

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

Leonardo Hoinaski

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DE  
FONTES EMISSORAS DE MATERIAL PARTICULADO  
INALÁVEL (MP<sub>10</sub>)**

Florianópolis – SC  
2010



Leonardo Hoinaski

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DE  
FONTES EMISSORAS DE MATERIAL PARTICULADO  
INALÁVEL (MP<sub>10</sub>)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Henrique de Melo Lisboa, Dr.

Co-orientador: Prof. Davide Franco, Dr.

Florianópolis-SC  
2010

## FICHA CATALOGRÁFICA

HOINASKI, Leonardo

Avaliação de métodos de identificação de fontes emissoras de material particulado inalável (MP<sub>10</sub>). 184p.

Material Particulado Inalável (MP<sub>10</sub>), Positive Matrix Factorization (PMF), Unmix, HYSPLIT, Potential Source Contribution Function (PSCF).

Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

HOINASKI, Leonardo. Avaliação de métodos de identificação de fontes emissoras de material particulado inalável (MP<sub>10</sub>). 2010. 184p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

Leonardo Hoinaski

**AVALIAÇÃO DE MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO DE  
FONTES EMISSORAS DE MATERIAL PARTICULADO  
INALÁVEL (MP<sub>10</sub>)**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Florianópolis, 24 de março de 2010.

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Flávio Rubens Lapolli  
Coordenador do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Henrique de Melo Lisboa (orientador)

---

Profo Dr. Davide Franco (Co-orientador)

**Banca examinadora:**

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Eduardo de Oliveira Nosse  
(UNESC)

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Cátia Regina Silva de Carvalho Pinto  
(UFSC)

---

Prof<sup>o</sup> Dr. Paulo Belli Filho  
(UFSC)



Dedico este trabalho à vida



## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me conceder uma vida maravilhosa com saúde e felicidade.

Ao professor Henrique de Melo Lisboa meu grande mestre e um verdadeiro pai dentro da Universidade o qual hoje considero como um grande amigo também.

Ao professor Davide Franco por toda dedicação e excelente orientação neste trabalho. Devo à ele muito do que aprendi nestes dois anos de mestrado.

Ao professor Reinaldo Hass pelo ajuda nos estudos de modelagem de poluentes atmosféricos.

Ao Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr/ENSA/UFSC) por ceder todos os recursos necessários para elaboração desta pesquisa e proporcionar diversos encontros comemorativos para nossa equipe.

Ao Laboratório de Hidraulica Marítima (LAHIMA/ENSA/UFSC) por todo apoio técnico.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

À Secretaria do PPGEA.

Ao Corpo de Bombeiros Militar de Tubarão, principalmente ao Major Carlos Moisés por ceder o espaço e apoio para a instalação dos equipamentos de coleta de material particulado em sua cidade.

Ao Aldori e Rafael Marques por apoiar nas coletas em Florianópolis e Tubarão.

Aos colegas de laboratório Fábio, Marina Eller, Marina Lisboa, Gilson, Marlon, Valéria, Isabel, Vicente, Mariana e Álvaro por formamos um excelente ambiente de profissional com muito trabalho e diversão.

Aos membros da banca por aceitarem o convite e contribuírem com a melhoria da qualidade deste trabalho.

À minha mãe por sempre estar presente com muito amor e ao meu padrasto João por todo carinho e ter me ensinado grandes valores.

Ao meu pai Valmir e irmãos Pedro Henrique e Maria Laura por todo carinho.

À minha namorada Maria Gabriela por muitos momentos felizes e aos meus amigos do coração espalhados por ai.



*Love is what I got*

*Bradley Nowell*



## RESUMO

A poluição do ar pela parcela inalável do material particulado ( $MP_{10}$ ) está fortemente associada à diversos problemas de saúde, especialmente aqueles relacionados aos sistemas respiratório e cardiovascular. Numerosos estudos a longo e curto prazo comprovam a relação entre alguns casos de mortalidade e o aumento da concentração deste poluente no ar. Tendo em vista a infinidade de fontes de MP em uma cidade torna-se difícil identificar os principais emissores e determinar o quanto os mesmos contribuem para com a poluição por MP em um local. Em consequência disto, é inviabilizada qualquer ação de proteção do meio ambiente por parte dos órgãos ambientais. Este trabalho tem o intuito de avaliar as metodologias de identificação dos emissores de  $MP_{10}$  e de alguns metais associados, tendo como local de estudo a cidade de Tubarão e região. Para realizar o trabalho foram instalados dois equipamentos de coleta de  $MP_{10}$ , sendo um deles posicionado em Tubarão e o outro na cidade vizinha (Capivari de Baixo). Esta última região é reconhecida por apresentar altos níveis de poluição devido a intensa atividade de extração de carvão mineral. No entanto, em nenhum dos casos durante o período de estudo a concentração de  $MP_{10}$  em Tubarão excedeu os limites estabelecidos pela legislação nacional. Alguns elementos metálicos contidos nos filtros foram analisados em ICP-MS para determinação de suas concentrações. Os modelos receptores Unmix e Positive Matrix Factorization (PMF) e a técnica de incorporação de trajetórias reversas conhecida por Potential Source Contribution Function (PSCF) foram as metodologias avaliadas nesta dissertação. Estes modelos utilizaram as concentrações de metais e de  $MP_{10}$  para indicar as suas possíveis fontes de emissão. Para melhor entender a poluição atmosférica no local de estudo foi necessário investigar as influências meteorológicas perante a concentração de  $MP_{10}$ . Os resultados alcançados pelos modelos receptores indicaram a existência de dois fatores importantes de emissão que se assemelham a ressuspensão do solo e as emissões do CTJL, contribuindo com em torno de 75 e 15%, respectivamente. Estes valores encontrados foram comparados aos obtidos em um estudo realizado no mesmo local e obtiveram boa convergência, embora a base de dados utilizada nesta dissertação tenha limitado as metodologias empregadas. A técnica PSCF e as investigações das influências meteorológicas indicaram que são mais freqüentes os casos com maiores concentrações de  $MP_{10}$  quando o vento é proveniente dos quadrantes Norte, Nordeste e Leste/Nordeste.

Os resultados encontrados neste trabalho mostram uma tendência geral da poluição do ar por MP na cidade de Tubarão e Capivari de Baixo, porém não permitem realizar afirmações precisas quanto às concentrações deste poluente emitidas pelas fontes encontradas no local de estudo.

**Palavras chave:** Material Particulado (MP<sub>10</sub>), Positive Matrix Factorization, Unmix, HYSPLIT, Potential Source Contribution Function (PSCF).

## ABSTRACT

Among the air pollutants, the fine particulate matter (PM<sub>10</sub>) are strongly associated with health problems, especially those related to respiratory and cardiovascular systems. Many epidemiological studies have now documented that elevated fine airborne Particulate Matter (PM<sub>10</sub>) is associated with adverse health effects. In order to reduce pollutant concentrations in the atmosphere, pollution sources must be identified, emission estimates made, contributions of various sources to the ambient concentrations estimated, and effective management strategies developed. Receptors models such as Unmix and Positive Matrix Factorization (PMF) were evaluated and applied to identify and quantify the aerosol sources in Tubarão, Santa Catarina. The potential source contribution function (PSCF) had also been evaluated to locate the sources or source categories identified by multivariate receptor models. During the sampling periods, no violations of the Brazilian PM<sub>10</sub> standards have been observed. In this study was observed that all methods employed reached good results, although the small database had been used. The obtained results shows that two major PM<sub>10</sub> sources were found. Soil resuspension and the coal burning emissions were identified. None of these factors exceeded the emission limits. These values were compared with those obtained by Godoy (2001) and reached good convergence. The PSCF results are displayed in the form of maps of the area of interest on which the PSCF values are displayed in terms of a color scale. The small database applied prevent a good results, however the method was useful for identify wich wind direction brings the higer PM<sub>10</sub> concentration.

**Keywords:** Particulate Matter (PM<sub>10</sub>), Positive Matrix Factorization, Unmix, HYSPLIT, Potential Source Contribution Function (PSCF).



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema ilustrativo do AGV-MP <sub>10</sub> .....	52
Figura 2: Resultados obtidos por Godoy (2001) perante a identificação e quantificação de MP <sub>2,5</sub> na região próxima ao CTJL.....	64
Figura 3: Resultados obtidos por Hu <i>et al</i> (2006) utilizando o modelo Unmix na cidade de Cincinnati (EUA). Identificação e contribuição de cada fonte de emissão.....	66
Figura 4: Gráfico dos resíduos versus número de fatores.....	68
Figura 5: Resultados obtidos por Gildemeister <i>et al</i> (2007) utilizando o modelo PMF em Detroit (EUA). Identificação e contribuição de cada fonte de emissão.....	69
Figura 6: Comparação entre Unmix, ACP (PCA) e PMF realizada por Callén <i>et al</i> (2009).....	70
Figura 7: Trajetórias a 500, 1.500 e 2.500m identificadas por MARTINS (2008).....	73
Figura 8: Localização das fontes poluidoras em Hong Kong através do modelo PSCF. A Latitude (Lat) e Longitude (Long) estão representadas em graus. Fonte: CRAWFORD, 2007). .....	75
Figura 9: Posição geográfica das cidades em estudo.....	77
Figura 10: Imagem de satélite da cidade de Tubarão e Região. (Fonte: Googleearth).....	78
Figura 11: Normais meteorológicas referentes aos anos de 1964 a 19954 da estação meteorológica da Epagri instalada em Urussanga. As barras do gráfico da temperatura indicam as temperaturas máximas e mínimas e o círculo indica a média. ....	80
Figura 12: Emissão de MP por motores utilizando diversos tipos de gasolina (em azul), álcool (em vermelho) e diesel (em verde) em escala logarítma(SILVA, 2007). .....	87
Figura 13: Emissão de metais associados ao material particulado fino (em azul) e grosso (em vermelho) por motores a gasolina em escala logarítmica (SILVA, 2007). .....	88
Figura 14: Vias interurbanas e urbanas das cidade de Tubarão e Capivari de Baixo. ....	89
Figura 15: Emissão de metais devido à ressuspensão do solo em Tubarão (SC) no verão de 1999 e Inverno de 2000 comparados com o padrão estabelecido pela USEPA em escala logarítmica (Fonte: GODOY, 2001). .....	90

Figura 16: Emissão de metais devido à queima da biomassa em Tubarão (SC) no verão de 1999 comparados com o padrão estabelecido pela USEPA em escala logarítmica (Fonte: GODOY, 2001). .....	91
Figura 17: Amostras de Grandes Volumes de MP <sub>10</sub> (AGVMP <sub>10</sub> ) da marca Energética Qualidade do ar e seu porta filtro (direita). ....	93
Figura 18: Balança analítica marca Shimadzu modelo AY 220 com precisão de 10 <sup>-4</sup> g utilizada no trabalho. ....	93
Figura 19: Imagem de satélite dos pontos de coleta (Fonte: Googleearth). ....	94
Figura 20: Localização do equipamento de coleta em Tubarão. ....	95
Figura 21: Localização do equipamento de coleta em Capivari de Baixo. ....	95
Figura 22: Localização dos pontos de coleta e mapa de Tubarão e região. ....	96
Figura 23: Relevo da região sul de SC e localização dos pontos de coleta. ....	97
Figura 24: Dendograma (Fonte: SANTANA, 2007). ....	104
Figura 25: Estação meteorológica Davis Vantage PRO 2 instalada no local. ....	115
Figura 26: Concentração de MP <sub>10</sub> nos locais de amostragem (a) e distribuição log-normal dos dados (b) no período de coleta de dezembro de 2008 a dezembro de 2009. ....	117
Figura 27: Concentração de MP <sub>10</sub> nas cidades de Capivari de Baixo e Tubarão durante o ano de 2009. ....	120
Figura 28: Concentração de MP <sub>10</sub> nas cidades de Tubarão (vermelho) e Capivari de Baixo (azul preenchido) nas estações do ano de 2009. ....	122
Figura 29: Comparação entre as concentrações de MP <sub>10</sub> (µg/m <sup>3</sup> ) em Capivari de Baixo, Tubarão e São Paulo. ....	124
Figura 30: Comparação entre as normais e as condições meteorológicas no período de realização do trabalho. ....	126
Figura 31: Rosa dos ventos (Intensidade em km/h <i>versus</i> Frequência) referente ao período integral em que foram realizadas as coletas. ....	129
Figura 32: Rosa dos ventos dos dias em que foram realizadas as coletas de MP <sub>10</sub> nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo, respectivamente. Frequência média em % e velocidade média em km/h. ....	133
Figura 33: Posição dos pontos de coleta em relação ao CTJL. ....	135

Figura 34: Rosa da poluição formada pela concentração de MP <sub>10</sub> coletado (µg/m <sup>3</sup> ) em Tubarão e Capivari de Baixo, respectivamente, e a direção média do vento nos dias da coleta.	136
Figura 35: Rosa dos ventos dos dias anteriores em que foram realizadas as coletas de MP <sub>10</sub> nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo, respectivamente.	140
Figura 36: Comparação entre a concentração de metais nas amostras coletadas nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo em escala normal (a) e logarítmica (b).	143
Figura 37: Dendograma das concentrações de metais nas amostras de MP <sub>10</sub> coletadas, construído pelo método do vizinho mais distante com distâncias Euclidianas.	146
Figura 38: Dendograma das concentrações de metais nas amostras de MP <sub>10</sub> coletadas, construído pelo método Ward com distâncias Euclidianas.	146
Figura 39: Dendograma das concentrações de metais nas amostras de MP <sub>10</sub> coletadas em Tubarão (a) e Capivari de Baixo (b), construído pelo método Ward com distâncias Euclidianas.	148
Figura 40: Determinação do número de fontes através do cálculo de sua covariância com os dados originais.	150
Figura 41: Série dos dados de MP <sub>10</sub> observados e previstos pelo Unmix.	153
Figura 42: Valores de concentração de MP <sub>10</sub> previstos pelo Unmix <i>versus</i> observados e intervalo de confiança (linhas vermelhas pontilhadas).	153
Figura 43: Série de dados de concentração de Chumbo previsto pelo Unmix <i>versus</i> observados.	154
Figura 44: Valores de concentração de Chumbo previstos pelo Unmix <i>versus</i> observados.	154
Figura 45: Histogramas dos resíduos (diferença entre valores observados e previstos) gerados pelo Unmix.	155
Figura 46: Contribuição das fontes para a concentração de cada traço metálico em ng/m <sup>3</sup> determinada pelo Unmix.	158
Figura 47: Porcentagem da concentração dos elementos em cada fonte determinada pelo Unmix.	159
Figura 48: Série de dados de concentração de MP <sub>10</sub> observada e prevista pelo modelo PMF v 3.0.	162
Figura 49: Valores de concentração de MP <sub>10</sub> previstos pelo Unmix <i>versus</i> observados (erro quadrático).	162
Figura 50: Série de dados de concentração de MP <sub>10</sub> observada e prevista pelo modelo PMF v 3.0.	163

Figura 51: Valores de concentração de Chumbo previstos pelo Unmix <i>versus</i> observados (erro quadrático). .....	163
Figura 52: Histograma dos resíduos (diferença entre valores medidos e previstos) gerados pelo PMF. ....	164
Figura 53: Contribuição das fontes para a concentração de cada traço metálico em ng/m <sup>3</sup> determinada pelo PMF. ....	167
Figura 54: Porcentagem da concentração dos elementos em cada fonte determinada pelo PMF. ....	167
Figura 55: Comparação entre as fontes obtidas pelos modelos PMF e Unmix. ....	169
Figura 56: Comparação entre a soma da concentração das fontes 1 e 2 obtidas pelos modelos PMF e Unmix. ....	171
Figura 57: Comparação entre a porcentagem da concentração das fontes 1 e 2 obtidas pelos modelos PMF e Unmix e a ressuspensão do solo alcançada por Godoy (2001), no inverno de 2000. ....	172
Figura 58: Comparação entre as porcentagens da concentração das Fontes 3 obtidas pelos modelos PMF e Unmix e a emissão do CTJL acrescida à poeira do ar alcançada por Godoy (2001). ....	174
Figura 59: Imagem gerada pelo modelo PSCF incorporado no software TrajStat com critério de 20 µg/m <sup>3</sup> . ....	177
Figura 60: Imagem gerada pelo modelo PSCF com critério de 30 µg/m <sup>3</sup> . ....	178
Figura 61: Imagem gerada pelo modelo PSCF com critério de 40 µg/m <sup>3</sup> . ....	178

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Origem, formação, composição e demais informações sobre os MP inaláveis.	41
Tabela 2: Principais sintomas relacionados a intoxicações por As, Cd, Pb, Cr, Mn, Hg e Ni.	49
Tabela 3: Padrões de qualidade do ar CONAMA 03/2009	56
Tabela 4: Padrões de qualidade do ar CONAMA 03/2009. Estado de atenção, alerta e emergência.	56
Tabela 5: Padrões de qualidade da USEPA.	57
Tabela 6: Dados gerais de Tubarão.	76
Tabela 7: Concentrações, em $\text{mg.kg}^{-1}$ , de alguns elementos traço, em carvões de diferentes locais	85
Tabela 8: Frequência de coleta de $\text{MP}_{10}$ e análise de metais.	98
Tabela 9: Parâmetro de operação do ICP-MS.	100
Tabela 10: Parâmetro de operação do ICP-MS.	102
Tabela 11: Concentrações de $\text{MP}_{10}$ nas cidades de Tubarão (T) e Capivari de Baixo (CB). As inferências referentes considerando o todo o ano de coleta estão no item Período integral de coleta.	119
Tabela 12: Concentração de $\text{MP}_{10}$ nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo em cada estação do ano.	123
Tabela 13: Correlação não paramétrica de Spearman entre a concentração de $\text{MP}_{10}$ e as condições meteorológicas médias no dia da coleta.	131
Tabela 14: Correlação não paramétrica de Kendall Tau entre a concentração de $\text{MP}_{10}$ e as condições meteorológicas médias no dia da coleta.	132
Tabela 15: Correlação não paramétrica de Spearman entre a concentração de $\text{MP}_{10}$ e as condições meteorológicas médias um dia antes das realizações das coletas.	137
Tabela 16: Correlação não paramétrica de Kendall Tau entre a concentração de $\text{MP}_{10}$ e as condições meteorológicas médias um dia antes a realização da coleta.	138
Tabela 17: Concentrações de metais das amostras coletadas em $\text{ng/m}^3$ .	141
Tabela 18: Concentração de metais das amostras coletadas em $\text{ng/m}^3$ .	142
Tabela 19: Concentração de metais em diferentes localidades ( $\text{ng/m}^3$ ).	145

Tabela 20: Dados referentes à determinação do número de fontes de emissão pelo modelo EPA Unmix 6.0. _____	151
Tabela 21: Concentração dos elementos das fontes de emissão obtidas pelo modelo EPA Unmix 6.0. _____	152
Tabela 22: Concentrações dos elementos das fontes de emissão obtidas pelo modelo PMF v 3.0. _____	161
Tabela 23: Comparação entre as concentrações de As, Cd e Pb em Tubarão modeladas pelo Software de dispersão MONITOR e os resultados obtidos pelo ACP, Unmix e PMF. _____	175
Tabela 24: Ponderação do modelo PSCF. _____	177

