UFSCar

Prof. Dr.Josmar Davilson Pagliuso
EESC/USP

Prof. Dr.José Antonio Silveira Gonçalves
PPG-EQ/UFSCar

Aos meus amados pais

"O valor das coisas não está no tempo que elas duram, mas na intensidade com que acontecem. Por isso, existem momentos inesquecíveis, coisas inexplicáveis e pessoas incomparáveis."
(FERNANDO PESSOA)

"Não deixe que a saudade sufoque, que a rotina acomode, que o medo impeça de tentar. Desconfie do destino e acredite em você. Gaste mais horas realizando que sonhando, fazendo que planejando, vivendo que esperando porque, embora quem quase morre esteja vivo, quem quase vive já morreu."
(LUIZ FERNANDO VERÍSSIMO)

"A morte do homem começa no instante em que ele desiste de aprender."
(ALBINO TEIXEIRA)

Agradecimentos

Em primeiro lugar a Deus.

Aos meus pais que me deram alicerce para mais essa fase de aprendizado.

Ao meu irmão Evandro.

À toda minha família por compreender as minhas longas ausências.

Ao Prof. Dr. José Renato (Zezão) pela orientação, incentivo, confiança e amizade durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos integrantes do nosso grupo de pesquisa que, muitas vezes acima de suas próprias responsabilidades, me auxiliaram com companheirismo e franqueza em aspectos profissionais e pessoais para a conclusão deste trabalho, em especial ao colega Ricardo. Como não tenho como classificar as demais pessoas do grupo de acordo com sua importância, já que sou grata a todos com muito carinho e admiração, coloco-as em ordem alfabética: Fred, Júlia, Mariane e Vanessa.

Ao Prof. Dr. José Antonio pelas diversas e expressivas colaborações.

Aos colegas do Laboratório de Controle Ambiental I, em especial à amiga Elisângela (saudade...).

Às grandes amigas e companheiras, quase irmãs, Camila e Stella, pela amizade, convivência e constante presença e precioso apoio em tantas horas importantes.

A todos os amigos conquistados em São Carlos, que de alguma forma colaboraram na minha adaptação.

A todos os professores, funcionários e alunos do DEQ/UFSCar por sua assistência.

À CAPES, CNPQ e FAPESP pelo suporte financeiro.

Ao CENA/USP, na pessoa do Prof. Virgílio, pelos serviços de análises químicas.

À COPERSUCAR e EMBRAPA, pela disponibilização de área e equipe técnica para realização do experimento para obtenção de perfil de queimada real de cana de açúcar.

SUMÁRIO

Agradecimentos	i
SUMÁRIO	ii
LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABELAS	vi
NOMENCLATURA	vii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Aerossóis	3
2.2 Padrões de Qualidade do Ar e Legislação Ambiental.....	5
2.3 MP e Saúde Humana.....	8
2.4 Modelo Receptor.....	11
2.5 Importância da Obtenção de Assinaturas de Fontes	16
2.6 Fontes de Material Particulado.....	17
3 ÁREA DE ESTUDO.....	23
3.1 O Estado de São Paulo	23
3.2 A Cidade de São Carlos	24
3.3 Área da Coleta (Receptor).....	24
3.4 Sazonalidade e Climatologia.....	27
4 METODOLOGIA	29
4.1 Amostragem	29
4.1.1 Campanha realizada	29
4.2 Outros materiais	32
4.3 Análise das amostras de MP ₁₀ e MP _{2,5} para identificação do material coletado	32
4.3.1 Fluorescência de Raios-X (XRF).....	32
4.3.2 Determinação de carbono.....	33
4.4 Determinação das fontes de MP.....	33
4.4.1 Obtenção do perfil do solo de São Carlos.....	34
4.4.2 Obtenção do perfil de emissão veicular	36
4.4.3 Obtenção do perfil de ressuspensão do solo pela ação de veículos automotores	37
4.4.4 Obtenção do perfil de queimadas de cana de açúcar e vegetação	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 Análises Químicas.....	41
5.1.1 Perfil do Sítio Receptor.....	41
5.1.2 Perfil de Emissão Veicular.....	45
5.1.2 Perfil de Ressuspensão de Solo obtido em vias pavimentadas	48

5.1.3 Perfil do Solo	50
5.1.4 Perfil de queima de vegetação rasteira.....	53
5.1.5 Perfil de queimada de cana de açúcar	55
5.2 CMB.....	58
6 CONCLUSÃO	63
7 TRABALHOS FUTUROS	64
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	65
9 ANEXOS	70
ANEXO 1 – Resultados das análises de XRF e DIC/DOC para a estação de monitoramento	71
ANEXO 2 – Resultados das análises de XRF para as fontes estudadas	82
ANEXO 3 – Dados das fontes obtidas na biblioteca SPECIATE.....	88
ANEXO 4 – Interface da Biblioteca SPECIATE.....	91
ANEXO 5 – Interface do CMB8.....	93
ANEXO 6 – Topografia da Região que Circunda o Túnel da Praça Itália	96
ANEXO 7 – Resultados de Saída do Programa CMB8	98

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Aparelho respiratório humano (Hinds, 1999)	10
Figura 2– Localização do município de São Carlos.....	23
Figura 3 – Mapa do município de São Carlos destacando a localização da estação de coleta	25
Figura 4 – Croqui da localização da estação de monitoramento.....	26
Figura 5 – Estação amostradora no centro da cidade de São Carlos.....	26
Figura 6 – Foto do amostrador dicotômico	30
Figura 7 – Esquema de funcionamento de um impactador virtual.....	31
Figura 8 - Esquema do dispersor de pó do tipo prato rotatório.....	35
Figura 9 – Foto com detalhe do aparelho dicotômico próximo ao canavial	38
Figura 10 – Foto mostrando a fuligem expelida durante a queimada no canavial	39
Figura 11 – Foto da queimada de cana de açúcar	39
Figura 12 – Média mensal da concentração de MP _{2,5} (superfino) na cidade de São Carlos	42
Figura 13 – Média mensal da concentração de MP _{2,5} a MP ₁₀ (fino) na cidade de São Carlos	42
Figura 14 – Contribuição elementar no período seco na fração superfina (MP _{2,5}) na cidade de São Carlos	43
Figura 15 – Contribuição elementar no período seco na fração fina (MP _{2,5} a MP ₁₀) na cidade de São Carlos	43
Figura 16 – Contribuição elementar no período chuvoso na fração superfina (MP _{2,5}) na cidade de São Carlos.....	44
Figura 17 – Contribuição elementar no período chuvoso na fração fina (MP _{2,5} a MP ₁₀) na cidade de São Carlos.....	44
Figura 18 - Perfil de emissão veicular na fração superfina (MP _{2,5}), medido na cidade de São Carlos	45
Figura 19 - Perfil de emissão veicular na fração fina (MP _{2,5} a MP ₁₀) medido na cidade de São Carlos	46
Figura 20 - Perfil de emissão veicular na fração superfína (MP _{2,5}), obtido do SPECIATE	47
Figura 21 - Perfil de emissão veicular na fração fina (MP _{2,5} a MP ₁₀), obtido do SPECIATE	47
Figura 22 - Perfil de ressuspensão do solo, na fração superfina (MP _{2,5}), medido na cidade de São Carlos	48
Figura 23 - Perfil de ressuspensão do solo, na fração fina (MP _{2,5} a MP ₁₀), medido na cidade de São Carlos	49
Figura 24 - Perfil de ressuspensão do solo, na fração superfina (MP _{2,5}), obtido do SPECIATE	49
Figura 25 - Perfil de ressuspensão do solo, na fração fina (MP _{2,5} a MP ₁₀), obtido do SPECIATE	50
Figura 26 - Perfil do solo, na fração superfina (MP _{2,5}), medido na cidade de São Carlos	51
Figura 27 - Perfil do solo, na fração fina (MP _{2,5} a MP ₁₀), medido na cidade de São Carlos	51
Figura 28 - Perfil do solo, na fração superfina (MP _{2,5}), obtido do SPECIATE ..	52

Figura 29 - Perfil do solo, na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}), obtido do SPECIATE.	52
Figura 30 - Perfil de emissão da queima de vegetação rasteira, na fração superfina ($MP_{2,5}$), medido na cidade de São Carlos.....	53
Figura 31 - Perfil de emissão da queima de vegetação rasteira, na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}), medido na cidade de São Carlos	53
Figura 32 - Perfil de emissão da queima de vegetação, na fração superfina ($MP_{2,5}$), obtido do SPECIATE.....	54
Figura 33 - Perfil de emissão da queima de vegetação, na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}), obtido do SPECIATE	54
Figura 34 - Perfil de emissão de simulação de queimada de cana de açúcar, na fração superfina ($MP_{2,5}$)	56
Figura 35 - Perfil de emissão de simulação de queimada de cana de açúcar, na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}).....	56
Figura 36 - Perfil de emissão de queimada real de cana de açúcar, na fração superfina ($MP_{2,5}$)	57
Figura 37 - Perfil de emissão de queimada real de cana de açúcar, na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}).....	57
Figura 38 – Contribuição das possíveis fontes de MP no período chuvoso na fração superfina ($MP_{2,5}$), utilizando-se os perfis de fonte medidos nesse trabalho.....	58
Figura 39 –Contribuição das possíveis fontes de MP no período seco na fração superfina ($MP_{2,5}$), utilizando-se os perfis de fonte medidos nesse trabalho.....	58
Figura 40 – Contribuição das fontes de MP no período chuvoso na fração superfina ($MP_{2,5}$), para o SPECIATE.....	59
Figura 41 - Contribuição das fontes de MP no período seco na fração superfina ($MP_{2,5}$), para o SPECIATE.	59
Figura 42 – Contribuição das possíveis fontes de MP no período chuvoso na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}), utilizando-se os perfis de fonte medidos nesse trabalho.....	61
Figura 43 – Contribuição das possíveis fontes de MP no período seco na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}), utilizando-se os perfis de fonte medidos nesse trabalho.	61
Figura 44 – Contribuição das fontes de MP no período chuvoso na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}), para o SPECIATE.	61
Figura 45 - Contribuição das fontes de MP no período seco na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}), para o SPECIATE	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Comparação entre a fração fina e a fração superfina do MP ₁₀ (Celli 1999)	6
Tabela 2 – Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA Nº 03/90)	8
Tabela 3 – Padrões de qualidade do ar adotados pela USEPA (CETESB, 2000)...	9

NOMENCLATURA

AFP - Análise de Fatores Principais

BQM – Balanço Químico de Massa

CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

CENA/USP – Centro de Energia Nuclear na Agricultura/Universidade de São Paulo

CETESB – Companhia Estadual de Tecnologia e Saneamento Ambiental (órgão de proteção ambiental do Estado de São Paulo)

CMB – Chemical Mass Balance (Balanço Químico de Massa)

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DEQ/UFSCar - Departamento de engenharia Química/Universidade Federal de São Carlos

DIC – Carbono Inorgânico Dissolvido

DOC – Carbono Orgânico Dissolvido

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

ESALQ/USP – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”/Universidade de São Paulo

FMC – Fumaça

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

MAA – Média Aritmética Anual

MGA – Média Geométrica Anual

MP – Material Particulado

MP₁₀ – Material Particulado com diâmetro aerodinâmico médio que 10µm (partículas finas)

MP_{2,5} – Material Particulado com diâmetro aerodinâmico médio que 2,5µm (partículas superfinais)

PTS – Partículas Totais em Suspensão

RLMS – Regressão Linear Múltipla Stepwise

RMSP – Região Metropolitana de São Paulo

USEPA – United States Environmental Protection Agency (órgão de proteção ambiental dos Estados Unidos)

VOC – Carbono Orgânico Volátil

XRF – X-ray Fluorescence (Fluorescência de Raios X)

RESUMO

A qualidade do ar respirável é um fator de grande importância na saúde de uma população. Dentre os aspectos analisáveis dessa qualidade, encontra-se a quantidade de material particulado (MP) presente na atmosfera, cuja fração fina (MP_{10}) e a superfina ($MP_{2.5}$) são o foco de amplos estudos, por serem inaláveis no trato respiratório humano. O principal objetivo deste trabalho é a identificação de fontes emissoras de material particulado respirável, bem como a quantificação de suas participações relativas na formação da poluição na cidade de São Carlos/SP, com o uso do modelo receptor. Os experimentos utilizaram o equipamento dicotômico para a coleta do material particulado. Foram realizados monitoramentos do sítio receptor, localizado no centro da cidade de São Carlos, pelo período de um ano. Também foram determinados os perfis de emissão de fontes locais (solo, emissão veicular, ressuspensão, queimada de cana de açúcar e queimada de vegetação). A concentração mássica foi obtida por gravimetria pesando-se os filtros antes e após a amostragem. Os filtros foram submetidos à análise de elementos traços por XRF, sendo quantificada a presença de 14 elementos químicos (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb). Além disso, foi efetuada a determinação de carbono, por DIC (Carbono Inorgânico Dissolvido) e DOC (Carbono Orgânico Dissolvido). Os resultados foram cruzados através do programa CMB8 e apontam para uma dependência sazonal das fontes emissoras, onde se destacam as fontes relativas ao solo e à emissão veicular. No caso da fração fina, a contribuição da queimada de cana de açúcar é significativa, no período seco. Na fração superfina observou-se a presença muito representativa de enxofre secundário. A comparação da distribuição de fontes entre aquela obtida com resultados desse trabalho com aquela obtida exclusivamente do SPECIATE revelou mudanças significativas no perfil obtido, confirmando a importância da utilização de perfis de fontes obtidas localmente.

ABSTRACT

The quality of the atmospheric air is of great importance for the health of the population. Among the quantifiable aspects of the air quality, one can find the particulate matter (PM) concentration in the atmosphere, whose fine (PM_{10}) and ultra-fine ($PM_{2.5}$) fractions have been extensively studied, as these particle size fractions are particularly damaging for the human health. The main objective of this work was the identification of emission sources of breathable particulate matter, as well as the quantification of their relative participation in the formation of the air pollution in São Carlos/SP, with the use of the reception model. The experiments used the dichotomous sampler for the collection of the particulate matter. Samples were taken in the receptor site, at the city center, in one year period. Also, the emission profiles of local sources (soil, vehicular emission, road dust re-suspension, sugar cane burning and vegetable burning) were measured. The mass concentration was obtained by weighing the sample filters before and after collection. The filter were then submitted to XRF analysis, and 14 chemical elements were quantified (Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Pb). Moreover, carbon detection was carried out by the DIC (dissolved inorganic carbon) and DOC (dissolved organic carbon) techniques. These values were fed to the EPA's CMB8 computer pack that calculates the relative contributions of the sources in the reception site. The results show the seasonal dependence of the sources in São Carlos, with the important presence of the vehicular emissions in the whole year. For the fine fraction, the contribution of the sugar cane burning was significant, in the dry season. In the ultra-fine fraction, an appreciable amount of secondary sulfur was found. The comparison between the source contributions calculated from the results of these work with those calculated utilizing data from the EPA's SPECIATE library revealed very different profiles, confirming the importance of utilizing local sources in the modeling.

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A poluição do ar tem sido um tema extensivamente pesquisado nas últimas décadas e caracteriza-se como um fator de grande importância na busca da preservação do meio ambiente e na implementação de um desenvolvimento sustentável, pois seus efeitos afetam de diversas formas a saúde humana, os ecossistemas e os materiais (CETESB, 2003).

No princípio da era industrial, pensava-se que a atmosfera era suficientemente grande e que os problemas de poluição do ar gerados pela ação antropogênica ficariam restritos aos ambientes fechados ou áreas muito próximas das fontes de poluição. Muito se avançou na avaliação dos problemas de poluição do ar em diferentes escalas de influência, desde áreas próximas de zonas industriais, grandes centros urbanos, transporte entre regiões, até a contaminação em escala global como, por exemplo, os efeitos sobre a camada de ozônio na estratosfera e o efeito estufa, que podem inclusive provocar alterações climáticas no planeta (CETESB, op. cit.).

A poluição altera todos os meios (ar, água e solo) onde ocorre, introduzindo mudanças na qualidade do ar que respiramos, na água que bebemos e nos alimentos que comemos. O controle da poluição pode trazer benefícios tanto para a qualidade ambiental e o bem estar da população, como a diminuição do nível de risco à saúde pública.

Existem muitas medidas de determinação da composição elementar de aerossóis urbanos devido a grande necessidade de constituir uma base de dados de aporte de fontes de aerossol (Friedlander, 2000). A importância do estudo e monitoramento da poluição atmosférica, a qual engloba gases, líquidos (em forma de gotículas) e material particulado (MP), em especial o aerossol, ocorre devido a verificação de grande quantidade de material suspenso na atmosfera.

Dentro do contexto de controle da poluição ambiental, um Inventário de Fontes de Poluição com suas informações de processo (industriais e de controle), geração de poluente, localização e produção, constitui-se numa ferramenta de grande valor.

Com base em concentrações padrão, adotadas como referência, e em concentrações obtidas no ambiente, determinadas pela aplicação de modelo matemático de dispersão fixando-se determinadas condições de emissão e de atmosfera, é possível obter-se uma relação que permite o estabelecimento de faixas de potencial poluidor (Hasegawa et al., 1981).

Um dos problemas centrais na pesquisa do material particulado em suspensão na atmosfera é a determinação da origem destes aerossóis. Para este fim, a determinação das concentrações elementares e o uso de modelos matemáticos são fundamentais para uma determinação quantitativa da estrutura de fontes de aerossóis, tanto para áreas urbanas como remotas.

O presente trabalho realizou a identificação das principais fontes poluentes do ar em um município brasileiro de porte médio, típico da região sudeste do país, tomando como base a cidade de São Carlos (SP). O estudo inclui a identificação da fonte, o estabelecimento de seu padrão de emissão e a estimativa de sua importância relativa no conjunto de fontes emissoras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aerossóis

Aerossóis são suspensões de pequenas partículas em gases. Eles são formados pela conversão de gases a partículas ou por desintegração de líquido ou sólido. Eles podem também resultar da ressuspensão de material empoeirado ou dissolução de aglomerados (Friedlander, 2000). Podem ser subdivididos de acordo com a forma física das partículas e seus métodos de geração (Hinds, 1999). Consideraremos material particulado, somente os sólidos em suspensão.

A ciência dos aerossóis iniciou-se com as experiências de Tyndall em 1869 e pela teoria do espalhamento da luz de Rayleigh em 1871. O estudo sobre a mecânica das partículas iniciou-se com Aitken em 1884 e os primeiros trabalhos sobre nucleação foram feitos por Wilson em 1897. A compreensão das interações foi desenvolvida tanto nos estudos de propriedades físicas e químicas dos aerossóis, quanto no desenvolvimento de modelos que descrevem seu comportamento macroscópico. Atualmente o estudo de aerossóis encontra-se bastante avançado não apenas por razões científico-acadêmicas, mas sobretudo, pela importância do papel deste sistema físico na poluição do ar (Andrade, 1986).

A origem destas partículas pode ser natural (ressuspensão de poeira do solo, “spray” marinho) ou antropogênica, que é proveniente de atividades humanas, com as fontes fixas (industriais e agrícolas) e as fontes automotoras móveis (combustão de gasolina e diesel) (Celli, 1999).

O diâmetro da partícula é frequentemente expresso em termos de seu diâmetro aerodinâmico, que pode ser definido como o diâmetro de densidade unitária que possua a mesma velocidade de sedimentação que a partícula estudada. As partículas suspensas na atmosfera possuem diâmetro aerodinâmico menor que 100 μm , e são denominadas inaláveis, e boa parte desta fração fica no trato respiratório superior. As partículas consideradas respiráveis (MP_{10}) possuem diâmetro aerodinâmico menor que 11,6 μm (absorvidos no trato toráxico). As menores que 4,25 μm em sua grande maioria de origem antropogênica, alcançam o

pulmão (ACCGIH – American Conference of Governmental Industrial Hygienists, Apud Celli, op. cit).

Em 1997 a USEPA (United States Environmental Protection Agency), baseada em evidências de que as partículas com menores diâmetros aerodinâmicos são mais patogênicas, propôs a inclusão de um novo padrão de qualidade do ar, separando o MP₁₀ em duas frações:

- MP_{2,5}: partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 2,5µm (partículas superfinais);
- MP₁₀: partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10µm (partículas finas)

Dados de concentração de várias cidades no Estados Unidos indicam que a poeira ressuspensa é o maior componente da fração fina indicado pelo forte enriquecimento em alumínio e silício em todas as cidades amostradas. A fração fina é muito menos ativa quimicamente com relação à fração superfina (Friedlander, 2000).

As características químicas da fração superfina, as quais centralizam os efeitos a saúde e as características óticas e nucleares do aerossol, podem ser divididas em duas categorias (Friedlander op. cit):

1) a primeira categoria inclui “black carbon” e compostos orgânicos de alto peso molecular emitidos na atmosfera por processos de combustão como as queimas de combustível e de biomassa incluindo as queimadas florestais. Outras fontes incluem compostos metálicos de processos a altas temperaturas (fundição, soldagem, etc) podem também existir contribuições de partículas menores presentes em ressuspensão de pó e no aerossol marinho próximo a locais costeiros;

2) o segundo componente resulta de reações químicas atmosféricas que produzem espécies inorgânicas iônicas, sendo os mais importantes NH₄⁺, SO₄²⁻ e NO₃⁻. Vapores orgânicos também reagem na atmosfera para formar produtos condensados. Por exemplo, oleofinas cíclicas reagem com ozônio para formar ácidos dicarboxicílicos menos voláteis. A espécie química secundária, segundo estudos em aerossóis atmosféricos, possui reações relativamente estáveis, e têm sobrevivido na atmosfera e nos filtros por muitas horas ou dias antes das análises

químicas. Estes compostos são freqüentemente os maiores componentes individuais do aerossol.

A tabela 1 apresenta uma comparação entre as frações fina e superfina do MP.

2.2 Padrões de Qualidade do Ar e Legislação Ambiental

Em virtude da necessidade de limites para emissão de poluentes, algumas legislações para a qualidade do ar vem sendo implantadas a níveis mundial, nacional e regional, tornando-se progressivamente mais restritivas (CETESB, 2003).

Os principais objetivos do monitoramento da qualidade do ar são:

- Fornecer dados para ativar ações de emergência durante períodos de estagnação atmosférica, quando os níveis de poluentes na atmosfera possam representar risco à saúde pública;
- Avaliar a qualidade do ar à luz de limites estabelecidos para proteger a saúde e o bem estar das pessoas;
- Acompanhar as tendências e mudanças na qualidade do ar devidas às alterações nas emissões dos poluentes.

Para atingir esses objetivos, torna-se necessária à fixação de padrões de qualidade do ar.

Através da Portaria Normativa nº 348 de 14/03/90 o IBAMA estabeleceu os padrões nacionais de qualidade do ar e os respectivos métodos de referência, ampliando o número de parâmetros anteriormente regulamentados através da Portaria GM 0231 de 27/04/76.

Os padrões estabelecidos através dessa portaria foram submetidos ao CONAMA em 28/06/90 e transformados na Resolução CONAMA nº03/90. Esta resolução estabelece padrões de qualidade atmosférica e amplia o número de poluentes atmosféricos passíveis de monitoramento e controle.

Tabela 1– Comparação entre a fração fina e a fração superfina do MP₁₀ (Celli 1999)

	Fração Superfina – MP_{2,5}	Fração Fina - MP₁₀
Formado de:	Gases e gotículas	Sólidos grossos
Formado por:	Reações químicas ou vaporização. Nucleação, condensação de núcleos, coagulação. Evaporação de gotículas nas quais os gases dissolvem e reagem.	Quebras mecânicas (moagem, abrasão de superfícies, etc.), ressuspensão de poeira.
Composto de:	Sulfatos, nitratos, amônia, carbono elementar, compostos orgânicos (ex: aromáticos) e metais (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn).	Poeira ressuspensa (do solo, de ruas). Cinzas de combustão. Óxidos de elementos da crosta (Si, Al, Ti, Fe), CaCO ₃ , NaCl, pólen, esporos de fungos, fragmentos de plantas e animais.
Solubilidade:	Muito solúvel, higroscópico e deliquescente.	Pouco solúvel e não higroscópico.
Fontes:	Combustão de carvão, óleos, madeira, combustíveis de automóveis. Transformações atmosféricas de NO _x , SO _x , e compostos orgânicos. Processos de alta temperatura, fundições e moinhos de aço.	Ressuspensão de poeira industrial e de solo espalhadas em ruas e estradas. Suspensão de atividades modificadoras do solo (mineração, agricultura, rodovias não pavimentadas). Fontes biológicas. Construção e demolição. Combustão incompleta de carvão de óleos. “spray” marinho.
Tempo de meia vida na atmosfera	Dias, até semanas.	Minutos a horas.
Distância de dispersão	Centenas a milhares de quilômetros.	Menos de um a dezenas de quilômetros.

O CONAMA, na já referida Resolução 03/90, artigo 1, define poluente atmosférico como qualquer forma de matéria ou energia, com intensidade, em quantidade ou concentração, tempo ou característica em desacordo com os níveis estabelecidos, e que possam tornar o ar:

- Impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde;
- Inconveniente ao bem estar público;
- Danoso aos materiais, fauna e flora.

São estabelecidos dois tipos de padrões de qualidade do ar: os primários e os secundários (CETESB, 1989).

São padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentrações de poluentes atmosféricos, constituindo-se em metas de curto e médio prazo.

São padrões secundários de qualidade do ar as concentrações de poluentes atmosféricos abaixo das quais se prevê um mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo dano à fauna e à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes, constituindo-se em meta de longo prazo.

O objetivo do estabelecimento de padrões secundários é criar uma base para uma política de prevenção da degradação da qualidade do ar. Devem ser aplicados às áreas de preservação (por exemplo: parques nacionais, área de proteção ambiental, estâncias turísticas, etc.). Não se aplicam, pelo menos em curto prazo, a áreas de desenvolvimento, onde devem ser aplicados os padrões primários. Como prevê a própria Resolução CONAMA nº 03/90, a aplicação diferenciada de padrões primários e secundários requer que o território nacional seja dividido em classes I, II e III conforme o uso pretendido. A mesma resolução prevê ainda que enquanto não for estabelecida a classificação das áreas os padrões aplicáveis serão os primários.

Os padrões regulamentados são os seguintes: partículas totais em suspensão, fumaça, partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. Os padrões de qualidade do ar fixados na Resolução CONAMA nº 03/90 são apresentados na Tabela 2.

Com relação ao MP_{2,5}, ainda não existe no Brasil um padrão estabelecido. Para fins de estudo utiliza-se o padrão proposto pela USEPA, que define a concentração máxima permitida em medições de 24 horas de 65µg/m³ e a média anual de 15µg/m³.

Estes padrões foram estabelecidos levando-se em consideração os efeitos adversos à saúde da população, dificuldade de visibilidade entre outros.

Tabela 2 – Padrões nacionais de qualidade do ar (Resolução CONAMA Nº 03/90)

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

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

2-Média geométrica anual

3-Média aritmética anual

Na tabela 3 são apresentados, como exemplo de níveis de referência internacional, os padrões de qualidade do ar adotados pela USEPA e os níveis recomendados pela Organização Mundial de Saúde para os principais poluentes.

2.3 MP e Saúde Humana

Comparando com outras necessidades da vida, o ar tem um consumo contínuo obrigatório. Estima-se que uma pessoa possa viver cinco semanas sem alimento, cinco dias sem água, mas não mais que cinco minutos sem ar (Celli, 1999).

O perigo causado por inalação de partículas depende de suas composições químicas e do local no qual eles depositam no sistema respiratório. Desse modo, um conhecimento de como e onde, partículas se depositam em nossos pulmões é necessário para avaliar adequadamente o perigo dos aerossóis à saúde (Hinds, 1999).

Tabela 3 – Padrões de qualidade do ar adotados pela USEPA (CETESB, 2000)

POLUENTE	TEMPO DE AMOSTRAGEM	PADRÃO PRIMÁRIO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MÉTODO DE MEDIÇÃO
Partículas inaláveis finas (MP_{10})	24 horas	150	Separação
	Média Aritmética	50	Inercial/Filtro
	Anual		Gravimétrico
Partículas inaláveis superfinais ($\text{MP}_{2,5}$)	24 horas ⁽¹⁾	65	Separação
	Média Aritmética	15	Inercial/Filtro
	Anual		Gravimétrico
Dióxido de enxofre	24 horas ⁽²⁾	365	Pararosanilina
	Média Aritmética	80	
	Anual		
Dióxido de nitrogênio	Média Aritmética	100	Quimiluminescência
	Anual ⁽²⁾		
Monóxido de carbono	1 hora ⁽²⁾	40.000/35ppm	Infravermelho não dispersivo
	8 horas ⁽²⁾	10.000/9ppm	
Ozônio	1 hora ⁽²⁾	235/0,12ppm	Quimiluminescência
	8 horas ⁽³⁾	157/0,08ppm	
Chumbo	Média Aritmética Trimestral	1,5	Absorção Atômica

(1) A média das médias anuais (calculadas a partir das médias de 24 horas) dos últimos três anos consecutivos não pode ultrapassar $15\mu\text{g}/\text{m}^3$ e a média de três anos dos percentis 98 de cada ano não pode ultrapassar $65\mu\text{g}/\text{m}^3$ para nenhuma estação da região.