## **LISTA DE QUADROS**

Quadro 1: Matriz de relevância do tema .....	33
--	----



## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AC	Análise de Cluster
ACP	Análise de Componentes Principais
AGV	Amostrador de Grande Volume
AGV-MP <sub>10</sub>	Amostrador de Grande Volume para Material Particulado menor de 10 $\mu$ m
AMARUEL	Associação dos Municípios da Região de Laguna
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ASTDR	<i>Agency for Toxic Substances &amp; Disease Registry</i>
ARL	<i>Air Resources Laboratory</i>
CMB	<i>Chemical Mass Balance</i>
CPV	Controlador de Padrão de Vazão
CTJL	Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda
CWT	<i>Concentration Weighted Trajectory</i>
EPAGRI	Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina
FA	<i>Factor Analysis</i>
FATMA	Fundação do Meio Ambiente de Santa Catarina
GDAS	<i>Global Data Assimilation System</i>
HYSPLIT	<i>Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model</i>
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy</i>
MP	Material Particulado
MP <sub>2,5</sub>	Material particulado de diâmetro inferior a 2,5 $\mu$ m
MP <sub>10</sub>	Material particulado de diâmetro inferior a 10 $\mu$ m
NCEP	<i>National Centers for Environment Prediction</i>
NOAA	<i>National Oceanic and Atmospheric Administration</i>
PMF	<i>Positive Matrix Factorization</i>
PSCF	<i>Potential Source Contribution Function</i>
PTS	Partículas Totais em Suspensão
RIMA	Relatório de Impacto Ambiental
SIG	Sistema de Informação Geográfica
UTC	<i>Universal Time Coordinate</i>



# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>29</b>
1.1. JUSTIFICATIVA .....	30
1.2. ESTUDO DE RELEVÂNCIA .....	33
1.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	34
1.4. OBJETIVOS.....	35
1.4.1. <i>Objetivo Geral</i> .....	35
1.4.2. <i>Objetivos Específicos</i> .....	35
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>36</b>
2.1. MATERIAL PARTICULADO (MP) .....	37
2.1.1. <i>Definições</i> .....	37
2.1.2. <i>Formação e fontes do MP</i> .....	39
2.1.3. <i>Influências meteorológicas e processos de remoção do MP no ar ambiente</i> .....	43
2.1.4. <i>Danos causados pelo MP</i> .....	47
2.1.5. <i>Coleta do MP</i> .....	50
2.1.6. <i>Análise elementar do MP</i> .....	53
2.1.7. <i>Legislação</i> .....	55
2.2. MODELOS RECEPTORES.....	57
2.2.1. <i>Modelos receptores para fontes conhecidas</i> .....	59
2.2.2. <i>Modelos receptores para fontes desconhecidas</i> .....	60
2.2.3. <i>Modelos receptores de trajetórias reversas</i> .....	70
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>75</b>
3.1. ÁREA DE ESTUDO - TUBARÃO -SC .....	76
3.1.1. <i>Caracterização do local de estudo</i> .....	76
3.1.2. <i>Caracterização meteorológica</i> .....	80
3.1.3. <i>Principais fontes de emissão de MP em Tubarão</i> .....	83
3.2. COLETA DO MP .....	92
3.2.1. <i>Pontos de coleta de MP</i> .....	94
3.2.2. <i>Frequência de coleta de MP</i> .....	97
3.3. ANÁLISE DOS METAIS CONTIDOS NO MP COLETADO.....	99
3.4. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS FONTES EMISSORAS DE MP EM TUBARÃO E CAPIVARI DE BAIXO .....	102
3.4.1. <i>Análise de Cluster</i> .....	103
3.4.2. <i>Unmix</i> .....	105
3.4.3. <i>PMF</i> .....	107
3.4.4. <i>Modelos de trajetórias inversas</i> .....	110

3.5.	INVESTIGAÇÃO DAS INFLUÊNCIAS METEOROLÓGICAS PERANTE A CONCENTRAÇÃO DE MP <sub>10</sub> NA CIDADE DE TUBARÃO.....	113
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>115</b>
4.1.	ANÁLISE EXPLORATÓRIA DA CONCENTRAÇÃO DE MP <sub>10</sub> NAS CIDADES DE TUBARÃO E CAPIVARI DE BAIXO.....	116
4.2.	INVESTIGAÇÃO DAS INFLUÊNCIAS METEOROLÓGICAS PERANTE A CONCENTRAÇÃO DE MP <sub>10</sub> NA CIDADE DE TUBARÃO.....	125
4.2.1.	<i>Condições meteorológicas durante o período de estudo...</i>	<i>125</i>
4.2.2.	<i>Influências meteorológicas perante a concentração de MP<sub>10</sub>.</i>	<i>129</i>
4.3.	ANÁLISE EXPLORATÓRIA DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS NAS CIDADES DE TUBARÃO E CAPIVARI DE BAIXO.....	141
4.4.	IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE EMISSÃO DE MP PELOS MODELOS RECEPTORES.....	145
4.4.1.	<i>Análise de Cluster (Agrupamento).....</i>	<i>145</i>
4.4.2.	<i>Resultados alcançados pelo modelo Unmix.....</i>	<i>149</i>
4.4.3.	<i>Resultados alcançados pelos modelo PMF.....</i>	<i>160</i>
4.4.4.	<i>Comparação das assinaturas da fontes geradas pelos modelos Unmix e PMF.....</i>	<i>168</i>
4.5.	LOCALIZAÇÃO DAS FONTES DE EMISSÃO DE MP PELOS MODELOS DE TRAJETÓRIAS REVERSAS.....	175
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>180</b>
<b>6.</b>	<b>RECOMENDAÇÕES.....</b>	<b>182</b>
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>183</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O material particulado (MP) em suspensão é a forma mais notória de poluição do ar. Este poluente consiste em uma mistura de partículas sólidas e líquidas que permanecem longos períodos em suspensão na atmosfera. A parcela inalável do MP, conhecida como MP<sub>10</sub> (diâmetro menor que 10µm), pode ultrapassar as barreiras oferecidas pelo trato respiratório e alcançar os alvéolos pulmonares, aumentando a probabilidade de doenças respiratórias, cardiovasculares e câncer (USEPA, 2004; WHO, 2005).

A formação, a origem e a composição química do MP são bastante diversificadas em um ambiente urbano, além disso, sua concentração varia espacialmente e temporalmente em decorrência das condições meteorológicas e reações químicas na atmosfera. Assim, identificar as fontes emissoras torna-se uma tarefa difícil e muitas vezes inviabiliza a tomada de decisões por órgãos públicos e ambientais no sentido de reduzir a poluição do ar (CALLÉN *et al*, 2009).

A modelagem matemática do transporte e diluição dos contaminantes aéreos emitidos por um empreendimento é uma importante ferramenta de controle da qualidade do ar. Porém, este método só é viável quando são conhecidas as características da fonte emissora. Portanto, é necessário ter conhecimento de outros métodos que contribuam na compreensão do processo de poluição atmosférica (HOPKE, 2003).

Os modelos *Principal Matrix Factorization* (PMF) e Unmix, chamados por modelos estatísticos receptores, são capazes de indicar as fontes de emissão de MP10 e estimar a contribuição de cada parcela para a

atmosfera a partir de um local receptor dos poluentes. Estes modelos tentam representar a variabilidade das medições nos locais de impacto que recebem as partículas emitidas por múltiplas fontes. (POIROT *et al*, 2001; XIE & BERKOWITZ, 2007; HOPKE, 2003; CRAWFORD *et al*, 2007; LEE *et al*, 2008; ROLPH *et al*, 2008; ARA-BEGUM *et al*, 2005).

Tendo conhecimento do prejuízo causado pela poluição atmosférica na saúde ambiental, este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr/ENS/UFSC), com apoio do Laboratório de Hidráulica Marítima (LAHIMAR/ENS/UFSC) com o intuito de avaliar os métodos de identificação das principais fontes de emissão de MP<sub>10</sub>, tendo como local de estudo a cidade de Tubarão e seu município vizinho (Capivari de Baixo). Tubarão é considerado como um dos municípios que apresentam níveis críticos de poluição do ar no Estado de Santa Catarina (SC) de acordo com a Fundação de Amparo à Tecnologia e Meio Ambiente - FATMA (FATMA, 1990).

O LCQAr iniciou as atividades em 2002 em estudos sobre odores como forma de poluição do ar. Desde então, o grupo de pesquisa tem dado ênfase à pesquisa da qualidade do ar atmosférico, estudos de dispersão, tratamento de correntes gasosas e ar interno.

### 1.1. JUSTIFICATIVA

A poluição atmosférica tem emergido como um dos maiores problemas globais. Em consequência dos processos de industrialização e desenvolvimento urbano, aliados a exploração e queima de combustíveis fósseis, ocorreram enormes impactos ambientais, em particular a degradação da qualidade do ar. Entre os contaminantes do ar, o material particulado suspenso é constantemente emitido em centros urbanos e

pode causar sérios danos à saúde do meio ambiente. A exposição de espécies vivas à atmosferas contaminadas por MP pode atuar tanto na alteração das condições normais do indivíduo como no aumento dos problemas já existentes. Esses efeitos podem ser tanto globais como podem ocorrer em níveis local e regional, uma vez que o mesmo ar é respirado por diversas pessoas (ALMEIDA, 1999; USEPA, 2004; MIRANDA, 2007; Le CLOIREC, 1998; SEINFELD, 1997).

O MP com diâmetro aerodinâmico menor que  $10\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{10}$ ) pode aumentar o risco de morte prematura de crianças, além de induzir doenças pulmonares como asma, tosse e bronquite. Já nos adultos, estas partículas finas contidas no ar podem aumentar o risco de desenvolvimento de câncer nos pulmões, taxa de mortalidade por doenças cardiovasculares e respiratórias. Estes mesmos sintomas podem ser apresentados por diversos animais quando expostos a elevadas concentrações de MP (WHO, 2005; USEPA, 2004).

Os poluentes metálicos que estão associados a materiais particulados atmosféricos podem se depositar nas estruturas vegetativas de plantas, líquens e musgos. Assim como os nutrientes, esses contaminantes passam para o interior das estruturas vegetativas, atingindo os espaços intracelulares e paredes celulares. Geralmente, estes metais são acumulados na estrutura da planta e, em alguns casos, implica na morte ou então em dano da estrutura celular. (CARNEIRO, 2004).

A Região Sul do Estado de Santa Catarina (SC) está inclusa entre os locais que apresentam os níveis mais críticos de poluição do país. A poluição existente nesta região está atribuída principalmente às atividades de extração, transporte e queima do carvão mineral. Tubarão

está entre os municípios que apresentam maior índice de poluição, segundo o relatório emitido pela FATMA (1990). A menos de 20 km, no município vizinho, encontra-se o maior complexo termoeletrico da América latina (Usina Jorge Lacerda - CTJL) e demais atividades industriais e urbanas. O carvão catarinense utilizado no CTJL apresenta alto teor de impurezas (teor de cinzas em torno de 40 e 55% e de enxofre geralmente entre 1 a 2,5%, chegando a 5,5%) (MONTEIRO, 2004). Estas impurezas, entre elas os metais pesados, são geralmente descartadas ou queimadas na usina termoeletrica e emitidas em forma de MP. Este panorama apresentou alteração a partir do momento em que o CTJL instalou filtros eletrostáticos para a remoção das partículas emitida pelas suas chaminés chaminés, segundo trabalho realizado por Godoy (2001), onde os níveis de concentração de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  não ultrapassaram os limites estabelecidos pelo CONAMA e pela legislação estadual. Apesar disto, poucos trabalhos foram implementados para monitorar e investigar a poluição atmosférica por MP neste local.

Torna-se imprescindível o desenvolvimento de metodologias e trabalhos que auxiliem na tomada de decisões dos órgãos ambientais e ainda informem a população quanto aos riscos ambientais. Neste contexto, este trabalho pretende avaliar os métodos de identificação das principais fontes de emissão de material particulado, estimando quanto cada um dos fatores contribui para a poluição da atmosfera das cidades de Tubarão e Capivari de Baixo. Esta metodologia pode auxiliar na tomada de decisões por parte dos órgãos de fiscalização ambiental. Neste trabalho também são investigadas as influências meteorológicas perante a concentração de  $MP_{10}$  na cidade de Tubarão como ferramenta para a identificação das fontes de emissão.

## 1.2. ESTUDO DE RELEVÂNCIA

A princípio foi realizada uma pesquisa bibliográfica para verificar a relevância nas bases de dados científicas conhecidas na área das ciências exatas. A matriz a seguir apresenta o número de publicações científicas encontrados em diferentes portais, a nível local (bancos de teses da biblioteca universitária da UFSC e da USP), nacional (Google Acadêmico em português) e internacional (ScienceDirect, Google Acadêmico em inglês). A pesquisa foi realizada inicialmente usando três palavras-chave e posteriormente com combinações das mesmas (Quadro 1).

**Quadro 1: Matriz de relevância do tema**

Palavra  Portal		1	2	3	1+2	1+3	2+3	1+2+3
		Pol. do ar	Mod. Recep.	HYSPLIT				
		Air pol.	Recep model	HYSPLIT				
<b>ScienceDirect (inglês)</b>		133.151	4.423	801	905	499	80	62
<b>Google Acad. (inglês)</b>		864.000	10.500	3.270	1.590	1.500	117	91
<b>Google Acad. (português)</b>		54.900	43	3.270	16	6	4	3
<b>Teses e dis. em port.</b>	<b>UFSC</b>	237	0	1	0	1	0	0
	<b>USP</b>	214	1	0	1	0	0	0

Observando-se o quadro, verifica-se que há um número elevado de trabalhos sobre a poluição do ar e modelos receptores bem como sobre o modelo HYSPLIT nas bases internacionais (Google e Science Direct). A união das três palavras chave forneceu razoável quantidade de artigos científicos nos sites internacionais. Porém não foi observado nenhum

trabalho realizado em nível local (UFSC ou USP) que incluísse as três palavras-chave.

### 1.3. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

O trabalho está dividido em cinco partes. No primeiro capítulo é feita uma introdução ao tema e são apresentados um estudo da relevância e as justificativas para a realização do trabalho. Este capítulo apresenta também os objetivos desta dissertação.

O capítulo dois compreende a revisão bibliográfica. Nela são abordados os assuntos da poluição atmosférica por material particulado, modelos receptores e demais assuntos pertinentes. Na revisão, deu-se maior ênfase ao poluente material particulado aos modelos avaliados nesta dissertação.

No capítulo três, são apresentados os locais de estudo, as metodologias de coleta e análise dos MP, assim como a base metodológica dos modelos receptores utilizados. Neste mesmo capítulo também serão demonstrados os softwares e instrumentos utilizados para obtenção dos dados e modelagem.

No capítulo quatro, são apresentados os resultados obtidos e sua discussão. Finalmente, no capítulo cinco, podem-se encontrar conclusões estabelecidas por via de uma análise dos resultados e recomendações para trabalhos futuros a serem realizados na mesma temática.

## 1.4. OBJETIVOS

### 1.4.1. Objetivo Geral

Avaliar métodos e modelos voltados para identificação das principais fontes de material particulado inalável  $MP_{10}$  e de alguns metais associados (Arsênio, Mercúrio, Chumbo, Cádmio, Cromo, Manganês e Níquel).

### 1.4.2. Objetivos Específicos

Avaliar a concentração dos metais Arsênio, Mercúrio, Chumbo, Cádmio, Cromo, Manganês e Níquel contidos no  $MP_{10}$  coletado no local de estudo;

Avaliar as influências meteorológicas perante a concentração de  $MP_{10}$  na cidade de Tubarão e em Capivari de Baixo;

Avaliar os modelos receptores Unmix e PMF na tentativa de identificar e quantificar as fontes de emissão de  $MP_{10}$  nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo;

Avaliar o modelo receptor de incorporação de trajetórias reversas *Potential Source Contribution Function* (PSCF).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em um centro urbano, além dos componentes naturais da troposfera existem diversas substâncias poluentes que sob condições meteorológicas adversas contribuem para o agravamento da poluição do ar. Frequentemente manifestam-se episódios de contaminações e grandes acidentes ambientais devido às atividades industriais, evaporações de compostos químicos nocivos, utilização de combustíveis automotivos, etc. (CASTANHO, 1999).

Os principais gases tóxicos emitidos diretamente pelas fontes antrópicas para a atmosfera em centros urbanos e industriais são: os  $\text{NO}_x$  (óxidos de nitrogênio),  $\text{SO}_x$  (óxidos de enxofre), CO (monóxido de carbono),  $\text{CO}_2$  (gás carbônico),  $\text{NH}_3$  (amônia),  $\text{CH}_4$  (metano), COV (Compostos Orgânicos Voláteis) e Material Particulado (MP). Já os gases mais importantes de origem secundária são o ozônio ( $\text{O}_3$ ) e os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) (ALMEIDA, 1999; CASTANHO, 1999; BRAGA *et al*, 2003 *apud* MAGALHÃES, 2005; SEINFELD, 1997).

O odor, que é uma grande mistura de substâncias orgânicas e minerais, está entre os tipos de poluição mais facilmente e rapidamente perceptíveis pelo indivíduo receptor. A sensação de odor é uma resposta sensorial à presença de um composto ou uma mistura de compostos odorantes no ar. Em altas concentrações, também pode causar náuseas, dores de cabeça e alergias (DE MELO LISBOA, 1996; LE CLOIREC, 1998; QUADROS, 2008).

Além dos gases, o Material Particulado (MP) em suspensão no ar encontrado nas fases sólida e líquida, tem grande influência na qualidade do ar em ambientes internos, bem como externos. Este poluente é conhecido como uma das mais notórias formas de poluição do ar (QUADROS, 2008).

## 2.1. MATERIAL PARTICULADO (MP)

### 2.1.1. Definições

De acordo com a USEPA e a ONU, o material particulado, popularmente conhecido como poeira ou fumaça, é um poluente atmosférico formado por uma complexa mistura de pequenas partículas líquidas e sólidas em suspensão no ar, sendo a mais evidente forma de poluição do ar em um centro urbano (USEPA, 2004; WHO, 2005).

A dimensão destas partículas está intimamente ligada ao seu potencial de toxicidade à saúde e por este motivo são classificadas de acordo com seu diâmetro (USEPA, 2004) em:

- Partículas Inaláveis: possuem diâmetro entre  $2,5\mu\text{m}$  e  $10\mu\text{m}$  e podem atingir a parte superior das vias respiratórias e pulmonares.
- Partículas finas: possuem diâmetro menor que  $2,5\mu\text{m}$ . Estas são mais perigosas, pois penetram ainda mais profundamente no pulmão e podem atingir a região alveolar.

Normalmente, as partículas em suspensão no ar não são perfeitamente esféricas, portanto seus diâmetros são considerados como “equivalentes”. O formato é um fator determinante para o comportamento e permanência do MP no ar. Nas partículas com maiores dimensões a força gravitacional atua mais intensamente, portanto a

densidade deve ser levada em conta, por este motivo usualmente são medidas pelo seu aerodinâmico ( $D_a$ ). O  $D_a$  é definido como o diâmetro de uma esfera equivalente com densidade unitária que tem a mesma velocidade terminal, das partículas no aerossol, sob ação da gravidade. Assim, partículas com forma e densidade diferentes podem ser representadas pela mesma esfera equivalente com a mesma velocidade gravitacional e massa específica de  $1\text{g/cm}^3$ . O  $D_a$  pode ser medido por impactadores de cascata (USEPA, 2004).

Para as partículas menores que  $10\mu\text{m}$  a difusão é o fator mais importante e sua dimensão é calculada através do diâmetro de Stokes, método baseado na força de resistência aerodinâmica. Para partículas com formato suave o  $D_p$  é idêntico ao diâmetro físico da partícula. Para partículas com formatos irregulares o  $D_p$  é equivalente ao diâmetro de uma esfera que sofre semelhante influência da resistência aerodinâmica. O diâmetro de Stokes é independente da densidade e pode ser medido por analisadores de mobilidade eletrônica (USEPA, 2004). O diâmetro aerodinâmico ( $D_a$ ) e de Stokes ( $D_p$ ) se relacionam segundo a Equação 1:

$$D_a = D_p \left( \frac{\rho \cdot C_p}{C_a} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 1}$$

Onde,  $\rho$  é a densidade da partícula,  $C_a$  e  $C_p$  são fatores de Cunningham e dependem de  $D_a$  e  $D_p$  (USEPA, 2004).

A CETESB (Companhia de Tecnologia e de Saneamento Ambiental de São Paulo) divide o material particulado em três categorias (CETESB, 2008):

- Partículas Totais em Suspensão (PTS): São as partículas cujo diâmetro aerodinâmico é menor que 50  $\mu\text{m}$ . Uma parte destas partículas é inalável e pode causar problemas à saúde, outra parte pode afetar desfavoravelmente a qualidade de vida da população, interferindo nas condições estéticas do ambiente.

- Partículas Inaláveis ( $\text{MP}_{10}$ ): Partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 10  $\mu\text{m}$ . Podem ainda ser classificadas como partículas inaláveis finas ( $\text{MP}_{2,5}$ ) (menores que 2,5 $\mu\text{m}$ ) e partículas inaláveis grossas (de 2,5 a 10 $\mu\text{m}$ ) (CETESB, 2008). Tanto a EPA quanto a CETESB consideram como ultrafinas o material particulado com diâmetro menor que 0,1 $\mu\text{m}$ .

- Fumaça: Está associada ao material particulado suspenso na atmosfera. Ela é proveniente dos processos de combustão e está diretamente relacionada ao teor de fuligem na atmosfera.

### **2.1.2. Formação e fontes do MP**

Os maiores constituintes do MP em suspensão no ar são o sulfato, nitrato, íons de hidrogênio e amônia, gotículas de água, carbono elementar, compostos orgânicos, sal marinho, metais, etc.. A concentração de cada espécie é dependente da região ou local onde o MP foi formado. O diâmetro das partículas também é determinado pelo mecanismo de geração do MP (USEPA, 2004).

O particulado pode receber a classificação de primário ou secundário. O MP é chamado de primário quando é encontrado na atmosfera da mesma forma em que foi emitido e secundário se for formado através de reações químicas no ar ambiente. Entre as partículas primárias estão a fumaça emitida pelos automóveis, grande variedade de compostos orgânicos

condensados gerados durante processos de combustão, compostos metálicos como o Arsênio, Selênio, Zinco, etc. condensados e/ou ressublimados após a combustão (USEPA, 2004).

A formação do particulado secundário é dependente das condições da atmosfera (umidade relativa, radiação, temperatura), da reatividade dos gases presentes, entre outros. Muitas partículas são formadas através da condensação dos vapores gerados a partir de reações entre gases precursores. A formação secundária também pode ser resultado da adição de novas partículas ao MP já existente. Grande parte do nitrato, sulfato e parte dos compostos orgânicos contidos no MP é formada secundariamente. Com a presença de ácidos ( $H_2SO_4$  ou  $NH_4HSO_4$ ) torna-se mais propícia a formação de partículas secundárias na atmosfera devido à reatividade oferecida por estas moléculas (USEPA, 2004).

Na Tabela 1, abaixo, estão presentes a origem, composição e algumas outras informações de cada fração do material particulado inalável.

As frações grossas do material particulado inalável, com diâmetros aerodinâmicos entre 2,5 e 10 $\mu$ m, são geralmente partículas primárias produzidas por processos mecânicos. Fontes biológicas também podem contribuir para esta fração. Em ambientes urbanos, as partículas grossas são provenientes basicamente da emissão direta dos veículos, da ressuspensão da poeira do solo em vias públicas devido ao tráfego, das atividades industriais e do material biológico, como grãos de pólen e fragmentos de vegetais e bactérias (CETESB, 2004).

**Tabela 1: Origem, formação, composição e demais informações sobre os MP inaláveis.**

	<b>Origem</b>	<b>Formação</b>	<b>Composição</b>	<b>Fontes</b>	<b>Permanência na atmosfera</b>	<b>Processos de remoção</b>	<b>Distâncias percorridas</b>
<b>Partículas finas</b>	Ultrafinas (<0,1µm)	Nucleação Condensação Coagulação	Sulfatos, carbono elementar, compostos de metais, compostos orgânicos com baixa pressão de vapor.	Combustão, Transformação de SO <sub>2</sub> e alguns compostos orgânicos, processos com temperaturas elevadas	Minutos a horas	Crescimentos dentro do modo acumulação. Difusão em direção a gotas de chuva	Até dezenas de km
	Finas (0,1 - 2,5 µm)	Combustão, processos sob temperaturas elevadas e reações atmosféricas. Condensação, coagulação, evaporação de gotas de névoa contendo gases dissolvidos e reagidos	Íons de sulfato, nitrato, amônio, carbono elementar, compostos orgânicos, metais (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe etc.)	Combustão de carvão, óleo, gasolina, diesel e madeira, produtos de transformação atmosférica do NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> . Processos sob temperaturas elevadas.	Dias a semanas	Formação de gotas de chuva em nuvens e precipitação Deposição seca	Centenas a milhares de km

Fonte: USEPA, 2004.

Tabela 1 (Continuação): Origem, formação, composição e demais informações sobre os MP inaláveis.

		Origem	Formação	Composição	Fontes	Permanência na atmosfera	Processos de remoção	Distâncias percorridas
<b>Partículas grossas</b>	(2,5 – 10 µm)	Quebra de sólidos	Atrito mecânico (moagens, tratamento de superfície por abrasivos), evaporação de "sprays", suspensão de poeira.	Nitratos, cloretos, sulfatos de reações de HNO <sub>3</sub> /HCl/SO <sub>2</sub> com partículas grossas. Óxidos de elementos da crosta terrestre (Si, Al, Ti, Fe) Sais de CaCO <sub>3</sub> , NaCl, sal marinho. Pólen, esporos de fungos, fragmentos de plantas e animais, desgaste de pneus, pavimentos	Re-suspensão de poeira industrial e de solo depositado. Suspensão de solo de atividades de mineração e agrícolas. Construção e demolição. Combustão de óleo e carvão. Aerossol marinho Fontes biológicas	Minutos a horas	Deposição seca. Remoção por precipitação de gotas de chuva.	Até dezenas de km. Centenas a milhares de km em tempestades de areia.

Fonte: USEPA, 2004.

Grande parte do material particulado entre 10 e  $2,5\mu\text{m}$  de diâmetro é proveniente da re-suspensão dos materiais da crosta terrestre, tais como as poeiras provenientes de processos da agricultura trazidas pelos ventos, do solo a céu aberto, de ruas não pavimentadas, desgaste do asfalto ou operações de mineração. Essas partículas podem também ser formadas pela liberação de material não queimado gerado pela combustão incompleta de biomassa (CETESB, 2008; USEPA, 2004).

As fontes de MP em um ambiente interno podem ser externas ou internas. As principais fontes em residências são o fumo e o cozimento de alimentos. Os materiais particulados produzidos internamente são, em geral, menores que os externos, e contêm uma quantidade maior de compostos orgânicos devido às características da sua fonte (fogão, cigarro etc.) e à natureza das atividades realizadas dentro do edifício (CARMO e PRADO, 1999; KILDESO *et al.*, 1999).

### **2.1.3. Influências meteorológicas e processos de remoção do MP no ar ambiente**

O período de permanência de uma partícula na atmosfera é determinado pelo seu tamanho e pelas condições meteorológicas. No que se refere às partículas em suspensão com diâmetro menor que  $10\mu\text{m}$ , a velocidade de sedimentação é praticamente insignificante, podendo ser comparada à turbulência e movimento produzido pelo vento. Estas partículas tendem a permanecer no ar por longos períodos na atmosfera (CERUTTI, 2000).

Entre os fatores que influenciam na dispersão e no tempo de vida do MP na atmosfera estão o vento, a turbulência, a estabilidade da atmosfera, topografia, uso do solo e processos de remoção.

**Vento**

O vento é um importante componente na diluição e transporte dos poluentes e consiste na circulação e movimento da atmosfera. A direção e velocidade dos ventos são dependentes das condições meteorológicas e dos obstáculos que ele encontra na superfície da terra (topografia e uso do solo). Quanto mais veloz for o vento, maior será a probabilidade de o poluente ser diluído na atmosfera. A direção do vento define o local onde a partícula percorrerá seu trajeto (KAWANO, 2003; DE MELO LISBOA, 1996).

A componente vertical do vento, dominada por sistemas de alta e baixa pressão, também interfere na dispersão dos compostos, pois de acordo com a situação os contaminantes tanto podem ser arrastados para altitudes mais elevadas quanto para as proximidades do solo (DE MELO LISBOA, 1996).

**Turbulência**

A turbulência é a movimentação do vento de maneira irregular com rápidas alterações de velocidade e direção, acompanhada por correntes ascendentes e descendentes.

O gradiente térmico da atmosfera (variação da temperatura em relação à altitude) tem grande importância na estrutura da turbulência térmica que produz a ascendência e descendência dos ventos abaixo dos 1000m de altitude. Além da turbulência térmica, a turbulência mecânica formada pelos ventos produz redemoinhos circulares (vórtices) que influenciam no transporte dos poluentes atmosféricos (GODISH, 1991 *apud* KAWANO, 2003).

### **Estabilidade atmosférica**

A poluição aérea depende das condições de ventos à superfície e da estabilidade atmosférica, que pode ser verificada através da altura da camada de inversão térmica e do índice  $K^1$ . A estabilidade é a propriedade da atmosfera de resistir ou facilitar o movimento vertical do ar gerado pela turbulência convectiva (térmica). Quanto mais estável a atmosfera, menor será a diluição e o transporte dos poluentes. A estabilidade é ocasionada pela subsidência do ar que resulta na formação da inversão térmica. Esta última funciona como um verdadeiro “tampão” inibindo a dispersão da poluição na vertical e concentrando os poluentes a baixos níveis atmosféricos. A situação de estagnação do ar somente desaparece quando o ar torna-se instável (ALMEIDA, 1999; KAWANO, 2003).

Estudos realizados por Monteiro (2007) correlacionando condições atmosféricas e MP no entorno do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda no município de Capivari de Baixo, no Sul catarinense, revelam que a concentração de poluentes aéreos não depende exclusivamente da carga de operação da Termelétrica (quantidade de carvão queimado) mas também das condições de estabilidade atmosférica.

Segundo Monteiro (2007), a ocorrência de concentrações elevadas de poluentes deve-se a alta estabilidade do ar em situação pré-frontal, ou seja, quando a frente fria ou outro sistema de tempo instável encontra-se entre o Rio Grande do Sul e o Uruguai e sistemas com ventos predominantes de nordeste e temperaturas altas, dominam a região. Essa

---

<sup>1</sup> Índice de estabilidade atmosférica que varia de valores negativos, quando o ar está muito seco até valores superiores a 40, quando a atmosfera está muito instável.

maior concentração de poluentes ocorre devido à subsidência de parte do ar que ascende na superfície frontal e retorna para áreas adjacentes. Situações semelhantes podem se formar também em outros sistemas instáveis. Em condições de tempo estável, a concentração de poluentes tende a se agravar durante a noite, quando a estabilidade do ar aumenta devido ao resfriamento noturno. A camada de inversão térmica chega muito próxima à superfície e a poluição fica concentrada nos primeiros metros da atmosfera (MONTEIRO, 2007).

A altura da base e do topo da camada de inversão térmica pode ser obtida através das análises de rádio sondagens. O comportamento da estabilidade atmosférica (índice K) pode ser calculado a partir da Equação 2. Segundo a classificação criada por Geoger (1960) *apud* Monteiro (2007), valores inferiores a 20, significam tempo estável sem formação de nuvens cumuliformes do tipo cumulonimbus (Cb); resultados entre 20 e 25, Cb isolados; de 25 a 30, Cb muito esparsos; de 30 a 35, Cb esparsos; e acima de 35, Cb. Portanto, quanto maior for o índice, mais instável encontra-se a atmosfera.

$$K = (T_{850} - T_{500}) + Td_{850} (T_{700} - Td_{700}) \quad \text{Equação 2}$$

Onde, T são as temperaturas do ar referentes a determinados níveis da atmosfera; Td as temperaturas dos pontos de orvalho em níveis estabelecidos da atmosfera, equivalentes a aproximadamente 1500, 3000 e 5500 metros de altitude (850, 700 e 500 são os níveis padrões da atmosfera, expressos em unidade de pressão (Hectopascal=hPa)).

### **Processos de remoção**

A deposição do MP pode ser seca ou úmida. A remoção seca é expressa em termos da velocidade em que o MP se deposita em uma superfície e varia de acordo com as dimensões da partícula (USEPA, 2004).

Devido às reações na atmosfera, partículas ultrafinas rapidamente crescem e transformam-se em finas. Este processo não é contínuo, pois partículas finas não alcançam dimensões maiores que  $2,5\mu\text{m}$  e, portanto permanecem longos períodos em suspensão no ar (USEPA, 2004).

Partículas finas com componentes higroscópicos crescem com o aumento da umidade, assim, quando os grãos se tornam grandes o suficiente para não serem retidos na nuvem eles caem sob forma de chuva. Este processo é conhecido como remoção úmida.

MP com diâmetro acima  $1\mu\text{m}$  é removido pela impactação oferecida pelas gotas da chuva. Já as ultrafinas são pequenas o suficiente para esquivar das gotículas de chuva, evitando sua captura e remoção (USEPA, 2004).

#### **2.1.4. Danos causados pelo MP**

##### **Danos à saúde humana**

As partículas inaláveis ( $\text{MP}_{10}$ ) estão fortemente associadas a problemas de saúde, especialmente aqueles relacionados aos sistemas respiratório e cardiovascular. Numerosos estudos a longo e curto prazo comprovam que a poluição por material particulado aumenta os casos de mortalidade e morbidade em hospitais (ZHANG, 2008).

As partículas com maior diâmetro ficam retidas no trato respiratório superior, enquanto que as partículas com menor diâmetro (menor que 10

µm) conseguem atingir o trato respiratório inferior e através dos alvéolos pulmonares serem absorvidas, atingindo a circulação sistêmica. Nesta condição, uma série de efeitos pode surgir, tais como: irritação ocular, redução da capacidade pulmonar, dores de cabeça, danos ao sistema nervoso central, alterações genéticas, aumento da suscetibilidade a infecções virais e doenças crônicas do aparelho respiratório, como por exemplo, asma, bronquite, enfisema, pneumoconiose e inclusive câncer de pulmão (BURNETT *et al*, 2002).

Segundo a OMS, geralmente os efeitos e sintomas provocados em curto prazo são: reações inflamatórias no pulmão, insuficiência respiratória, efeitos adversos no sistema cardiovascular, aumento do uso de medicamento, aumento de internações hospitalares, mortalidade. Já sob longo período de exposição os sintomas e efeitos são: diminuição da capacidade de respiração, redução da função pulmonar das crianças, obstrução pulmonar crônica, redução da expectativa de vida, mortalidades por doenças cardiovasculares e respiratórias e contração de câncer nos pulmões (WHO, 2006).

Além dos problemas respiratórios, esperados em função da exposição da via inalatória em uma contaminação ambiental, o MP em suspensão no ar pode levar a outros agravos devido à sua associação com metais pesados. Os agentes tóxicos metálicos possuem características cumulativas por possuírem longos períodos de vida. Assim, mesmo em baixas concentrações podem levar ao aparecimento de sinais de intoxicações crônicas, quando expostos por um longo período. A Tabela 2 descreve sucintamente os problemas de saúde que podem aparecer

após a exposição aos metais de relevância toxicológica e que serão alvos deste estudo.

**Tabela 2: Principais sintomas relacionados a intoxicações por As, Cd, Pb, Cr, Mn, Hg e Ni.**

	<b>Efeito agudo</b>	<b>Efeito crônico</b>	<b>Referência</b>
<b>Arsênio</b>	Efeitos Dermatológicos (hiperpigmentação) Gastrointestinais (desconforto abdominal)	Problemas Cardiovasculares, (alterações no Eletrocardiograma e circulação periférica) Respiratórios, (faringites, laringites) Sistema nervoso, (anormalidades eletroencefalográficas e perda da audição) Teratogênese, Carcinogênese (pulmonar)	ATSDR, 2005
<b>Cádmio</b>	Efeitos Gastrointestinais e pulmonares	Proteinúria, Hepatotxicidade, Danos pulmonar, anemia, Carcinogênese (renal)	ATSDR, 1999a
<b>Chumbo</b>	Efeitos Gastrointestinais (cólicas)	Neurológicos (neuropatia) Cardiovasculares (hipertensão) Hematopoiéticos (eritrócitos) Insuficiência renal	ATSDR, 1999b
<b>Cromo</b>	Irritação do trato respiratório	Irritação do trato respiratório Perfuração de septo nasal Carcinogênico	ATSDR, 2000
<b>Manganês</b>	Pouco significativos	Pulmões (Tosse e bronquite) Sistema Nervoso Central (MANGANISMO, deterioração das funções neurológicas, desordens)	ATSDR, 1999c
<b>Mercúrio</b>	Parestesias Danos renais e cerebrais	Alterações neurológicas (irritabilidade), tremores, alterações na visão (constricção do campo visual), incoordenação muscular, perda das sensações, e dificuldades na memória.	ATSDR, 1999d
<b>Níquel</b>	Dermatites Sinais sistêmicos (cefaléia frontal, náuseas, vômitos) Sistema nervoso central	Hipersensibilidade Dérmica (eczema cutâneo) Efeitos nefrotóxicos (degeneração parênquimal) Câncer (nasal e pulmonar)	ATSDR, 2003

### **Danos causados ao seres vivos pelo MP**

Quanto à vida animal, os efeitos são semelhantes aos sentidos pelos humanos, tais como: enfraquecimento do sistema respiratório; danos aos olhos, aumento da suscetibilidade a doenças e outros riscos ambientais relacionados ao “stress”; diminuição das fontes de alimento e a redução da capacidade de reprodução (ALMEIDA, 1999).

Já sobre a vegetação, os contaminantes aéreos podem ocasionar desde a necrose do tecido das folhas, caule e frutos; a redução e da taxa de crescimento; o aumento da suscetibilidade a doenças e clima adverso até a interrupção total do processo reprodutivo da planta (CARNEIRO, 2004; ALMEIDA, 1999).

### **Danos aos materiais e efeitos na visibilidade**

Existem efeitos causados pela poluição atmosférica sobre os materiais como a deposição de partículas, principalmente poeira e fumaça, nas edificações e monumentos. Alguns gases podem ocasionar descoloração, erosão, corrosão, enfraquecimento e decomposição de materiais de construção.

Além disso, a presença de MP provoca a redução da visibilidade, principalmente em aglomerados urbanos. Isso ocorre devido ao efeito de espalhamento da luz quando existe grande concentração de partículas na atmosfera (USEPA, 2004).

#### **2.1.5. Coleta do MP**

##### **Amostrador de Grande Volume (AGV) ou *High-Vol***

Os métodos de amostragem para ambientes externos mais utilizados são os Amostradores de Grande Volume (AGV), em inglês, *High Volume*

*sampler (high-vol)*. Existem também os amostradores tipo *Médium Volume sampler* e *Low Volume sample*. Devido às boas performances apresentadas por estes instrumentos, eles tornaram-se métodos de referência para a USEPA e a OMS (WHO, 2009; ALMEIDA, 1999).

A amostragem com o AGV consiste em coletar em um filtro o material particulado contido no ar. A passagem do ar pelo filtro é proporcionada por um sistema de sucção (ventilação) com vazão controlada (em torno de 1.1 a 1.7 m<sup>3</sup>/min). Geralmente as avaliações com o AGV têm duração de 24 horas. O controle da vazão é efetuado através de um tubo de Venturi situado entre o moto-aspirador e o filtro de coleta. No tubo de Venturi ocorre o estrangulamento do fluxo onde uma vazão máxima de passagem é limitada. O moto-aspirador por sua vez opera com uma vazão muito superior a máxima de passagem no estrangulador, assim o fluxo torna-se estável mesmo quando as condições ambientais e de alimentação de energia se alteram (FRONDIZI, 2008; WEINER & MATTHEWS, 2003).