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

(3) Uma região atende ao padrão de 8h de O_3 se a média de 3 anos do 4º valor mais alto (máximas diárias da média de 8h) de cada ano for menor ou igual a 0,08ppm.

Desde o ponto da deposição respiratória, o sistema respiratório pode ser dividido em três regiões. Estas regiões diferem na estrutura, modelos de fluxos, função, tempo de retenção e sensibilidade às partículas depositadas. A primeira inclui nariz, boca, faringe e laringe. O ar inalado é morno e úmido nesta região. A segunda região inclui vias aéreas da traquéia até o bronquiolo terminal. Esta região se parece com uma árvore invertida, com um tronco, a traquéia subdividindo-se em ramos menores. A terceira região inclui o bronquiolo terminal e a região pulmonar ou alveolar, onde ocorre a troca de gases (Hinds, op. cit.).

O aparelho respiratório humano, mostrado na Figura 1 sofre com a inalação de poluentes presentes no ar atmosférico, das mais variadas formas, devido à sua complexidade e sensibilidade. Doenças como silicose (causada pelo acúmulo de partículas de sílica no pulmão) e fibrose (gerada por acúmulo de partículas sólidas insolúveis na região alveolar) podem ser evitadas, diminuindo

gastos com o tratamento hospitalar de indivíduos. A deposição de partículas pode se dar pelos mecanismos de impactação, sedimentação e difusão. Sendo que partículas grandes, com diâmetros aerodinâmicos maiores que $10\mu\text{m}$, são retiradas por impacto inercial no nariz, faringe, laringe e traquéia. Há partículas menores, com movimento natural descendente que tendem a alcançar os pulmões e sofrer sedimentação, na região traqueobronquial com eficiência de aproximadamente 50% e nos alvéolos com 90% (Hinds, op. cit).

Os efeitos da poluição do ar na saúde humana são de grande preocupação. Partículas de aerossol menores que 100 nm de diâmetro são suspeitas de aumentar o risco de doenças respiratórias e cardiovasculares (Wehner & Wiedenschler, 2003).

Concentrações de muitas espécies químicas medidas no município de Araraquara apresentaram maiores concentrações durante a época de queimadas de cana de açúcar. Estes aerossóis são suspeitos de promoverem doenças respiratórias, pois emitem altas concentrações de CO, CO₂, NO_x e MP (Allen et al., 2004).

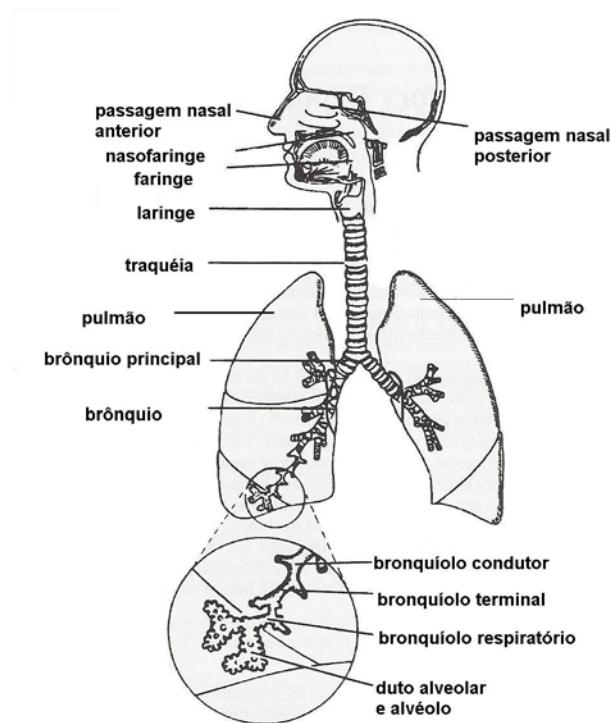


Figura 1 – Aparelho respiratório humano (Hinds, 1999)

2.4 Modelo Receptor

A atmosfera urbana é um sistema extremamente complexo composto de gases, gotículas e material particulado formados por uma enorme variedade de compostos orgânicos e inorgânicos.

O nível de poluição do ar é medido pela quantificação das substâncias poluentes neste ar. Considera-se poluente qualquer substância presente no ar e que pela sua concentração possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade.

Uma maneira bastante utilizada é a distribuição de fontes de poluição de MP, a qual é baseada em inventários de emissão, que são compilações das taxas de massa de MP emitidas por várias fontes. Tais inventários são valores limitados na determinação quantitativa da concentração do aerossol no sítio amostrador. Inventários de emissão não descrevem produtos de conversão gás-partícula, as quais têm contribuição significante na massa total de aerossóis afetando a visibilidade e a saúde (Friedlander, 2000).

Tanto fontes naturais como antropogênicas contribuem para esta mistura. Para poder-se avaliar a contribuição das fontes individuais de poluição neste sistema, recorre-se freqüentemente a modelos que procuram representar essa complexidade de forma racional. Dentre os modelos existentes destacam-se os receptores e de emissão.

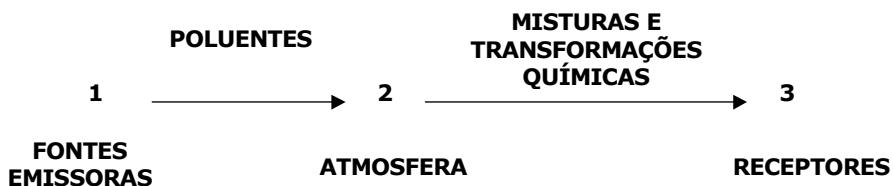
Os modelos de emissão partem das taxas de emissão e fatores de dispersão para fontes específicas e calculam o impacto destas fontes nos sítios receptores.

Por outro lado, os modelos receptores partem de medidas do aerossol no sítio receptor, avaliam a contribuição das fontes e permitem correlatar as concentrações de espécies medidas em um local conhecendo as fontes de emissão.

O modelo receptor (MR) faz uso da medida da composição química no local da amostragem (receptor) em conjunção com informações nas assinaturas químicas das fontes para estimar as contribuições das fontes. Uma das vantagens

do MR é que ele não requer informações de direção e velocidade dos ventos (Friedlander, 2000).

Quando se determina a concentração de um poluente na atmosfera, mede-se o grau de exposição dos receptores (seres vivos, outros animais, plantas, materiais) como resultado final do processo de lançamento deste poluente na atmosfera por suas fontes de emissão e suas interações na atmosfera, do ponto de vista físico (diluição) e químico (reações químicas) (CETESB, 2003). O sistema pode ser visualizado da seguinte forma:



Os modelos receptores baseiam-se na conservação de massa e utilizam características do aerossol que são comuns tanto aos receptores quanto às fontes de emissão (Henry et al., 1984). Estas propriedades do aerossol podem ser: tamanho de partícula, formato e cor, distribuição do tamanho de partícula, composição química, variações temporais e espaciais, etc. e podem ser agrupados basicamente em duas categorias: métodos químicos e métodos microscópicos.

Os modelos receptores trabalham as concentrações elementares medidas em um filtro (receptor) e tentam estimar as origens desses aerossóis. Ao contrário dos modelos de dispersão, onde se tenta estimar o impacto em um receptor, partindo-se das emissões da fonte, os modelos receptores trabalham somente com as concentrações medidas. Há basicamente três modelos receptores (Artaxo, 1985), que têm metodologias e premissas de validade bastante distintas. O Modelo de Balanço Químico de Massa (BQM) ou Chemical Mass Balance (CMB) parte de um conjunto de “assinaturas” de fontes, e através de uma regressão linear de variância efetiva, entre as “assinaturas” e as concentrações elementares observadas, o BQM estima o impacto de cada fonte, e a concentração esperada para cada elemento (Henry et al., 1984). O segundo modelo é a Análise de Fatores Principais (AFP) onde a partir da variabilidade das concentrações elementares, estima-se um conjunto de fatores que expliquem a maior parte da

variância da base de dados. A AFP calcula a matriz de variância-covariância de dados, e realiza uma análise de autovalores sobre a matriz de correlação, extraindo uma base ortogonal de autovalores que se identificam com as fontes (Hopke, 1980). O terceiro modelo é o chamado Regressão Linear Múltipla Stepwise (RLMS), onde é realizada uma regressão stepwise entre a massa gravimétrica medida, e a concentração de determinados traçadores das fontes (Lioy et al., 1985).

Exemplos de aplicação da AFP podem ser observadas nas medidas feitas em Chocaltaya, na Bolívia (Adams et al., 1983) e na Groelândia (Heidam, 1984), como complemento aos cálculos de Fator de Enriquecimento.

O uso integrado dos três modelos receptores, como utilizado por Artaxo em 1985, mostrava a capacidade da AFP de não necessitar assinaturas de fontes, e a do BQM de fornecer resultados quantitativos, resultando num reforço altamente positivo, com um modelo compensando a deficiência do outro.

Existe uma quantidade muito grande de trabalhos que vem adotando o BQM. Alguns exemplos, que mostram a diversidade de locais e condições de sua aplicação são dados a seguir.

Em 1998, Cohen realizou, na Austrália, técnicas de estudo de partículas superfinais na atmosfera. Após a coleta em filtros usou métodos estatísticos como o BQM para determinar a contribuição das fontes.

Vega et al. (2000), realizaram estudos na Cidade do México durante maio e novembro de 1997 para determinação das espécies químicas emitidas de diferentes fontes, através do BQM.

Mazzera et al. (2001), realizaram estudo na Estação McMurdo (Antártida) durante o verão austral 1995-1996 e 1996-1997 usando o BQM para estimar contribuições no PM₁₀.

Abu-Allaban et al. (2002), através do modelo receptor BQM, estimaram contribuições de fonte do MP e níveis de carbonos orgânicos voláteis (VOC's). Os contribuintes principais para MP₁₀ incluíram emissões de fonte materiais, geológicas, e queima de vegetação e concluíram que o MP_{2,5} tende a ser originado por emissões de fonte móveis, queima de vegetação, e espécies secundárias. Este estudo apresentou os resultados de 21 de fevereiro a 3 de março no Cairo com

monitoramento do ambiente prevendo estimativas de contribuição das fontes MP₁₀, MP_{2,5}, e VOC.

Durante invernos em Washington, estudos com uso de BQM identificaram carbono orgânico e elementar na fase particulada e metil clorados na fase gasosa, na amostragem de queima de madeira (Khalil & Rasmussen, 2003).

O Balanço Químico de Massa (BQM) é um modelo receptor bastante difundido e usado pela USEPA (www.epa.gov), cuja versão 8 (CMB8) foi utilizada nesse trabalho.

A idéia básica no método BQM é que o material particulado coletado em um filtro ou impactador no local de amostragem é composto de um conjunto de contribuições de várias fontes (Friedlander, 2000)

$$\rho = \sum_j^p m_j \quad (j = 1, 2, \dots, p) \quad (2.1)$$

onde ρ , a concentração total de massa por unidade de volume do ar no local da amostragem, é uma função de posição e é medida num tempo de amostragem. A contribuição de fonte, m_j , é a massa de material proveniente da fonte j por unidade de volume de ar no ponto de medida (receptor), de um total de p fontes. O lado direito da Equação 2.1 representa a soma das contribuições de fontes para massa total, assumindo que as fontes podem ser consideradas discretas. Na prática, é conveniente agrupar certas classes de fontes (automóveis, plantas de geração de energia) onde j se refere a cada classe de fonte. As contribuições de fonte m_j são quantias exatas; cada tipo de fonte produz uma definição para a medida do aerossol no ponto de amostragem. A avaliação de m_j é o principal objeto do modelo receptor.

A concentração ρ_i do componente químico i no aerossol captado no ponto de amostragem é relatado para contribuições de fontes por

$$\rho_i = \sum_j^n c_{ij} m_j \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2.2)$$

onde c_{ij} , a fração mássica do componente i na m_j , é uma matriz da concentração da fonte. Existe um total de n componentes químicos.

Quando amostras são obtidas em tamanhos discretos de frações através de seletores de tamanho (impactadores cascata, amostradores dicotômicos etc), relações similares as Equações (2.1) e (2.2) se conservam para frações discretas

$$\Delta\rho = \sum_j^p \Delta m_j \quad (2.3)$$

e

$$\Delta\rho_i = \sum_j^p c_{ij} \Delta m_j \quad (2.4)$$

onde o símbolo Δ denota o material em tamanho discreto entre d_{p1} e d_{p2} (Friedlander, op. cit).

A dependência do parâmetro qualidade do ar nas propriedades de emissões de fonte é desse modo reduzida para um número menor de quantias Δm_j , a contribuição de massa por fonte j por unidade de volume do ar para o tamanho aproximado Δd_p , e a matriz da concentração da fonte c_{ij} , a massa de espécies químicas i na massa unitária do material de cada fonte j (Friedlander, op. cit).

O método BQM depende da inversão da Equação 2.3 ou da Equação 2.4 para obter as contribuições m_j ou Δm_j . Valores de ρ_i são medidos no local de amostragem. A matriz c_{ij} poderia também corresponder ao ponto de medida (receptor). Geralmente, contudo, é assumida a assinatura da fonte poluidora, isto é, a composição fracional dos elementos químicos i existentes na fonte j .

Em aplicações no local da amostragem, o sistema das Equações 2.3 e 2.4 são geralmente determinados porque existem mais elementos químicos do que fontes. Isto é, existem mais equações do que incógnitas. Pelo menos duas aproximações podem ser usadas para resolver as contribuições de fonte, m_j : uma pode procurar um grupo de componentes químicos igual aos números de fontes desconhecidas. Os componentes químicos escolhidos para este propósito são os que possuem um mínimo de incerteza na medida de valores experimentais, os quais estão presentes em altas concentrações no aerossol (Friedlander, op. cit).

No segundo método, a análise faz uso de todos os componentes químicos: a distribuição das fontes é variada e as concentrações das espécies são calculadas, os componentes em maior concentração aparecem mais evidentemente nos cálculos.

O BQM faz uso de dois conjuntos de dados: (a) a composição química do aerossol atmosférico de um local de amostragem e (b) a composição química do

aerossol emitido pelas principais fontes da região pré-conhecidas (Friedlander, 2000).

O BQM é um de vários modelos receptores que foram aplicados para administração de recursos atmosféricos. O Modelo Receptor usa as características químicas e físicas de gases e partículas medidas na fonte e receptor, e ambos identificam e quantificam as contribuições e a presença de concentrações de cada fonte no receptor. Geralmente são contrastados modelos receptores com modelos de dispersão que usam taxas estimadas de emissões de poluentes, transporte meteorológico, e mecanismos de transformação químicos para calcular a contribuição de cada fonte no receptor.

O modelo de BQM é semelhante a um modelo de investigação no qual é usada uma combinação específica que é associado com um tipo particular de fonte para identificar e quantificar a contribuição de cada fonte. As suposições básicas do BQM são (Vega et al., 2000): (1) composição de emissão de fonte é constante; (2) espécies químicas não reagem entre si; (3) toda a fonte que pode contribuir significativamente ao receptor foi identificada e as emissões deles/delas caracterizadas; e (4) perfis de fonte são linearmente independentes.

2.5 Importância da Obtenção de Assinaturas de Fontes

O BQM necessita da matriz c_{ij} , que é a composição fracional dos vários elementos i para as diversas fontes j. Estas assinaturas das fontes podem ser obtidas de várias formas. Podemos amostrar a emissão de uma chaminé e desta maneira medir *in situ*, a assinatura da emissão daquela chaminé (Artaxo, 1985).

Obviamente, as emissões de aerossóis naturais não ocorrem em chaminés, e pode-se obter assinaturas através de dados de literatura e também através da medida das fontes *in situ* (Watson et al., 2001).

É uma premissa básica no BQM que a composição fracional de j fontes seja a mesma no receptor e na fonte. Ou seja, não existem reações químicas que alterem a “assinatura de fontes” enquanto o aerossol viaja da fonte até o receptor.

2.6 Fontes de Material Particulado

A qualidade do ar nas cidades é determinada por um complexo sistema de fontes móveis (veículos automotores) e fixas (indústrias), pela topografia e pelas condições meteorológicas de cada região (CETESB, 2003). Existem ainda outras fontes, consideradas representativas na análise da qualidade do ar para diversos lugares.

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

As queimadas no Brasil têm sido objeto de preocupação e polêmica. Elas atingem os mais diversos sistemas ecológicos e tipos de agricultura, gerando impactos ambientais em escala local e regional (Marques, 2000).

Habitualmente, as coletas de emissões de queimadas são realizadas no próprio local (Watson et al., 2001; Artaxo et al., 1998), amostrando-se a fumaça emitida das queimadas durante as fases “flaming” (início da chama, maior quantidade de fogo) e “smoldering” (pós-queimada, apenas fumaça e calor).

Além da emissão de pólenes e esporos, pode haver abrasão das folhas pela ação do vento, e a transpiração das plantas pode lançar na atmosfera partículas contendo K e Ca (Artaxo op. cit.).

Regiões urbanas apresentam, em geral, uma grande frota veicular além das atividades industriais, o que torna a poluição antropogênica significativamente maior que a natural nestes locais.

Um exemplo típico de levantamento de emissões é aquele realizado periodicamente pela CETESB que em seu relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo em 2002, apresentou alguns poluentes indicadores da qualidade do ar, dentre eles: partículas inaláveis finas (MP_{10}), fumaça (FMC), partículas totais em suspensão (PTS), ozônio (O_3), monóxido de carbono (CO), dióxido de nitrogênio (NO_2), dióxido de enxofre (SO_2), hidrocarbonetos totais menos metais, partículas inaláveis superfinais ($MP_{2,5}$), aldeídos dentre outros.

Entre os principais agentes emissores de MP nos centros urbanos estão os veículos, sendo responsáveis por emissões de metais como Cu, Zn, Cd, Sb, Ba e Pb agregados ao MP (Sternbeck et al., 2002), além de gases como CO₂, CO, SO₂ e NO_x. É importante ressaltar que os veículos apresentam vários pontos de emissão de MP, não somente pelo escapamento, mas também pneus, operações de transferência de combustível e ressuspensão de partículas (CETESB, 2003), sendo o uso de freio um dos principais indicativos de emissões, principalmente para Cu, Sb e Ba. A ressuspensão de solo asfáltico tem um efeito importante na presença de muitos metais em partículas maiores e no ar próximo de estradas (Sternbeck et al., op. cit.)

Estudo realizado em Gothenburgo (Suécia), durante três semanas em junho de 2002 (Molnár et al., 2002), apresentam evidências da influência do combustível utilizado (diesel) na emissão de MP. A distribuição de partículas mostrou grande dependência com velocidade e direção dos ventos. Dados de tráfego revelaram que a poluição é mais intensa em dias de semana, quando há uma maior concentração de emissão de MP.

O primeiro monitoramento de MP₁₀ e MP_{2,5} realizado em Buenos Aires de dezembro de 1998 a setembro de 1999 (Bogo et al., 2003), identificou a presença de carbono orgânico durante o inverno, resultado do intenso tráfego de veículos, na fração MP_{2,5} e na fração MP₁₀ emissão veicular e altas concentrações de ressuspensão do solo.

Queima de biomassa é uma importante fonte global de aerossóis particulados na atmosfera. Partículas de aerossóis foram coletados em plumas de queima de biomassa de florestas tropicais e cerrado na Bacia Amazônica, durante agosto e setembro de 1992, por Yamasoe et al. (2000). As espécies químicas identificadas foram “black carbon” (negro de fumo ou carbono inorgânico), K⁺, Cl⁻ e SO₄²⁻. A matéria orgânica representou 70-92% das partículas finas. Emissões globais estimaram que queima de biomassa poderia ser uma fonte importante de metais pesados e “black carbon” na atmosfera.

Khalil & Rasmussen (2003) verificaram que a fumaça da queima de madeira é uma fonte significativa de poluição do ar em muitas partes do mundo.

Tem uma característica química única que pode ser usada como indicador de K⁺ e Cl⁻, carbono orgânico elementar e alguns gases.

No Brasil, a prática da queima e biomassa é muito difundida, principalmente no inverno, onde o clima seco e a prática da queima de cana de açúcar para posterior colheita aumentam significativamente o número de queimadas (Allen et al., 2004).

Dados da EMBRAPA (www.embrapa.br) captados por satélite dão referência que no estado de São Paulo as queimadas se intensificam durante os meses de junho a outubro, quando predomina o clima seco. A queima de biomassa é, portanto, uma importante fonte de emissão de gases como CO₂ e CO, que causam o efeito estufa, gases precursores de ozônio como hidrocarbonetos, a importante fonte de cloro (na forma de cloretos), além de particulados que afetam a saúde humana, a radiação solar e o clima.

Diferentes espécies de queimadas contribuem com diferentes taxas de emissões à atmosfera, seja na concentração de gases ou particulados, seja na composição do mesmo. Em função das fases do processo de queimada (com ou sem chamas) existem diferenças com relação à composição do MP emitido. Yamasoe et al. (2000) conclui que na fase de chamas há uma maior taxa de emissão de MP, potássio, zinco e “black carbon”. Em ambas as fases há um grande teor de material orgânico na fração MP_{2,5}.

Mazzera et al. (2001), identificaram na Estação Mc Murdo (Antártida) as seguintes fontes: solo, geração de energia, sal marinho, queima de combustíveis fósseis e consumo de diesel.

Perfis de fontes compostos foram criados através das análises das amostras individuais, para cada tipo de fonte, dividindo a concentração química resultante pela concentração de massa. Estudos anteriores apresentaram alguns destes perfis de fontes (Watson et al., 2001 e Vega et al., 2000), os quais são apresentadas abaixo, com suas respectivas metodologias para análise e alguns dados obtidos:

a) Caldeiras para queima de carvão: Algumas diferenças nos carvões demonstraram a necessidade para obter perfis que representam uma área de estudo, e especialmente o uso de carvão orientais ou ocidentais. Variações nas abundâncias químicas de emissões de caldeiras podem ser devido a diferenças de

composição de carvão, dispositivos de controle de poluição, métodos, períodos, e técnicas analíticas (Watson et al., 2001).

b) Combustão de madeira residencial e de carvão: Abundâncias químicas diferem estas duas fontes, embora a maioria de MP_{2,5} de ambas as fontes esteja composta de material carbonáceo. SO₂ não foi identificado em quaisquer das amostras de queima de madeira e somente 50% da queima de carvão têm relações não desprezíveis de SO₂/MP_{2,5} (Watson et al., 2001).

c) Queimadas florestais: carbono total correspondeu a 50% da massa de PM_{2,5} no perfil de queimadas florestais. Abundâncias de carbono orgânico nas amostras individuais que formaram o perfil composto eram variáveis. A abundância de SO₂ neste perfil é similar em magnitude à fonte de emissão veicular. Outras espécies inorgânicas como SO₄⁻, S, Cl⁻, Cl, K⁺, e K estão presentes a ≈0,1% de abundância, e que Na, Mg, Al, Si, e Fe estão presentes a ≈0,01% de abundância (Watson et al., 2001).

d) Fontes geotermais: Para manter consistência com outros perfis, foi verificada a abundância da conversão de H₂S em SO₂, assumindo oxidação completa na atmosfera depois de liberação. O H₂S oxidado (i.e., SO₂) é a espécie mais abundante (Watson et al., 2001).

e) Emissão veicular: Amostras à margem de estrada também contêm pó de estrada suspenso e partículas de outras fontes no ar de fundo. A contribuição geológica era observada em cada amostra aplicando o modelo CMB com Al, Si, K, e Ca como espécies características para perfil de solo ressuspenso. Um perfil de emissões de automóveis em operação foi produzido de amostras colecionadas dentro de um túnel (Watson et al., 2001 e Vega et al., 2000).

f) Poeira ressuspensa: Pb é muito abundante em pó de estrada asfaltada, e é baixo nos outros perfis. O efeito de contribuições de automóvel para pó de estrada asfaltada (por exemplo, freio e uso de pneu, goteiras de óleo) é evidente com abundâncias maiores de Pb, C, e menores de carbono orgânico, SO₄⁻, NO₃⁻, e NH₄⁺. Abundâncias de Na e Cl⁻ também são baixas, a <0,5%. Perfis de pó de estrada asfaltada são distintos de estrada sem pavimento e composições de terra nativas (Watson et al., 2001).

- g) Gasolina: amostras de gasolina foram compradas e analisadas para determinar as composições químicas para confrontar com perfil de emissão de veículos sem conversão catalítica (por exemplo, modelos anteriores a 1991) (Vega et al., 2000).
- h) Gás liquefeito de petróleo: A composição comum de 13 amostras, de quatro vendedores diferentes de gás liquefeito de petróleo, foi usada para calcular as composições de vapor por meio da equação do Rayleigh (Vega et al., 2000).
- i) Aplicações de asfalto: Uma estrada de três pistas localizada no Sudeste da Cidade do México onde aplicações de pavimento de asfalto estavam acontecendo, foi selecionada para determinar o perfil de fonte. Durante o experimento, não havia nenhum trânsito veicular na estrada, mesmo assim as emissões do diesel não podem ser desconsideradas (Vega et al., 2000).
- j) Desengordurantes: Foram selecionados quatro locais com área de aproximadamente 100 m² para determinar o perfil desta fonte. Este processo consistiu na observação das máquinas de lavar veículos que utilizam uma mistura pressurizada de solvente e óleo cru (Vega et al., 2000).
- k) Perfil de aterro sanitário: O aterro sanitário localizado no Sudoeste da Cidade do México com uma extensão de 2000 m², e um sistema de controle para recuperação de gases. Um ano antes, o aterro havia parado sua operação e foi semeada grama para evitar erosão de terra. Foram obtidas cinco amostras diretamente das vias por onde os gases são transportados a um queimador aberto (Vega et al., 2000).
- l) Operações de pintura: Um total de 16 amostras foi usado para constituir o perfil de emissão de operações de pintura. Foram selecionados processos diferentes para representar as emissões de operações de pintura, entre eles estão as que cobrem (vinil e acrílico), aplicações de lacas, verniz e pinturas automóvel (Vega et al., 2000).
- m) Artes gráficas: Para representar as emissões de artes gráficas, foram utilizados vários processos diferentes: serigrafia, offset e aplicação de solvente dentro de quarto escuro (Vega et al., 2000).
- n) Limpeza seca: A maioria de lavanderias a seco (aproximadamente 70%) na Cidade do México usa percloroetileno como o solvente principal para limpar, as

outras 30% usam gás de nafta. Foram selecionadas algumas em que não tinham ventilação ou sistemas de controle de emissões. Assim poderiam ser excluídas interferências com outras possíveis fontes de emissão (Vega et al., 2000).

3 ÁREA DE ESTUDO

3.1 O Estado de São Paulo

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

Com relação à poluição atmosférica, destaca-se a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e a área de Cubatão que possuem, respectivamente, alta emissão de poluentes de origem veicular e industrial. Também outras regiões merecem atenção, como os municípios do interior com forte desenvolvimento industrial, uma significativa frota de veículos, ou municípios afetados por atividades agrícolas que impliquem em emissão de poluentes atmosféricos, como por exemplo, as queimadas das palhas de cana de açúcar (CETESB, op. cit.).