Estes equipamentos podem realizar a coleta seletiva por tamanho de partícula, dependendo da existência ou não de um separador inercial que seleciona as partículas. Para coleta do PTS não é necessário o equipamento de seleção do MP, já que nesta amostragem pretende-se capturar o particulado total sem discriminação de tamanho. A seleção do material inalável (MP<sub>10</sub>) é efetuada através de um separador inercial (impactador de cascata) localizado antes que o fluxo de ar atinja o filtro de coleta (Figura 1). Neste separador o material particulado com diâmetro maior que 10µm é retido. Este acessório diferencia a amostragem de material particulado inalável (MP<sub>10</sub>) da coleta do material particulado total (PTS) (WHO, 2009; ALMEIDA, 1999).

Posteriormente a amostragem, os filtros utilizados no AGV podem ser analisados em laboratório para verificar a composição elementar do material retido em suas fibras. Normalmente os filtros são elaborados com materiais de fibra de vidro, Teflon, celulose e muitos outros (BURDEN *et al*, 2004).

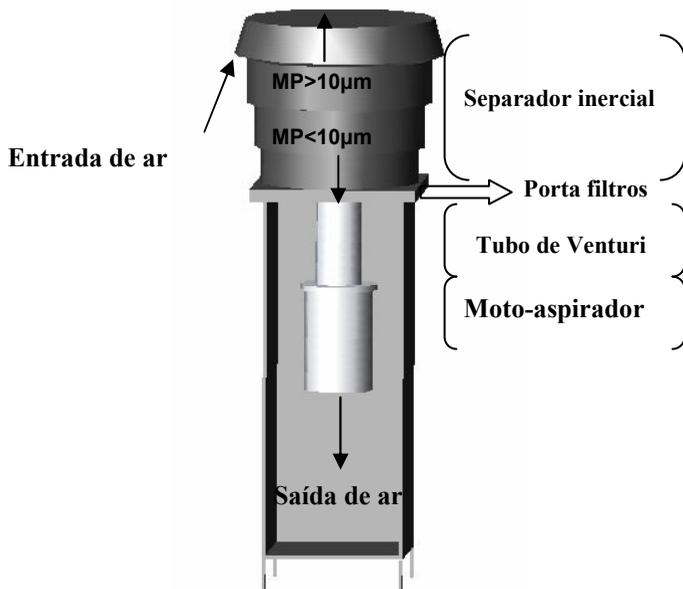


Figura 1: Esquema ilustrativo do AGV-MP<sub>10</sub>.

### Outros equipamentos de coleta de MP

O equipamento conhecido como o TEOM (*Tapered Element Oscillating Microbalance*) funciona através da passagem do ar por um filtro que vibra com uma frequência conhecida. A frequência de vibração é dependente da massa contida no filtro, desta forma o instrumento consegue determinar facilmente a massa de particulado retido no filtro. Monitores deste tipo permitem fazer a caracterização da variação do MP no ciclo diurno e noturno e verificar a influência dos veículos

automotivos em tempo real. Não é possível realizar a análise detalhada da composição das partículas por este método, além disto, o custo neste caso pode ser um fator limitante (CASTANHO, 1999; FRONDIZI, 2008).

Atualmente, já existem equipamentos de medição de  $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$  contínuos que utilizam a emissão de raios beta para medir a concentração de particulado. Estes aparelhos permitem construir uma grande base de dados, o que é de interesse para a maioria das pesquisas relacionadas ao MP. Além disso, alguns destes equipamentos são totalmente automatizados e facilitam o monitoramento das estações de avaliação (DURAG GROUP, 2008). Para realizar a coleta separada do  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$  utiliza-se os amostradores dicotômetros (*dichotomous aerosol samplers*) que coletam os dois diâmetros de MP separadamente (BURDEN *et al*, 2004).

#### **2.1.6. Análise elementar do MP**

A análise elementar dos filtros de coleta permite identificar sua origem, composição e processo que gerou o material particulado. Alguns dos métodos de análise da composição elementar do MP reconhecidos pela OMS e a USEPA são apresentados neste item.

A análise multielementar por Fluorescência de Raio X Dispersiva em Energia (EDXRF) é baseada na medida da intensidade dos raios X com características singulares para cada elemento químico componente da amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999 *apud* LOPES, 2003). Esta técnica permite quantificar diversas espécies de traços metálicos com rapidez sem destruir a amostra (FRONDIZI, 2008; EPA, 2004).

A Emissão de Raios X por Partículas Induzidas (PIXE) é um método analítico baseado na espectroscopia de raios-X. Esta técnica difere da XRF por não ter a fluorescência como fonte de excitação. Um feixe de íons (geralmente prótons ou partículas alfa), com alguns Megaelétrons Volts (MeV) de energia, incide sobre a amostra e excita os elétrons de camadas internas dos átomos. Quando estes elétrons retornam à suas camadas originais emitem raios-X, cujas energias são características de cada elemento (CASTANHO, 1999; FRONDIZI, 2008). A análise é extremamente rápida, sendo possível avaliar amostras de pequeno tamanho e espessura. O método permite quantificar a concentração de diversos elementos químicos metálicos desde o Silício ao Chumbo (FRONDIZI, 2008).

A Espectrometria de Massa por Plasma Induzido (ICP-MS) é uma poderosa técnica para a identificação de estruturas químicas, sendo possível obter várias informações a partir da análise de um espectro (FRONDIZI, 2008; ALMEIDA, 1999). Para viabilizar as análises dos filtros de coleta de material particulado em ICP-MS é necessário realizar a preparação da amostra. O método é rápido e permite avaliar mais de 40 tipos de traços metálicos e compostos orgânicos, além disso, é uma das técnicas preferidas quando se trata de limites de detecção e precisão dos resultados (EGGINS, 1997). A avaliação da composição elementar das amostras em ICP-MS consiste em submeter o composto a um plasma de argônio a 8000 K, na forma de uma névoa finamente dispersa, a qual é rapidamente dessolvatada<sup>2</sup> e vaporizada. Ao longo do trajeto no plasma ocorre dissociação e ionização. Os íons formados são extraídos

---

<sup>2</sup> Evaporação do solvente contido nas gotículas formadas. Produz um aerosol seco e suspende as partículas sólidas ou fundidas do soluto sob elevada temperatura.

do plasma através de uma interface, separados do argônio e transferidos para o quadrupolo. Uma vez no quadrupolo, os íons são separados com base nas suas razões massa/carga e subseqüentemente detectados, normalmente, por um multiplicador de elétrons (FRONDIZI, 2008, ALMEIDA, 1999, USEPA, 2004; GODOY, 2001).

### **2.1.7. Legislação**

#### **Legislação Brasileira**

Resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90 estabelece os limites primários e secundários de concentração de material particulado no ar ambiente. São considerados padrões primários de qualidade do ar as concentrações de poluentes que, quando ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população. Podem ser entendidos como níveis máximos toleráveis de concentração de poluentes.

Os padrões secundários representam o nível mínimo de efeito adverso ao bem estar da saúde humana, fauna, flora e materiais. Podem ser entendidos como níveis desejados de concentração de poluentes. Na Tabela 3, abaixo, estão presentes os parâmetros regulamentados pela resolução do CONAMA nº 03 de 28/06/90 para as partículas totais em suspensão,  $MP_{10}$  e fumaça na atmosfera (CONAMA, 1990).

A mesma resolução estabelece ainda os critérios para episódios agudos de poluição do ar. A declaração dos estados de Atenção, Alerta e Emergência requer, além dos níveis de concentração atingidos, a previsão de condições meteorológicas desfavoráveis à dispersão dos poluentes (Tabela 4).

Tabela 3: Padrões de qualidade do ar CONAMA 03/2009

Poluente	Tempo de amostragem	Padrão primário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Padrão secundário $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Método de medição
<b>Partículas totais em suspensão</b>	24 horas <sup>1</sup> MGA <sup>2</sup>	240 80	150 60	Amostrador de Grandes volumes
<b>Partículas inaláveis</b>	24 horas <sup>1</sup> MAA <sup>3</sup>	150 50	150 50	Separação inercial/ filtração
<b>Fumaça</b>	24 horas <sup>1</sup> MAA <sup>3</sup>	150 60	100 40	Refletância

Fonte: CETESB, 2009. 1 - Não deve ser excedido mais que uma vez ao ano. 2 - Média geométrica anual. 3 - Média aritmética anual.

Tabela 4: Padrões de qualidade do ar CONAMA 03/2009. Estado de atenção, alerta e emergência.

Parâmetros	Atenção	Alerta	Emergência
<b>Partículas totais em suspensão (PTS) (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)-24h</b>	375	625	875
<b>Partículas inaláveis (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)-24h</b>	250	420	500
<b>Fumaça (<math>\mu\text{g}/\text{m}^3</math>)-24h</b>	250	420	500

Fonte: CETESB, 2008.

A legislação estadual catarinense padrões adicionais quanto a concentração de material particulado inalável em suspensão. O Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) apenas fornece

padrões adicionais para as emissões de fumaça, além disso, cabe a este último órgão definir quais os métodos de análise (CONSEMA, 2009).

### Legislação internacional

A agência ambiental norte americana USEPA é um dos mais importantes órgãos regulamentadores dos poluentes atmosféricos no mundo. Muitos países, incluindo o Brasil, tomam como base a legislação americana quando se trata da poluição do ar. Esta última agência estabelece parâmetros de concentrações em ar ambiente para  $PM_{10}$  e  $PM_{2,5}$  segundo a Tabela 5.

**Tabela 5: Padrões de qualidade da USEPA.**

Poluente	Padrão primário	Tempo de coleta/análise	Padrão secundário
$MP_{10}$	Revogado <sup>(1)</sup>	Anual <sup>(1)</sup> Média aritmética	-
	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24 horas <sup>(2)</sup>	-
$MP_{2,5}$	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Anual <sup>(3)</sup> Média aritmética	Igual ao primário
	35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24 horas <sup>(4)</sup>	-

Fonte: USEPA, 2009. 1 – Devido à falta de evidências de correlação entre estes dados e o risco a saúde, em 2006 a USEPA revogou o padrão anual de concentração de  $PM_{10}$ . 2 – Não pode ser excedido mais que uma vez ao ano. 3- Média aritmética de uma ou mais estações de medição em uma região. 4 - Média aritmética de concentração diária de  $PM_{2,5}$ .

## 2.2. MODELOS RECEPTORES

Modelos receptores são métodos matemáticos utilizados em ciências da atmosfera para identificar e quantificar as fontes de poluentes do ar de uma região e seus efeitos no local investigado (receptor) (CASTANHO, 1999; GODOY, 2005; USEPA, 2000).

Os modelos de dispersão são outra forma de estudar a poluição atmosférica em um determinado local. Este método parte das informações dos poluentes medidos na fonte (vazão, concentração, temperatura, pressão, etc.) e dos dados meteorológicos e aplica-os em um modelo que calcula a dispersão dos poluentes no ar (CASTANHO, 1999).

Tendo em vista a infinidade de fontes de material particulado em centros urbanos, torna-se impraticável o cálculo da dispersão dos poluentes em uma cidade. Além disso, muitas fontes não são contínuas e não estão dispostas pontualmente, um exemplo são as emissões veiculares. Neste sentido, os modelos receptores podem ter grande utilidade na determinação e quantificação das principais fontes de emissão para a atmosfera (CASTANHO, 1999).

Os verdadeiros modelos receptores não são “caixas pretas” estatísticas. Eles são baseados nos mesmos princípios dos modelos de dispersão, embora possuam abordagem exploratória ao invés de realizar previsões. Estão inclusos entre estes métodos o enriquecimento de fatores (*Enrichment Factors* -EFs), balanço de massa químico (*Chemical Mass Balance* (CMB)), análise de autovetores (também conhecida como Análise de Componentes Principais (ACP), análise de fatores (*Factor analysis* -FA), Funções Ortogonais Empíricas -EOF, regressão linear múltipla, redes neurais, análise de agrupamento (*Cluster Analysis*). Entre os citados, os métodos multivariados CMB, ACP, FA e EOF são usados para confirmar ou para identificar as fontes de emissão (WATSON *et al*, 2002, CRAWFORD *et al*, 2007).

Os princípios básicos dos modelos receptores voltados para a identificação das fontes emissoras são a conservação e o balanço de massa da composição química do MP. Para realizar este balanço é necessário determinar grande número de constituintes químicos das amostras coletadas. Segundo Hopke (2003) a equação do balanço de massa pode ser escrita para todos os constituintes elementares do MP coletado para  $p$  independentes fontes e é dada pela seguinte fórmula:

$$x_{ij} = \sum_{p=1}^p g_{ip} f_{pj} + e_{ij} \quad \text{Equação 3}$$

Onde,  $x_{ij}$  é a concentração medida da espécie  $j$  na amostra  $i$ ,  $f_{pj}$  é a concentração da espécie  $j$  emitida pela fonte  $p$ ,  $g_{ip}$  é a contribuição da fonte  $p$  na amostra  $i$  e  $e_{ij}$  é a parte da amostra que não pode ser ajustada pelo modelo. Esta é uma equação típica de problemas de Análise de Fatores (FA).

### 2.2.1. Modelos receptores para fontes conhecidas

Existem diversas formas de resolver a Equação 3 e são dependentes da disponibilidade de informação das fontes emissoras e da composição química das amostras. Caso o número de fontes for conhecido e se deseja somente saber a contribuição de cada uma delas nas amostras coletadas, então é possível utilizar o modelo de Balanço de Massa Químico (*Chemical Mass Balance* - CMB). Este problema é solucionado através da aplicação do método da efetiva variância dos mínimos quadrados. O modelo foi proposto por Whinchester e Nifong em 1971 e atualmente está disponível no site da USEPA ([www.epa.gov/ttn/SCRAM](http://www.epa.gov/ttn/SCRAM)) (HOPKE, 2003).

Este modelo é amplamente utilizado para avaliar a relação entre emissão de uma fonte e sua concentração em ar ambiente. O CMB versão 8.2 fornecido pela EPA é capaz de realizar balanços de massa para 54 compostos a partir de um algoritmo de efetiva variância dos mínimos quadrados. O citado algoritmo minimiza a diferença entre o valor calculado e o medido para todo o conjunto de dados (WITTIG & ALLEN, 2008). Como resultado o modelo gera estimativas de porcentagem de contribuição de cada fonte considerada. O CMB é eficiente quando utiliza grande quantidade de dados de análises elementares do MP.

Uma das aplicações com sucesso do CMB foi realizada por Kasiwagi em 2004 no Japão. Este pesquisador identificou as maiores fontes de dioxinas contidas no ar, solo, água e sedimentos no local de estudo. Neste mesmo artigo o autor ratificou a contribuição de empresas previamente suspeitas e também cogitou a existência de possíveis fontes desconhecidas em uma cidade Japonesa (KASHIWAGI, 2004).

### **2.2.2. Modelos receptores para fontes desconhecidas**

Atualmente existem três métodos capazes de encontrar as fontes poluidoras quando elas forem desconhecidas, sendo eles a Análise de Componentes Principais (ACP), o Unmix e o *Positive Matrix Factorization* (PMF) (HOPKE, 2000). Todas estas técnicas estão relacionadas à ferramenta estatística de análise de fatores (FA), embora sejam modelos completamente distintos (WILKS, 2006; POIROT *et al*, 2001).

A FA é uma técnica estatística utilizada basicamente para reduzir a dimensão da base de dados. O objetivo da análise é explicar a

variabilidade das variáveis através de um pequeno número de fatores. A análise de fatores emprega o tradicional balanço de massa para analisar os dados multivariados de poluição do ar (Equação 3). Generalizando a FA e assumindo que fatores distintos podem contribuir para a mesma variável obtém-se o modelo de fatores ortogonais, dado pela Equação 4 matricial. Onde,  $X$  é a variável (que pode ser  $j$  análise elemental de uma espécie  $X$  do MP coletado),  $q$  são os pesos atribuídos para ajustar cada fator no modelo,  $U$  é a matrix de um determinado fator,  $F$  é um fator em comum na variável,  $u$  é a média do elemento  $j$  ( $j=1, \dots, p$ ),  $k$  é o número de fatores e  $p$  é a quantidade de variáveis. Na FA os elementos  $F$  e  $U$  não são relacionados e possuem média zero.

$$X_j = \sum_{l=1}^k q_{jl} \cdot F_l + U_j + u_j \quad \text{Equação 4}$$

A interpretação do fator  $F$  é realizada pela correlação dada pela Equação 5.

$$P_{XF} = D^{-1/2} \cdot Q \quad \text{Equação 5}$$

Onde,  $D$  é a diagonal da covariância de  $X$  ( $\sigma_{X_1X_1}, \dots, \sigma_{X_pX_p}$ ) e  $Q$  é a matrix de  $q$  ponderações (HÄRDLE & SIMAR, 2007).

O método original é de difícil interpretação, pois pode produzir uma infinidade de soluções distintas e possíveis estatisticamente. O Unmix e o PMF são modelos criados pelo refinamento da técnica de análise de fatores, os quais utilizam diferentes abordagens e algumas restrições para gerar uma única solução possível fisicamente (POIROT *et al*, 2001).

Em 2007 e 2008 a U.S *Environmental Protection Agency* (EPA) (órgão de proteção ambiental dos EUA) disponibilizou em seu site os modelos receptores Unmix e *Positive Matrix Factorization* (PMF) propostos pelos Drs. Ron Henry e Phil Hopke, respectivamente (USEPA, 2000; USEPA, 2007; USEPA, 2008). O Unmix é um novo tipo de modelo receptor multivariado baseado na ACP. Já o PMF tem diferente abordagem, pois utiliza o método dos mínimos quadrados para solucionar a equação. Assim como todos os modelos receptores, as duas técnicas fazem o uso de dados de composição químicas do MP como dados de entrada (HOPKE, 2003).

Hopke (2003), afirma que existe uma série de restrições físicas do fenômeno de poluição do ar que devem ser consideradas ao desenvolver o modelo de identificação e quantificação de fontes emissoras. As fundamentais restrições físicas naturais são:

- Os dados originais devem ser reprodutíveis pelo modelo. O modelo deve explicar as observações;
- As contribuições das fontes previstas não podem ser negativas, ou seja, os fatores não podem apresentar valores negativos quanto à contribuição de um elemento na atmosfera (fato fisicamente impossível)<sup>3</sup>. O emissor não pode emitir massa negativa;
- Cada fonte prevista deve possuir pelo menos um elemento que contribua para a poluição do ar, ou seja, não existem fontes com composição elementar negativa.

---

<sup>3</sup> Valores positivos indicam que a fonte emite o determinado elemento na atmosfera. Valores nulos representam que a fonte não lança o determinado elemento. Valores negativos são fisicamente impossíveis pois não existem fontes que capturam ou reduzem a poluição do ar.

- A soma da concentração do elemento previsto emitido por todas as fontes encontradas deve ser menor ou igual ao total medido do respectivo elemento.

Nos itens a seguir serão apresentados especificamente os modelos ACP, Unmix e PMF.

### **Análise de Componentes Principais (ACP)**

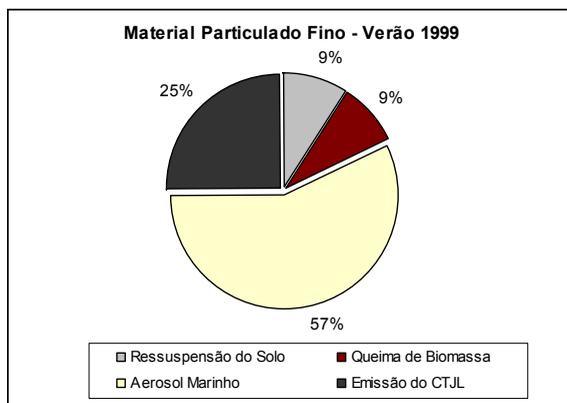
No que se diz respeito à poluição do ar a ACP pode atuar como um modelo receptor que identifica as fontes sem necessariamente conhecer suas características. Basicamente, o método visa explicar a variância ou covariância de um conjunto extenso de dados. Esta análise estatística reduz a base de dados aos chamados componentes principais, construídos a partir da correlação entre as variáveis originais (CASTANHO, 1999; WILKS, 2006).

O cálculo dos autovalores e autovetores das matrizes de correlação das variáveis fornece os fatores (fontes) responsáveis por 100% da variabilidade dos dados. Alguns destes fatores são desprezados após realizar a rotação matricial (VARIMAX) por apresentarem pouco significado físico. Após a rotação VARIMAX, finalmente é obtida a matriz dos autovetores (*factor loading*), onde cada componente principal recebe sua importância (*loading*) para cada uma das variáveis. Na ACP Absoluta (ACPA) são quantificadas as emissões de cada um dos poluentes (variáveis) por cada fonte (fator) e a responsabilidade de cada fator identificado na emissão total de poluentes (CASTANHO, 1999).

Godoy (2001) avaliou o impacto ambiental causado pelas emissões atmosféricas do Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda (CTJL) situado no município de Capivari de Baixo. A pesquisadora utilizou a ACP e

ACPA para verificar a contribuição dos poluentes emitidos pelo CTJL na atmosfera e sua deposição acumulativa no solo da região. Para tal, foram coletadas amostras de solo e do  $MP_{10}$  em suspensão durante o verão de 1999 e inverno de 2000. Em cada amostra foram determinados 58 parâmetros, incluindo elementos traço e radionuclídeos naturais. Neste estudo, a contribuição do CTJL encontrada foi de, por exemplo, 53% da concentração do Cd, 67% da concentração do Sb nos solos, 25% do  $PM_{2,5}$  e 15% do  $PM_{10}$  (Figura 2) (GODOY, 2001).

Segundo Castanho (1999) a ACP pode gerar soluções negativas de difícil interpretação. Além disso, Hopke (2003) afirma que devido ao fato de ser um método estatístico sem restrições físicas a ACP pode produzir uma infinidade de resultados possíveis estatisticamente, porém sem significado físico.



**Figura 2: Resultados obtidos por Godoy (2001) perante a identificação e quantificação de  $MP_{2,5}$  na região próxima ao CTJL.**

## Unmix

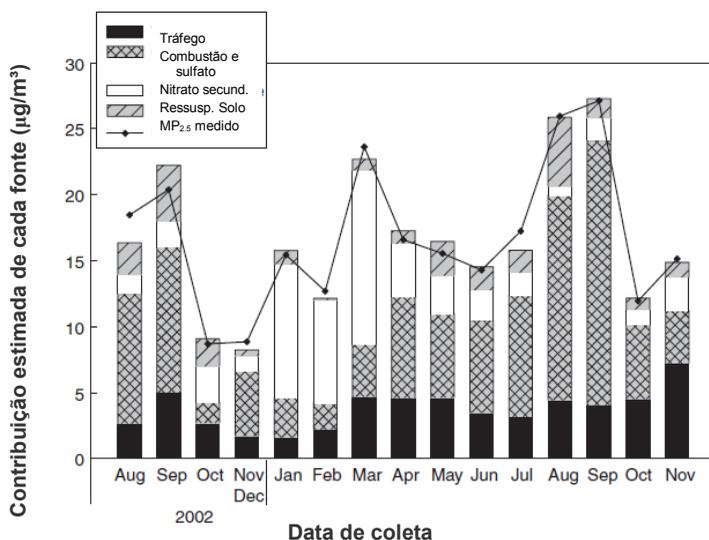
Dr. Henry (idealizador do modelo Unmix) em 2000 no *workshop* oferecido pela USEPA explicou que o Unmix tem uma abordagem

geométrica para explorar os valores da covariância dos dados coletados. Ele cita que para entender o Unmix basta realizar um gráfico entre duas variáveis da composição química do MP. Segundo este pesquisador, se os pontos do gráfico forem agrupados em uma linha reta inclinada, isso indica a grande correlação entre as variáveis e consequentemente pode ser suposto que elas são provenientes de uma mesma fonte de emissão. Quanto mais dispersos forem os pontos no gráfico, menos correlacionadas estão as variáveis, portanto pode ser evidenciada a existência de uma outra fonte (USEPA, 2000, HELLÉN *et al*, 2003).

A composição química dos dados que possuem alta correlação podem identificar a fonte emissora. Por exemplo, se os valores de Sílica e Alumínio estiverem bem relacionados pode se afirmar que o solo é uma potencial fonte, já que são elementos presentes em abundância nesta fonte.

Hu *et al* (2006) realizou sua pesquisa utilizando o Unmix para identificar as fontes de emissão em um ponto próximo a uma rodovia interestadual que atravessa Cincinnati (EUA). Os autores encontraram quatro fatores que contribuíam com 73% de todo o  $PM_{2,5}$  em suspensão no ar, o que representou  $20,5 \mu g m^{-3}$  do MP coletado. O fato de não ter sido analisado grande número de elementos da composição do MP acarretou em uma maior diferença entre os valores medidos e os obtidos no modelo, sendo que 17% da massa total não foi explicada pelo Unmix. Os resultados alcançados por Hu *et al* (2006) estão sintetizados na Figura 3, onde o eixo y representa a concentração de  $MP_{2,5}$  e o eixo x os meses de análise. Na legenda na parte superior deste mesmo gráfico é referente aos fatores de emissão. Nela o item “Tráfego” significa o

tráfego local de automóveis, o item “*Combustão*” representa a combustão das empresas da região, “*Nitrato secundário*” é explicado pela formação secundária do  $MP_{2,5}$  na atmosfera (reação entre gases e partículas), “*Ressusp. do solo*” indica a ressuspensão do solo e outras fontes. A linha contínua no gráfico indica a concentração de  $MP_{2,5}$  medida no local onde foi feita a análise. A partir dos resultados o autor afirma que o modelo possui bom ajuste. Além disso, as fontes identificadas apresentam grande conformidade com a realidade das emissões (HU *et al*, 2006).



**Figura 3: Resultados obtidos por Hu *et al* (2006) utilizando o modelo Unmix na cidade de Cincinnati (EUA). Identificação e contribuição de cada fonte de emissão.**

### Positive Matrix Factorization (PMF)

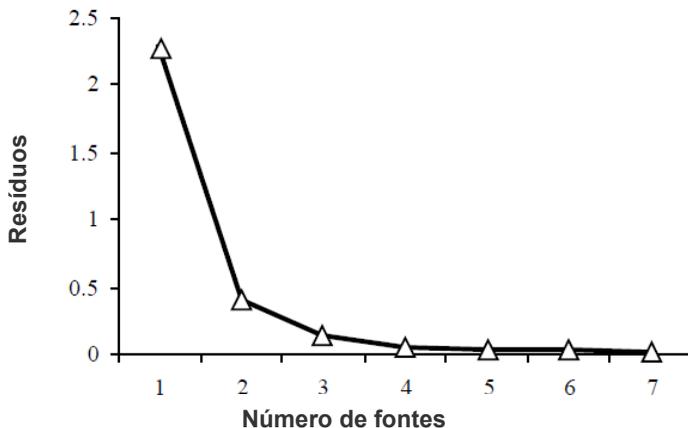
A principal diferença entre o PMF e Unmix reside no uso explícito das incertezas de análise e coleta (erros) pelo primeiro modelo. Isto não quer

dizer que o Unmix não leve em conta os erros de análise, mas sim que ele utiliza os erros implicitamente nos dados coletados (HOPKE, 2003; POIROT, 2001; CRAWFORD *et al*, 2007).

Os valores dos erros são utilizados como dados de entrada no modelo em questão, sendo esta a maior vantagem deste método. Cada elemento possui um limite de detecção em um aparelho de análise química. Quanto mais precisa for a análise, conseqüentemente menor será a incerteza dos resultados da mesma. O PMF faz uso dos erros referentes à concentração de cada elemento e os manipula para encontrar a solução com melhor ajuste (USEPA, 2000; CRAWFORD *et al*, 2007; HOPKE, 2003).

A etapa crítica da análise utilizando o PMF é a determinação do número de fatores (fontes). Um gráfico dos resíduos em relação ao número de fontes pode auxiliar nesta decisão (

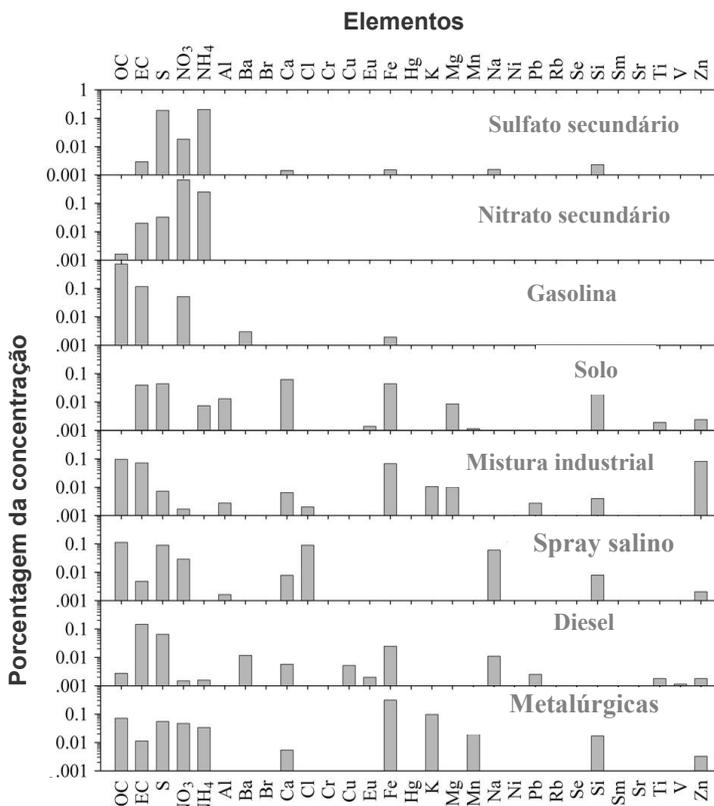
Figura 4). O exemplo da mostra que a partir de quatro fatores não há melhoria significativa nos valores dos resíduos gerados, portanto estes são os fatores que explicam a maior parte da variabilidade dos dados. Nota-se também a partir desta mesma figura que a fonte correspondente ao fator um explica grande parte da variância dos dados, portanto isto significa que ela seja equivalente a um grande emissor.



**Figura 4: Gráfico dos resíduos versus número de fatores.**

Gildemeister *et al* (2007) realizou um estudo sobre o material particulado com diâmetro inferior a  $2,5 \mu\text{m}$  em Detroit (EUA) (região com grande quantidade de indústrias). O pesquisador utilizou o PMF para distinguir a contribuição das diversas fontes de  $\text{MP}_{2,5}$  nesta cidade. No local existem vários tipos de emissores, entre eles uma usina termoelétrica, refinarias de coque, metalúrgicas, incineradores de resíduos, automóveis, etc.. Como resultado o autor obteve a identificação de oito fontes de emissão, alcançados pelo modelo PMF e pela composição química dos constituintes de cada um dos fatores. A Figura 5 mostra os resultados obtidos por este último autor. Os itens “*Sulfate secundário*” e “*Nitrato secundário*” correspondem à parcela do  $\text{MP}_{2,5}$  formada secundariamente por reações entre gases e/ou partículas. “*Gasolina*” e “*Diesel*” indicam as emissões de automóveis a gasolina e a diesel. “*Solo*” e “*Spray salino*” são correspondentes a ressuspensão do solo, poeira ressuspensa pelas rodovias e ao *spray* salino do litoral. “*Mistura industrial*” e “*Metalúrgicas*” são provenientes das emissões

industriais. A Figura 5 também mostra a concentração emitida de cada elemento para cada um dos fatores (fontes de emissão).



**Figura 5: Resultados obtidos por Gildemeister *et al* (2007) utilizando o modelo PMF em Detroit (EUA). Identificação e contribuição de cada fonte de emissão.**

### **Comparação entre PMF e Unmix**

Callén *et al* (2009) testou os modelos ACP, PMF e Unmix com os dados de concentrações referentes aos metais contidos no MP em Zaragoza na Espanha. Totalizaram-se 50 amostras coletadas de abril de 2003 a julho de 2004 em filtros de fibra de vidro por Amostradores de Grandes Volumes com cabeça separadora de partículas menores que 10 $\mu$ m (AGV-MP<sub>10</sub>). Após serem digeridos em solução ácida, os filtros foram

analisados em ICP-OES, onde foi obtida a concentração dos seguintes metais: Al, Ba, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, V e Zn. A Figura 6 mostra os fatores obtidos em cada um dos modelos e as porcentagens contribuintes de cada fonte. Nota-se que os modelos alcançam diferente número de fatores (cinco para o Unmix, oito para o ACP e nove para o PMF), porém em muitos casos, possuem correspondência entre eles. Este comportamento também foi observado por Hopke (2003). Segundo Callén *et al* (2009), a similaridade dos resultados dos modelos comprova que os mesmo são capazes de identificar as principais fontes de MP<sub>10</sub>. Tanto Hopke (2003) quanto Callén *et al* (2009) explicam que o Unmix é um modelo mais conservativo, pois algumas fontes são agrupadas em um único fator.

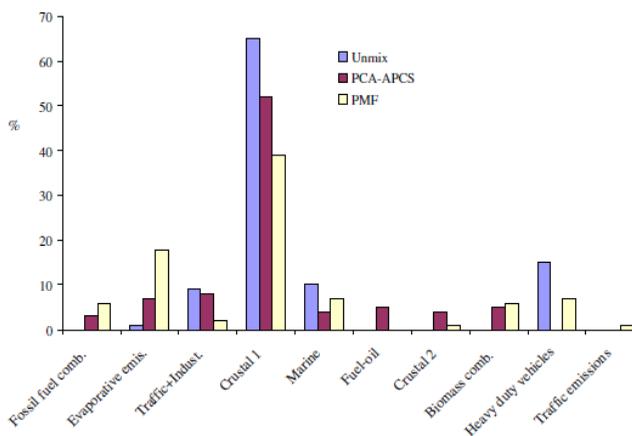


Figura 6: Comparação entre Unmix, ACP (PCA) e PMF realizada por Callén *et al* (2009).

### 2.2.3. Modelos receptores de trajetórias reversas

Os modelos de dispersão descrevem o transporte das partículas de um ponto emissor até os locais receptores. O caminho inverso, de um local

receptor até a sua possível origem, também pode ser calculado. Estas trajetórias são calculadas por diversos modelos matemáticos, sendo o HYSPLIT e o CAPITA Monte Carlo os mais recomendados (HOPKE, 2003; DRAXLER *et al*, 2005; CRAWFORD *et al*, 2007; ARA BEGUM *et al*, 2005; GILDEMEISTER *et al*, 2007; POIROT *et al*, 2001).

O HYSPLIT é um dos modelos mais utilizados pela comunidade científica para traçar trajetórias inversas, além disso, possui suporte do *Air Resources Laboratory* (ARL) filiado ao NOAA. A interface deste último modelo é de fácil manipulação, suporta diversos formatos de dados meteorológicos e possui uma ferramenta de plotagem de gráficos em diversas projeções. O HYSPLIT é frequentemente atualizado e revisado pelos seus idealizadores, sendo a sua última versão de fevereiro de 2009.

Devido às características citadas e por possuir boa precisão no cálculo das trajetórias, esta revisão bibliográfica é voltada somente para o modelo HYSPLIT e está descrita no item a seguir.

## **HYSPLIT**

O modelo HYSPLIT é um sistema completo para cálculos, seja de trajetórias simples a simulações complexas de dispersão e deposição química de poluentes atmosféricos. Desenvolvido em conjunto pelo ARL - *Air Resources Laboratory*, pertencente ao NOAA (“*National Oceanic and Atmospheric Administration*”), e pelo Departamento Australiano de Meteorologia. O HYSPLIT utiliza aproximações de pluma ou partícula e pode ser rodado on-line na página da NOAA, ou através do *download* gratuito do software, também disponibilizado na

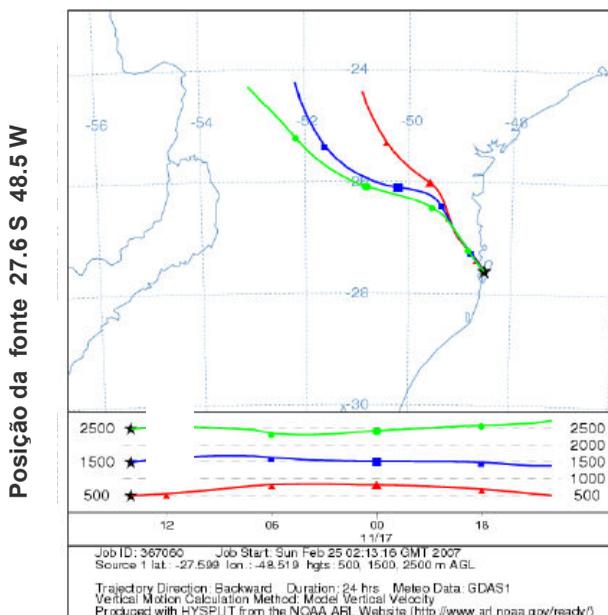
página do laboratório. Segundo Draxler *et al* (2005), a versão atual (HISPLIT\_4) atualizou substancialmente seus algoritmos de estabilidade e mistura, sendo capaz de utilizar dados meteorológicos múltiplos e dados de saída de concentração. Futuras atualizações incluirão a assimilação de dados meteorológicos e de concentração de ar medidos localmente.

A direção da trajetória (*forward e backward*), pode ser calculada através de equações diferenciais, apresentando como referencial a variável tempo. A trajetória *Forward* é calculada em relação aos tempos futuros, e a *Backward* é calculada a trajetória reversa, ou seja, definida em relação a tempos passados (MARTINS, 2008).

Martins (2008) utilizou o módulo de cálculo de trajetórias inversa do HYSPLIT para verificar a proveniência da poluição que teria afetado a qualidade da água da chuva coletada no Sul do Estado de Santa Catarina. Entre os parâmetros analisados da qualidade da água da chuva estavam a dureza, o pH e os traços metálicos. A pesquisadora considerou três níveis de altura em relação ao solo nos quais as partículas poderiam tramitar, sendo eles 500, 1.500 e 2.500 metros. Na Figura 7 estão presentes as trajetórias definidas por Martins (2008) utilizadas para verificar a proveniência dos poluentes presentes na água de chuva na cidade de Florianópolis. Ao analisar a figura e o elevado grau de fuligem retida na água da chuva coletada neste dia, a autora verificou que poderia ter ocorrido um transporte de origem continental, proveniente das queimadas que ocorrem na região Norte e Centro-Oeste do Brasil. Esta conclusão foi verificada com o auxílio de imagens do

satélite NOAA que permitiram identificar focos de queimadas no mundo todo (MARTINS 2008).