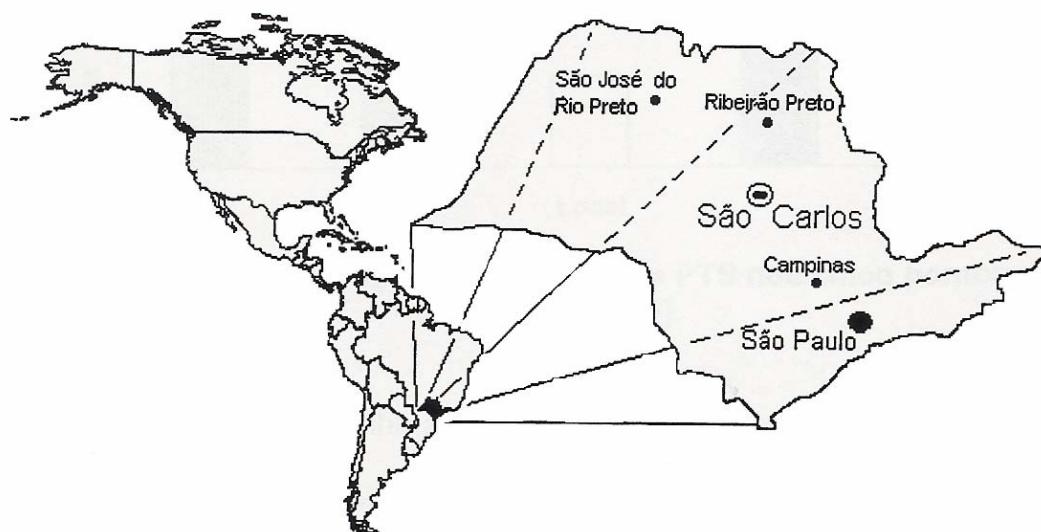


Figura 2– Localização do município de São Carlos

3.2 A Cidade de São Carlos

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

A cidade de São Carlos (22 S; 48 W), é uma cidade de tamanho médio, se destaca entre as cidades médias brasileiras pelo vigor acadêmico, tecnológico e industrial. No setor industrial concentra grande volume de atividades, com mais de 1.600 empresas que produzem de bens de consumo a aplicações mecânicas, sendo um dos municípios a abrigar um “citygate” do gasoduto Brasil-Bolívia. Os setores de agroindústria são bem desenvolvidos, tanto na pecuária (cinturão do leite) como na sucro-alcooleira, região destacada no cultivo de cana de açúcar. Segundo dados do IBGE (www.ibge.com.br) de 2000, São Carlos possui 203.711 habitantes. Possui intensa atividade industrial nas áreas mecânica, têxtil e cerâmica e com expansão crescente da agroindústria, como a produção de álcool, papel e alimentos. Assim, pode ser considerada como representativa da parte do sudeste do país, que inclui cidades como Ribeirão Preto, Piracicaba, São José do Rio Preto etc., onde a atividade industrial rural é equivalente à urbana, justificando-se a importância do monitoramento da qualidade atmosférica e a escolha de São Carlos como epicentro das pesquisas (Marques, 2000).

3.3 Área da Coleta (Receptor)

Segundo um estudo feito na cidade de São Carlos – SP durante 1997-98, que levava em conta à análise do MP total, determinou-se que dos 5 pontos de amostragem, 3 possuíam médias anuais próximas, sendo que dos outros dois, um localizado em zona estritamente industrial possuía uma média muito superior, e a outra localizada na zona rural possuía uma média anual menor para particulado total suspenso (PTS) (Celli, 1999).

Na região onde se localiza a estação de monitoramento (Praça Voluntários da Pátria) foi realizado um estudo do fluxo de pessoas e veículos. Neste estudo determinou-se que aproximadamente 13000 pedestres circulavam diariamente

nesta região central, dando um pico de fluxo entre as 14:00 e 17:00 horas. Quanto ao fluxo de automóveis, aproximadamente 30000 veículos transitam diariamente nesta região, com um pico por volta das 12:00 horas (Celli, op. cit.).

Portanto, decidiu-se fazer o monitoramento semanal da qualidade do ar neste local, por possuir intensa movimentação de veículos e pedestres, caracterizando-se, portanto, como um ponto onde um grande número de pessoas está sob a influência do ar local.

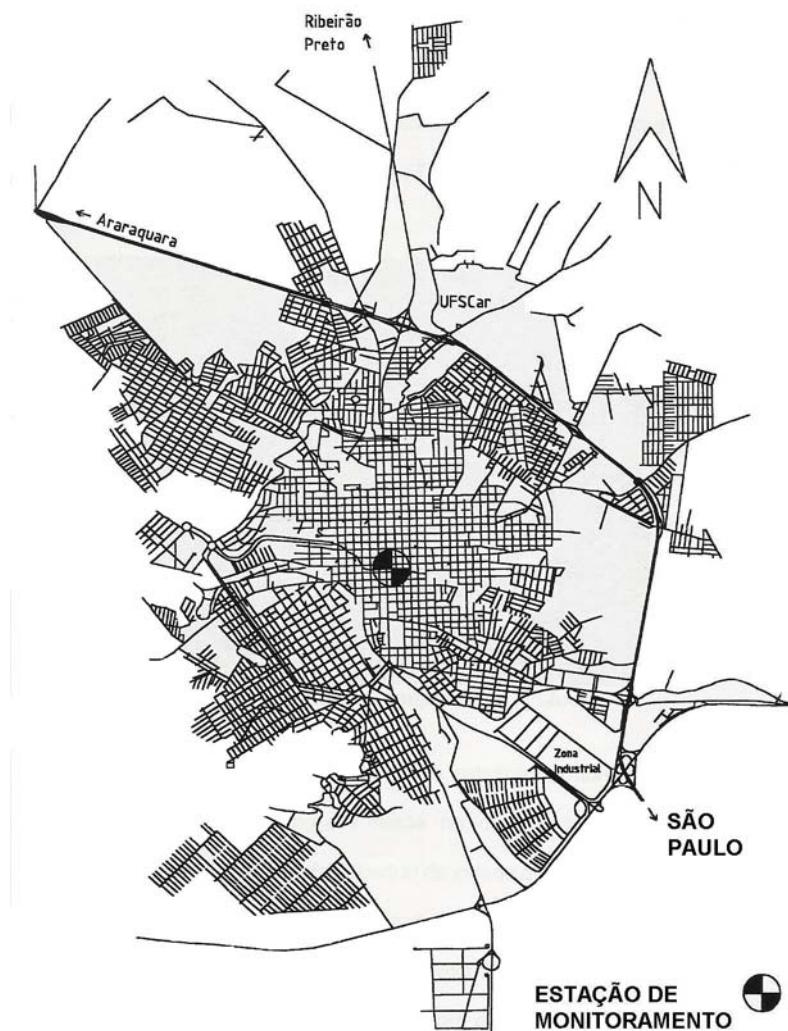


Figura 3 – Mapa do município de São Carlos destacando a localização da estação de coleta



Figura 4 – Croqui da localização da estação de monitoramento



Figura 5 – Estação amostradora no centro da cidade de São Carlos

3.4 Sazonalidade e Climatologia

As estações do ano são períodos de aproximadamente 3 meses, entre um solstício e um equinócio.

O sol apresenta um movimento de translação aparente ao redor da terra. Este movimento real de translação da Terra em torno do Sol. À proporção que a Terra se desloca em sua órbita ao redor do Sol, este, por um fenômeno de perspectiva, parece se deslocar ao longo da eclíptica através das constelações do zodíaco.

É este movimento que dá origem às estações do ano. Como a eclíptica é inclinada de $23^{\circ}27'$ sobre o plano do equador celeste, o Sol em seu movimento ao longo da eclíptica passa pelo Equador duas vezes ao ano. A primeira em 21 de março de cada ano, formando o equinócio de outono no hemisfério sul, indicando o início da estação de mesmo nome. No ponto mais afastado do hemisfério ocorre o solstício de inverno no dia 22 ou 23 de junho. Após o solstício que marca o início do inverno (dia solar mais curto do ano), o sol em sua órbita torna a aproximar-se do equador cruzando-o pela 2^a vez no dia 21, 22 ou 23 de setembro determinando o início da primavera (equinócio da primavera). Afastando-se do equador na direção do hemisfério celeste sul encontra sem máxima no solstício de verão a 21, 22 ou 23 de dezembro fechando o ciclo dia 21 de março do ano seguinte percorrido a órbita elíptica em 365,2422 dias, ou seja, um ano trópico (Encyclopédia Barsa, 1968).

O clima da cidade de São Carlos baseado na classificação de Klöppen é **Cwa**. Onde o grupo **C** determina climas mesotérmicos úmidos, com o mês mais frio com média inferior a 18°C , mas superior a 3°C . **Cw** indica clima mesotérmico com inverno seco. Os sub-índices **a** e **b** indicam neste grupo, se o mês mais quente tem média de temperatura superior ou inferior a 22°C , respectivamente. Para o Brasil **Cwa** também indica climas com chuvas de verão (Encyclopédia Mirador Internacional, 1983).

Pela classificação de Strahler, a cidade de São Carlos encontra-se numa zona interfacial entre clima controlado por massa de ar equatoriais e tropicais (A_3) (sub-índice 3 – clima tropical alternadamente úmido e seco), e de chuvas

controladas por massas de ar tropicais e polares, que se estendem do sul do estado de São Paulo até o Rio Grande do Sul (Encyclopédia Mirador Internacional, op. cit.).

Existem flutuações climáticas, porém suas causas não são amplamente conhecidas, embora haja algumas hipóteses tais como: processos dos equinócios; variação na radiação solar, teor de CO₂ na atmosfera (efeito estufa) alternância nos períodos de circulação atmosférica zonal rápida e lenta, alternância de fases secas e úmidas em regiões intertropicais. Em algumas destas flutuações periódicas são dadas denominações especiais tais como El Niño, La Niña.

Verificou-se através de muitos artigos de outros países que as estações do ano eram bem definidas, o que não acontece na região de nosso estudo. A região de São Carlos possui características peculiares, sendo possível separar as estações do ano em duas: Estação Seca (abril a setembro), a qual apresenta menor incidência de chuvas, e Estação Chuvosa (outubro a março), com maior incidência de chuvas; tais critérios foram utilizados neste trabalho. Essa divisão foi realizada para facilitar o tratamento de dados.

4 METODOLOGIA

Foram realizadas amostragens de monitoramento da qualidade do ar (na estação amostradora, localizada no centro da cidade de São Carlos) semanalmente. Também foram amostrados e determinados os perfis de fontes poluidoras locais. Utilizando-se do software CMB8, obteve-se a contribuição quantitativa de cada fonte poluidora no receptor.

A metodologia consiste na amostragem das fontes poluidoras em filtros em um amostrador dicotômico. Baseia-se no fato de que para cada fonte de emissão correspondem concentrações no ambiente, as quais podem ser estimadas utilizando-se de modelos matemáticos de dispersão atmosférica. Empregando-se um valor máximo de concentração e comparando-o com o padrão de qualidade do ar, considerando como a concentração de referência para o poluente em questão, obtém-se a influência daquela fonte, para aquele poluente na qualidade do ar.

4.1 Amostragem

4.1.1 Campanha realizada

As amostragens de monitoramento aconteceram em dias úteis, aleatoriamente, uma vez por semana, por períodos de 24 horas.

Para a identificação de fontes, utilizou-se de procedimentos específicos para cada uma, descritos a seguir.

4.1.1.1 Amostrador Dicotômico

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

O dicotômico consiste de uma bomba de sucção, que suga o ar através de um “in let” (região de entrada, admissão), perfazendo 360°, coletando o ar por qualquer direção.

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

A Figura 6 mostra uma fotografia desse equipamento que é considerado como método de referência da USEPA. Nesta figura nota-se em primeiro plano o “container” das bombas de vácuo e dos manômetros, e em segundo plano a armação de amostragem. Na parte superior da armação nota-se a entrada para a amostragem, que possui um impactador inercial que separa o MP₁₀ do MP_{2,5}.

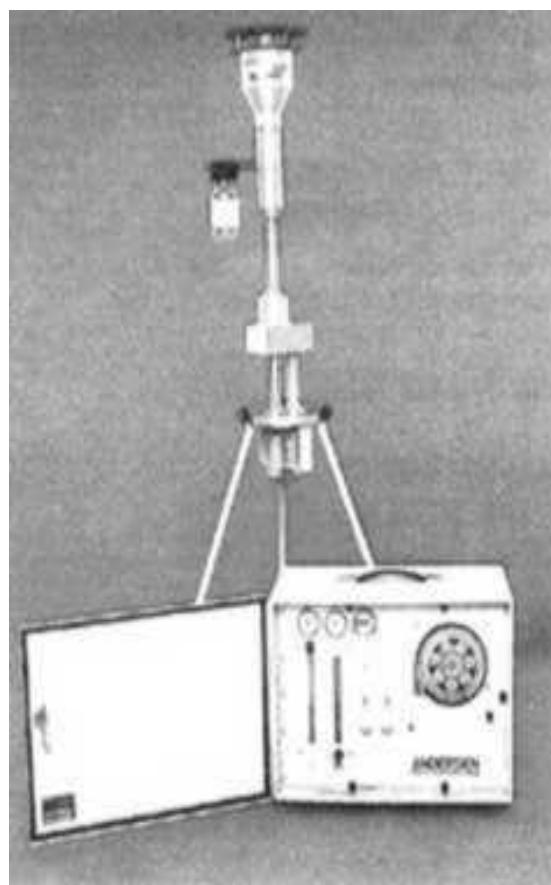


Figura 6 – Foto do amostrador dicotômico

Após o fracionamento inicial, o escoamento ar-partículas é impelido a um impactador virtual, onde é subdividido em duas correntes, uma com diâmetro de corte $\leq 2,5\mu\text{m}$ (chamadas de partículas superfíneas) e a outra com a fração grossa (chamadas de partículas finas) do particulado respirável (MP₁₀-MP_{2,5}). Cada uma destas correntes segue para um meio filtrante onde o MP é retido. A Figura 7 mostra um esquema de funcionamento de um impactador virtual.

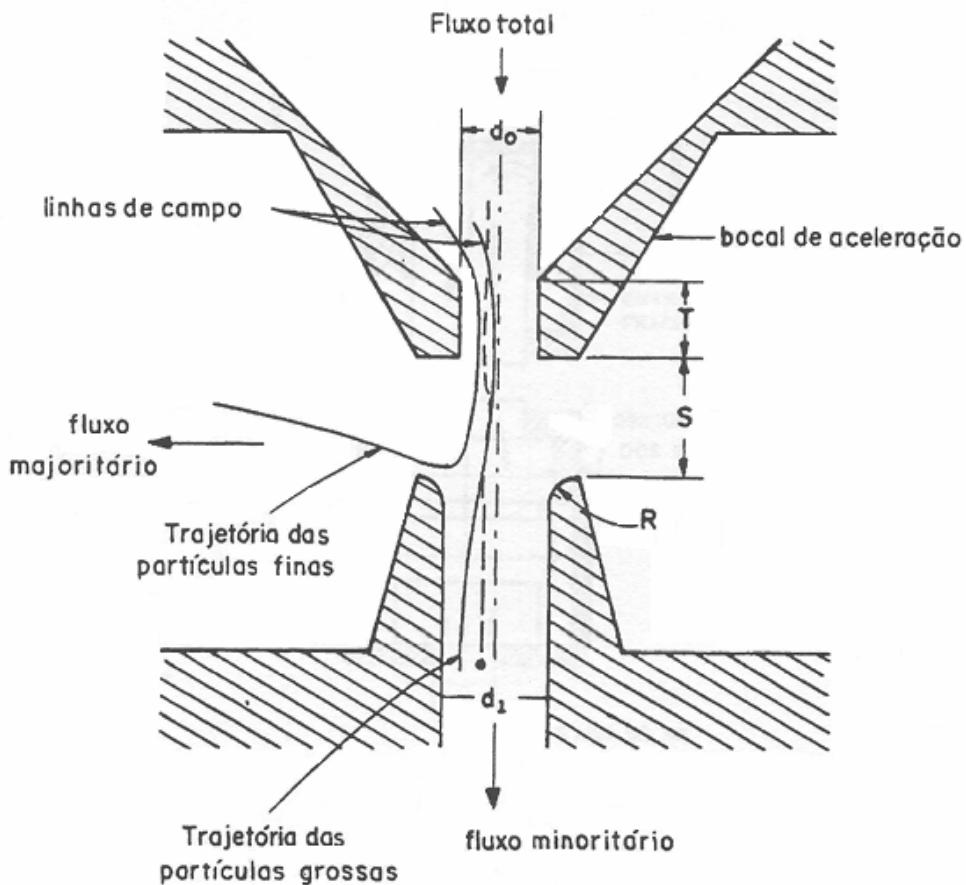


Figura 7 – Esquema de funcionamento de um impactador virtual

A concentração de MP é medida após a pesagem dos filtros em balança micro analítica, e é calculada utilizando-se a expressão:

$$MP(\mu\text{g} / \text{m}^3) = \frac{m_f - m_i}{V * \Delta t} \quad (4.1)$$

Onde:

m_f : massa do filtro depois da amostragem

m_i : massa do filtro antes da amostragem

V : vazão de entrada do ar no coletor

Δt : tempo de amostragem

Os filtros são posteriormente encaminhados para outras análises que identificam os elementos químicos ali presentes.

4.2 Outros materiais

Foram utilizados neste trabalho balança analítica de precisão 10^{-6} g, estufa para secagem dos filtros, veículo de transporte do laboratório ao local da amostragem, barômetro, termo-higrômetro e computador.

4.3 Análise das amostras de MP₁₀ e MP_{2,5} para identificação do material coletado

O método usado neste trabalho para a determinação de fontes de aerossóis atmosféricos depende da medida de concentração de diferentes elementos químicos presentes no aerossol. As partículas são coletadas em filtro de teflon e após a amostragem encaminhadas para análise química através dos métodos descritos a seguir.

4.3.1 Fluorescência de Raios-X (XRF)

A fluorescência de raios-X é um método quali/quantitativo, baseado na medida de comprimento de onda ou nas energias e intensidades dos raios-X característicos emitidos por elementos químicos que constituem a amostra. Utilizou-se a Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia com reflexão total, já que esta técnica permite a avaliação da concentração de vários elementos químicos, de modo simultâneo e não destrutivo, com sensibilidade de detecção muito elevada, que tem a possível quantificação de quantidades extremamente pequenas dos elementos (ordem de ppb).

Neste trabalho, utilizou-se um equipamento da marca Philips, modelo PW-1830, acoplado a um tubo de raios-X alvo de molibdênio e um detector Si (Li) acoplado a um analisador multicanal Canberra. Este sistema apresenta uma boa sensibilidade e excelente limite de detecção, permitindo determinar a concentração mássica de elementos como: Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe,

Cu, Zn, e Pb. É bom notar o XRF é usado para detectar muitas das espécies químicas de interesse nas partículas atmosféricas, mas não é adequado para elementos com número atômico menor que 12. Assim, elementos de interesse ambiental tais como Na e Mg e C podem não ser detectados (Friedlander, 2000). No caso do carbono, elemento fundamental neste estudo, a análise para sua determinação é descrita a seguir.

Os filtros contendo MP_{2,5} e MP₁₀ foram levados o CENA/USP em Piracicaba, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Virgílio Franco do Nascimento, onde foram realizadas as análises de XRF.

4.3.2 Determinação de carbono

Após a análise de XRF, os filtros foram encaminhados para análise de DIC (Carbono Inorgânico Dissolvido) e DOC (Carbono Orgânico Dissolvido), para identificação do material carbonáceo contido nos filtros.

O método DIC/DOC consiste na extração da parte solúvel seguida de caracterização elementar (Manahan, 1994).

As análises DIC e DOC são utilizadas devido ao fato de terem um alto poder de resolução (na ordem de ppb) requerido para análise em aerossóis. Foram realizadas no CENA/USP em Piracicaba, sob a responsabilidade da Prof. Dra. Luciene Lara.

4.4 Determinação das fontes de MP

A fim de identificar as possíveis fontes de poluição para a cidade de São Carlos, foram feitas análises para determinadas fontes consideradas as mais características para esta região. Trabalhos anteriores, como os de Marques (2000) e de Pozza et al. (2004), indicaram as seguintes fontes: solo, emissão veicular, ressuspensão do solo pela ação veicular e queimadas. A escolhas destas fontes foi através da verificação dos principais fatores naturais e antropogênicos que ocorrem frequentemente em São Carlos.

As metodologias utilizadas para a determinação dos perfis de fontes seguem os mesmos procedimentos adotados anteriormente pela CETESB e outros autores.

Um dos requisitos para utilização de BQM (Balanço Químico de Massa) é conhecer a “assinatura de fontes”, isto é, os perfis das possíveis fontes de MP, pois uma das aproximações utilizadas pelo BQM é que elementos que são emitidos pelas fontes poluidoras não reagem no caminho entre a fonte e o receptor.

Perfil de fonte é a fração mássica das espécies químicas nesta fonte. Este perfil é utilizado para criar inventários de fontes utilizadas no BQM.

No presente trabalho utilizou-se o levantamento das possíveis fontes poluidoras no local de coleta (inventário de fontes) juntamente com a biblioteca de fontes da USEPA, como utilizado por Watson & Chow (2001).

4.4.1 Obtenção do perfil do solo de São Carlos

Em alguns locais em que havia grandes extensões de solo exposto nos arredores da estação amostradora, a terra foi coletada para estudar sua possível contribuição na formação da poeira em suspensão, em função das ações do vento.

Selecionou-se toda a quadra que continha o amostrador de monitoramento, ou seja, a Praça Voluntários da Pátria, essa praça é retangular com aproximadamente 9.200m² de área. Essa área foi dividida em quatro partes equidistantes em cada aresta, resultando em 16 pontos de amostragem igualmente distribuídos. Em cada ponto escavou-se 2 cm da superfície do solo, para evitar contaminação de elementos que se depositam na superfície do solo, de onde foram retiradas aproximadamente 500g de material.

Em seguida levou-se o material ao laboratório, onde foi misturado em uma única amostra, colocando-o em seguida em estufa a 40°C para secagem.

Após peneirou-se (a seco) com peneira de 400 mesh (diâmetro menor que 38µm), que era a menor disponível no laboratório, com o intuito de retirar partículas maiores, como raízes e elementos existentes no solo.

O material remanescente foi ressuspenso em laboratório e amostrado com amostrador dicotômico (o mesmo utilizado no monitoramento no centro da cidade), sendo efetuado todo o procedimento analítico.

O sistema de alimentação do aerossol (Figura 8) era constituído por um prato rotativo, um pequeno motor, uma cone de alimentação, um vibrador (motor elétrico 1/25 CV), um nivelador de pó.

O pó foi depositado, através do cone de alimentação, no sulco semicircular do prato rotativo. O pequeno motor impulsionava o prato rotativo a girar, tornando assim possível variar a taxa de alimentação. A função do vibrador, localizado sob o cone de alimentação o pó, foi evitar o empacotamento do pó a ser disperso.

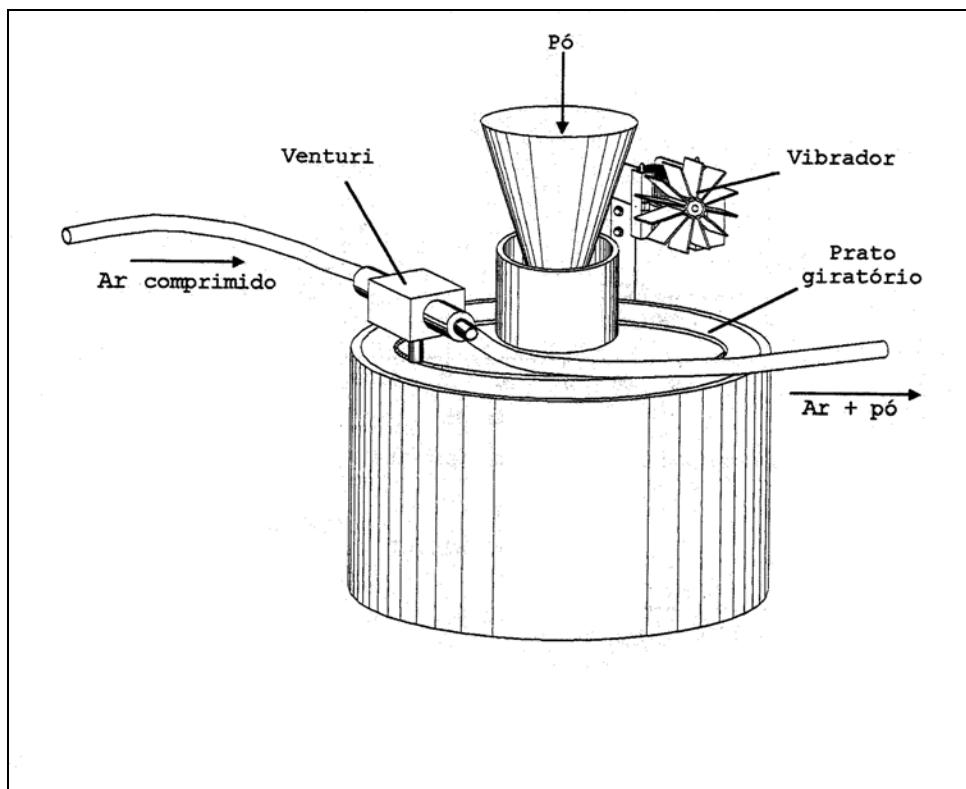


Figura 8 - Esquema do dispersor de pó do tipo prato rotatório

Um aspirador do tipo Venturi succionava o pó contido no sulco por meio da passagem a alta velocidade do ar comprimido e injetava-o na linha de corrente gerada pelo soprador, com uma potência nominal de 6 HP e operava com vazões entre 0,008 e 0,167 m³/s.

O material era disperso na atmosfera e captado pelo amostrador dicotômico.

Em seguida os filtros foram encaminhados para análise de XRF e DIC/DOC com procedimentos descritos anteriormente.

4.4.2 Obtenção do perfil de emissão veicular

A emissão veicular têm agregada às suas partículas MP proveniente de ressuspensão de solo. Uma dificuldade para a determinação deste perfil está no fato de que existe uma grande variedade de espécies de veículos, diferentes regulagens de motor, de diferentes anos de fabricação (que estão circulando ao mesmo tempo), vários pontos de emissão em cada veículo e o fato da emissão veicular ser uma mistura de partículas primárias, semivoláteis e precursoras de partículas secundárias.

A fim de minimizar estes erros, optou-se por coletas em locais onde ocorre grande emissão veicular (interseção de tráfego), como por exemplo, túneis ou locais de grande movimento de tráfego e pouco trânsito de pedestres, realizando amostragem a 1,5-2,0m do acostamento, em horários de pico.

Neste trabalho, realizou-se a coleta de emissão veicular na baixada da Praça Itália, por se tratar de um local de intenso movimento de veículos e fluxo reduzido de pedestres. A praça fica localizada na Av. São Carlos e possui um pequeno túnel, de área 272m², com leve depressão, onde se verificou que a contribuição de emissão veicular poderia ser maior do que a de outras fontes. No Anexo 6 pode-se observar a topografia da região que circunda o túnel.

A coleta foi realizada em horários de pico (6h, 12h e 18h), sendo efetuada a contagem do número de veículos (carros, ônibus, caminhões) por 10 minutos e intervalos de 2 minutos. Cada filtro foi amostrado por no máximo 15 horas.

O regime de velocidade dos automóveis é compatível com os do centro da cidade de São Carlos (velocidade média de 40 Km/h), sendo que a temperatura média medida foi de 26,7°C, e a velocidade média dos ventos de 0,5 m/s, com predominância da direção SW/NE.

A média de veículos que passaram pelo local é de 1.860 carros/h; 120 vans/h e 120 caminhões ou ônibus/h.

4.4.3 Obtenção do perfil de ressuspensão do solo pela ação de veículos automotores

A literatura tem mostrado que em estudos de poeira em suspensão na atmosfera de áreas urbanas, a ressuspensão de poeira de rua produzida pelo tráfego de veículos é significativa.

O perfil de ressuspensão do solo difere do perfil do solo. O perfil de ressuspensão do solo foi obtido das superfícies das ruas adjacentes ao ponto da coleta para monitoramento da qualidade do ar (Praça Voluntários da Pátria), e portanto tem agregado ao MP partículas oriundas de emissão veicular (principalmente carbono).

A coleta foi realizada utilizando-se um aspirador de pó (convencional), que aspira as partículas diretamente das ruas Jesuíno de Arruda, Geminiano Costa, Alexandrina e Avenida São Carlos, todas ruas que circundam o sítio de amostragem. Posteriormente as partículas foram ressuspensas e coletadas em laboratório, utilizando-se aparelho dicotômetro e posteriormente enviadas para análises de XRF e DIC/DDOC, seguindo a metodologia já citada.

4.4.4 Obtenção do perfil de queimadas de cana de açúcar e vegetação

Todavia não se encontrou na literatura trabalhos sobre amostragem de queimada de cana de açúcar, já que as queimadas de cana de açúcar (vegetação predominante nesta região do Brasil) ocorrem nos mais variados horários, além de possuírem altas labaredas e grande emissão de calor, o que torna bastante difícil uma amostragem “in loco”.

No presente trabalho realizou-se uma simulação de queimada, coletando a palha de cana no campo (na fazenda da EMBRAPA/São Carlos) e queimando-a em local livre de interferência de veículos e pedestres, coletando assim seu resíduo.

O mesmo foi realizado com a vegetação típica da cidade de São Carlos, pois existem queimadas rotineiras em diversos pontos da cidade. Coletou-se vegetação rasteira, aleatoriamente, em três terrenos baldios da cidade, e levou-se para a queima no mesmo local onde foi realizada a queima de cana.

É sabido que diferentes níveis de oxigênio em uma queimada mudam a composição dos componentes emitidos, todavia pretende-se conseguir um perfil inicial para queimada de cana de açúcar, que sem dúvida é muito mais próximo do real do que perfis de queima de vegetação rasteira e madeira encontrados na literatura.

Também foi realizado monitoramento de queimada real, de cana de açúcar, em plantação de uma grande indústria do ramo sucro-alcooleiro, a fim de se obter uma aproximação mais real de emissão desta fonte. Para isto, houve uma extensa preparação. Visitou-se a indústria a fim de verificar datas e condições adequadas para a realização do experimento. Na data marcada, alguns funcionários estiveram acompanhando e colaborando para que a coleta fosse realizado com sucesso. Foram realizadas três queimadas em talhões com as seguintes dimensões: 2,4ha (alqueires), 3,2ha e 2,8ha.

O monitoramento da queimada real pode ser observada através das Figuras 9, 10 e 11.



Figura 9 – Foto com detalhe do aparelho dicotômico próximo ao canavial



Figura 10 – Foto mostrando a fuligem expelida durante a queimada no canavial



Figura 11 – Foto da queimada de cana de açúcar

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Análises Químicas

Para as análises químicas referentes ao sítio receptor foram levados em conta 14 elementos químicos (identificados pelo método XRF) e carbono orgânico e inorgânico (identificados por DIC/DOC). Foi tirada uma média aritmética dos meses referentes aos períodos seco e chuvoso, tendo cada estação uma média de 26 amostras.

Dos resultados das análises químicas referentes às fontes, ficaram disponíveis apenas as análises para os 14 elementos (XRF). As contribuições de carbono orgânico e inorgânico foram estimadas a partir do SPECIATE. Cada perfil é o resultado médio de três amostras.

As figuras a seguir apresentam as contribuições de alguns elementos químicos para o receptor e cada fonte e os respectivos erros apresentados. Os erros foram calculados por desvio padrão ou com incerteza de 20%.

Os dados numérico de toda a campanha estão listados nos Anexo 1 e 2.

Foi utilizada a biblioteca SPECIATE da USEPA para comparar perfis de fontes já estudados anteriormente e verificar as características peculiares das fontes na cidade de São Carlos/SP.

5.1.1 Perfil do Sítio Receptor

As Figuras 12 e 13 mostram dados de monitoramento referentes à concentração de MP_{2,5} e MP₁₀, respectivamente, obtidos no período compreendido entre junho de 2001 e junho de 2002.

Podemos observar que as curvas têm picos maiores nos períodos em que ocorrem baixas temperaturas e poucas precipitações pluviométricas, características na região de São Carlos entre os meses de abril e setembro. Já entre os meses de outubro e março observamos o oposto, caracterizado por um período chuvoso e de altas temperaturas. As chuvas funcionam como lavadores do ar,

diminuindo consideravelmente a concentração de MP suspenso na atmosfera. Assim, podemos dividir nossa área de estudo em duas estações: chuvosa e seca.

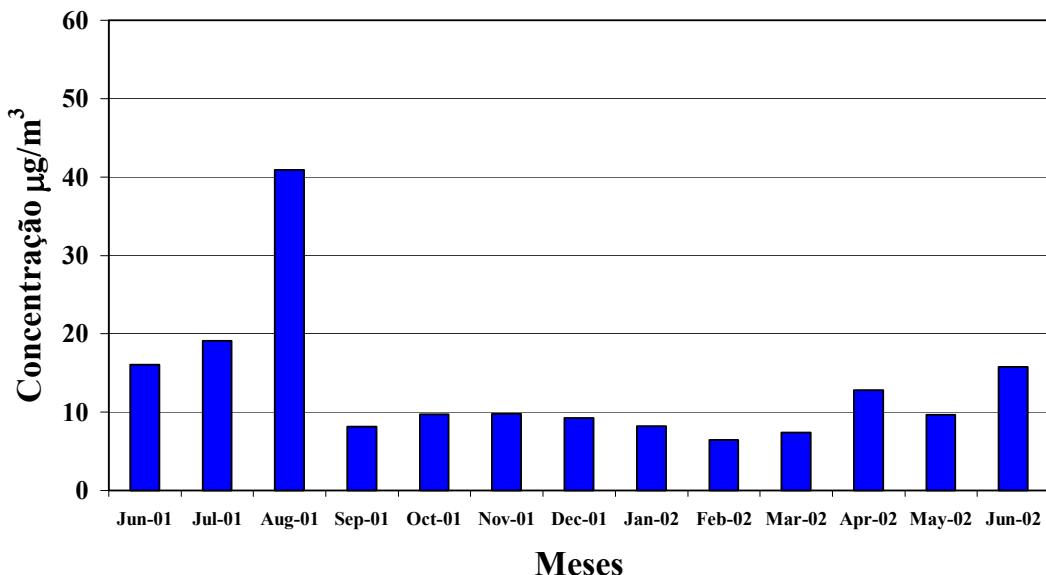


Figura 12 – Média mensal da concentração de $\text{MP}_{2,5}$ (superfino) na cidade de São Carlos

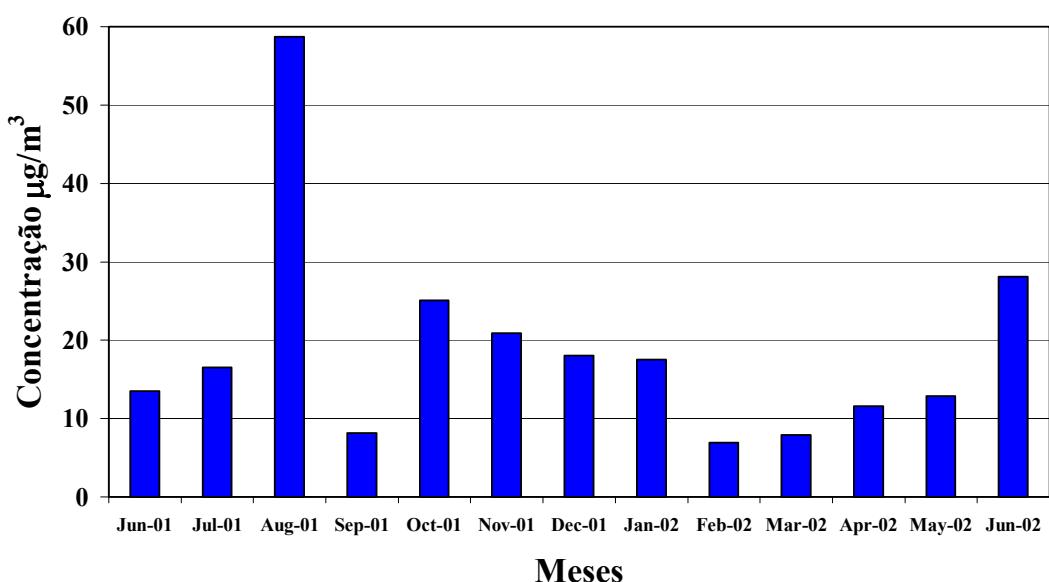


Figura 13 – Média mensal da concentração de $\text{MP}_{2,5}$ a MP_{10} (fino) na cidade de São Carlos

As figuras 14 e 15 mostram a contribuição elementar no período seco para as frações superfínea e fina, respectivamente.

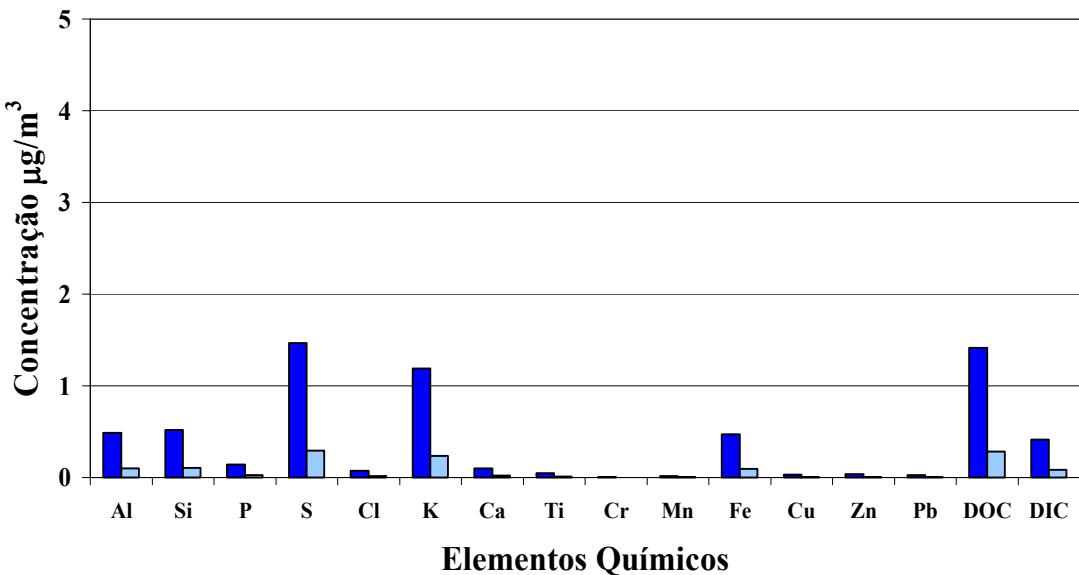


Figura 14 – Contribuição elementar no período seco na fração superfínea ($\text{MP}_{2,5}$) na cidade de São Carlos

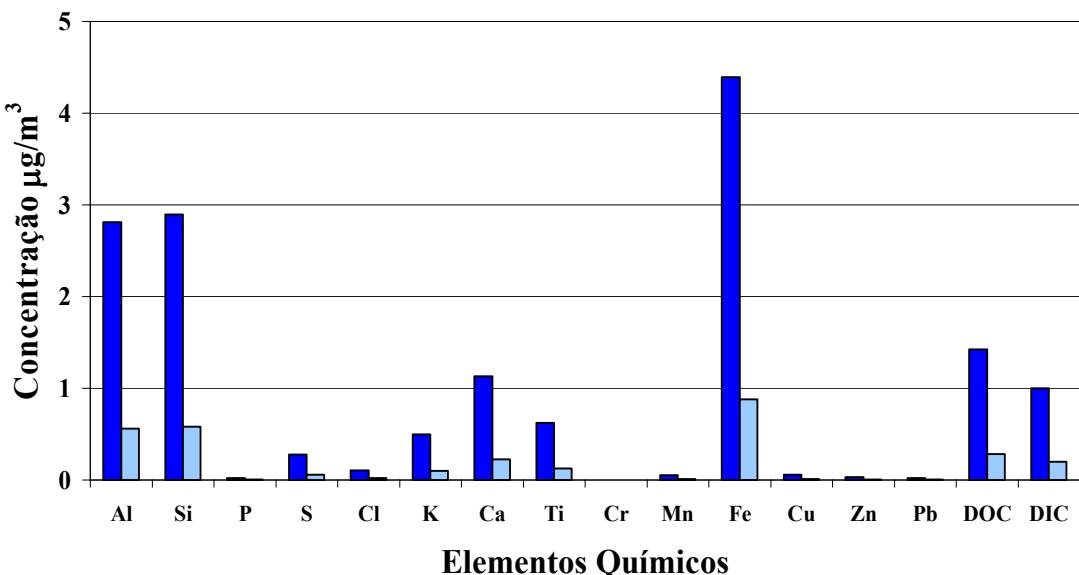


Figura 15 – Contribuição elementar no período seco na fração fina ($\text{MP}_{2,5}$ a MP_{10}) na cidade de São Carlos

As figuras 16 e 17 mostram a contribuição elementar no período chuvoso para as frações superfínea e fina, respectivamente.

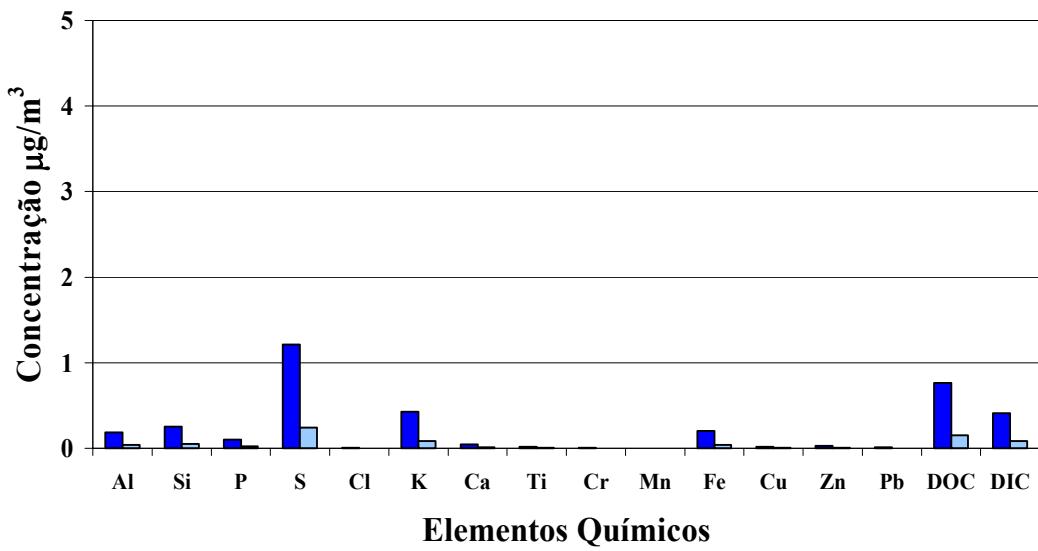


Figura 16 – Contribuição elementar no período chuvoso na fração superfina ($\text{MP}_{2,5}$) na cidade de São Carlos

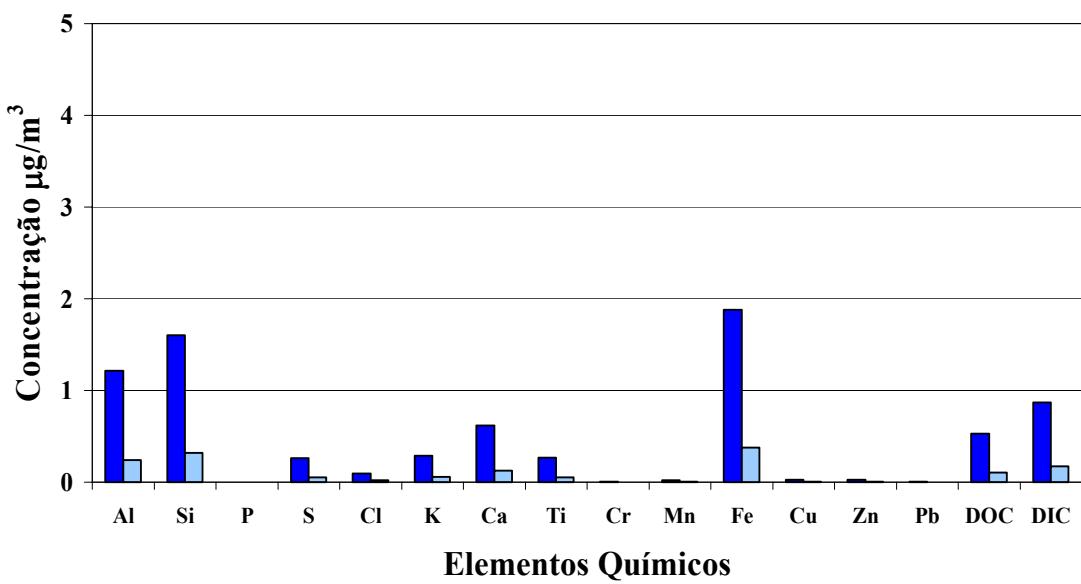


Figura 17 – Contribuição elementar no período chuvoso na fração fina ($\text{MP}_{2,5}$ a MP_{10}) na cidade de São Carlos

Pode verificar-se que as concentrações elementares são maiores no período seco, confirmando a observação feita anteriormente a respeito da concentração total.

Comparando os gráficos de contribuição elementar, observou-se que, na fração superfina, para ambas estações, os elementos enxofre, carbono orgânico e potássio são os maiores contribuintes, em ordem decrescente. Já pra a fração fina, os gráficos apresentam os elementos ferro, silício e alumínio como mais representativos.

Na fração fina, os valores quantitativos são maiores para a maioria dos elementos, comparados com a fração superfina.

Na fração fina os elementos apresentam valores muito diferentes comparando as duas estações, o que não ocorre na fração superfina.

5.1.2 Perfil de Emissão Veicular

A Figuras 18 e 19 mostram o perfil de emissão veicular encontrado no município de São Carlos. As figuras 20 e 21 apresentam o perfil “Light Duty Vehicles – Leaded Composite”, obtido do SPECIATE.

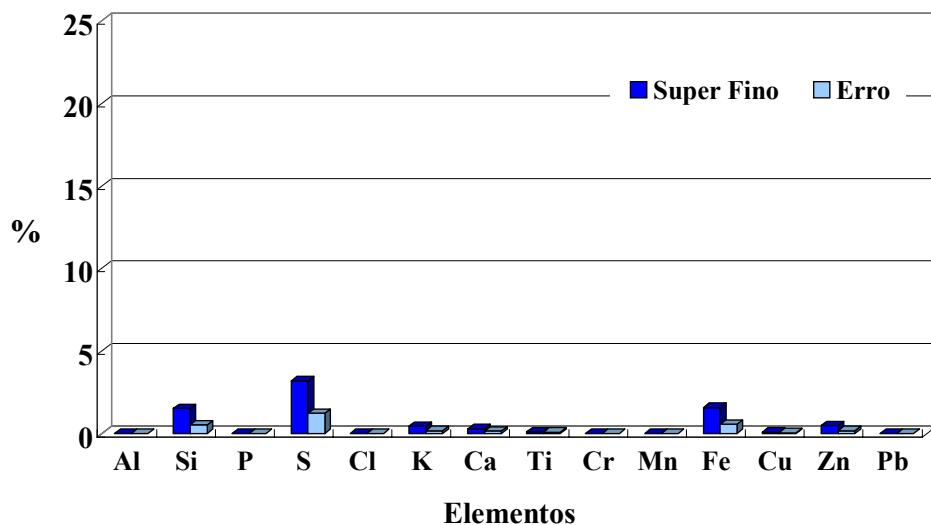


Figura 18 - Perfil de emissão veicular na fração superfina (MP_{2,5}), medido na cidade de São Carlos

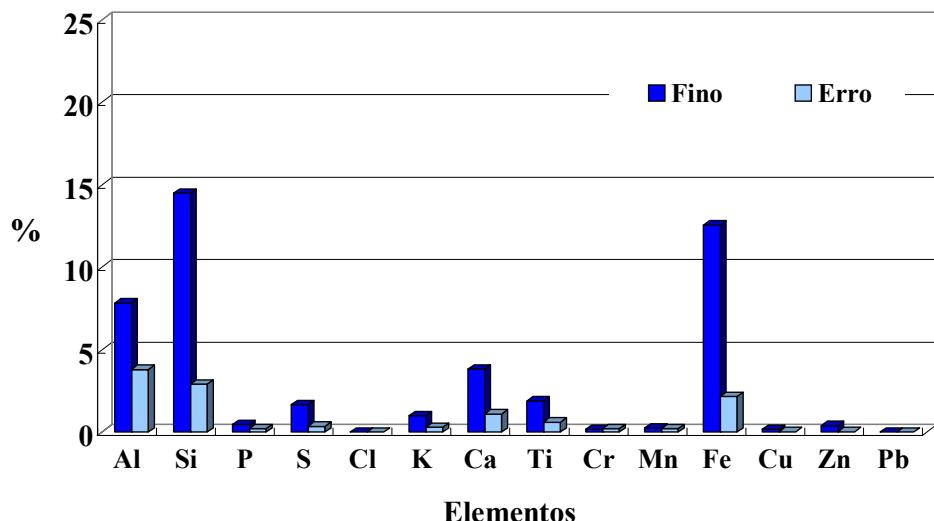


Figura 19 - Perfil de emissão veicular na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}) medido na cidade de São Carlos

Pode-se observar que o S é um dos elementos emitidos na cidade de São Carlos, mas não identificada pela fonte obtida da bibliografia. Isso pode ser caracterizado pelo fato de que a frota de veículos a diesel do município é bastante grande, ou pelo fato do diesel utilizado possuir maior teor de S.

Elementos como Si, Fe e Al também são representativos para esta fonte, salientando-se que na fração superfina local estão em concentrações menores.

Também Ca e K estão presentes nas amostras, mas em quantidades pequenas.

Como podemos observar através dos gráficos, o perfil de emissão veicular é bem diferente para São Carlos, comparando as duas frações, mas esta diferença não está evidente na fonte da bibliografia.

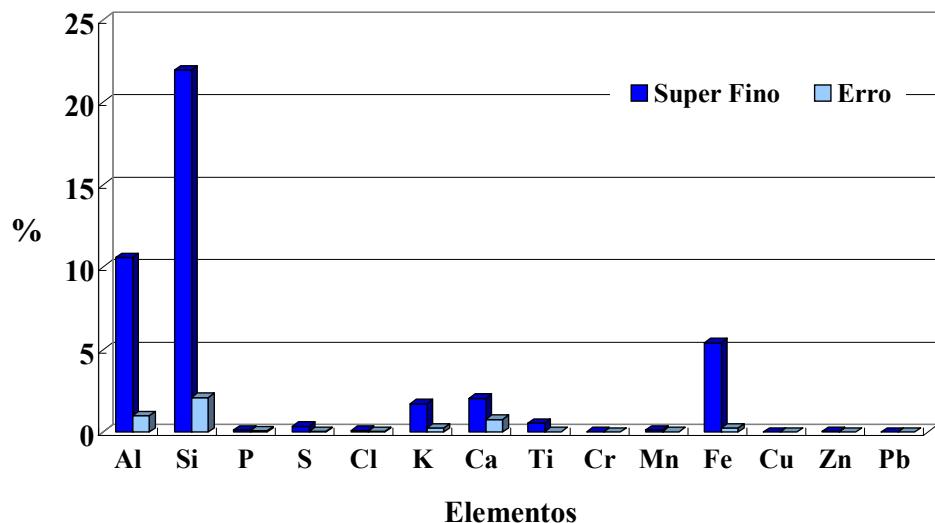


Figura 20 - Perfil de emissão veicular na fração superfina ($MP_{2,5}$), obtido do SPECIATE

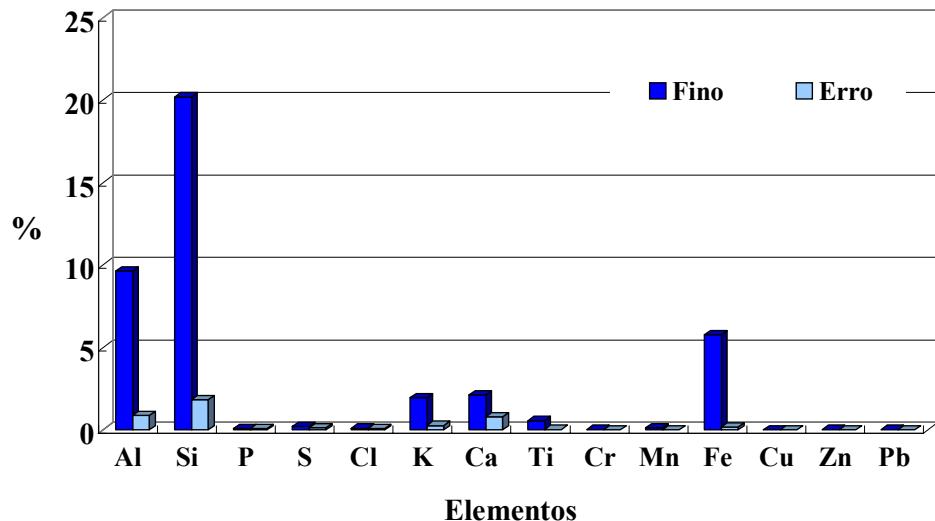


Figura 21 - Perfil de emissão veicular na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}), obtido do SPECIATE

5.1.2 Perfil de Ressuspensão de Solo obtido em vias pavimentadas

As Figuras 22 e 23 mostram os perfis de ressuspensão de solo obtidos na cidade de São Carlos. As figuras 24 e 25 apresentam o perfil “Paved Road Dust – Los Angeles Composite”, obtido do SPECIATE.

O perfil apresentado em ambos casos apresenta abundância dos elementos Si, Fe, Al e Ca.

K e Ti aparecem em concentrações menores, mas que devem ser citadas, observando-se uma quantidade menor de Ti na fonte da bibliografia.

O elemento Zn aparece no perfil do SPECIATE e está praticamente ausente no perfil de São Carlos.

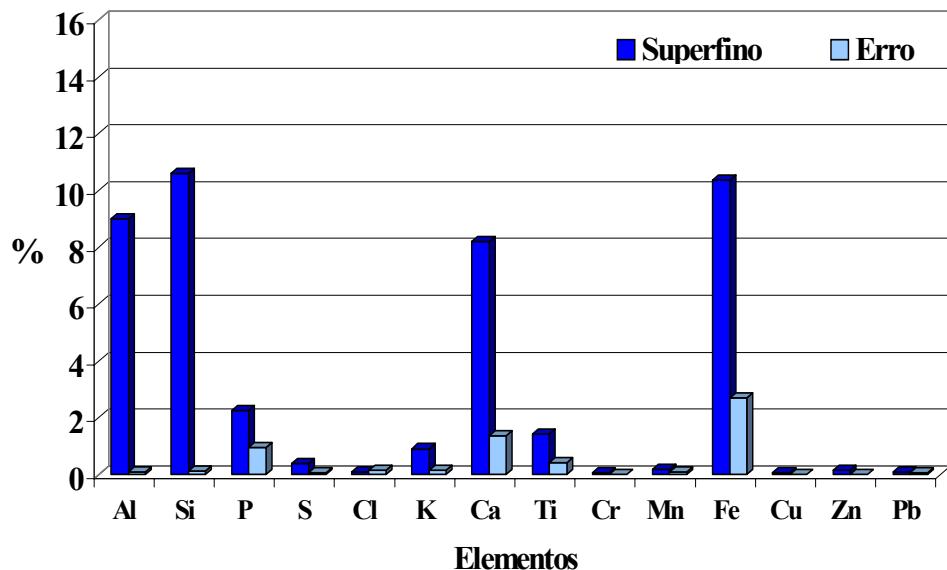


Figura 22 - Perfil de ressuspensão do solo, na fração superfina (MP_{2,5}), medido na cidade de São Carlos

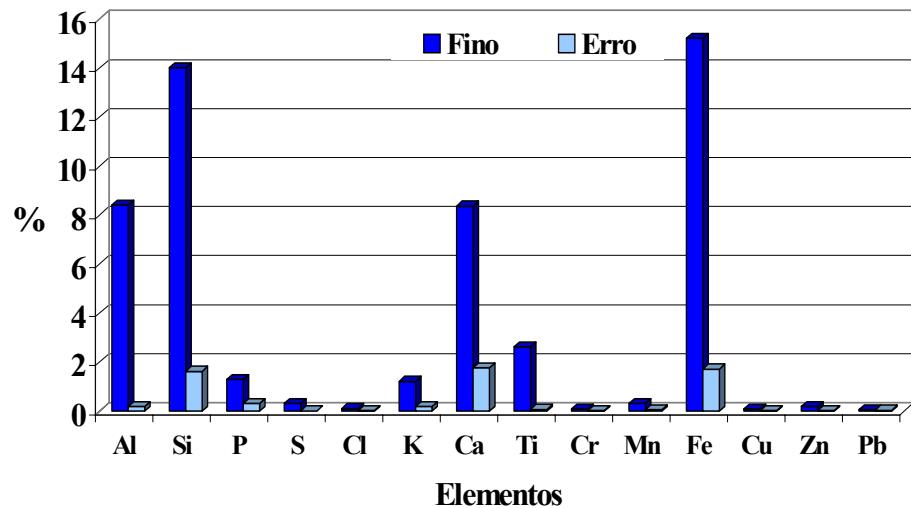


Figura 23 - Perfil de ressuspensão do solo, na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}), medido na cidade de São Carlos

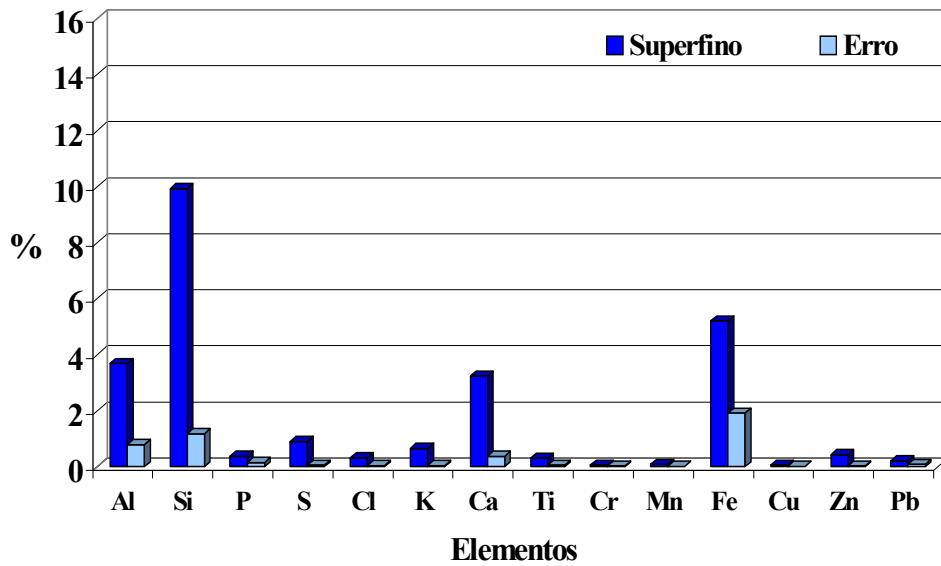


Figura 24 - Perfil de ressuspensão do solo, na fração superfina ($MP_{2,5}$), obtido do SPECIATE

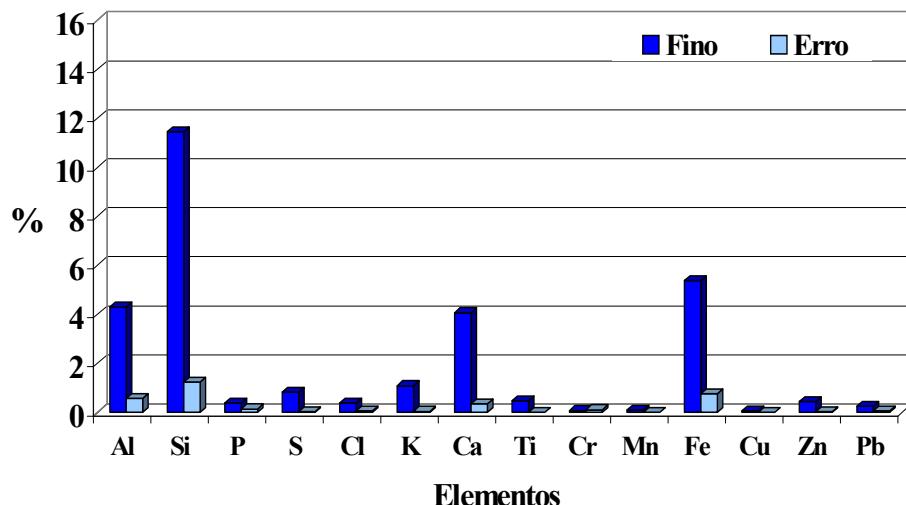


Figura 25 - Perfil de ressuspensão do solo, na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}), obtido do SPECIATE

5.1.3 Perfil do Solo

As Figuras 26 e 27 apresentam perfil do solo para São Carlos. As figuras 28 e 29 apresentam o perfil “Soil Dust – Acab Composit”, obtido do SPECIATE.