**NOAA HYSPLIT MODEL**  
**Trajétórias reversas finalizadas em 17 Nov 06**  
**Dados meteorológicos do sistema GDAS**



**Figura 7: Trajetórias a 500, 1.500 e 2.500m identificadas por MARTINS (2008).**

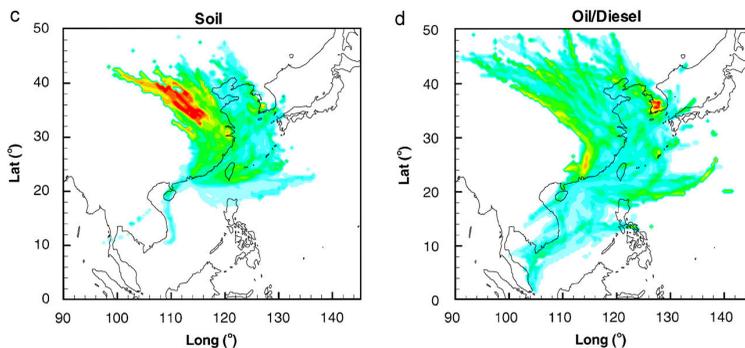
O cálculo do caminho inverso de diversas partículas coletadas por um mesmo receptor em tempos sucessivos permite então verificar as prováveis regiões que contribuem para com a poluição de um determinado local. Estas trajetórias são utilizadas em técnicas como a Análise do Tempo de Residência (ATR), Análise das Áreas de Influência (AAI), *Potential Source Contribution Function* (PSCF) e *Concentration Weighted Trajectory* (CWT). Somente os dois últimos métodos já foram difundidos entre os estudiosos da poluição atmosférica (HOPKE, 2003).

Segundo Hopke (2003) e Ara Begum *et al* (2005), o PSCF e o CWT apresentam desempenhos semelhantes, embora a primeira técnica tenha sido mais utilizada e possua uma serie de aplicações bem sucedidas. Portanto, a técnica PSCF receberá atenção especial nesta revisão bibliográfica, pois será usada nas demais etapas do presente trabalho.

## **PSCF**

O PSCF foi projetado para identificar o local das fontes e os possíveis caminhos preferenciais percorridos pelo MP até um determinado receptor. O método considera cada trajetória reversa de um mesmo receptor como uma observação. O domínio espacial da área de interesse é dividido em células, formando a grade computacional. O cálculo da probabilidade condicional de cada trajetória em uma célula resulta em um mapa que associa a elevada concentração de um poluente a uma determinada célula no mapa (XIE *et al*, 2007).

Crawford *et al* (2007) utilizaram o PSCF para localizar as regiões geográficas que mais contribuem para a poluição do ar em Hong Kong, China. Com este mesmo modelo, os autores também encontraram as posições geográficas das fontes encontradas pelo modelo receptor PMF. Entre as fontes identificadas estavam a ressuspensão do solo e as emissões de carros a diesel. A Figura 8 mostra o mapa construído pela PSCF para as fontes encontradas em Hong Kong. De acordo com a figura, pode ser verificado que as emissões de automóveis a diesel são mais espalhadas ao comparar com a ressuspensão do solo (*Soil*) (CRAWFORD *et al*, 2007).



**Figura 8: Localização das fontes poluidoras em Hong Kong através do modelo PSCF. A Latitude (Lat) e Longitude (Long) estão representadas em graus. Fonte: CRAWFORD, 2007).**

Recentemente, o Laboratório de Química da Atmosfera, da Academia Chinesa de Meteorologia, juntamente com o NOAA, finalizaram o desenvolvimento do software Trajstat<sup>®</sup>, composto por ferramentas de Sistemas de Informação Geográfica (SIG), modelagem estatísticas e determinísticas das trajetórias das partículas na atmosfera. Com este programa é possível estimar as regiões onde os poluentes foram originados a partir das condições meteorológicas e a concentração no local de coleta (WANG *et al.*, 2009).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados neste trabalho. A primeira, segunda e terceira parte consistem em apresentar a área de estudo e definir os materiais e métodos de coleta e análise de MP. Os resultados das determinações da concentração de MP e análises físico-químicas de alguns elementos metálicos são utilizados como dados de entrada nos modelos receptores e demais investigações estatísticas (etapas seguintes).

No quarto item deste capítulo estão descritos os modelos e softwares utilizados para realizar a identificação e quantificação das fontes de emissão de MP e de alguns metais associados. Por fim, na quinta parte são apresentados os métodos, materiais e softwares utilizados para verificar as influências que as condições meteorológicas exercem sobre concentração de MP no local de estudo.

### 3.1. ÁREA DE ESTUDO - TUBARÃO -SC

#### 3.1.1. Caracterização do local de estudo

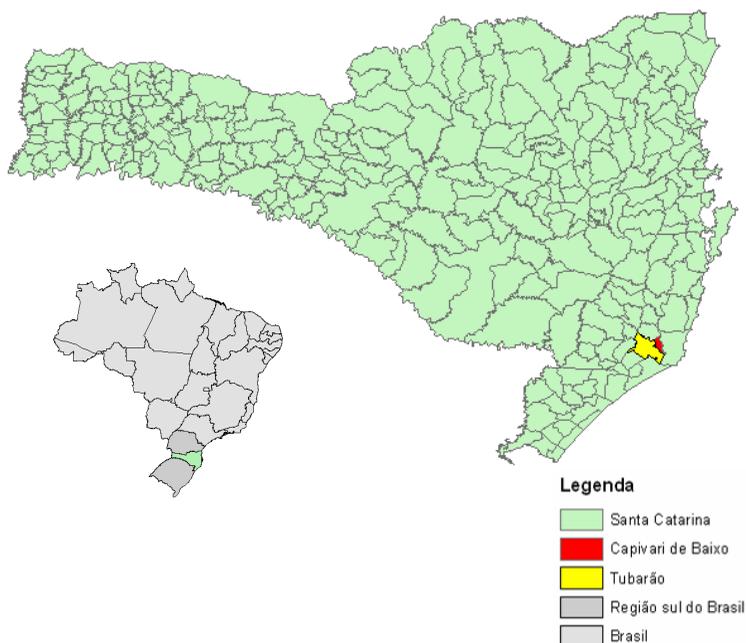
O município de Tubarão está localizado na região Sul Catarinense estendendo-se sobre uma área de 300 Km<sup>2</sup>. Limita-se ao Sul com Jaguaruna, a Sudoeste com Treze de Maio, a Oeste com Pedras Grandes, a Noroeste com São Ludgero, ao Norte com Gravatal, a Leste com Capivari de Baixo e a Sudeste com Laguna. Tubarão é a cidade pólo da microrregião da AMUREL-Associação dos Municípios da Região de Laguna (MARTINS, 2008). A Tabela 6 mostra os dados gerais do município em estudo.

**Tabela 6: Dados gerais de Tubarão.**

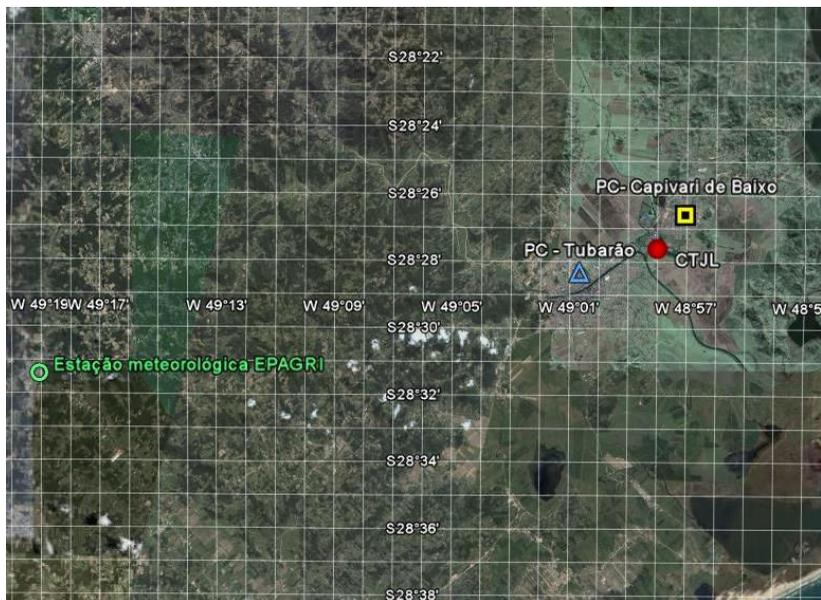
<b>Dados gerais</b>	
População Total:	96.529 hab
Altitude	9 m
Área Total	300 km <sup>2</sup>
Dens. Demográfica	291,16 hab/km <sup>2</sup>

Fonte: Prefeitura de Tubarão (2009).

A posição geográfica da cidade em relação ao Brasil e ao Estado de Santa Catarina está apresentada na Figura 9. Na Figura 10 pode ser visualizada a fotografia aérea da cidade de Tubarão e região. O município de Capivari de Baixo é enquadrado neste estudo pois nele situa-se o Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda (CTJL).



**Figura 9: Posição geográfica das cidades em estudo.**



**Figura 10: Imagem de satélite da cidade de Tubarão e Região. (Fonte: Googleearth)**

De acordo com Rufino (2002), nas últimas décadas, os municípios inclusos na bacia do rio Tubarão foram palco de intensa exploração dos recursos naturais sem um planejamento previsto, o que acarretou em uma queda drástica da qualidade ambiental. Este fato contribuiu para que a região carbonífera do Estado de Santa Catarina fosse enquadrada através do Decreto Presidencial no 85.206 de 25/09/1980, entre as 14 Áreas Críticas Nacionais quanto à necessidade de controle da poluição. Neste aspecto, a degradação ambiental causada principalmente pelas atividades ligadas à extração e beneficiamento de carvão foram fatores determinantes (RUFINO, 2002).

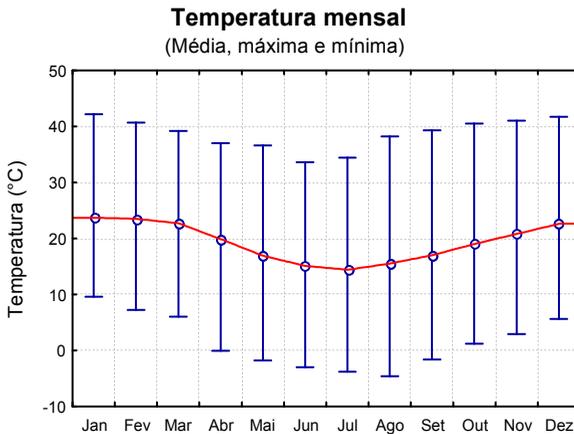
Durante o período de junho de 1995 a junho de 1997, a Agência de Cooperação Internacional do Japão (JICA), em cooperação com as

agências ambientais do Rio Grande do Sul (FEPAM) e de Santa Catarina (FATMA) realizaram um amplo estudo ambiental na cidade de Tubarão (SC) relativo às emissões atmosféricas de SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> e Partículas Totais em Suspensão (PTS), provenientes do Complexo Termelétrico Jorge Lacerda (CTJL). Em três ocasiões durante um ano, o teor de material particulado superou o padrão ambiental vigente. Como medida para reduzir a poluição ambiental nesta cidade, foi recomendada a realização de estudos relativos à identificação das diversas origens do material particulado na região (GODOY, 2001).

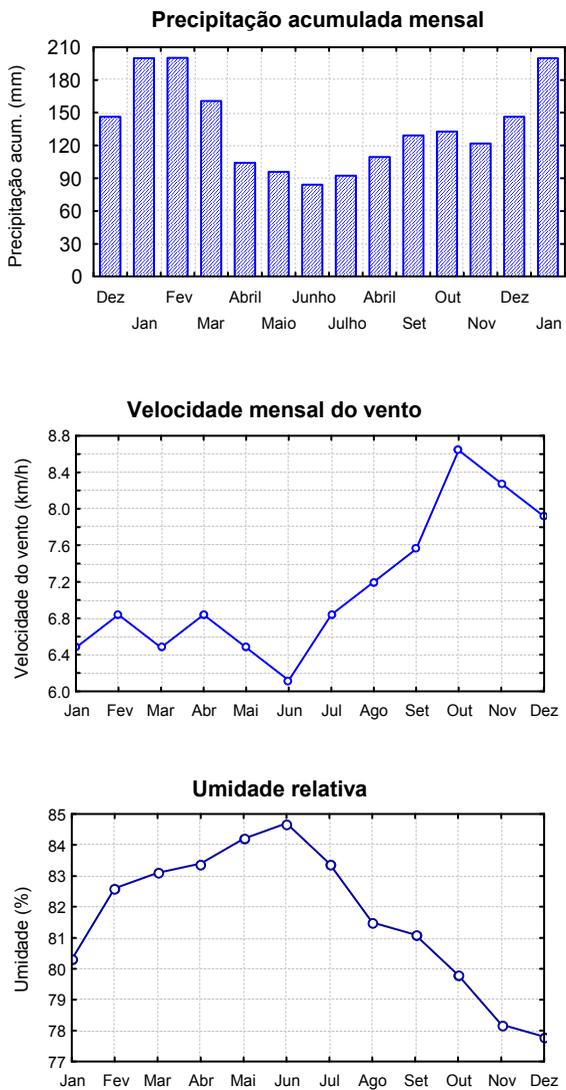
Existe a forte hipótese de que o aumento de algumas morbidades tenham relação com o impacto ambiental resultante da extração e utilização do carvão, na região sul de SC. As internações decorrentes de doenças relacionadas ao sistema nervoso central, aos sistemas circulatório e respiratório, problemas de pele e osteomusculares são consideravelmente mais freqüentes na região Sul. De acordo com a ação civil pública nº 2004.72.07.005581-6 de 2004 movida contra a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), Fundação do Meio Ambiente do Estado de Santa Catarina (FATMA), Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), Tractebel Energia S/A e UNIÃO, o índice médio de mortalidade por neoplasias (câncer) e doenças respiratórias na região de Tubarão é superior a do Estado de Santa Catarina e do próprio Brasil. Nesta mesma ação também está citado que a incidência de acefalias e mortalidade de crianças menores que um ano é maior do que as médias estadual e nacional. Apesar disto, nenhum estudo de larga escala e longo prazo foi feito neste local relacionando os efeitos da poluição sobre a saúde humana (GODOY, 2001; MARTINS, 2008).

### 3.1.2. Caracterização meteorológica

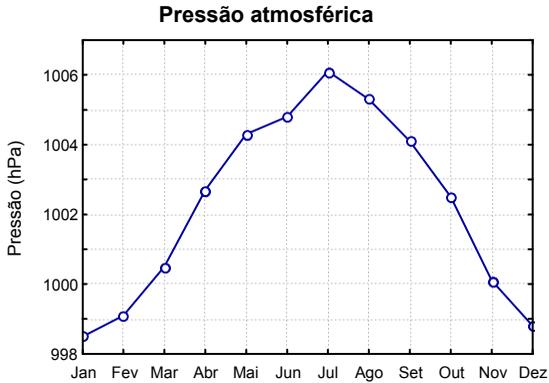
A Figura 11 apresenta as normais meteorológicas da estação disponível mais próxima à Tubarão, referentes aos anos de 1964 a 1994 instalada na cidade de Urussanga pela Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (EPAGRI). Os meses de junho e julho apresentaram menores temperaturas e menor quantidade acumulada de precipitação. Nos meses de novembro e dezembro foram constatadas as menores umidades médias diárias do período considerado.



**Figura 11: Normais meteorológicas referentes aos anos de 1964 a 1994 da estação meteorológica da Epagri instalada em Urussanga. As barras do gráfico da temperatura indicam as temperaturas máximas e mínimas e o círculo indica a média.**



**Figura 11 (continuação): Normais meteorológicas referentes aos anos de 1964 a 1994 da estação meteorológica da Epagri instalada em Urussanga. As barras do gráfico da temperatura indicam as temperaturas máximas e mínimas e o círculo indica a média.**



**Figura 11 (continuação): Normais meteorológicas referentes aos anos de 1964 a 19954 da estação meteorológica da Epagri instalada em Urussanga. As barras do gráfico da temperatura indicam as temperaturas máximas e mínimas e o círculo indica a média.**

Segundo o Relatório de Impacto Ambiental (RIMA) do CTJL de 1987, o domínio climático da região é do tipo temperado com verões suaves e sem períodos secos. Quanto ao comportamento térmico tem-se um clima subquente, superúmido e com inverno ameno. Devido à sua posição geográfica, Tubarão possui clima entre marítimo-moderado e continental extremo. Também consta no RIMA do CTJL que o vento nordeste aparece como direção predominante do vento com 30% das observações, seguido pelas calmarias (20%) e o vento sul (16%). Como o local de estudo está situado a uma distância menor que 25 km em relação ao oceano atlântico, não devem ser desconsideradas as componentes maral e teral do vento.

Segundo Monteiro (2007), a Região Sul do Brasil apresenta uma dinâmica atmosférica com passagens de sistemas atmosféricos instáveis (frentes frias) pelo menos uma vez por semana. Para que ocorra uma dispersão satisfatória dos poluentes aéreos é preciso, que a instabilidade

seja considerável, com formação de trovoadas e chuva, ou pelo menos formação de nuvens convectivas do tipo cumulus. Quando essa dinâmica atmosférica é interrompida, a situação pode ficar crítica na Bacia Carbonífera Catarinense, principalmente se os sistemas atmosféricos que produzem tempo instável ficarem bloqueados ao sul da área, sobre o Rio Grande do Sul e/ou Uruguai. Nesse caso, a estabilidade atmosférica persiste enquanto durar o bloqueio atmosférico, que pode ser de até um mês, segundo Fuentes (1997) *apud* Monteiro (2007). Durante este bloqueio ocorre a inversão térmica que por sua vez propicia o aumento da concentração de MP suspenso na atmosfera (MONTEIRO, 2007).

### **3.1.3. Principais fontes de emissão de MP em Tubarão**

Neste item são apresentadas as principais e potenciais fontes de emissão de MP na região de Tubarão, assim como a composição química, referente aos metais associados ao próprio MP. Esta classificação da composição elementar metálica utilizada como base teórica no capítulo de resultados e discussões.

#### **Complexo Termoelétrico Jorge Lacerda (CTJL)**

Em Tubarão, a combustão do carvão mineral é o principal alvo das queixas da população, uma vez que a 6 km, no município vizinho de Capivari de Baixo, está localizado o maior complexo termelétrico da América do Sul, a Usina Jorge Lacerda (CTJL) (MARTINS, 2008).

O CTJL lança diariamente cerca de 2,4 toneladas por hora de material particulado (cinzas oriundas da combustão do carvão mineral) (JICA, 1997 *apud* GODOY, 2001). Este mesmo complexo termoelétrico possui

precipitadores eletrostáticos e filtros de mangas que são utilizados como controladores das emissões de MP. Os equipamentos oferecem uma eficiência global de remoção de 95 a 99% do MP gerado na combustão do carvão mineral. Mesmo assim, parte das cinzas leves, as chamadas cinzas volantes, escapam pela chaminé, principalmente as partículas finas e ultrafinas, menores que 3-5 micrômetros, pois para estas, a eficiência de retenção é bem menor. A composição do MP emitido na combustão do carvão é rica em elementos metálicos tais como o As, Be, Cd, Cu, F, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Zn e radionuclídeos das séries do U e Th, sendo que alguns deles são considerados como radioativos. A concentração de cada elemento no MP é dependente do seu ponto de ebulição e sublimação e de sua concentração no carvão queimado (GODOY, 2001).

Na Tabela 7 estão presentes as concentrações de alguns elementos traço comumente contidos no carvão mineral. A tabela mostra a concentração de cada elemento em diferentes locais de extração deste minério no mundo. No Brasil, pode ser visto a concentração dos metais nos combustíveis utilizados nas usinas termoeletricas de Candiota no Rio Grande do Sul e Jorge Lacerda em Santa Catarina (CTJL).

**Tabela 7: Concentrações, em  $\text{mg.kg}^{-1}$ , de alguns elementos traço, em carvões de diferentes locais**

Elemento	USA	Inglaterra	Austrália	Brasil	
				Candiota	CTJL
As	14	18	3	2,6	2,8
Cd	2,5	0,4	0,2	0,02	0,9
Cu	15	-	15	50	32
F	61	114	-	169	187
Hg	0,2	-	0,1	0,8	0,05
Ni	21	28	15	35	30
Pb	35	38	10	50	48
Sb	1,3	3,1	20	-	0,08
Se	2,1	2,8	0,8	1,5	11
Th	5,5	3,2	7,3	16	25
U	1,4	1,2	3,2	8	2,5
Zn	272	-	100	80	217

Fonte: GODOY, 2001.