Fe e Al são os elementos mais abundantes no solo de São Carlos, já no solo da literatura verifica-se uma concentração maior de Si, com participação considerável de Fe e Al.

Verifica-se também quantidade de Ti no solo de São Carlos, e quantidade ínfima no solo da literatura.

As concentrações dos elementos Al, Si e Fe são maiores nas frações superfinais de ambos os solos.

O elemento P aparece mais significativamente na fração fina do solo de São Carlos e não foi identificado no solo da literatura.

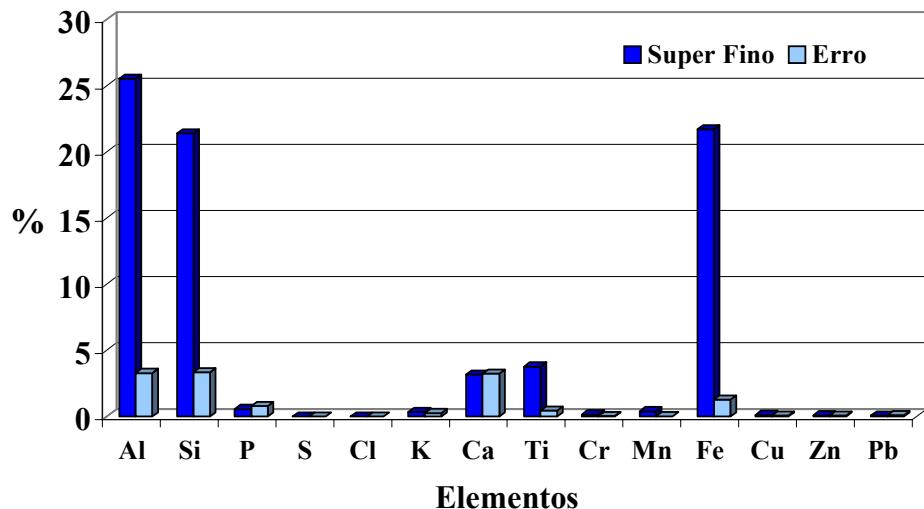


Figura 26 - Perfil do solo, na fração superfina ($MP_{2,5}$), medido na cidade de São Carlos

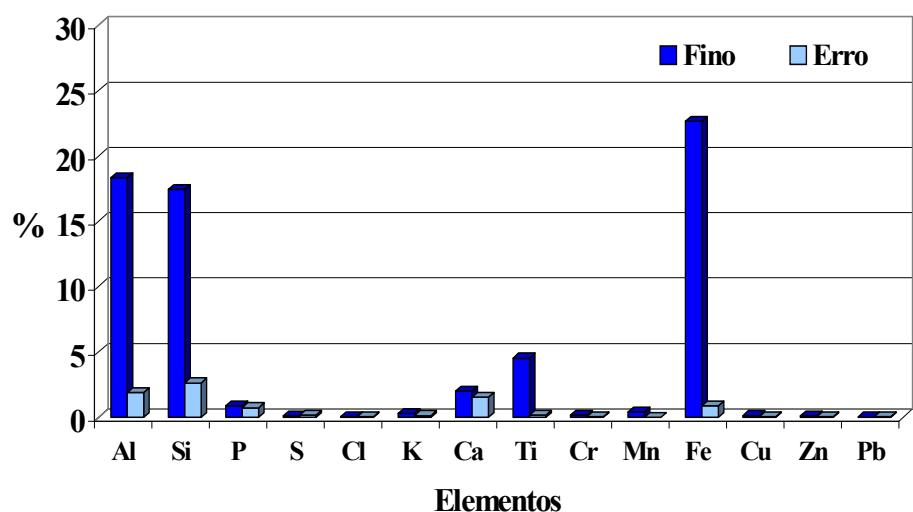


Figura 27 - Perfil do solo, na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}), medido na cidade de São Carlos

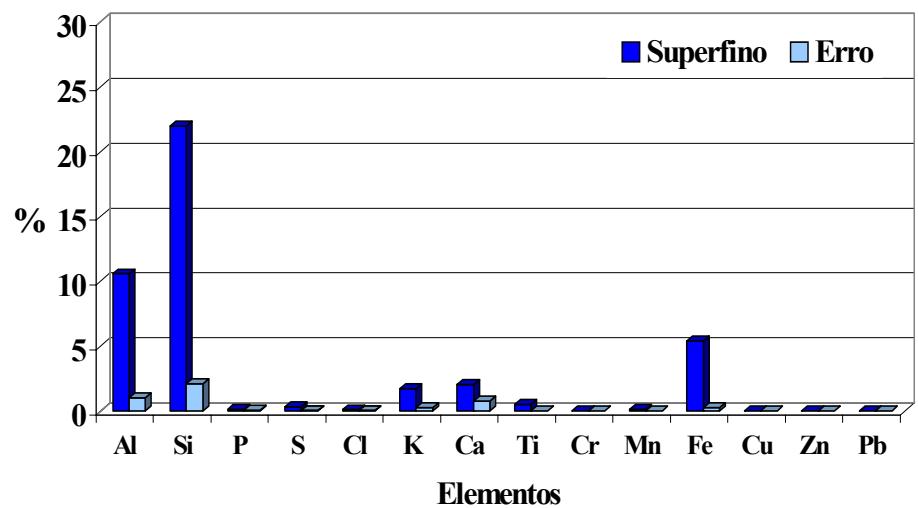


Figura 28 - Perfil do solo, na fração superfina (MP_{2,5}), obtido do SPECIATE

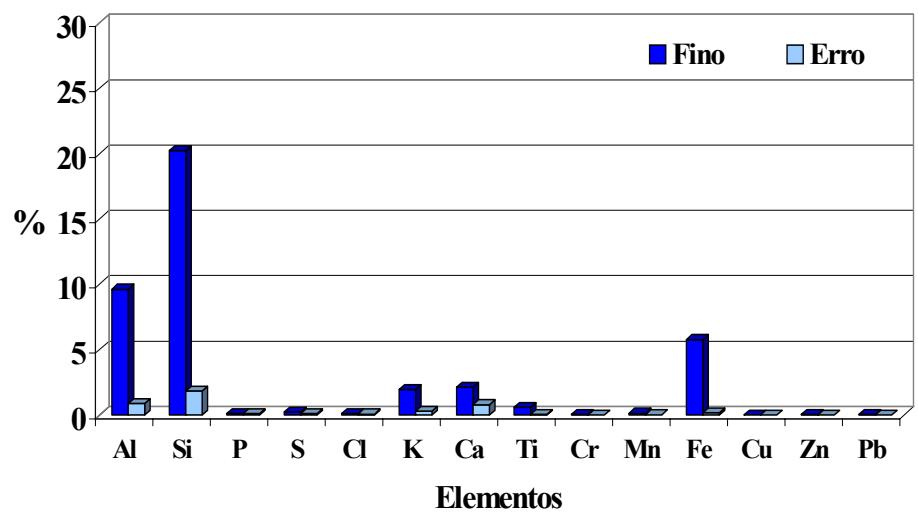
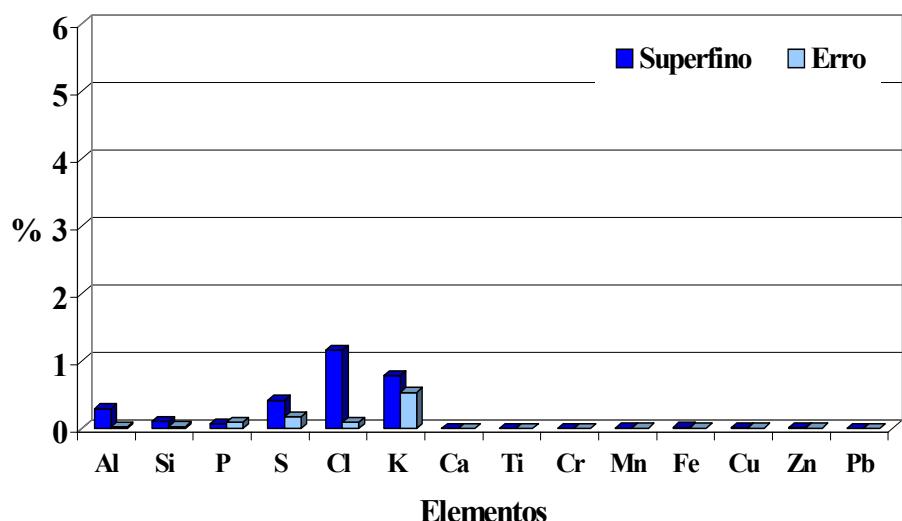


Figura 29 - Perfil do solo, na fração fina (MP_{2,5} a MP₁₀), obtido do SPECIATE

5.1.4 Perfil de queima de vegetação rasteira

As Figuras 30 e 31 mostram os perfis de emissão da queima de vegetação



rasteira na cidade de São Carlos.

Figura 30 - Perfil de emissão da queima de vegetação rasteira, na fração superfina (MP_{2,5}), medido na cidade de São Carlos

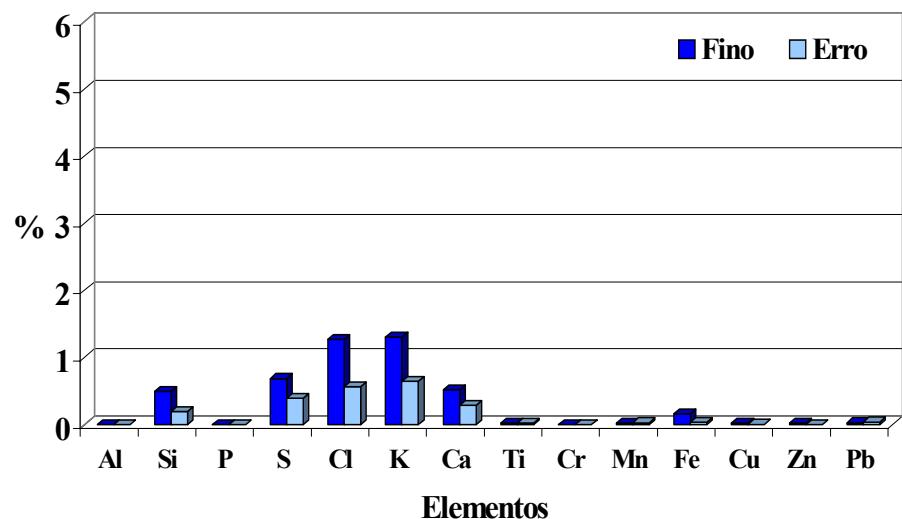


Figura 31 - Perfil de emissão da queima de vegetação rasteira, na fração fina (MP_{2,5} a MP₁₀), medido na cidade de São Carlos

As figuras 32 e 33 apresentam o perfil “Agricultural Field Burning”, obtido do SPECIATE.

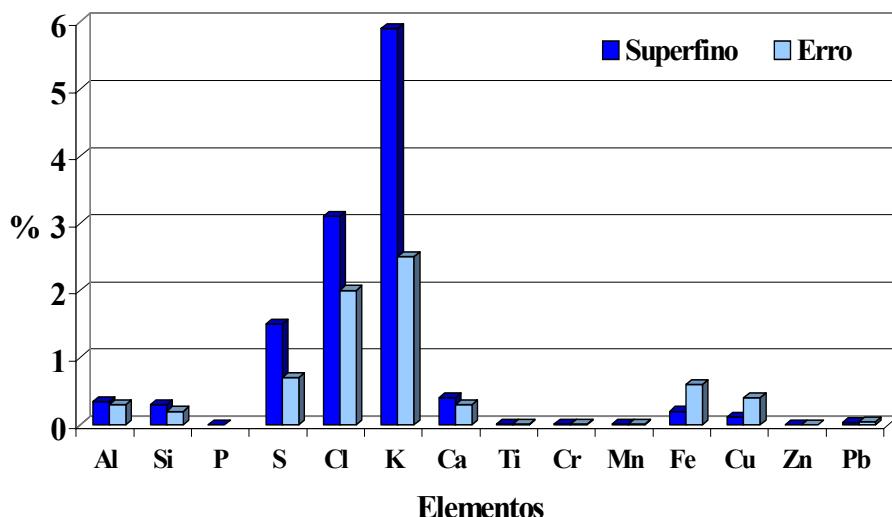


Figura 32 - Perfil de emissão da queima de vegetação, na fração superfina ($MP_{2,5}$), obtido do SPECIATE

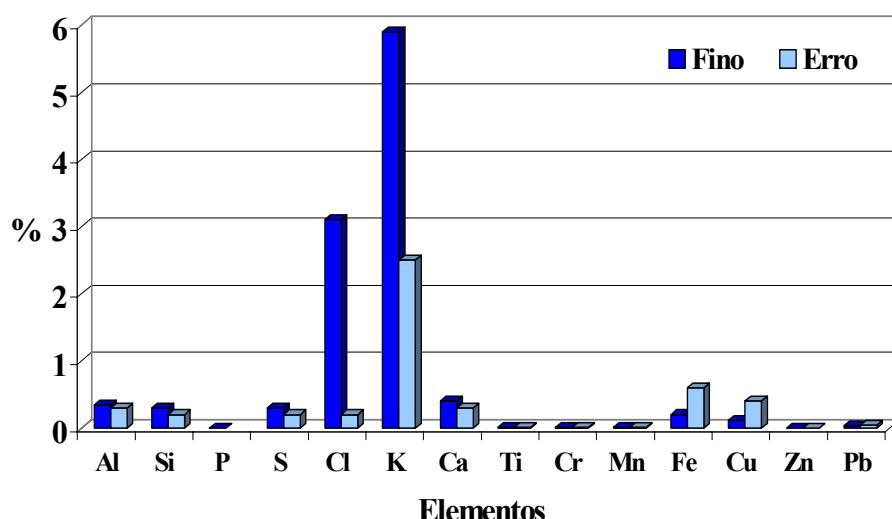


Figura 33 - Perfil de emissão da queima de vegetação, na fração fina ($MP_{2,5}$ a MP_{10}), obtido do SPECIATE

As queimadas são em geral grandes emissoras de potássio, sendo este fato confirmado nos perfis obtidos, já que o K e o Cl (provavelmente combinados) aparecem como principais elementos obtidos nos perfis, tanto na fração fina como na fração superfina de ambas amostras. Enxofre também é encontrado em concentrações significativas.

Fósforo aparece somente na fração superfina do solo de São Carlos.

5.1.5 Perfil de queimada de cana de açúcar

Para a queimada de cana de açúcar obtivemos dois perfis, um real e outro de uma queimada controlada.

Nas figuras 34 e 35 observamos os perfis obtidos através da simulação de queimada de cana. As Figuras 36 e 37 apresentam as contribuições químicas na queimada real de cana de açúcar.

Comparando os gráficos da simulação e da queimada real das frações superfinais, observamos certa semelhança das contribuições química. Já na fração fina as contribuições são variáveis.

Na queimada real, verificamos maiores concentrações de Al, Si e Fe, que são elementos presentes no solo. Isso pode ter ocorrido devido ao fato de na situação real ocorrer uma ressuspensão do solo, por causa da movimentação de ar no local.

A ordem de grandeza quantitativa entre a simulação e a queimada real pode ter ocorrido devido a quantidade de oxigênio presente em cada situação.

Novamente verificou-se a grande quantidade dos “traçadores de queimada” Cl e K.

Nas frações superfinais de ambas amostras verificou-se a presença de S, elemento ausente na fração fina.

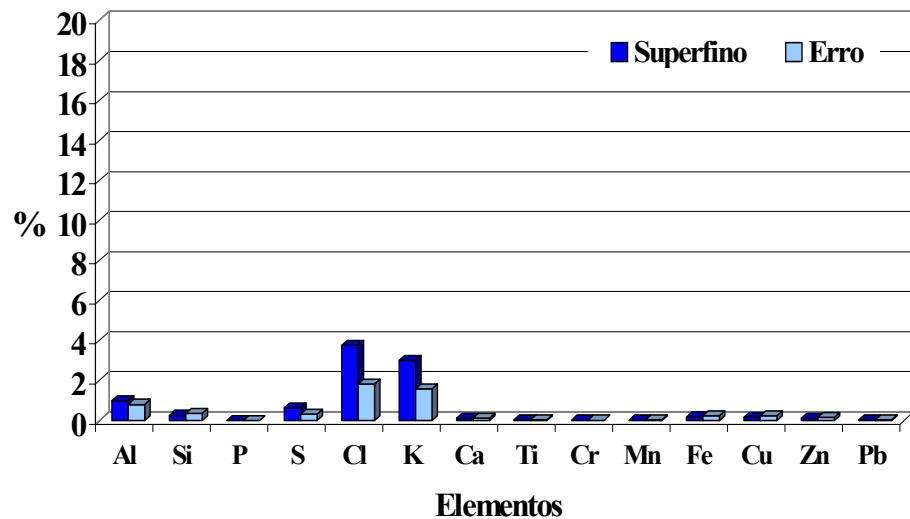


Figura 34 - Perfil de emissão de simulação de queimada de cana de açúcar, na fração superfina (MP_{2,5})

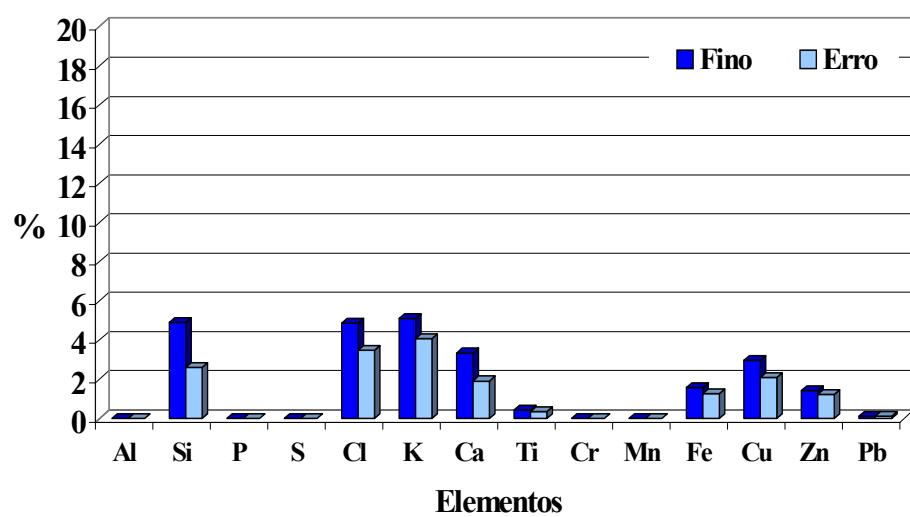


Figura 35 - Perfil de emissão de simulação de queimada de cana de açúcar, na fração fina (MP_{2,5} a MP₁₀)

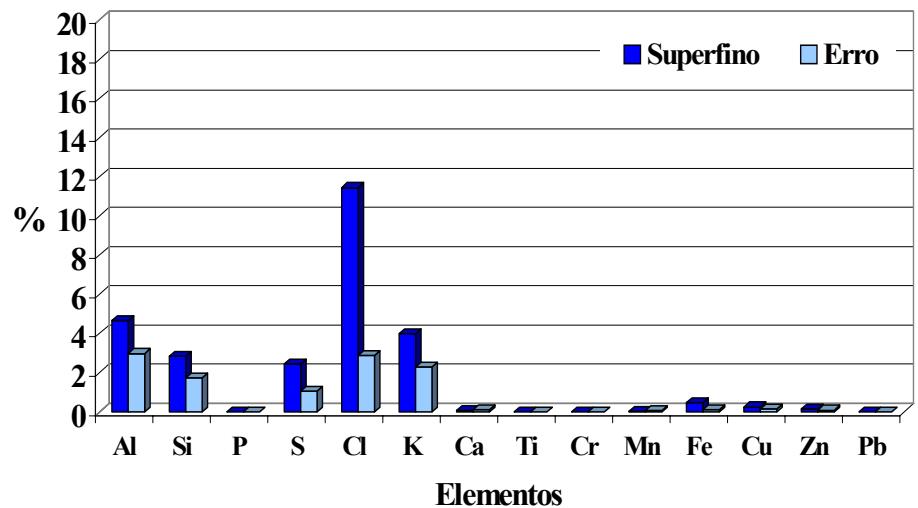


Figura 36 - Perfil de emissão de queimada real de cana de açúcar, na fração superfina (MP_{2,5})

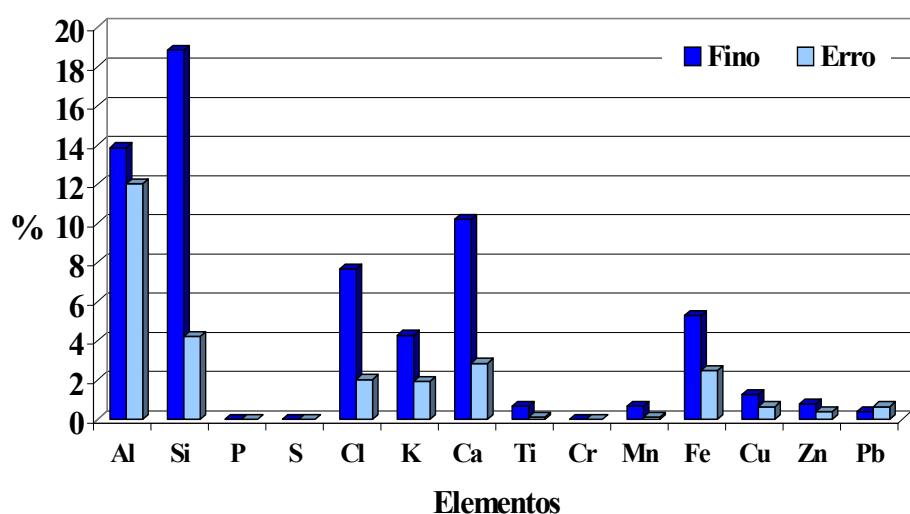


Figura 37 - Perfil de emissão de queimada real de cana de açúcar, na fração fina (MP_{2,5} a MP₁₀)

5.2 CMB

Através do programa CMB8 realizou-se o Balanço Químico, cruzando as informações de um ano de monitoramento e dados do SPECIATE e fontes estudadas para a cidade de São Carlos. Nas Figuras 38 e 39 (fração superfina no período chuvoso e seco, respectivamente) e Figuras 42 e 43 (fração fina no período chuvoso e seco, respectivamente) estão mostrados os resultados das contribuições de fonte utilizando-se os perfis obtidos neste trabalho, referentes à cidade de São Carlos. É bom frisar que, nessas Figuras, também foram utilizadas fontes complementares do SPECIATE, de modo a completar a possível gama de fontes emissoras. Nas Figuras 40, 41, 44 e 45 estão mostradas as contribuições equivalentes, obtidas a partir do SPECIATE, exclusivamente. O objetivo desses resultados é o de mostrar a influência do perfil de fonte utilizado no estabelecimento das prováveis fontes de emissão num ponto receptor, e a importância de se medir, sempre que possível, os perfis locais de emissores.

Através do programa CMB8 realizou-se o Balanço Químico, cruzando as informações de um ano de monitoramento e dados do SPECIATE e fontes estudadas para a cidade de São Carlos.

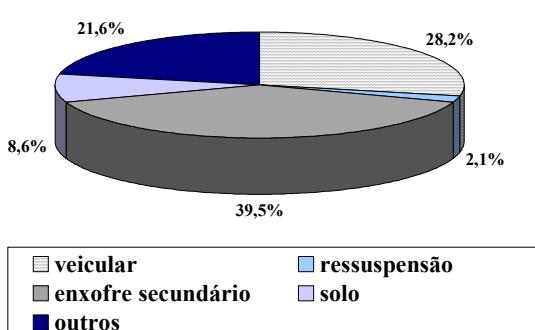


Figura 38 – Contribuição das possíveis fontes de MP no período chuvoso na fração superfina ($MP_{2,5}$), utilizando-se os perfis de fonte medidos nesse trabalho.

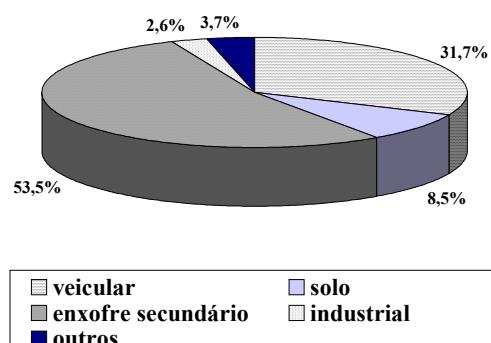


Figura 39 – Contribuição das possíveis fontes de MP no período seco na fração superfina ($MP_{2,5}$), utilizando-se os perfis de fonte medidos nesse trabalho.

Nota-se pelas Figuras 38 e 39 que, para a cidade de São Carlos, existe uma grande contribuição de enxofre secundário em ambas as estações, podendo ser resultado da conversão gás partícula, pois os inventários de emissão não descrevem produtos de conversão gás-partícula, as quais têm contribuição significante na massa total de aerossóis. Estes aerossóis secundários se formam na atmosfera a partir da queima do enxofre presente nos combustíveis que então se transformam em SO_2 e, posteriormente em sulfatos. Cita-se o caso da queima de combustível em veículos automotores, sobretudo em veículos movidos a diesel. A emissão veicular também está bem aparente nesta fração, nos dois casos. No período seco aparece uma contribuição significativa da fonte de solo e uma pequena quantidade de fontes industriais. Deve-se notar que essas fontes industriais foram retiradas do SPECIATE, e não representam um perfil preciso desta fonte para a cidade de São Carlos. O período chuvoso (Fig. 38) apresenta uma mínima contribuição de ressuspensão e uma maior quantidade de outras fontes ainda não explicadas.

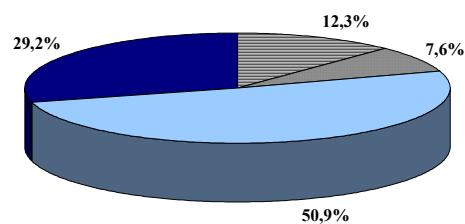


Figura 40 – Contribuição das fontes de MP no período chuvoso na fração superfina ($\text{MP}_{2,5}$), para o SPECIATE.

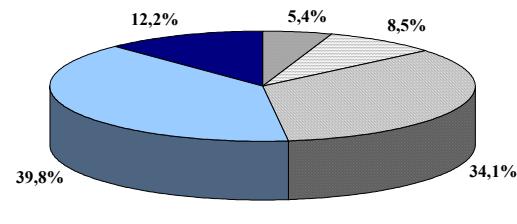


Figura 41 - Contribuição das fontes de MP no período seco na fração superfina ($\text{MP}_{2,5}$), para o SPECIATE.

Comparando-se os dados de fontes locais para São Carlos com os perfis da biblioteca SPECIATE (Figs. 40 e 41), percebe-se nesses uma maior contribuição da fonte ressuspensão em ambos períodos, ressaltando que no perfil anterior a ressuspensão era praticamente nula. No período chuvoso aparece grande contribuição de emissão veicular, que aparece com menor intensidade no período seco, o que não faz muito sentido. O período seco apresentou valores expressivos da contribuição da fonte relativa às queimadas e pouca participação de enxofre secundário. Existem ainda muitas outras fontes não explicadas em ambas as estações.

Nota-se, portanto, diferenças significativas nas contribuições de fontes para o ar coletado no centro da cidade de São Carlos, ao se utilizar perfis de fonte de distintas origens.

As Figuras 42 e 43 mostram os resultados referentes à fração fina, com fontes medidas nesse trabalho, que podem ser comparadas com as Figuras 44 e 45, obtidas da biblioteca SPECIATE.

Na Figura 42 observamos uma grande porcentagem de emissão veicular seguida de relativas contribuições de fontes industriais e solo, este período ainda possui 16,7% de outras fontes não explicadas.

Na estação seca uma evidente predominância da emissão veicular, seguido de queima de cana de açúcar, mas com contribuições de fonte de queima de vegetação. Existe um percentual pequeno de fontes não explicadas para esta situação.

No inverno (Fig. 45), verificamos uma ínfima contribuição de ressuspensão. Nas duas estações a maior contribuição é relativa ao solo. Na estação seca aparece uma quantidade considerável de queimadas.

A contribuição industrial é bem representativa, mas aparece apenas no período chuvoso.

A emissão veicular é aproximadamente a mesma ($\approx 20\%$) nas Figuras 44 e 45.

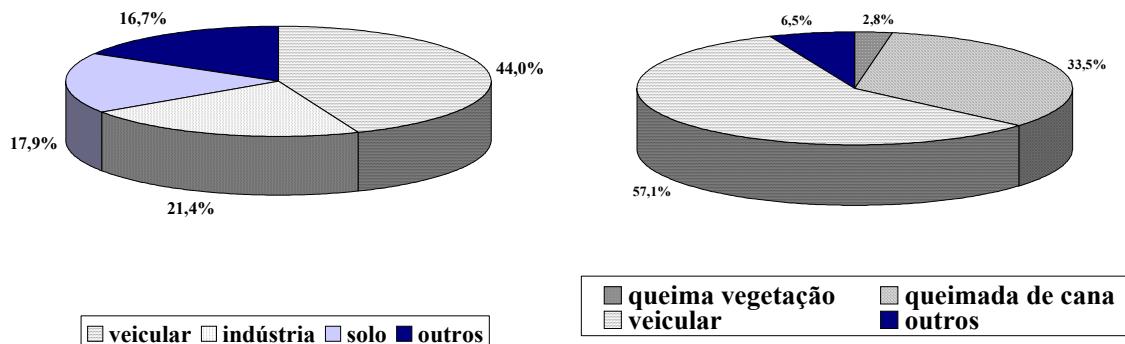


Figura 42 – Contribuição das possíveis fontes de MP no período chuvoso na fração fina (MP_{2,5} a MP₁₀), utilizando-se os perfis de fonte medidos nesse trabalho.

Figura 43 – Contribuição das possíveis fontes de MP no período seco na fração fina (MP_{2,5} a MP₁₀), utilizando-se os perfis de fonte medidos nesse trabalho.

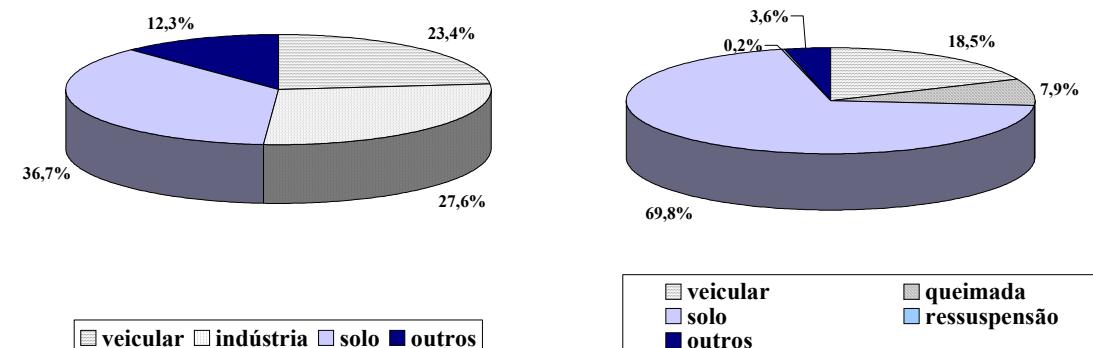


Figura 44 – Contribuição das fontes de MP no período chuvoso na fração fina (MP_{2,5} a MP₁₀), para o SPECIATE.

Figura 45 - Contribuição das fontes de MP no período seco na fração fina (MP_{2,5} a MP₁₀), para o SPECIATE

Pode-se observar na fração fina que o perfil representado pelo SPECIATE é bem diferente do perfil apresentado pelas fontes medidas. Uma fonte que está presente em todas as situações é a emissão veicular, mas em proporções diferentes. Percebemos ainda a presença de queimadas no período seco para os dois perfis.

Verifica-se, assim, a importância de se medir localmente os perfis de fontes, a fim de se obter resultados mais próximos à realidade onde se localiza o sítio receptor.

O presente trabalho aponta para a necessidade de localizar e medir outras prováveis fontes na cidade de São Carlos (por exemplo, industrial), para a inclusão futura no modelo.

6 CONCLUSÃO

Para a quantificação da participação de cada fonte na massa total do MP coletado no centro da cidade de São Carlos, o Balanço Químico de Massas (BQM) mostrou ser uma importante ferramenta matemática.

Para a utilização do BQM é necessário conhecer as “assinaturas de fontes” de cada fonte poluidora.

Neste contexto, é importante a realização da coleta destas fontes, para posterior utilização no BQM, já que as assinaturas existentes na literatura são escassas e muitas vezes não são representativas da região onde está sendo realizado o estudo. Foram então determinados neste trabalho os perfis de emissão de fontes locais (solo, veículos, ressuspensão, queimada de cana de açúcar e queimada de vegetação) que, ao serem comparadas com perfis similares da biblioteca do SPECIATE, apresentaram diferenças sensíveis.

Os desvios observados no perfil emissão veicular são provavelmente devido à diferença das frotas automotivas entre os países onde são realizadas as medições, além de diferença nos combustíveis utilizados.

Com relação a queima de vegetação, foram obtidas altas abundâncias para K, confirmando-se este elemento como um traçador de queimadas.

A identificação realizada nesse trabalho aponta como principais fontes de MP na cidade de São Carlos a emissão de veículos e solo. No caso da fração fina, a contribuição da queimada de material orgânico é significativa, no período seco. Na fração superfina observou-se a presença muito representativa de enxofre secundário.

A comparação da distribuição de fontes entre aquela obtida com resultados desse trabalho com aquela obtida exclusivamente do SPECIATE revelou mudanças significativas no perfil obtido, confirmando a importância da utilização de perfis de fontes obtidas localmente.

Existe ainda uma porcentagem de fontes não explicadas, que demandarão esforço de caracterização em trabalhos futuros.

7 TRABALHOS FUTUROS

Sugerimos que, futuramente, com os resultados das frações de carbono nas amostras, realize-se o perfil completo de cada fonte utilizando-se do CMB8. Existe uma quantidade significativa de fontes não explicadas e identificadas, as quais devem ser mais bem pesquisadas. Estas novas fontes representarão melhor o perfil para a emissão de poluentes atmosféricos na cidade de São Carlos. Além disso, seria importante a continuidade dos trabalhos por maiores períodos de tempo, de modo a avaliar as tendências temporais da qualidade do ar no local estudado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABU-ALLABAN, M.; GERTLER, A. W.; LOWENTHAL, D. H., 2002, **A preliminary apportionment of the sources of ambient PM₁₀, PM_{2,5}, and VOCs in Cairo.** Atmospheric Environment 36, 5549-5557.
- ADAMS, F.; VAN ESPEN, P.; MAENHAUT, W., 1983, **Aerosol composition at Chacaltaya mountain, Bolivia, as determinated by size-fractionate sampling.** Atmospheric Environment Vol 17, nº8, 1521-1536.
- ALLEN, A. G., CARDOSO, A. A., da ROCHA, G. O., 2004, **Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil.** Atmospheric Environment 38, 5025-5038.
- ANDRADE, M. F., 1986, **Propriedades da matéria particulada inalável do aerosol atmosférico de São Paulo.** Dissertação de Mestrado. São Paulo. USP/IF.
- ARTAXO NETTO, P. E., 1985, **Modelos receptores aplicados à determinação da estrutura de fontes de aerossóis remotos.** Tese de Doutorado. São Paulo. USP/IF/SBI.
- ARTAXO, P.; FERNANDES, E. T.; MARTINS, J. V.; YAMASOE, M. A.; HOBBS, P. V.; MAENHAUT, W.; LONGO, K. M.; CASTANHO, A.,

1998, **Large-scale aerosol source apportionment in Amazonia. Journal of Geophysical Research**, Vol 103, no. D24, 31837-31847, December 27.

CELLI, C. E., 1997, **Monitoramento do material particulado respirável suspenso na atmosfera no centro da cidade de São Carlos - SP.** Dissertação de Mestrado. São Carlos. UFSCar/DEQ.

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

CETESB – Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, 1989, **Estudo de caracterização de aerossóis da grande São Paulo – Modelo receptor – ECA/GSP.** n°3 – Vol 1 a 5 - 83p.

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

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

EMBRAPA www.embrapa.br

ENCICLOPÉDIA BARSA, 1968, Encyclopedia Britannica Editores Ltda., São Paulo, v: 6 – 13, 9p.

ENCICLOPÉDIA MIRADOR INTERNACIONAL, 1983, Encyclopedia Britannica do Brasil Publicações Ltda, São Paulo, v:6, p: 2556-2562.

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

HASEGAWA, P. T.; ASSUNÇÃO, J. V.; LOPES, R.; RODRIGUES, J. R., 1981, **Modelo para determinação do potencial poluidor de fontes de poluição do ar.** Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Fortaleza 20 a 25 de setembro de 1981, 29p.

HEIDAM, N. Z., 1984, **The components of the artic aerosol.** Atmospheric Environment Vol 18, nº2, 239-243.

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

HINDS, W. C., 1998, **Aerosol Technology: properties, behavior and measurement airborne particles.** 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc. 483p.

HOPKE, P. K., 1980, **Source identification and resolution trough application of factor and cluster analysis.** Annals of new York Academy of Sciences, Vol 77, pg 103-115.

IBGE www.ibge.br

KHALIL, M. A. K.; RASMUSSEN, R. A., 2003, **Tracers of wood smoke.** Atmospheric Environment 37, 1211-1222.

LIOY, P. J.; KNEIP, J. J.; DAISEY, J. M., 1985, **Receptor model technical series vol II: A guide to the use the factor analysis and multiple regression (FAIMR) techniques in source apportionment.** Publicação da USEPA

MANAHAN, S. E., 1994, **Environmental Chemistry.** CRC Press, 6^a Edition.

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

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

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

POZZA, S. A.; BRUNO, R. L.; SANTOS, F. M.; TREVISAN, J. E.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; COURY, J. R., 2004, **Identificação de possíveis fontes de poluição atmosférica na cidade de São Carlos.** Anais do IX Simpósio Internacional da Qualidade Ambiental, Porto Alegre/RS.

SPECIATE Version 3.2 <http://www.epa.gov/ttn/chief/software/speciate/>

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

USEPA www.epa.gov

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

WATSON, J. G.; CHOW, J. C.; HOUCK, J. E., 2001, **PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material,**

and coal burning in Northwestern Colorado during 1995.
Chemosphere 43, 1141-1151.

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

YAMASOE, M. A.; ARTAXO, P.; MIGUEL, A. H.; ALLEN, A. G., 2000, **Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements.** Atmospheric Environment 34, 1641-1653.

9 ANEXOS

ANEXO 1 – Resultados das análises de XRF e DIC/DOC para a estação de monitoramento

Tabela A1.1 Dados originais CENA/USP – concentração em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Legenda: G: Fina

F: Superfína

elemento	011101F	011101G	030102F	030102G	030501F	030501G	041001F
Al	0,7410	4,7409	ND	2,1267	1,0489	4,2277	0,6832
Si	0,6398	5,5867	0,5119	2,7097	0,8598	4,8582	0,5871
P	0,5047	0,0000	0,2551	0,0000	0,0000	0,2329	0,2072
S	3,3497	0,6497	3,3187	0,5930	1,3152	0,2798	1,9074
Cl	0,0000	0,1597	0,0000	0,0790	0,0000	0,2464	0,0000
K	0,7862	0,7349	0,5280	0,4023	1,5821	0,6567	1,5786
Ca	0,0774	1,4772	0,0659	0,9479	0,2279	2,5951	0,1117
Ti	0,0212	0,7971	0,0000	0,5074	0,1035	1,0660	0,0452
Cr	0,0000	0,0460	0,0230	0,0312	0,0107	0,0378	0,0353
Mn	0,0000	0,0621	0,0000	0,0000	0,0353	0,0230	0,0066
Fe	0,3780	5,4549	0,3237	3,5330	0,9541	5,8622	0,5094
Co	0,0103	0,0338	0,0000	0,0250	0,0084	0,0187	0,0000
Ni	0,0156	0,0000	0,0056	0,0032	0,0053	0,0071	0,0118
Cu	0,0246	0,0337	0,0275	0,0380	0,0222	0,0315	0,0315
Zn	0,0676	0,0611	0,0805	0,0581	0,0577	0,0402	0,0880
Pb	0,0204	0,0216	0,0447	0,0932	0,0435	0,0198	0,0766

elemento	041001G	050501F	050501G	070102F	070102G	070801F	070801G
Al	3,8075	0,6095	2,0465	0,0000	0,8147	1,2029	8,4842
Si	5,9796	0,6275	2,2371	0,0000	1,2662	1,3066	8,6096
P	0,0000	0,2017	0,0000	0,0000	0,0000	0,3811	0,0000
S	0,5529	1,6987	0,2080	0,9227	0,2579	3,5131	0,5748
Cl	0,1846	0,0000	0,1178	0,0000	0,2513	0,5149	0,3082
K	1,0692	0,6991	0,3183	0,1718	0,2916	3,8009	1,4100
Ca	2,1671	0,1659	1,0968	0,0662	0,5798	0,1896	2,9833
Ti	0,8980	0,0861	0,5023	0,0000	0,2571	0,1021	1,7669
Cr	0,0468	0,0205	0,0148	0,0082	0,0041	0,0362	0,0140
Mn	0,0804	0,0000	0,0000	0,0090	0,0000	0,0444	0,1226
Fe	5,4703	0,6599	3,6246	0,1998	1,8430	0,9779	12,8115
Co	0,0235	0,0062	0,0114	0,0048	0,0187	0,0055	0,0246
Ni	0,0065	0,0032	0,0053	0,0021	0,0047	0,0018	0,0006
Cu	0,0493	0,0092	0,0335	0,0000	0,0481	0,0155	0,0598
Zn	0,0680	0,0311	0,0402	0,0323	0,0591	0,0936	0,1025
Pb	0,0293	0,0281	0,0109	0,0506	0,0038	0,0908	0,0938

Tabela A1.1 (cont.)

elemento	071101F	071101G	101001F	101001G	110601F	110601G	111201F
Al	0,9687	3,0505	0,0000	1,2221	0,6095	2,9350	0,0000
Si	0,8509	3,5707	0,2896	1,3212	1,4873	3,3417	0,3345
P	0,6696	0,0000	0,0000	0,0000	0,5649	0,0000	0,0000
S	5,5203	0,7684	1,2252	0,4107	4,3110	0,5067	0,9825
Cl	0,0000	0,1074	0,0000	0,0000	0,0000	0,2062	0,0000
K	1,6784	0,6924	0,5389	0,3007	1,2214	0,5515	0,3148
Ca	0,1456	1,2601	0,0684	0,8357	0,1840	1,3569	0,0766
Ti	0,0909	0,7111	0,0000	0,2424	0,0592	0,5797	0,0219
Cr	0,0090	0,0329	0,0090	0,0099	0,0181	0,0362	0,0197
Mn	0,0072	0,0511	0,0035	0,0096	0,0000	0,0163	0,0023
Fe	0,7020	4,7175	0,2152	1,9029	0,7254	5,9482	0,3789
Co	0,0026	0,0000	0,0000	0,0103	0,0000	0,0129	0,0117
Ni	0,0071	0,0041	0,0000	0,0026	0,0135	0,0029	0,0124
Cu	0,0419	0,0421	0,0155	0,0172	0,0658	0,0853	0,0234
Zn	0,0763	0,0533	0,0551	0,0416	0,0912	0,0906	0,0636
Pb	0,0376	0,0169	0,0175	0,0257	0,0701	0,0317	0,0790

elemento	111201G	120501F	120501G	120701F	120701G	131101F	131101G
Al	1,6680	0,7442	1,6455	0,7955	2,6816	ND	0,7698
Si	1,7870	0,2470	2,3247	0,8699	2,9163	0,2963	1,5288
P	0,0000	0,0000	0,2006	0,6005	0,0000	0,1939	0,0000
S	0,3630	1,2744	0,2715	4,1181	0,8244	1,9301	0,6141
Cl	0,1466	0,0000	0,1349	0,0871	0,3276	0,0000	0,0000
K	0,3407	1,3081	0,5934	1,0691	0,5822	0,4321	0,4011
Ca	0,8159	0,1134	1,2288	0,1861	1,4007	0,0560	0,7372
Ti	0,3688	0,0445	0,5048	0,0484	0,7897	0,0000	0,2509
Cr	0,0049	0,0345	0,0041	0,0370	0,0131	0,0345	0,0173
Mn	0,0000	0,0005	0,0023	0,0188	0,0566	0,0000	0,0000
Fe	2,7745	0,4486	3,1809	0,6221	4,5412	0,2068	1,7392
Co	0,0092	0,0000	0,0261	0,0257	0,0187	0,0132	0,0125
Ni	0,0026	0,0021	0,0032	0,0318	0,0150	0,0026	0,0138
Cu	0,0193	0,0080	0,0272	0,0397	0,0476	0,0114	0,0227
Zn	0,0660	0,0375	0,0472	0,2182	0,1255	0,0416	0,0472
Pb	0,0411	0,0287	0,0121	0,1139	0,0536	0,0234	0,0382

Tabela A1.1 (cont.)

elemento	140601F	140601G	140901F	140901G	160701F	160701G	170501F
Al	1,5782	5,5652	0,0000	0,0000	1,5621	6,6687	0,0000
Si	1,2101	5,3577	0,2335	0,9193	0,8632	5,8022	0,4176
P	0,0000	0,1961	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,3521
S	1,9218	0,4001	0,8115	0,3048	1,5005	0,3638	1,9339
Cl	0,0000	0,2577	0,0000	0,0000	0,0000	0,2225	0,0000
K	2,4174	0,8399	0,5163	0,3126	1,8716	0,9179	0,6936
Ca	0,2940	2,3633	0,0455	0,4152	0,1969	2,2444	0,1120
Ti	0,1617	1,2531	0,0000	0,1624	0,0693	1,3641	0,0400
Cr	0,0148	0,0444	0,0238	0,0263	0,0148	0,0189	0,0181
Mn	0,0499	0,0926	0,0066	0,0169	0,0000	0,0047	0,0000
Fe	1,1463	9,1051	0,1628	1,0322	0,8170	9,0584	0,3321
Co	0,0011	0,0334	0,0000	0,0000	0,0000	0,0195	0,0048
Ni	0,0035	0,0000	0,0079	0,3028	0,0047	0,0024	0,0053
Cu	0,0965	0,0898	0,0056	0,0080	0,0116	0,0275	0,0169
Zn	0,0958	0,0827	0,0426	0,0414	0,0599	0,0728	0,0593
Pb	0,0802	0,0252	0,0015	0,0180	0,0234	0,0009	0,0784

elemento	170501G	180102F	180102G	181001F	181001G	181201F	181201G
Al	1,7546	0,9078	1,6391	0,6159	1,7963	1,0072	0,5870
Si	2,9657	0,5972	2,6154	0,5893	2,5043	1,7084	0,2503
P	0,0000	0,3510	0,0000	0,4301	0,0000	0,0000	0,1905
S	0,4402	3,2771	0,7450	3,8201	0,6164	0,3146	1,4393
Cl	0,1313	0,0000	1,3907	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
K	0,4748	0,2517	0,3974	0,8823	0,4655	0,3044	0,5878
Ca	1,1408	0,1225	1,1305	0,0997	1,0139	0,6610	0,0494
Ti	0,3856	0,0194	0,4415	0,0424	0,4971	0,3785	0,0000
Cr	0,0205	0,0173	0,0016	0,0082	0,0279	0,0164	0,0205
Mn	0,0694	0,0000	0,0114	0,0084	0,0000	0,0047	0,0432
Fe	3,0050	0,3209	3,1346	0,3808	3,2393	0,2751	2,8086
Co	0,0000	0,0051	0,0125	0,0000	0,0275	0,0037	0,0136
Ni	0,0029	0,0082	0,0024	0,0071	0,0106	0,0047	0,0000
Cu	0,0260	0,0155	0,0205	0,0056	0,0306	0,0092	0,0234
Zn	0,0708	0,1003	0,0686	0,0690	0,0593	0,0353	0,0452
Pb	0,0323	0,0973	0,0311	0,0731	0,0240	0,0263	0,0186

Tabela A1.1 (cont.)

elemento	190501F	190501G	190701F	190701G	200601F	200601G	200901F
Al	0,7730	2,6591	1,5268	8,1698	0,0000	1,7129	0,0000
Si	0,9552	5,3700	1,0697	7,5241	0,2447	1,9139	0,4715
P	0,6440	0,0000	0,0000	0,2986	0,0000	0,0000	0,0000
S	4,9047	0,9204	2,2720	0,6240	1,3236	0,2821	1,1572
Cl	0,0000	3,1031	0,9246	0,5582	0,0000	0,0803	0,0000
K	0,9667	1,0545	6,1959	1,7413	1,2451	0,4634	0,9015
Ca	0,2020	2,4789	0,2572	3,1697	0,0892	1,0848	0,0876
Ti	0,038213	0,696746	0,151498	2,371341	0,0000	0,317484	0,032162
Cr	0,0123	0,0436	0,0263	0,0041	0,0304	0,0164	0,0288
Mn	0,0041	0,0414	0,0000	0,0273	0,0000	0,0000	0,0218
Fe	0,5795	6,7820	1,0929	7,1168	0,3649	2,3733	0,3527
Co	0,0095	0,0356	0,0044	0,0404	0,0000	0,0051	0,0029
Ni	0,0150	0,0079	0,0091	0,0068	0,0082	0,0082	0,0079
Cu	0,0301	0,0546	0,0275	0,0207	0,0080	0,0243	0,0169
Zn	0,1140	0,1609	0,1253	0,0478	0,0541	0,0438	0,0577
Pb	0,0908	0,0417	0,0423	0,0080	0,0553	0,0180	0,0133

elemento	200901G	230601F	230601G	231101F	231101G	240501F	240501G
Al	2,2486	2,4635	7,7304	0,0000	1,2670	0,9976	3,3263
Si	2,8164	1,6894	8,5209	0,2335	1,4469	1,7287	4,7908
P	0,0000	0,8624	0,0000	0,0000	0,0000	0,8958	0,0000
S	0,3358	6,0399	0,6482	1,1156	0,2745	7,0572	0,7162
Cl	0,0862	0,1855	0,2297	0,0000	0,0862	0,0000	0,2414
K	0,4992	8,3860	1,7790	0,7625	0,4016	1,6067	0,7513
Ca	1,5708	0,1981	2,7623	0,0671	0,6856	0,1861	2,1596
Ti	0,4027	0,1367	1,5955	0,0581	0,3428	0,0699	0,8307
Cr	0,0148	0,0238	0,0148	0,0049	0,0304	0,0156	0,0263
Mn	0,0548	0,0011	0,0304	0,0041	0,0176	0,0627	0,0377
Fe	3,7579	1,1252	9,3043	0,2157	2,3031	1,0088	6,0254
Co	0,0411	0,0099	0,0349	0,0000	0,0239	0,0066	0,0195
Ni	0,0071	0,0012	0,0003	0,0068	0,0015	0,0159	0,0082
Cu	0,0272	0,0658	0,0757	0,0102	0,0157	0,0953	0,0522
Zn	0,0531	0,1726	0,0851	0,0341	0,0432	0,2105	0,1117
Pb	0,0234	0,2080	0,0246	0,0098	0,0216	0,1571	0,0826

Tabela A1.1 (cont.)

elemento	240701F	240701G	251001F	251001G	260102F	260102G	260601F
Al	0,9559	3,6086	0,8083	4,1571	0,0000	0,6961	0,5549
Si	0,6511	3,3484	0,7139	5,2062	0,2660	0,7420	0,3390
P	0,0000	0,0000	0,2540	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	1,7970	0,4470	3,4624	0,6361	0,6051	0,2012	1,4204
Cl	0,0000	0,2130	0,0000	0,3154	0,0000	0,0000	0,0000
K	2,9880	0,8780	0,9927	0,8141	0,2211	0,1663	0,7203
Ca	0,1117	1,5823	0,1021	1,6008	0,0518	0,3043	0,1273
Ti	0,0740	0,9467	0,0454	0,7882	0,0225	0,1575	0,0334
Cr	0,0115	0,0222	0,0312	0,0542	0,0271	0,0066	0,0279
Mn	0,0212	0,0243	0,0145	0,0000	0,0090	0,0000	0,0000
Fe	0,4430	7,4109	0,4397	4,6903	0,0759	1,1790	0,3209
Co	0,0029	0,0466	0,0018	0,0261	0,0018	0,0000	0,0077
Ni	0,0000	0,0044	0,0109	0,0079	0,0050	0,0035	0,0059
Cu	0,0594	0,0656	0,0224	0,0579	0,0071	0,0138	0,0184
Zn	0,0654	0,0583	0,0839	0,0805	0,0097	0,0299	0,0585
Pb	0,0240	0,0494	0,0323	0,0317	0,0346	0,0175	0,0500

elemento	260601G	261201F	261201G	270701F	270701G	280901F	280901G
Al	1,4980	0,0000	0,7634	0,0000	0,8757	0,8821	2,2518
Si	2,0957	0,2458	0,7016	0,3278	0,9171	0,5074	2,4908
P	0,0000	0,0000	0,0000	0,3042	0,0000	0,2863	0,0000
S	0,2420	0,7964	0,2042	2,2962	0,3940	2,6327	0,4182
Cl	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0975	0,0000	0,2401
K	0,4582	0,2165	0,1672	0,9581	0,3569	1,1137	0,5239
Ca	1,2234	0,0741	0,3451	0,0670	0,6055	0,0847	1,1325
Ti	0,4438	0,0000	0,1888	0,0199	0,2138	0,0278	0,3867
Cr	0,0173	0,0082	0,0148	0,0263	0,0140	0,0197	0,0041
Mn	0,0536	0,0096	0,0017	0,0133	0,0157	0,0060	0,0353
Fe	1,9931	0,1474	1,4352	0,3176	1,9641	0,2952	2,8587
Co	0,0026	0,0055	0,0084	0,0092	0,0136	0,0000	0,0004
Ni	0,0003	0,0041	0,0009	0,0059	0,0071	0,0071	0,0012
Cu	0,0198	0,0241	0,0260	0,0188	0,0234	0,0270	0,0606
Zn	0,0470	0,0244	0,0329	0,0507	0,0301	0,0966	0,0853
Pb	0,0423	0,0666	0,0000	0,0370	0,0459	0,0299	0,0624