Mesmo sendo aparentemente a principal fonte de emissão de MP, o CTJL não pode ser considerado como a única fonte deste poluente nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo. Outros emissores como as emissões veiculares e industriais, ressuspensão do solo e o *spray* salino não devem ser desprezados e estão descritos nos itens a seguir.

### **Emissões veiculares**

No Brasil, a natureza da poluição da atmosfera urbana pode ser considerada predominantemente veicular, embora até recentemente se acreditasse que a indústria fosse a grande “vilã”. Somente depois da década de 80 várias pesquisas indicaram que a emissão veicular era a mais importante fonte de poluição nas cidades (MIRANDA, 2007).

Dois fatores afetam a emissão veicular: a melhoria nas tecnologias relacionadas aos motores, como qualidade e tipo (gasolina, álcool,

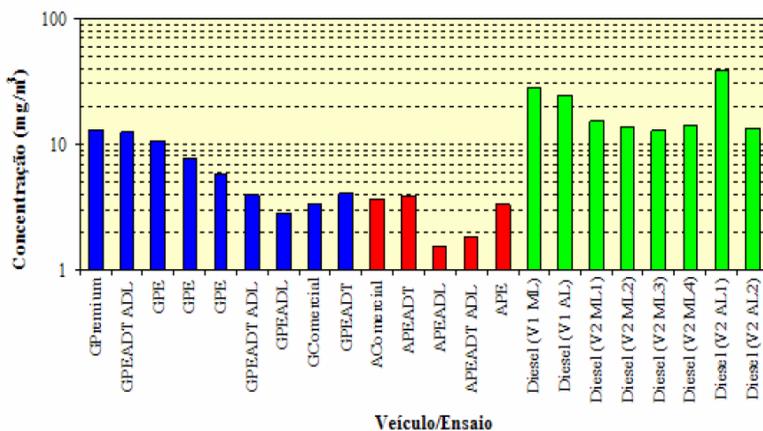
diesel, etc.) do combustível, e o uso de catalisadores para reduzir as emissões (TURRIO-BALDASSARRI, 2006 *apud* MIRANDA, 2007).

Entre as emissões veiculares está o MP emitido pelo cano de escape e pelo desgaste dos pneus e freios. Existem também a ressuspensão de material particulado devido ao tráfego, especialmente em estradas não pavimentadas, e ao desgaste do asfalto (CORREA & ARBILLA, 2006 *apud* MIRANDA, 2007).

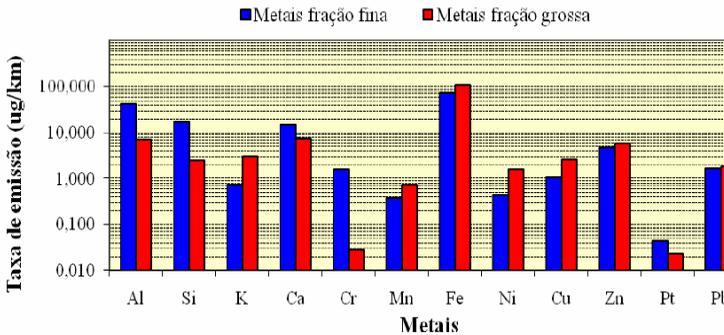
Embora motores a diesel produzam quantidades menores de monóxido de carbono e hidrocarbonetos totais (THC) que os demais motores, eles formam uma quantidade maior de material particulado de baixo diâmetro. Material particulado do diesel contém principalmente materiais carbonáceos, fração orgânica solúvel (SOF), sulfatos e traços de metais. Vários constituintes são mutagênicos e/ou carcinogênicos (TURRIO-BALDASSARRI, 2004 *apud* MIRANDA, 2007).

Os teores de metais presentes na exaustão dos veículos automotores devem-se principalmente à composição do combustível utilizado. Os elementos Alumínio (Al), Cálcio (Ca), Ferro (Fe), Magnésio (Mg) e Silício representam cerca de 80% do metal existente no combustível diesel, sendo que porcentagens menores distribuem-se entre os teores de Prata (Ag), Bário (Ba), Cádmiio (Ca), Cobalto (Co), Cromo (Cr), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Chumbo (Pb), Antimônio (Sb), Estrôncio (Sr), Titânio (Ti) e Zinco (Zn). Além disso, aditivos nos combustíveis e óleos lubrificantes também possuem sua parcela contribuinte perante a concentração de traços metálicos no ar (SILVA, 2007).

Silva (2007) determinou a concentração de metais emitidos diretamente por motores a gasolina, diesel e álcool. Em seu trabalho este pesquisador comparou as emissões de material particulado de cada um dos motores citados. A Figura 12 mostra a concentração emitida de MP por automóveis movidos por diversos tipos de gasolina (azul), álcool (vermelho) e diesel (verde). A Figura 13 apresenta a emissão de metais por motores a gasolina, discriminados de acordo com o tamanho do MP, sendo ele entre 2,5 e 10  $\mu\text{m}$  (fração grossa) ou menor que 2,5  $\mu\text{m}$  (fina). Nestes gráficos os valores foram transformados em logaritmo.



**Figura 12: Emissão de MP por motores utilizando diversos tipos de gasolina (em azul), álcool (em vermelho) e diesel (em verde) em escala logaritma (SILVA, 2007).**

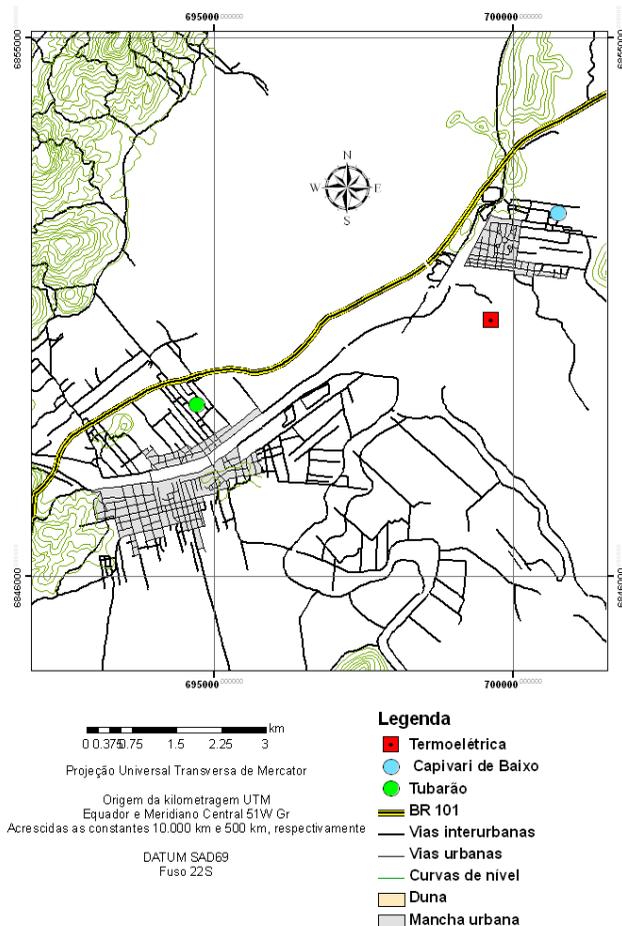


**Figura 13: Emissão de metais associados ao material particulado fino (em azul) e grosso (em vermelho) por motores a gasolina em escala logarítmica (SILVA, 2007).**

As cidades de Tubarão e Capivari de Baixo são cortadas pela rodovia federal BR 101, constantemente sob tráfego intenso devido às obras de duplicação trecho sul desta mesma rodovia. Neste aspecto, tanto o trânsito na BR 101 quanto o tráfego interno de veículos emitem MP no local de estudo. Na Figura 14 podem ser visualizadas as vias urbanas e o local onde a BR 101 atravessa as cidades em questão.

### **Ressuspensão do solo**

A ressuspensão de poeiras em decorrência da movimentação de veículos e equipamentos, dos desmontes de rochas e das toneladas de areia vinculadas às obras da duplicação do trecho Sul da rodovia federal BR 101 podem ser considerada como fonte emissoras de MP em Tubarão e Capivari de Baixo. Na Figura 14 pode ser visto a proximidade entre a BR 101 e os centros das cidades deste estudo, representados pelas manchas urbanas no mapa.

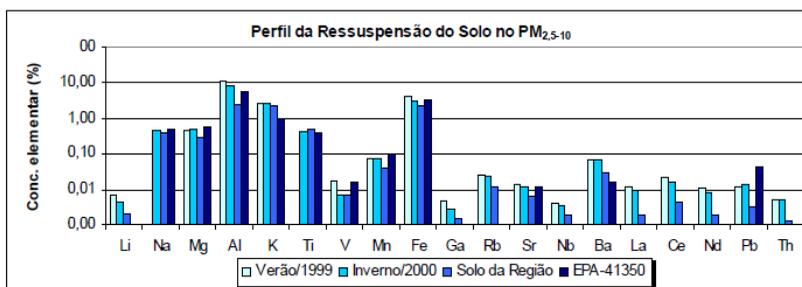


**Figura 14: Vias interurbanas e urbanas das cidade de Tubarão e Capivari de Baixo.**

Alguns elementos metálicos como o Alumínio, Cálcio, Ferro, Magnésio e a Sílica são abundantes na crosta terrestre e em muitos casos em maiores concentrações quando comparadas às demais emissões de metais em forma de material particulado. Isto classifica a ressuspensão do solo como uma importante fonte de metais em suspensão no ar. Além disso, parte da poluição por MP emitida por indústrias e veículos é

depositada no solo, que por sua vez pode ser ressuspensa, podendo contaminar a atmosfera com diversas espécies metálicas.

Godoy (2001) determinou as concentrações dos metais associados ao MP em suspensão emitidas somente pela ressuspensão do solo na região de Tubarão e comparou-os com os padrões da assinatura desta mesma fonte feitos pela USEPA (EPA-41350) (Figura 15). Esta mesma autora analisou separadamente as concentrações elementares do MP emitido pela ressuspensão do solo coletado no verão de 1999 e no inverno de 2000 e também comparou-os com a composição do próprio solo da região. As semelhanças entre a assinatura do padrão, a composição elementar do solo e do MP coletado evidenciam que o material em suspensão no ar é proveniente da ressuspensão da poeira depositada na superfície (GODOY, 2001).



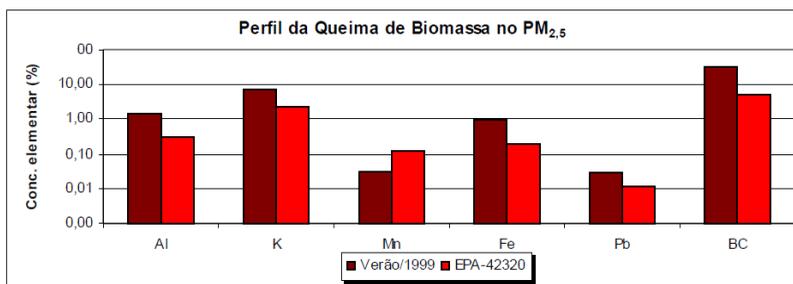
**Figura 15: Emissão de metais devido à ressuspensão do solo em Tubarão (SC) no verão de 1999 e Inverno de 2000 comparados com o padrão estabelecido pela USEPA em escala logarítmica (Fonte: GODOY, 2001).**

### Outras emissões de MP na cidade de Tubarão

A queima natural ou acidental da vegetação gera grande quantidade de cinzas que são suspensas facilmente no ar. A concentração de MP nas névoas formadas pela queima da biomassa é elevada devido à combustão incompleta deste material. Segundo Artaxo *et al* (1993, *apud*

Arbex, 2005), a emissão de MP por queima de biomassa é estimada em 104 M ton/ano, sendo que a maior parte destas partículas são ultrafinas e perigosas a saúde (ARBEX, 2001).

Godoy (2001) utilizou a técnica estatística de Análise de Componentes Principais (ACP) para determinar a concentração de MP particulado referente à queima de biomassa na região de Tubarão (SC). A pesquisadora comparou os resultados da composição elementar desta fonte de emissão obtida pela ACP com o padrão feito pela USEPA (EPA-42320) que determina a concentração dos elementos metálicos das partículas emitidas pela queima da biomassa. Na Figura 16 pode ser verificado que a assinatura (concentração dos elementos) da biomassa encontrada por Godoy (2001) se assemelha ao padrão da USEPA.



**Figura 16: Emissão de metais devido à queima da biomassa em Tubarão (SC) no verão de 1999 comparados com o padrão estabelecido pela USEPA em escala logarítmica (Fonte: GODOY, 2001).**

No caso das duas cidades em estudo, por estarem situadas próximo ao mar (Figura 10), não pode ser desprezada a parcela do MP proveniente do aerossol salino (*spray* salino), rico em sódio, sílica e manganês. Segundo Godoy (2001), o aerossol marinho é responsável por grande parte da concentração de sódio e magnésio na região de Tubarão.

Além disso, a região sul do Estado de Santa Catarina possui grande diversidade de indústrias que devem ser consideradas como potenciais emissoras de MP, entre elas as cerâmicas, metalúrgicas e olarias. Estes tipos de indústrias utilizam matérias prima com elevada concentração de metais que por sua vez podem ser emanados para o ar.

### 3.2. COLETA DO MP

A amostragem e a determinação da concentração das partículas inaláveis foi obtida através do uso de amostradores de Grande Volume, do tipo Hi-Vol com seleção para MP<sub>10</sub> (conforme a Norma da ABNT-NBR 13412/95), da marca Energética Qualidade do Ar.

O material particulado inalável foi coletado em filtros de fibra de vidro. Devido à fragilidade dos filtros foi necessário tomar cuidado com o manuseio dos mesmos a fim de se evitar erros de medidas por perdas de fibras ou do próprio MP retido. O cálculo da concentração de MP<sub>10</sub> é dado pela Equação 6 e foi determinado através da técnica gravimétrica.

$$C_{MP} = \frac{(mf - mi)}{V_p} \cdot 10^6 \quad \text{Equação 6}$$

Onde,

$C_{MP}$  = concentração de massa ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

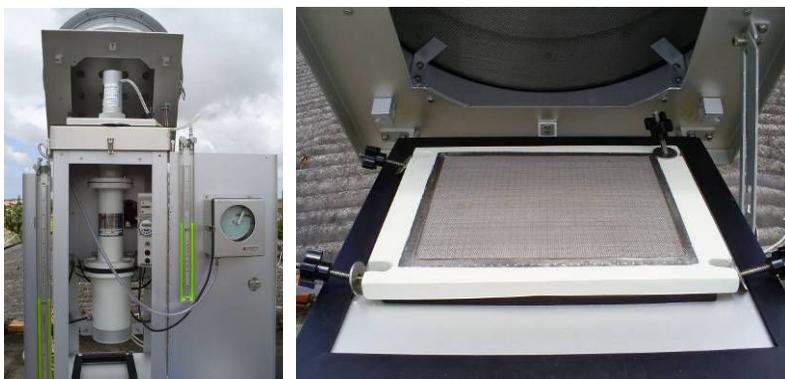
$mf$  e  $mi$  = massa final e inicial do filtro (g)

$V_p$  = volume de ar total amostrado nas condições padrão ( $\text{m}^3$ )

A vazão de ar foi limitada pela norma da ABNT-NBR 13412/95 entre 1,1  $\text{m}^3/\text{min}$  a 1,7  $\text{m}^3/\text{min}$ . O dispositivo regulador da vazão funciona por tubo de Venturi e foi calibrado utilizando um Calibrador Padrão de

Vazão (CPV). As dimensões do orifício onde foi inserido o filtro (porta-filtro) são de 25cm x 30cm , sendo que o filtro era ligeiramente menor (20,3cm x 25,4cm) (Figura 17).

Para não obter a medida errada das massas devido à presença de umidade, os filtros foram pré-condicionados em uma sala por 24 horas a uma temperatura de 25°C e umidade relativa mantida em 50%. Posteriormente os filtros já pré-condicionados foram pesados em uma balança analítica da marca Shimadzu modelo AY220 (Figura 18). O mesmo procedimento foi realizado após a coleta do material particulado, de acordo com a norma NBR 3422/1991 da ABNT.



**Figura 17:** Amostrados de Grandes Volumes de MP<sub>10</sub> (AGVMP<sub>10</sub>) da marca Energética Qualidade do ar e seu porta filtro (direita).



**Figura 18:** Balança analítica marca Shimadzu modelo AY 220 com precisão de 10<sup>-4</sup>g utilizada no trabalho.

### 3.2.1. Pontos de coleta de MP

A coleta do MP<sub>10</sub> foi realizada por dois AGV-MP<sub>10</sub> posicionados nas cidades de Tubarão e de Capivari de Baixo (Figura 19). Os dois equipamentos foram postos em locais onde não existiam barreiras físicas ao seu redor que impediam a passagem do vento. O ponto de amostragem na cidade de Tubarão foi situado sob a torre do corpo de bombeiros, de 25 m de altura (28° 28' 20,1'' Sul e 49° 00' 40,4'' Oeste), no centro da cidade, a aproximadamente 200 metros da rodovia federal BR101 (Figura 20).

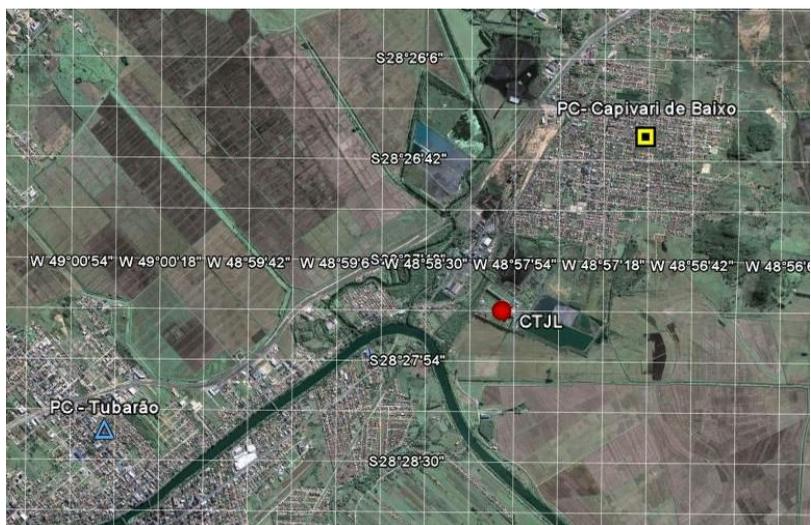


Figura 19: Imagem de satélite dos pontos de coleta (Fonte: Googleearth).