Tabela A1.1 (cont.)

elemento	290601F	290601G	300102F	300102G	300701F	300701G	301101F
Al	1,2766	9,8410	0,0000	1,1612	0,0000	6,2004	0,0000
Si	1,5524	12,5125	0,5354	1,4694	0,5354	5,4363	0,2155
P	0,6005	0,4847	0,2808	0,0000	0,2808	0,0000	0,0000
S	4,9985	0,8289	2,4928	0,4061	2,4928	0,4946	0,6285
Cl	0,0000	0,1967	0,0000	0,0000	0,0000	0,2112	0,0000
K	2,4287	2,0228	0,3203	0,2905	0,3203	0,7992	0,2483
Ca	0,2358	4,4976	0,1096	0,7415	0,1096	1,8372	0,0468
Ti	0,1130	2,2597	0,0375	0,3006	0,0375	1,3729	0,0200
Cr	0,0164	0,0764	0,0181	0,0444	0,0214	0,0173	0,0181
Mn	0,0407	0,1006	0,0230	0,0157	0,0000	0,0456	0,0000
Fe	1,2468	18,4454	0,4009	2,0492	0,5786	9,3857	0,1282
Co	0,0088	0,0635	0,0099	0,0084	0,0000	0,0367	0,0103
Ni	0,0082	0,0144	0,0212	0,0121	0,0018	0,0041	0,0050
Cu	0,0332	0,1227	0,0263	0,0184	0,0289	0,0455	0,0097
Zn	0,1448	0,2180	0,1128	0,0880	0,0378	0,0706	0,0232
Pb	0,0731	0,0583	0,0281	0,0086	0,0453	0,0382	0,0299

elemento	301101G	310501F	310501G	310701F	310701G
Al	0,5902	1,1195	2,1940	1,0585	6,8162
Si	1,0159	1,6377	4,1218	0,9047	6,1749
P	0,0000	0,6373	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,2224	4,7618	0,4364	1,9036	0,4742
Cl	0,1674	0,0000	0,1376	0,0000	0,1277
K	0,2791	1,8867	0,7657	1,4579	0,7520
Ca	0,5103	0,3269	2,3762	0,1564	2,1276
Ti	0,1518	0,1003	0,6437	0,1003	1,5157
Cr	0,0074	0,0452	0,0156	0,0115	0,0082
Mn	0,0371	0,0000	0,0578	0,0188	0,0000
Fe	1,4614	1,0766	5,3665	0,8442	9,6709
Co	0,0044	0,0000	0,0257	0,0048	0,0668
Ni	0,0018	0,0132	0,0018	0,0135	0,0041
Cu	0,0356	0,0311	0,0548	0,0191	0,0447
Zn	0,0434	0,1426	0,0946	0,0722	0,0827
Pb	0,0252	0,1376	0,0595	0,0707	0,0204

Tabela A1.2 Médias mensais, por período e anual das concentrações estimadas em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e erros calculados com 20% de incerteza (Fração Superfina)

Elemento	jun/01	erro	jul/01	erro	ago/01	erro	set/01	erro
Al	0,8470	0,1694	0,6077	0,1215	0,8674	0,1735	0,2120	0,0424
Si	0,7262	0,1452	0,5379	0,1076	0,9422	0,1884	0,2914	0,0583
P	0,2110	0,0422	0,1221	0,0244	0,2748	0,0550	0,0688	0,0138
S	2,2648	0,4530	1,6874	0,3375	2,5332	0,5066	1,1060	0,2212
Cl	0,0267	0,0053	0,1042	0,0208	0,3713	0,0743	0,0000	0,0000
K	2,1917	0,4383	1,5309	0,3062	2,7408	0,5482	0,6085	0,1217
Ca	0,1362	0,0272	0,1118	0,0224	0,1367	0,0273	0,0524	0,0105
Ti	0,0641	0,0128	0,0516	0,0103	0,0736	0,0147	0,0144	0,0029
Cr	0,0000	0,0000	0,0038	0,0008	0,0261	0,0052	0,0000	0,0000
Mn	0,0131	0,0026	0,0000	0,0000	0,0320	0,0064	0,0000	0,0000
Fe	0,6063	0,1213	0,4857	0,0971	0,7051	0,1410	0,1949	0,0390
Cu	0,0308	0,0062	0,0211	0,0042	0,0112	0,0022	0,0106	0,0021
Zn	0,0758	0,0152	0,0648	0,0130	0,0675	0,0135	0,0473	0,0095
Pb	0,0673	0,0135	0,0305	0,0061	0,0655	0,0131	0,0000	0,0000
DOC	2,3280	0,4656	1,7857	0,3571	3,4660	0,6932	0,9743	0,1949
DIC	0,7432	0,1486	0,5976	0,1195	0,6360	0,1272	0,4317	0,0863
DOT	3,0712	0,6142	2,3833	0,4767	4,1020	0,8204	1,4060	0,2812
Conc.	16,0500	3,2100	19,0914	3,8183	40,9000	8,1800	8,1533	1,6307

Elemento	out/01	erro	nov/01	erro	dez/01	erro	jan/02	erro
Al	0,3585	0,0717	0,2466	0,0493	0,2724	0,0545	0,1309	0,0262
Si	0,3823	0,0765	0,3225	0,0645	0,3321	0,0664	0,2755	0,0551
P	0,1109	0,0222	0,1973	0,0395	0,1257	0,0251	0,1279	0,0256
S	1,5852	0,3170	1,8091	0,3618	1,5001	0,3000	1,5311	0,3062
Cl	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
K	0,7476	0,1495	0,5635	0,1127	0,6399	0,1280	0,2153	0,0431
Ca	0,0678	0,0136	0,0567	0,0113	0,0590	0,0118	0,0600	0,0120
Ti	0,0218	0,0044	0,0274	0,0055	0,0212	0,0042	0,0115	0,0023
Cr	0,0085	0,0017	0,0050	0,0010	0,0045	0,0009	0,0000	0,0000
Mn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0033	0,0007
Fe	0,2799	0,0560	0,2352	0,0470	0,2366	0,0473	0,1905	0,0381
Cu	0,0167	0,0033	0,0141	0,0028	0,0138	0,0028	0,0100	0,0020
Zn	0,0546	0,0109	0,0350	0,0070	0,0456	0,0091	0,0484	0,0097
Pb	0,0184	0,0037	0,0117	0,0023	0,0101	0,0020	0,0278	0,0056
DOC	1,2360	0,2472	0,8288	0,1658	1,0130	0,2026	0,7888	0,1578
DIC	0,4020	0,0804	0,6312	0,1262	0,4883	0,0977	0,6228	0,1246
DOT	1,6380	0,3276	1,4600	0,2920	1,5013	0,3003	1,4116	0,2823
Conc.	9,7400	1,9480	9,8020	1,9604	9,2318	1,8464	8,2020	1,6404

Tabela A1.2 (cont.)

Elemento	fev/02	erro	mar/02	erro	abr/02	erro	mai/02	erro
Al	0,0000	0,0000	0,1047	0,0209	0,2409	0,0482	0,2261	0,0452
Si	0,0608	0,0122	0,1441	0,0288	0,3027	0,0605	0,3872	0,0774
P	0,0000	0,0000	0,0319	0,0064	0,1877	0,0375	0,0000	0,0000
S	0,2575	0,0515	0,5846	0,1169	1,1754	0,2351	0,3360	0,0672
Cl	0,0000	0,0000	0,0289	0,0058	0,0000	0,0000	0,0099	0,0020
K	0,0657	0,0131	0,3199	0,0640	0,2635	0,0527	0,2456	0,0491
Ca	0,0143	0,0029	0,0284	0,0057	0,0335	0,0067	0,1490	0,0298
Ti	0,0064	0,0013	0,0155	0,0031	0,0167	0,0033	0,0509	0,0102
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0039	0,0008	0,0038	0,0008	0,0160	0,0032	0,0182	0,0036
Fe	0,1037	0,0207	0,1558	0,0312	0,2400	0,0480	0,6145	0,1229
Cu	0,0174	0,0035	0,0249	0,0050	0,0404	0,0081	0,0629	0,0126
Zn	0,0000	0,0000	0,0015	0,0003	0,0027	0,0005	0,0037	0,0007
Pb	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0157	0,0031	0,0077	0,0015
DOC	0,3510	0,0702	0,3651	0,0730	0,4819	0,0964	0,3935	0,0787
DIC	0,1777	0,0355	0,1414	0,0283	0,1509	0,0302	0,1437	0,0287
DOT	0,5287	0,1057	0,5065	0,1013	0,6328	0,1266	0,5372	0,1074
Conc.	6,4845	1,2969	7,3851	1,4770	12,7775	2,5555	9,6366	1,9273

Elemento	jun/02	erro	média anual elementos	média seca	média chuva
Al	0,4235	0,0847	0,3490	0,4892	0,1855
Si	0,4404	0,0881	0,3958	0,5183	0,2529
P	0,1393	0,0279	0,1229	0,1434	0,0989
S	1,1641	0,2328	1,3488	1,4667	1,2113
Cl	0,0000	0,0000	0,0416	0,0732	0,0048
K	0,7561	0,1512	0,8376	1,1910	0,4253
Ca	0,0793	0,0159	0,0758	0,0998	0,0477
Ti	0,0407	0,0081	0,0320	0,0446	0,0173
Cr	0,0000	0,0000	0,0037	0,0043	0,0030
Mn	0,0186	0,0037	0,0084	0,0140	0,0018
Fe	0,4523	0,0905	0,3462	0,4713	0,2003
Cu	0,0433	0,0087	0,0244	0,0315	0,0161
Zn	0,0067	0,0013	0,0349	0,0384	0,0309
Pb	0,0110	0,0022	0,0204	0,0282	0,0113
DOC	0,4545	0,0909	1,1128	1,4120	0,7638
DIC	0,1881	0,0376	0,4119	0,4130	0,4106
DOT	0,6426	0,1285	1,5247	1,8250	1,1744
Conc.	15,7608	3,1522	13,3242	17,4814	8,4742

Tabela A1.3 Médias mensais, por período e anual das concentrações estimadas em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e erros calculados com 20% de incerteza (Fração Fina)

Elemento	jun/01	erro	jul/01	erro	ago/01	erro	set/01	erro
Al	3,7998	0,7600	3,6076	0,7215	6,1178	1,2236	1,0817	0,2163
Si	4,3843	0,8769	3,3087	0,6617	6,2082	1,2416	1,4966	0,2993
P	0,0982	0,0196	0,0308	0,0062	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,3463	0,0693	0,3731	0,0746	0,4145	0,0829	0,2545	0,0509
Cl	0,1102	0,0220	0,1810	0,0362	0,2222	0,0444	0,0784	0,0157
K	0,8023	0,1605	0,6209	0,1242	1,0167	0,2033	0,3211	0,0642
Ca	1,7207	0,3441	1,3358	0,2672	2,1512	0,4302	0,7496	0,1499
Ti	0,8465	0,1693	0,8832	0,1766	1,2741	0,2548	0,2288	0,0458
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0400	0,0080	0,0175	0,0035	0,0884	0,0177	0,0217	0,0043
Fe	5,9448	1,1890	5,0628	1,0126	9,2382	1,8476	1,8385	0,3677
Cu	0,0479	0,0096	0,0283	0,0057	0,0431	0,0086	0,0230	0,0046
Zn	0,0687	0,0137	0,0502	0,0100	0,0739	0,0148	0,0432	0,0086
Pb	0,0145	0,0029	0,0098	0,0020	0,0676	0,0135	0,0150	0,0030
DOC	0,6554	0,1311	1,1789	0,2358	4,9320	0,9864	0,5360	0,1072
DIC	1,4180	0,2836	1,5669	0,3134	2,0140	0,4028	1,3317	0,2663
DOT	2,0734	0,4147	2,7457	0,5491	6,9460	1,3892	1,8677	0,3735
Conc.	13,4820	2,6964	16,5086	3,3017	58,7100	11,7420	8,1400	1,6280

Elemento	out/01	erro	nov/01	erro	dez/01	erro	jan/02	erro
Al	2,2081	0,4416	1,5025	0,3005	1,0901	0,2180	0,9284	0,1857
Si	3,0062	0,6012	1,8963	0,3793	1,4599	0,2920	1,2695	0,2539
P	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,3845	0,0769	0,3647	0,0729	0,2263	0,0453	0,3177	0,0635
Cl	0,1202	0,0240	0,0751	0,0150	0,0627	0,0125	0,2482	0,0496
K	0,5250	0,1050	0,3619	0,0724	0,2754	0,0551	0,2233	0,0447
Ca	1,1065	0,2213	0,6735	0,1347	0,5802	0,1160	0,5342	0,1068
Ti	0,4636	0,0927	0,3250	0,0650	0,2312	0,0462	0,2400	0,0480
Cr	0,0112	0,0022	0,0066	0,0013	0,0040	0,0008	0,0000	0,0000
Mn	0,0193	0,0039	0,0217	0,0043	0,0142	0,0028	0,0000	0,0000
Fe	2,8996	0,5799	2,2608	0,4522	1,5893	0,3179	1,6929	0,3386
Cu	0,0299	0,0060	0,0216	0,0043	0,0170	0,0034	0,0200	0,0040
Zn	0,0457	0,0091	0,0358	0,0072	0,0285	0,0057	0,0438	0,0088
Pb	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0036	0,0007	0,0134	0,0027
DOC	0,8227	0,1645	0,5762	0,1152	0,4413	0,0883	0,7106	0,1421
DIC	1,4247	0,2849	1,2080	0,2416	0,9031	0,1806	1,0964	0,2193
DOT	2,2473	0,4495	1,7842	0,3568	1,3444	0,2689	1,8070	0,3614
Conc.	25,0733	5,0147	20,9180	4,1836	12,1548	2,4310	17,5280	3,5056

Tabela A1.3 (cont.)

Elemento	fev/02	erro	mar/02	erro	abr/02	erro	mai/02	erro
Al	0,2723	0,0545	0,7703	0,1541	1,1765	0,2353	0,8399	0,1680
Si	0,4285	0,0857	0,8911	0,1782	1,1855	0,2371	0,8810	0,1762
P	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
S	0,0703	0,0141	0,0846	0,0169	0,1805	0,0361	0,1483	0,0297
Cl	0,0000	0,0000	0,0174	0,0035	0,0375	0,0075	0,0431	0,0086
K	0,0813	0,0163	0,1203	0,0241	0,1567	0,0313	0,1347	0,0269
Ca	0,2181	0,0436	0,3300	0,0660	0,3545	0,0709	0,3517	0,0703
Ti	0,0738	0,0148	0,1761	0,0352	0,2280	0,0456	0,1798	0,0360
Cr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Mn	0,0219	0,0044	0,0375	0,0075	0,0437	0,0087	0,0456	0,0091
Fe	0,6790	0,1358	1,4094	0,2819	1,7721	0,3544	1,5817	0,3163
Cu	0,0209	0,0042	0,0280	0,0056	0,0252	0,0050	0,1866	0,0373
Zn	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0016	0,0003	0,0000	0,0000
Pb	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0065	0,0013	0,0188	0,0038
DOC	0,1932	0,0386	0,2152	0,0430	0,3413	0,0683	0,4938	0,0988
DIC	0,1050	0,0210	0,0692	0,0138	0,1507	0,0301	0,0900	0,0180
DOT	0,2982	0,0596	0,2844	0,0569	0,4920	0,0984	0,5838	0,1168
Conc.	6,9348	1,3870	7,9029	1,5806	11,6067	2,3213	12,8788	2,5758

Elemento	jun/02	erro	média anual elementos	média seca	média chuva
Al	3,0640	0,6128	2,0743	2,81247	1,21319
Si	2,8070	0,5614	2,2997	2,89591	1,60410
P	0,0000	0,0000	0,0099	0,01842	0,00000
S	0,2116	0,0423	0,2681	0,27555	0,25940
Cl	0,0611	0,0122	0,0989	0,10481	0,09202
K	0,4177	0,0835	0,3988	0,49573	0,28573
Ca	1,2413	0,2483	0,8931	1,12925	0,61759
Ti	0,7079	0,1416	0,4589	0,62119	0,26960
Cr	0,0000	0,0000	0,0018	0,00000	0,00397
Mn	0,1172	0,0234	0,0381	0,05343	0,02021
Fe	5,2993	1,0599	3,2317	4,39106	1,87912
Cu	0,0494	0,0099	0,0422	0,05766	0,02422
Zn	0,0000	0,0000	0,0311	0,03396	0,02781
Pb	0,0070	0,0014	0,0121	0,01989	0,00307
DOC	1,8338	0,3668	1,0103	1,42447	0,52714
DIC	0,4179	0,0836	0,9395	0,99845	0,87077
DOT	2,2518	0,4504	1,9498	2,42292	1,39792
Conc.	28,0880	5,6176	18,9088	21,34488	16,06680

ANEXO 2 – Resultados das análises de XRF para as fontes estudadas

Tabela A2.1 Dados originais CENA/USP – concentração em $\mu\text{g}/\text{cm}^2$

Legenda: G: Fina

F: Superfínea

Veic: veicular

Veg: queima de vegetação rasteira

Res: resuspensão de solo

S. Cana: simulação de queima de cana de açúcar

Cana R.: queima real de cana de açúcar

elemento	solo1* F	solo 1G	solo 2F	solo 2G	Veic. F	Veic. G
Al	8.7791	12.6594	12.1061	23.7681	0.0000	4.7649
Si	7.4847	12.4222	9.9279	21.7498	0.6952	8.8222
P	0.3530	0.9017	0.0000	0.5164	0.0000	0.2836
S	0.0000	0.1550	0.0000	0.0000	1.4588	1.0209
Cl	0.0000	0.0000	0.0000	0.1210	0.0000	0.0000
K	0.1639	0.2487	0.0889	0.2842	0.2029	0.6108
Ca	1.7223	1.9818	0.4596	1.2648	0.1348	2.3250
Ti	1.2835	3.0028	1.8012	6.1477	0.0534	1.1554
Cr	0.0436	0.0909	0.0880	0.2434	0.0000	0.0949
Mn	0.1231	0.2605	0.1975	0.5816	0.0000	0.1573
Fe	7.1223	14.9814	10.8538	30.7824	0.7236	7.6481
Cu	0.0496	0.1028	0.0296	0.1411	0.0361	0.0982
Zn	0.0368	0.0812	0.0172	0.0934	0.2181	0.2376
Pb	0.0401	0.0000	0.0000	0.0429	0.0000	0.0000

elemento	Veg. 2F	Veg. 2G	Res. 2F	Res. 2G	Veg.1F	Veg.1G
Al	1.7023	0.0000	5.5473	17.1000	1.5225	0.0000
Si	0.7262	0.3412	6.6381	30.3531	0.4233	0.6186
P	0.7738	0.0000	1.8220	3.0135	0.0000	0.0000
S	3.2621	0.9402	0.2058	0.6346	1.5150	0.2212
Cl	6.7299	1.3379	0.1369	0.2363	6.1826	0.9668
K	7.0476	1.6985	0.6408	2.6904	2.0243	0.5480
Ca	0.0000	0.1396	5.6910	19.2351	0.0000	0.9518
Ti	0.0000	0.0261	0.6939	5.1131	0.0000	0.0000
Cr	0.0000	0.0000	0.0334	0.2141	0.0000	0.0000
Mn	0.0283	0.0000	0.0763	0.6636	0.0000	0.0391
Fe	0.0767	0.1049	5.2447	32.8856	0.0715	0.2005
Cu	0.0273	0.0189	0.0395	0.1657	0.0173	0.0226
Zn	0.0319	0.0130	0.0903	0.4031	0.0128	0.0173
Pb	0.0000	0.0426	0.1022	0.1777	0.0000	0.0000

* O numeral refere-se ao número de amostras (algumas medidas foram feitas em duplicatas, e outras em triplicatas)

Tabela A2.1 (cont.)

elemento	Res. 1F	Res. 1G	Veg. 3F	Veg. 3G	cana R. 1F	cana R. 1G
Al	7.2108	21.2235	0.0000	0.0000	0.6908	0.8071
Si	8.3478	32.9422	0.3959	0.0000	0.3357	0.5675
P	1.2655	2.7607	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S	0.3581	0.7743	1.6972	0.5630	0.2520	0.0000
Cl	0.0000	0.2157	2.2177	0.4721	0.9796	0.2574
K	0.6326	2.7598	2.3226	0.5034	0.5274	0.2279
Ca	5.7396	18.1999	0.0000	0.1052	0.0000	0.4325
Ti	1.3745	6.8024	0.0000	0.0000	0.0000	0.0284
Cr	0.0641	0.2254	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Mn	0.2007	0.6835	0.0000	0.0000	0.0000	0.0255
Fe	9.7409	35.8324	0.1321	0.0970	0.0408	0.1798
Cu	0.0567	0.1697	0.0165	0.0262	0.0297	0.0200
Zn	0.1193	0.3930	0.0188	0.0156	0.0173	0.0135
Pb	0.0387	0.0872	0.0000	0.0000	0.0000	0.0436

elemento	cana R. 2F	cana R. 2G	cana R. 3F	cana R. 3G	S. Cana 1F	S. Cana 1G
Al	0.9093	0.9727	0.0000	0.0000	1.5346	0.0000
Si	0.3576	0.8831	0.4142	1.0455	0.2692	0.2041
P	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S	0.4905	0.0000	0.3146	0.0000	0.6524	0.0000
Cl	1.8702	0.2965	2.4000	0.4551	4.2016	0.3699
K	0.2459	0.0995	0.6604	0.2224	2.9735	0.2632
Ca	0.0000	0.2773	0.0364	0.6161	0.0572	0.1666
Ti	0.0000	0.0347	0.0000	0.0246	0.0251	0.0183
Cr	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
Mn	0.0000	0.0255	0.0201	0.0359	0.0000	0.0000
Fe	0.0933	0.3751	0.0759	0.1482	0.0713	0.1092
Cu	0.0265	0.0793	0.0411	0.0688	0.0302	0.0235
Zn	0.0166	0.0429	0.0224	0.0479	0.0222	0.0167
Pb	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0269	0.0275

Tabela A2.1 (cont.)

elemento	S. Cana 2F	S. Cana 2G	S. Cana 3F	S. Cana 3G
Al	0.8078	0.0000	0.8007	0.0000
Si	0.4733	0.2760	0.0000	0.2231
P	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S	0.6099	0.0000	0.7125	0.0000
Cl	3.2569	0.2430	5.0317	0.2543
K	2.7437	0.2244	3.9891	0.2808
Ca	0.1882	0.1694	0.0853	0.1554
Ti	0.0534	0.0265	0.0000	0.0239
Cr	0.0000	0.0000	0.0216	0.0000
Mn	0.0222	0.0000	0.0000	0.0000
Fe	0.3175	0.1417	0.0466	0.0847
Cu	0.3034	0.5145	0.0199	0.0219
Zn	0.1938	0.2912	0.0211	0.0164
Pb	0.0405	0.0434	0.0000	0.0000

Tabela A2.2 Dados em percentual

Legenda: F: Fina

SF: Superfina

Veic: veicular

Veg: queima de vegetação rasteira

Res: ressupenssão de solo

S. Cana: simulação de queima de cana de açúcar

Cana R.: queima real de cana de açúcar

Elemento	Solo SF	Solo F	Veic. SF	Veic. F	Veg. SF	Veg. F
Al	25.5236	18.3223	0.0000	7.8218	0.2892	0.0000
Si	21.3836	17.4164	1.5224	14.4820	0.1010	0.4908
P	0.5598	0.8842	0.0000	0.4656	0.0631	0.0000
S	0.0000	0.1203	3.1945	1.6758	0.4157	0.6840
Cl	0.0000	0.0433	0.0000	0.0000	1.1594	1.2672
K	0.3451	0.2946	0.4442	1.0027	0.7749	1.3026
Ca	3.1718	1.9898	0.2952	3.8167	0.0000	0.5157
Ti	3.7616	4.5285	0.1170	1.8966	0.0000	0.0162
Cr	0.1535	0.1576	0.0000	0.1558	0.0000	0.0000
Mn	0.3844	0.4101	0.0000	0.2582	0.0023	0.0176
Fe	21.6961	22.6326	1.5845	12.5546	0.0133	0.1556
Cu	0.1071	0.1302	0.0790	0.1612	0.0039	0.0219
Zn	0.0748	0.0964	0.4776	0.3901	0.0039	0.0159
Pb	0.0636	0.0153	0.0000	0.0000	0.0000	0.0265
% Explic.	77.2250	67.0416	7.7145	44.6810	2.8268	4.5140

Elemento	Res. SF	Res. SF	S. Cana SF	S. Cana F	Cana R. SF	Cana R. F
Al	9.0104	8.4229	0.9730	0.0000	4.6532	13.8596
Si	10.6054	14.0262	0.2503	4.8960	2.8235	18.8201
P	2.2652	1.2929	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S	0.3913	0.3100	0.6073	0.0000	2.4559	0.0000
Cl	0.1104	0.1012	3.7592	4.8479	11.4450	7.6505
K	0.9148	1.2119	3.0050	5.0941	3.9819	4.2853
Ca	8.2001	8.3654	0.1219	3.3344	0.0604	10.1848
Ti	1.4245	2.6078	0.0275	0.4372	0.0000	0.6708
Cr	0.0673	0.0976	0.0074	0.0000	0.0000	0.0000
Mn	0.1879	0.2995	0.0100	0.0000	0.0334	0.6632
Fe	10.3593	15.2242	0.1691	1.5747	0.4598	5.3067
Cu	0.0675	0.0746	0.1480	2.9690	0.2496	1.2431
Zn	0.1479	0.1776	0.0978	1.4033	0.1443	0.7728
Pb	0.1067	0.0615	0.0219	0.1106	0.0000	0.3720
% Explic.	43.8586	52.2731	9.1984	24.6671	26.3070	63.8288

Tabela A2.3 Erros das medidas (calculados por desvio padrão)

Elemento	Solo SF	Solo F	Veic.SF	Veic. F	Veg. SF	Veg. F
Al	3.2826	1.8656	0.0000	3.8000	0.0161	0.0000
Si	3.3316	2.6263	0.5200	2.9100	0.0247	0.1943
P	0.7917	0.7281	0.0000	0.2200	0.0893	0.0000
S	0.0000	0.1701	1.2300	0.3600	0.1650	0.3854
Cl	0.0000	0.0612	0.0000	0.0000	0.0863	0.5599
K	0.2472	0.1291	0.1600	0.3000	0.5308	0.6437
Ca	3.2398	1.5344	0.1400	1.1000	0.0000	0.2838
Ti	0.4375	0.1846	0.0800	0.6000	0.0000	0.0229
Cr	0.0214	0.0234	0.0000	0.2100	0.0000	0.0000
Mn	0.0083	0.0084	0.0000	0.2100	0.0033	0.0249
Fe	1.2639	0.8649	0.5700	2.1500	0.0011	0.0356
Cu	0.0712	0.0414	0.0400	0.0300	0.0007	0.0022
Zn	0.0592	0.0418	0.1600	0.0200	0.0019	0.0005
Pb	0.0900	0.0217	0.0000	0.0000	0.0000	0.0374
erro total	12.8444	8.3010	2.9000	11.9100	0.9192	2.1906

Elemento	Res. SF	Res. F	S. Cana SF	S. Cana F	Cana R. SF	Cana R. F
Al	0.0964	0.1765	0.8027	12.0034	2.9800	12.0034
Si	0.1347	1.6210	0.3433	4.2100	1.7388	4.2100
P	0.9502	0.3019	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
S	0.0842	0.0103	0.3007	0.0000	1.0496	0.0000
Cl	0.1561	0.0239	1.8179	2.0252	2.8831	2.0252
K	0.1672	0.1880	1.5688	1.9185	2.2878	1.9185
Ca	1.3771	1.7671	0.1198	2.8563	0.1046	2.8563
Ti	0.4328	0.0734	0.0392	0.1141	0.0000	0.1141
Cr	0.0191	0.0133	0.0128	0.0000	0.0000	0.0000
Mn	0.0917	0.0456	0.0174	0.1191	0.0578	0.1191
Fe	2.6938	1.7171	0.2266	2.4825	0.1106	2.4825
Cu	0.0055	0.0117	0.2282	0.6397	0.1585	0.6397
Zn	0.0033	0.0338	0.1430	0.3759	0.0914	0.3759
Pb	0.0821	0.0387	0.0291	0.6444	0.0000	0.6444
erro total	6.2941	6.0223	5.6495	27.3891	11.4620	27.3891

ANEXO 3 – Dados das fontes obtidas na biblioteca SPECIATE

Tabela A3.1 Dados do SPECIATE em percentual
 Legenda: F: Fina SF: Superfínea
 Veic: veicular Queima: queima de vegetação
 Res: ressuspensão de solo

Elemento	Fontes							
	Solo SF	Solo F	Veic. SF	Veic F	Queima. SF	Queima F	Res. SF	Res. F
Al	10,5830	9,6260	10,5830	9,6260	0,3400	0,3400	3,6750	4,2970
Si	21,9680	20,2040	21,9680	20,2040	0,3000	0,3000	9,9190	11,4380
P	0,1230	0,0940	0,1230	0,0940	0,0000	0,0000	0,3730	0,3600
S	0,3530	0,2130	0,3530	0,2130	1,5000	0,3000	0,8980	0,8100
Cl	0,1090	0,0990	0,1090	0,0990	3,1000	3,1000	0,3110	0,3640
K	1,7260	1,9550	1,7260	1,9550	5,9000	5,9000	0,6520	1,0830
Ca	2,0540	2,1090	2,0540	2,1090	0,4000	0,4000	3,2430	4,0600
Ti	0,5350	0,5680	0,5350	0,5680	0,0050	0,0050	0,3050	0,4570
Cr	0,0210	0,0250	0,0210	0,0250	0,0050	0,0050	0,0480	0,0710
Mn	0,1330	0,1390	0,1330	0,1390	0,0040	0,0040	0,0780	0,0840
Fe	5,4240	5,7740	5,4240	5,7740	0,2000	0,2000	5,2100	5,3760
Cu	0,0120	0,0060	0,0120	0,0060	0,1100	0,1100	0,0530	0,0600
Zn	0,0400	0,0210	0,0400	0,0210	0,0000	0,0000	0,4280	0,4310
Pb	0,0090	0,0270	0,0090	0,0270	0,0300	0,0300	0,2090	0,2410
% Explic.	43,0900	40,8600	43,0900	40,8600	11,8940	10,6940	25,4020	29,1320

Tabela A3.2 Erro em percentual

Legenda: F: Fina

SF: Superfina

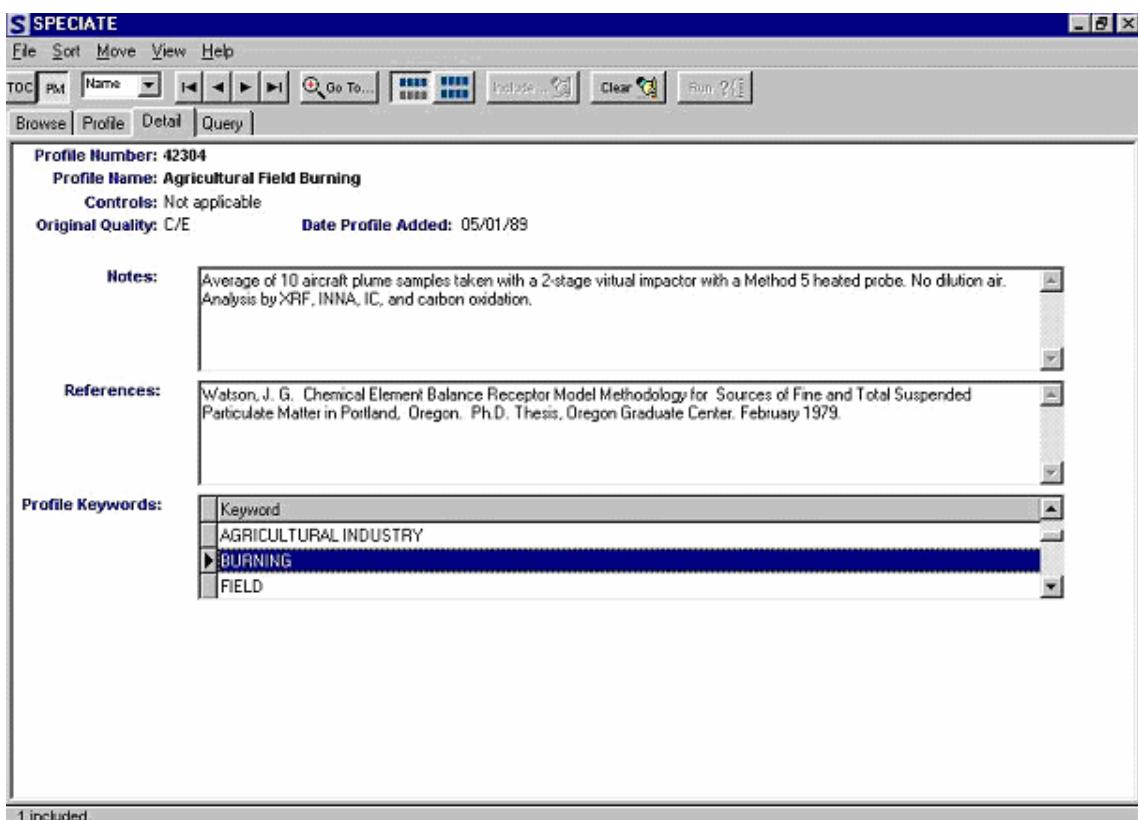
Veic: veicular

Queima: queima de vegetação

Res: ressupenssão de solo

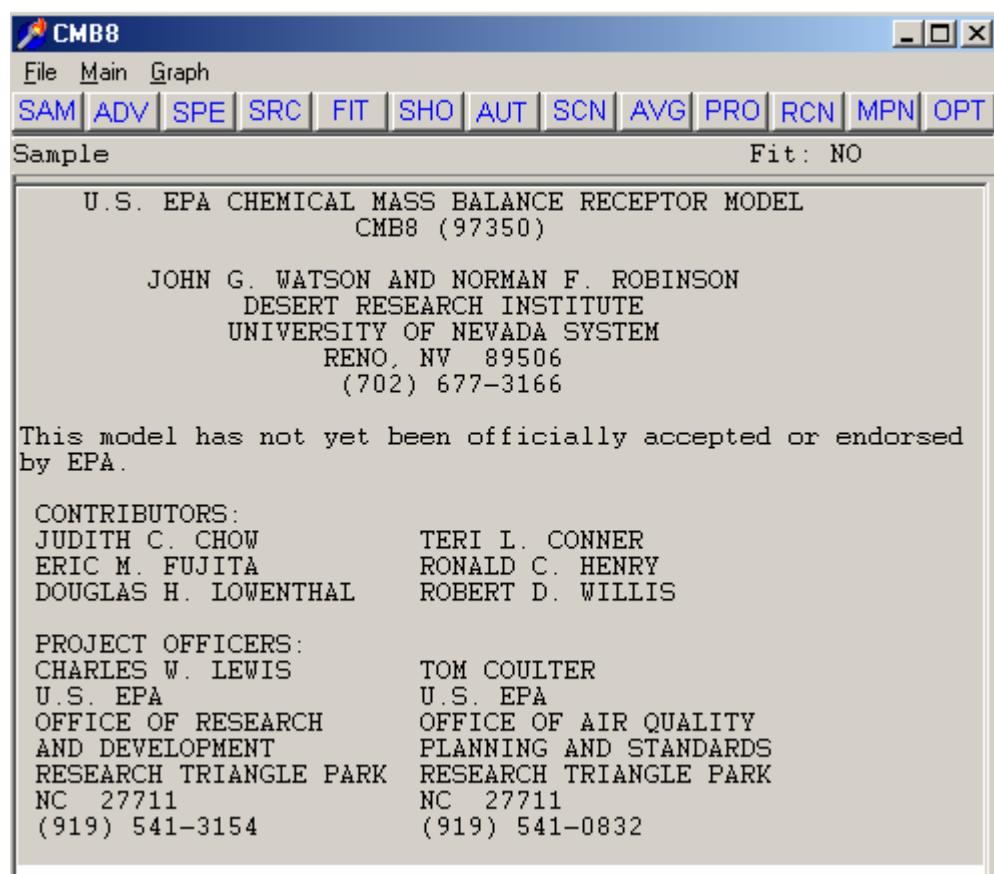
Elemento	Fontes								
	Solo SF	Solo F	Veic. SF	Veic. F	Queima SF	Queima F	Res. SF	Res. F	
Al	1,0110	0,8730	1,0110	0,8730	0,3000	0,3000	0,7820	0,5630	
Si	2,0950	1,8270	2,0950	1,8270	0,2000	0,2000	1,1700	1,2150	
P	0,0900	0,0820	0,0900	0,0820	0	0	0,1500	0,1360	
S	0,0530	0,1180	0,0530	0,1180	0,7000	0,2000	0,0560	0,0290	
Cl	0,0480	0,0790	0,0480	0,0790	2,0000	0,2000	0,0410	0,0640	
K	0,2550	0,2720	0,2550	0,2720	2,5000	2,5000	0,0400	0,0380	
Ca	0,7760	0,7910	0,7760	0,7910	0,3000	0,3000	0,3660	0,3450	
Ti	0,0260	0,0210	0,0260	0,0210	0,0050	0,0050	0,0470	0,0000	
Cr	0,0020	0,0040	0,0020	0,0040	0,0070	0,0070	0,0180	0,1030	
Mn	0,0260	0,0100	0,0260	0,0100	0,0050	0,0050	0,0050	0,0040	
Fe	0,2470	0,1810	0,2470	0,1810	0,6000	0,6000	1,9100	0,7550	
Cu	0,0030	0,0010	0,0030	0,0010	0,4000	0,4000	0,0040	0,0020	
Zn	0,0140	0,0050	0,0140	0,0050	0,0000	0,0000	0,0300	0,0150	
Pb	0,0040	0,0030	0,0040	0,0050	0,0400	0,0400	0,0730	0,0660	
erro total	4,6500	4,2670	4,6500	4,2690	7,0570	4,7570	4,6920	3,3350	

ANEXO 4 – Interface da Biblioteca SPECIATE



ANEXO 5 – Interface do CMB8

Tela Principal



Tela Saída

Output

```
SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES - SITE: SCAR           DATE: 01/06/01 CMB8 (97350)
SAMPLE DURATION    24      START HOUR      0      SIZE: FINE
          R SQUARE   0.27      PERCENT MASS   371.3
          CHI SQUARE  12.19      DF            8
B and L: No  SRC ELIM: No
WEIGHTS: CHISQR   1.000   R SQR   1.000   PCMASS   1.000   FRCEST   1.000

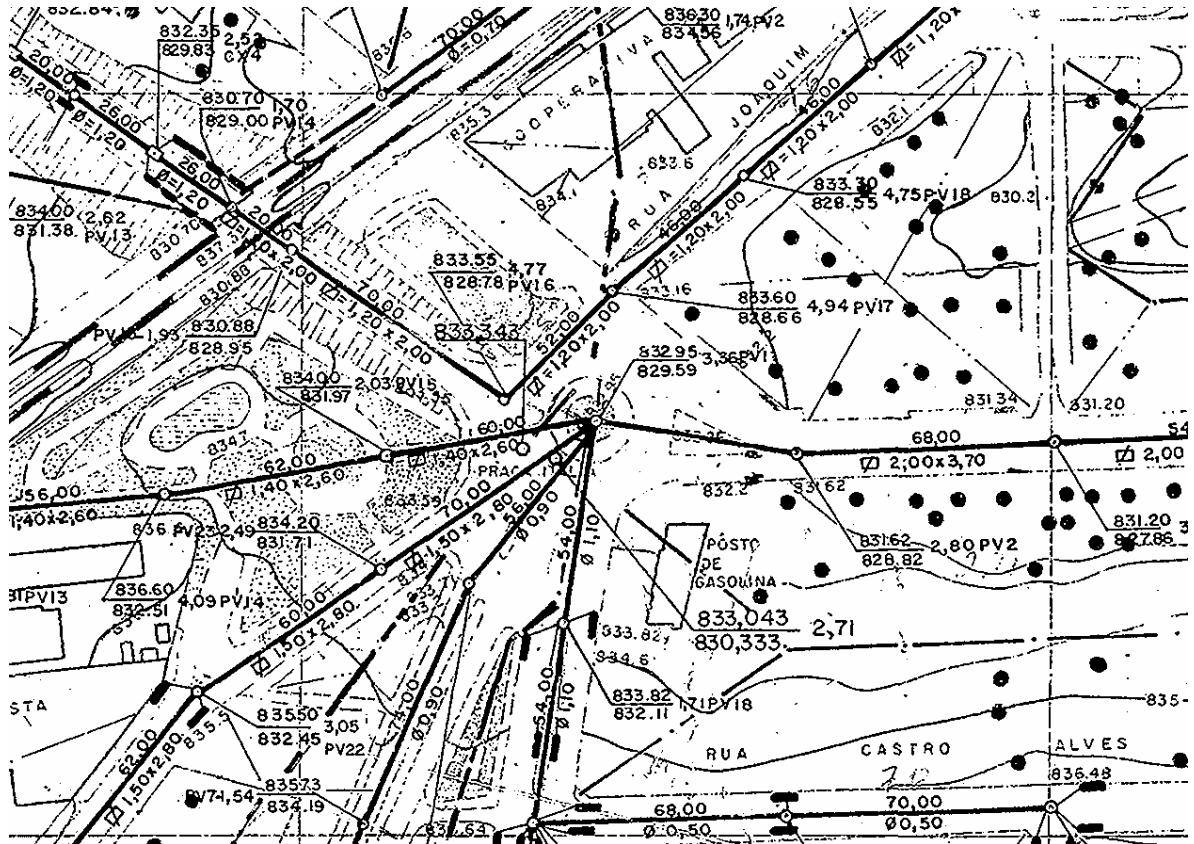
SOURCE
EST CODE     NAME      SCE(UG/M3)      STD ERR      TSTAT
-----
YES P31105 GADIVE    -9.53513    7.06412   -1.34980
NO  P42320 QUEIMA     69.13462   20.71982    3.33664
-----
MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: FINE
      16.0+-      3.2

ELIGIBLE SPACE DIM. =    1 FOR MAX. UNC. =  3.21000 (20.% OF TOTAL MEAS. MASS)

1 / SINGULAR VALUE
-----
      2.36673  21.76262
-----
NUMBER ESTIMABLE SOURCES =    1 FOR MIN. PROJ. =  0.95
PROJ. SOURCE   PROJ. SOURCE   PROJ. SOURCE   PROJ. SOURCE   PROJ. SOURCE
-----
0.9515 P31105  0.3077 P42320
-----
ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES
[1]
Clear|Clear Last|Write RP|Write Last|Write DB|Print|Print Last|Close|
```

ANEXO 6 – Topografia da Região que Circunda o Túnel da Praça Itália

A cota do terreno da região abaixo possui um nível elevado em relação ao centro da cidade (Ex. Rua Conde do Pinhal, Jesuíno de Arruda...) próximo à praça em que foi realizado experimento. A cota de nível nesta região esta variando de 832,00 á 834,00, já na região central existem pontos de 818,00.



ANEXO 7 – Resultados de Saída do Programa CMB8

Fino São Carlos - Seco

SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES - SITE: SCAR DATE: 01/07/01
 CMB8 (97350)

SAMPLE DURATION 24 START HOUR 0 SIZE: COAR

R SQUARE 0.78 PERCENT MASS 93.5

CHI SQUARE 3.09 DF 10

B and L: No SRC ELIM: No

WEIGHTS: CHISQR 1.000 R SQR 1.000 PCMASS 1.000 FRCEST 1.000

SOURCE

EST CODE	NAME	SCE(UG/M3)	STD ERR	TSTAT
----------	------	------------	---------	-------

YES VEICSC	SCVEIC	17.3574	2.5890	6.7043
------------	--------	---------	--------	--------

YES VEGQUE	QUEVEG	0.8619	2.4046	0.3584
------------	--------	--------	--------	--------

YES CANQUE	CANAQM	1.0190	0.9968	1.0223
------------	--------	--------	--------	--------

YES P27204	CIMENT	0.7197	0.6342	1.1349
------------	--------	--------	--------	--------

MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: COAR

21.3+- 4.3

ELIGIBLE SPACE DIM. = 4 FOR MAX. UNC. = 4.2690 (20% OF TOTAL MEAS. MASS)

1 / SINGULAR VALUE

0.5607	0.6535	2.2675	2.8279
--------	--------	--------	--------

NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 4 FOR MIN. PROJ. = 0.95

| PROJ. SOURCE |
--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------

1.0000 VEICSC	1.0000 VEGQUE	1.0000 CANQUE	1.0000 P27204
---------------	---------------	---------------	---------------

ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES

COEFF. SOURCE	SCE				
---------------	---------------	---------------	---------------	---------------	-----

STD ERR

SPECIES CONCENTRATIONS - SITE: SCAR DATE: 01/07/01 CMB 8.0

SAMPLE DURATION 24 START HOUR 0 SIZE: COAR
 R SQUARE 0.78 PERCENT MASS 93.5
 CHI SQUARE 3.09 DF 10

SPECIES-----	I---MEAS-----	CALC-----	RATIO C/M----RATIO			
R/U						
TMAC	TMAU	21.3449+- 4.2690	19.9580+- 2.3280	0.94+- 0.22	-0.3	
ALXC	ALXU	*	2.8125+- 0.5625	1.3721+- 0.6596	0.49+- 0.25	-1.7
SIXC	SIXU	*	2.8959+- 0.5792	2.6293+- 0.5078	0.91+- 0.25	-0.3
PPXC	PPXU	*	0.0184+- 0.0037	0.0815+- 0.0382	4.43+- 2.25	1.6
SUXC	SUXU	*	0.2756+- 0.0551	0.3702+- 0.0725	1.34+- 0.38	1.0
CLXC	CLXU	*	0.1048+- 0.0210	0.0537+- 0.0413	0.51+- 0.41	-1.1
KPXC	KPXU	*	0.4957+- 0.0992	0.2302+- 0.0712	0.46+- 0.17	-2.2
CAXC	CAXU	*	1.1293+- 0.2259	0.8722+- 0.2543	0.77+- 0.27	-0.8
TIJC	TIJU	*	0.6212+- 0.1242	0.3343+- 0.1042	0.54+- 0.20	-1.8
MNXC	MNXU	*	0.0534+- 0.0107	0.0452+- 0.0365	0.85+- 0.70	-0.2
FEXC	FEXU	*	4.3911+- 0.8782	2.2177+- 0.3736	0.51+- 0.13	-2.3
CUXC	CUXU	*	0.0577+- 0.0115	0.0478+- 0.0273	0.83+- 0.50	-0.3
ZNXC	ZNXU	*	0.0340+- 0.0068	0.0808+- 0.0152	2.38+- 0.65	2.8
COXC	COXU	*	1.4245+- 0.2849	2.1875+- 0.7754	1.54+- 0.62	0.9
CIXC	CIXU	*	0.9984+- 0.1997	0.8598+- 0.0232	0.86+- 0.17	-0.7

Fino São Carlos – Chuva

SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES - SITE: SCAR DATE: 01/01/01
 CMB8 (97350)
 SAMPLE DURATION 24 START HOUR 0 SIZE: COAR
 R SQUARE 0.87 PERCENT MASS 83.3
 CHI SQUARE 2.47 DF 10
 B and L: No SRC ELIM: No
 WEIGHTS: CHISQR 1.000 R SQR 1.000 PCMASS 1.000 FRCEST 1.000

SOURCE	EST CODE	NAME	SCE(UG/M3)	STD ERR	TSTAT
YES SOLOSC	SCSOLO	2.8714	1.2659	2.2682	
YES VEICSC	SCVEIC	7.0757	1.5405	4.5931	
YES P90002	INDQUI	3.4420	0.7725	4.4558	

MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: COAR
 16.1+- 3.0

ELIGIBLE SPACE DIM. = 3 FOR MAX. UNC. = 3.2134 (20% OF TOTAL MEAS. MASS)

1 / SINGULAR VALUE

0.5866 0.8303 1.8812

NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 3 FOR MIN. PROJ. = 0.95
 PROJ. SOURCE PROJ. SOURCE PROJ. SOURCE PROJ. SOURCE PROJ.
 SOURCE

1.0000 SOLOSC 1.0000 VEICSC 1.0000 P90002

ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES
 COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE SCE
 STD ERR

SPECIES CONCENTRATIONS - SITE: SCAR DATE: 01/01/01 CMB 8.0
 SAMPLE DURATION 24 START HOUR 0 SIZE: COAR
 R SQUARE 0.87 PERCENT MASS 83.3
 CHI SQUARE 2.47 DF 10

SPECIES-----	I---MEAS-----	CALC-----	RATIO C/M----	RATIO
TMAC	TMAU	16.0668+- 3.0171 13.3891+- 1.0395 0.83+- 0.17	-0.8	
ALXC	ALXU *	1.2132+- 0.2426 1.1781+- 0.2745 0.97+- 0.30	-0.1	
SIXC	SIXU *	1.6041+- 0.3208 1.7295+- 0.2200 1.08+- 0.26	0.3	
PPXC	PPXU	0.0000< 0.0001 0.0876< 0.0299 0.00< 0.00	2.9	
SUXC	SUXU *	0.2594+- 0.0519 0.3112+- 0.0311 1.20+- 0.27	0.9	
CLXC	CLXU *	0.0920+- 0.0184 0.0743+- 0.0105 0.81+- 0.20	-0.8	
KPXC	KPXU *	0.2857+- 0.0571 0.0880+- 0.0443 0.31+- 0.17	-2.7	
CAXC	CAXU *	0.6176+- 0.1235 0.3442+- 0.0905 0.56+- 0.18	-1.8	
TIXC	TIXU *	0.2696+- 0.0539 0.2703+- 0.0429 1.00+- 0.26	0.0	
MNXC	MNXU *	0.0202+- 0.0040 0.0341+- 0.0149 1.69+- 0.81	0.9	
FEXC	FEXU *	1.8791+- 0.3758 1.6024+- 0.1543 0.85+- 0.19	-0.7	
CUXC	CUXU *	0.0242+- 0.0048 0.0256+- 0.0058 1.06+- 0.32	0.2	
ZNXC	ZNXU *	0.0278+- 0.0056 0.0343+- 0.0027 1.23+- 0.27	1.1	
COXC	COXU *	0.5271+- 0.1054 1.0433+- 0.3117 1.98+- 0.71	1.6	
CIXC	CIXU *	0.8708+- 0.1742 0.3889+- 0.0212 0.45+- 0.09	-2.7	

Superfino São Carlos – Chuva

SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES - SITE: SCAR DATE: 01/06/01
 CMB8 (97350)

SAMPLE DURATION 24 START HOUR 0 SIZE: FINE
 R SQUARE 0.75 PERCENT MASS 78.4
 CHI SQUARE 3.18 DF 7

B and L: No SRC ELIM: No

WEIGHTS: CHISQR 1.000 R SQR 1.000 PCMASS 1.000 FRCEST 1.000

SOURCE	EST CODE	NAME	SCE(UG/M3)	STD ERR	TSTAT
YES SOLOSC SCSOLO			0.8248	0.1611	5.1199
YES VEICSC SCVEIC			2.6997	1.0567	2.5549
YES SCARME S41120			0.1975	0.0760	2.5989
YES AMSULZ SSECUN			3.7704	1.2811	2.9432

MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: FINE

9.6+- 2.9

ELIGIBLE SPACE DIM. = 4 FOR MAX. UNC. = 1.9119 (20% OF TOTAL MEAS. MASS)

1 / SINGULAR VALUE

0.0744	0.1581	1.0319	1.3015
--------	--------	--------	--------

NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 4 FOR MIN. PROJ. = 0.95

PROJ. SOURCE PROJ. SOURCE PROJ. SOURCE PROJ. SOURCE PROJ. SOURCE

1.0000 SOLOSC	1.0000 VEICSC	1.0000 SCARME	1.0000 AMSULZ
---------------	---------------	---------------	---------------

ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES
 COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE SCE
 STD ERR

SPECIES CONCENTRATIONS - SITE: SCAR DATE: 01/06/01 CMB 8.0
 SAMPLE DURATION 24 START HOUR 0 SIZE: FINE

R SQUARE 0.75 PERCENT MASS 78.4
 CHI SQUARE 3.18 DF 7

SPECIES-----	I---MEAS-----	CALC-----	RATIO C/M----RATIO
R/U			
TMAC TMAU	9.5597+- 2.8679	7.4925+- 1.5388	0.78+- 0.28 -0.6
ALXC ALXU	* 0.1898+- 0.0570	0.2283+- 0.0271	1.20+- 0.39 0.6
SIXC SIXU	* 0.3058+- 0.0917	0.2384+- 0.0309	0.78+- 0.25 -0.7
SUXC SUXU	* 0.8573+- 0.2572	0.8573+- 0.0351	1.00+- 0.30 0.0
KPXC KPXU	* 0.2883+- 0.0865	0.0166+- 0.0048	0.06+- 0.02 -3.1
CAXC CAXU	* 0.0782+- 0.0235	0.0503+- 0.0271	0.64+- 0.40 -0.8
TIXC TIXU	* 0.0320+- 0.0096	0.0370+- 0.0043	1.16+- 0.37 0.5
FEXC FEXU	* 0.2709+- 0.0813	0.2221+- 0.0186	0.82+- 0.26 -0.6
NIXC NIXU	* 0.0198+- 0.0060	0.0205+- 0.0053	1.03+- 0.41 0.1
CUXC CUXU	* 0.0283+- 0.0085	0.0031+- 0.0012	0.11+- 0.05 -2.9
COXC COXU	* 0.5020+- 0.1506	1.2300+- 0.5623	2.45+- 1.34 1.3
CIXC CIXU	* 0.2974+- 0.0892	0.2375+- 0.1106	0.80+- 0.44 -0.4

Superfino São Carlos – Seco

SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES - SITE: SCAR DATE: 01/06/01
 CMB8 (97350)

SAMPLE DURATION 24 START HOUR 0 SIZE: FINE
 R SQUARE 0.66 PERCENT MASS 96.3
 CHI SQUARE 4.02 DF 8

B and L: No SRC ELIM: No

WEIGHTS: CHISQR 1.000 R SQR 1.000 PCMASS 1.000 FRCEST 1.000

SOURCE	EST CODE	NAME	SCE(UG/M3)	STD ERR	TSTAT
YES SOLOSC SCSOLO		1.2731	0.2816	4.5218	
YES VEICSC SCVEIC		4.7174	1.9818	2.3803	
YES AMSULZ SSECUN		7.9738	2.6539	3.0046	
YES MEDINS MEDINS		0.3850	0.1856	2.0747	

MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: FINE
 14.9+- 4.5

ELIGIBLE SPACE DIM. = 4 FOR MAX. UNC. = 2.9790 (20% OF TOTAL
 MEAS. MASS)

1 / SINGULAR VALUE

0.1677 0.2813 1.9541 2.6755

NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 4 FOR MIN. PROJ. = 0.95
 PROJ. SOURCE PROJ. SOURCE PROJ. SOURCE PROJ. SOURCE PROJ.
 SOURCE

1.0000 SOLOSC 1.0000 VEICSC 1.0000 AMSULZ 1.0000 MEDINS

ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES
 COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE SCE
 STD ERR

SPECIES CONCENTRATIONS - SITE: SCAR DATE: 01/06/01 CMB 8.0
 SAMPLE DURATION 24 START HOUR 0 SIZE: FINE
 R SQUARE 0.66 PERCENT MASS 96.3
 CHI SQUARE 4.02 DF 8

SPECIES	I	MEAS	CALC	RATIO C/M	RATIO				
TMAC	TMAU	14.8950+-	4.4685	14.3493+-	3.0766	0.96+-	0.36	-0.1	
ALXC	ALXU	*	0.5125+-	0.1538	0.3302+-	0.0419	0.64+-	0.21	-1.1
SIXC	SIXU	*	0.4988+-	0.1497	0.3673+-	0.0504	0.74+-	0.24	-0.8
SUXC	SUXU	*	1.7828+-	0.5348	1.7828+-	0.0628	1.00+-	0.30	0.0
KPXC	KPXU	*	1.3042+-	0.3913	0.1092+-	0.0427	0.08+-	0.04	-3.0
CAXC	CAXU	*	0.0935+-	0.0281	0.1492+-	0.0633	1.60+-	0.83	0.8
TIXC	TIXU	*	0.0417+-	0.0125	0.0537+-	0.0067	1.29+-	0.42	0.8
FEXC	FEXU	*	0.4057+-	0.1217	0.4534+-	0.0601	1.12+-	0.37	0.4
CBXC	CBXU	*	0.0012+-	0.0004	0.0000+-	0.0000	0.00+-	0.01	-3.3
ZNXC	ZNXU	*	0.0576+-	0.0173	0.0678+-	0.0234	1.18+-	0.54	0.4
PBXC	PBXU	*	0.0304+-	0.0091	0.0047+-	0.0022	0.15+-	0.09	-2.7
COXC	COXU	*	1.5992+-	0.4798	2.0192+-	0.9817	1.26+-	0.72	0.4
CIXC	CIXU	*	0.5913+-	0.1774	0.3939+-	0.1932	0.67+-	0.38	-0.8