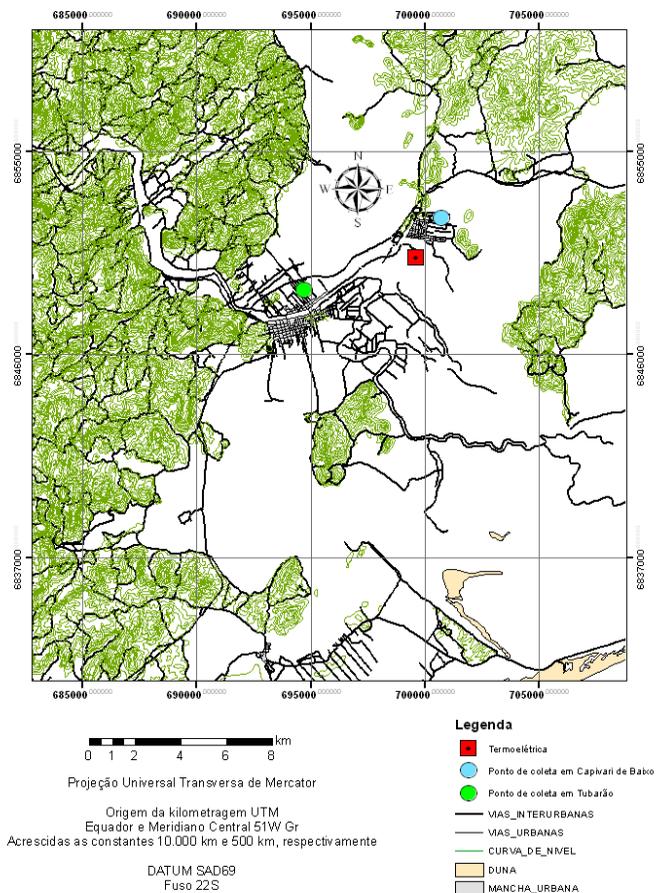


**Figura 20: Localização do equipamento de coleta em Tubarão.**

O ponto de amostragem em Capivari de Baixo esteve situado sobre o prédio do corpo de bombeiros da respectiva cidade ( $28^{\circ}26'33,00''$  Sul e  $48^{\circ}57'0,08''$  Oeste) (Figura 21). A distância menor que 10 km e as semelhantes características entre estas cidades permitiram que as mesmas fossem consideradas como uma única localidade. Esta suposição foi feita para que fosse agregado um número maior de dados como entrada nos modelos receptores.

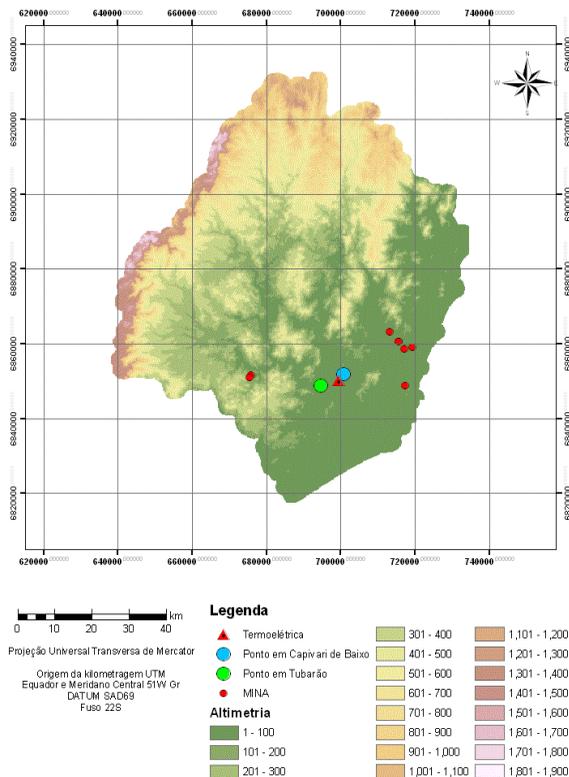


**Figura 21: Localização do equipamento de coleta em Capivari de Baixo.**



**Figura 22: Localização dos pontos de coleta e mapa de Tubarão e região.**

Na Figura 22 está presente o mapa da região de Tubarão e a localização geográfica dos pontos de coleta. Também na Figura 22 pode ser visualizada a presença de dunas, manchas urbanas e vias de trânsito das cidades deste estudo. A partir da Figura 23 verifica-se que o relevo da região é plano e, portanto não existe um canal onde o vento preferencialmente passa em grande escala.



**Figura 23: Relevo da região sul de SC e localização dos pontos de coleta.**

### 3.2.2. Freqüência de coleta de MP

A coleta de MP seguiu o cronograma de amostragem do projeto “Avaliação do impacto ambiental na saúde da população residente nos municípios da região da Bacia Carbonífera de Santa Catarina” aprovado no edital MCT-CNPq/MS-SCTIE-DECIT/CT-Saúde / N° 24/2006.

Uma ou duas amostras foram coletadas por mês durante o período de dezembro de 2008 a dezembro de 2009 nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo. Procurou-se realizar o recolhimento das amostras por mais de uma vez ao mês de forma a possibilitar o cálculo de médias

mensais. Na cidade de Tubarão a coleta de  $MP_{10}$  teve maior frequência, para que fosse melhor estudada a variação da concentração de MP ao longo do ano e verificadas as influências submetidas pela meteorologia. Na Tabela 8 está presente a frequência de coleta de  $MP_{10}$  em Tubarão e Capivari de Baixo durante os meses de estudo. As estações do ano foram definidas de acordo com a Tabela 8. A frequência em que as coletas foram efetuadas seguiram de acordo com as disponibilidades dos operadores e financeira do projeto. Devido a existência de mais de um operador na cidade de Tubarão, as coletas foram efetuadas com maior frequência neste último local.

**Tabela 8: Frequência de coleta de  $MP_{10}$  e análise de metais.**

Estação do ano	Mês	Tubarão		Capivari de Baixo	
		Coletas de $MP_{10}$	Análises de metais	Coletas de $MP_{10}$	Análises de metais
Verão 09	Dez/08	1	1	1	1
	Jan/09	1	1	1	1
	Fev/09	2	2	2	2
	Mar/09	3	3	3	3
Outono 09	Abril/09	2	2	2	2
	Maio/09	4	2	1	1
	Jun/09	5	5	4	3
Inverno 09	Jul/09	7	1	3	1
	Ago/09	5	2	2	2
	Set/09	7	3	2	2
Primavera 09	Out/09	8	4	2	2
	Nov/09	8	2	2	2
	Dez/09	2	0	2	0
<b>Total 08/09</b>		<b>55</b>	<b>28</b>	<b>27</b>	<b>22</b>

### 3.3. ANÁLISE DOS METAIS CONTIDOS NO MP COLETADO

Assim como o cronograma de coleta, tanto a quantidade de análises físico-químicas de alguns metais associados ao MP quanto à determinação das espécies metálicas a serem analisadas (Arsênio, Mercúrio, Chumbo, Cádmio, Cromo, Manganês, Níquel) foram estabelecidas a critério da coordenação do projeto aprovado no MCT - CNPq/MS - SCTIE-DECIT/CT - Saúde – N°. 24/2006. Para realizar estas análises, os filtros de coleta de MP foram encaminhados ao Laboratório de Espectrometria Atômica e Massa da Central de Análises Químicas da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Foram selecionadas ao todo 50 amostras para determinação dos metais contidos nos filtros, sendo que 28 foram coletadas em Tubarão e 22 na cidade de Capivari de Baixo de acordo com as exigências do projeto. Procurou-se analisar mais de uma amostra para cada mês. Em cada campanha foi realizada a determinação quantitativa dos metais de um filtro “branco” (sem ser utilizado) para que posteriormente estes valores fossem subtraídos dos valores obtidos nas análises das amostras coletadas.

Para analisar os metais presentes no MP coletado foi necessário seguir as seguintes etapas:

#### **Preparação, digestão e filtração das amostras**

Após serem feitas as coletas, os filtros foram protegidos por uma embalagem plástica para que não houvesse danificação das fibras ou perda do material retido. Para a caracterização química das partículas inaláveis (MP<sub>10</sub>), primeiramente foi necessário realizar a extração dos elementos traço contidos nos filtros de fibra de vidro coletados nas

idades de Tubarão e Capivari de Baixo. Devido às grandes dimensões dos filtros, não foi possível digeri-los por completo, assim foi preciso recortá-los em uma faixa na diagonal de 23cm x 1cm picá-los em partes menores para viabilizar a digestão. Cada faixa recortada foi pesada em balança analítica modelo AG204 da marca *Mettler Toledo* (Giessen, Alemanha).

Este material picado foi colocado em frascos fechados de teflon e adicionado de 8 mL de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  bi-destilado) da marca Merck e 2 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$  supra puro) da marca Vetec. A mistura foi levada ao microondas da marca Milestone (ETHOS PLUS -Sorisole, Itália) para o processo de digestão (extração dos anólitos ou metais). Nesta solução ácida todos os metais foram dissolvidos e extraídos do filtro de fibra de vidro. O programa de digestão é apresentado na Tabela 9.

**Tabela 9: Parâmetro de operação do ICP-MS.**

<b>Etapa</b>	<b>Rampa (s)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
1	5 mim	25° - 80°C
2	3 mim	80° - 116°C
3	5 mim	116° - 180°C
4	15 mim	180°C

Após a digestão/extração, o material foi filtrado através de um sistema de filtração à vácuo Millipore com filtros de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  para não danificar o equipamento de análise. O líquido filtrado contendo os metais a serem analisados foi transferido para um frasco graduado e avolumado para 50 mL. Em seguida, foi feita uma diluição de 5 vezes

para posterior determinação dos metais (Arsênio, Mercúrio, Chumbo, Cádmio, Cromo, Manganês, Níquel) em dois tipos de equipamentos.

### **Padrões e reagentes**

Todos os reagentes utilizados possuíam grau analítico de pureza. Foi utilizada água deionizada com resistividade de 18,2 M $\Omega$  cm obtida em sistema Milli-Q da Millipore (Bedford, USA). Ácido nítrico 65%, Merck (Darmstadt, Alemanha) foi bi-distilado abaixo da temperatura de ebulição em destilador de quartzo de Kürner Analystechnik (Rosenheim, Alemanha), peróxido de hidrogênio 30% de Merck (Darmstadt, Alemanha) foi utilizado sem purificação prévia. Solução multielementar ICP Multi Element VI, Merck (Darmstadt, Alemanha).

### **Procedimento e equipamentos para a determinação do mercúrio (Hg)**

Para a análise do mercúrio contido nas amostras utilizou-se um Espectrômetro de Fluorescência Atômica da marca Analytikjena e modelo Mercur Duo Plus (Jena, Alemanha). Depois da digestão e preparação das amostras uma alíquota da solução foi separada e adicionado 0,04% m/v KMnO<sub>4</sub>. Também foi adicionado a solução 0,01% v/v HONH<sub>3</sub>Cl. Durante a determinação do Hg foi utilizado uma solução de 3% m/v SnCl<sub>2</sub> em 6% v/v HCl. Para a calibração do equipamento usou-se o padrão monoelementar da marca Merk com concentração acima de 250 ng L<sup>-1</sup> de mercúrio em 0,04% m/v KMnO<sub>4</sub> e 0,01% v/v HONH<sub>3</sub>Cl.

### Procedimento e equipamentos para a determinação dos outros metais

A determinação das concentrações dos outros metais foi feita no equipamento Espectrômetro de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) da marca Perkin Elmer e modelo Elan 6000 equipado com um nebulizador de fluxo cruzado e câmara de spray Scoot original. O argônio com pureza mínima de 99,996%, fornecido pela White Martins foi utilizado como gás de arraste. Na Tabela 10 são mostradas as condições experimentais do instrumento no estudo.

**Tabela 10: Parâmetro de operação do ICP-MS.**

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
Potência de RF (W)	1100
Vazão do gás nebulizador (L min <sup>-1</sup> )	1,1
Lente iônica	Modo <i>Autolens</i>
Voltagem do estágio analógico do detector voltage (V)	- 2725
Voltagem do estágio de pulso do detector (V)	1000
Dwell Time (ms)	15
Tempo morto (ns)	60
Varreduras por leitura	50
Leituras por replicata	1
Replicatas	3

### 3.4. IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS FONTES EMISSORAS DE MP EM TUBARÃO E CAPIVARI DE BAIXO

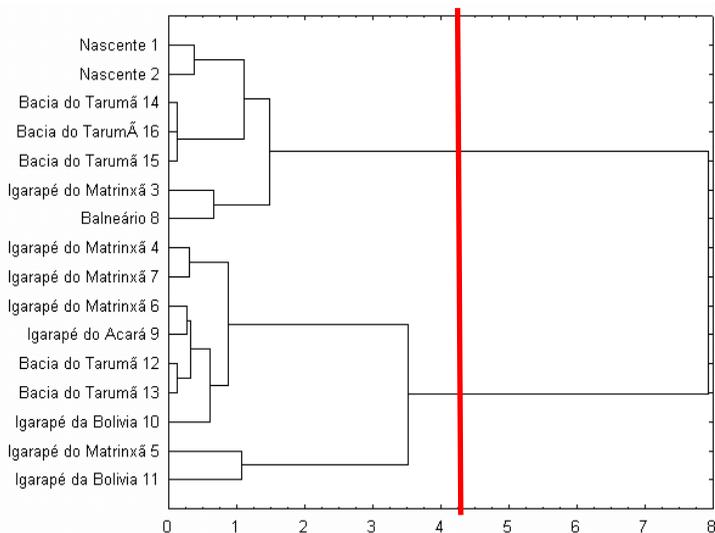
Para realizar a identificação das fontes de emissão de MP inalável no local de estudo foi necessário utilizar as técnicas listadas a seguir. Como dados de entrada foram utilizadas as concentrações de MP<sub>10</sub> e dos

metais Arsênio, Mercúrio, Chumbo, Cádmiio, Cromo, Manganês e Níquel presentes nos filtros coletados em Tubarão e Capivari de Baixo.

### **3.4.1. Análise de Cluster**

A Análise de Clusters (AC) ou de agrupamentos tem o intuito de identificar grupos de objetos com propriedades semelhantes dentro de um grande conjunto de dados. No que concerne este trabalho, a respectiva técnica foi utilizada para investigar os possíveis grupos de metais que são emitidos conjuntamente por uma mesma fonte, ou seja, elementos que se agrupam possuem maior similaridade geométrica e podem ter sido emitidos por uma única fonte (JOHNSON, 1982 *apud* ALMEIDA, 1999).

Segundo Härdle & Simar (2007) a AC consiste em calcular as distâncias entre todos os valores de uma matriz  $X$  ( $n \times p$ ) de  $n$  medidas e  $p$  variáveis. Quanto maior for a distância entre dois objetos menor será a similaridade entre os mesmos. Assim, os objetos mais próximos são agrupados. Esta estrutura forma uma figura conhecida como dendograma (Figura 24) que promove uma fácil interpretação dos resultados (ALMEIDA, 1999; HÄRDLE & SIMAR, 2007). Na Figura 24 são formados 2 grandes grupos que cruzam a linha vermelha continua.



**Figura 24: Dendrograma (Fonte: SANTANA, 2007)**

Para realizar os sucessivos agrupamentos das variáveis é necessário fazer o uso de um algoritmo. Existem dois tipos destes algoritmos, sendo eles os hierárquicos e os parcimoniosos. O primeiro parte do grupo com maior proximidade e o segundo faz justamente o contrário. A principal diferença entre estes métodos reside na possibilidade de ajustamento dos grupos ao longo do cálculo das distâncias entre os objetos, oferecido pelos algoritmos parcimoniosos. Após ter sido agrupado um conjunto de variáveis pelo método hierárquico não é mais possível desmanchá-lo.

O procedimento de aglomeração do agrupamento depende da definição entre da distância entre dois grupos. Os métodos do vizinho mais próximo (*Single Linkage*), método do vizinho mais distante (*Complete Linkage*) e a distância de Ward são freqüentemente utilizados, sendo diferenciadas apenas pelos valores dos coeficientes  $\delta_1$ ,  $\delta_2$ ,  $\delta_3$  e  $\delta_4$  da

Equação 7. No método do vizinho mais próximo as distâncias entre os agrupamentos são determinadas pela maior distância entre dois objetos nos diferentes grupos. O método de Ward usa uma aproximação da análise de variâncias para avaliar a distância entre grupos, ou seja, minimiza a soma de quadrados de dois grupos hipotéticos que são formados a cada passo (HÄRDLE & SIMAR, 2007).

$$d(R, P + Q) = \delta_1 d(R, P) + \delta_2 d(R, Q) + \delta_3 d(P, Q) + \delta_4 |d(R, P) - d(R, Q)|$$

(Equação 7)

Neste presente trabalho foi utilizado o método de agrupamento hierárquico com as seguintes distâncias entre os grupos: *complete linkage* e Ward. A similaridade dos objetos foi obtida através da distância Euclidiana. A escolha por estas técnicas foi definida pela excelente qualidade dos seus resultados (ALMEIDA, 1999). A distância Euclidiana ( $d_{ij}^2$ ) foi calculada pela Equação 8, onde  $i$  é a medida obtida da variável  $k$ . Para realizar esta operação foi utilizado o software MATLAB<sup>®</sup>.

$$d_{ij}^2 = \sum_{k=1}^p (z_{ik} - z_{jk})^2$$

Equação 8

### 3.4.2. Unmix

O modelo receptor Unmix foi utilizado nesta dissertação para identificar as fontes de emissão de MP na atmosfera da região de Tubarão, através dos dados de concentração total e de alguns elementos metálicos (Arsênio, Mercúrio, Chumbo, Cádmiio, Cromo, Manganês e Níquel) contidos no particulado coletado.

O software EPA Unmix 6.0 roda em ambiente de Microsoft Windows<sup>®</sup> (2000, XP e Vista) e pode ser encontrado para download na página do órgão de proteção ambiental USEPA (<http://www.epa.gov/>). O respectivo modelo possui interface de fácil manipulação.

O Unmix é um novo tipo de modelo receptor baseado na ACP. Este modelo utiliza o método de transformação chamado *self-modeling curve resolution* (SMCR) que restringe as possíveis soluções em uma pequena região no campo real. Para isto, esta técnica utiliza algumas restrições onde somente são aceitos valores acima de zero para cada fonte contribuinte. Assim como na análise de fatores (FA), o Unmix tem como equação básica o balanço de massa, porém em sua forma matricial Equação 9 (HOPKE, 2000; POIROT *et al*, 2001; HU *et al*, 2006).

$$X = GF' + E \quad \text{Equação 9}$$

Onde,  $X$  representa os valores medidos;  $G$  é a contribuição da fonte;  $F$  a concentração do elemento na amostra e  $E$  significa a parcela que não é explicada pelo modelo.

O Unmix utiliza a ACP para encontrar as fontes de emissão, porém esta é uma tarefa difícil devido à existência de erros relacionados à análise e a coleta. Para tal, o algoritmo de procura chamado “*edge-finding*” é empregado para achar a melhor solução em presença dos erros (USEPA, 2000, SONG *et al*, 2006).

Os dados de entrada foram apresentados em formatos de planilhas do Microsoft Excel<sup>®</sup>. A primeira linha da planilha foi destinada para colocar o nome das espécies em estudo. As informações da data e tempo

puderam ser inseridas na primeira e na segunda coluna, respectivamente, segundo o formato internacional de data e hora (Mês/Dia/Ano e Hora:Minuto). As medições perdidas ou valores discrepantes foram substituídos por caracteres XX ou pelo número -99 para que o modelo pudesse reconhecer e desconsiderar estes valores. Os dados de concentração de MP utilizados foram indexados em unidades de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Como base, um arquivo exemplo dos dados de entrada pode ser visto no próprio programa (USEPA, 2007).

No presente estudo foram utilizados como dados de entrada a massa total de  $\text{MP}_{10}$  e a concentração das espécies químicas Arsênio, Mercúrio, Chumbo, Cádmio, Cromo, Manganês, Níquel retidas nos filtros coletados em Tubarão e Capivari de Baixo, todas em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Segundo o manual do próprio modelo, quanto maior for o número de espécies e de amostras melhores são os resultados.

Para definir o número de fatores contribuintes o modelo utilizou o algoritmo NUMFACT que por sua vez realiza sucessivos ajustamentos de subconjuntos das amostras coletadas e utilizadas no Unmix. O algoritmo calcula a razão Sinal/Ruído para cada fator. Os fatores que apresentarem esta relação com valor maior que dois são considerados. Ou seja, o próprio programa encontra a quantidade de fatores (fontes) que explica a maior parte da variabilidade dos dados (USEPA, 2000; HU *et al.*, 2006).

### **3.4.3. PMF**

O PMF também foi utilizado para identificar as principais fontes de  $\text{MP}_{10}$  e alguns metais associados. A utilização dos dois modelos

receptores PMF e Unmix tem o objetivo de comparar os resultados obtidos em cada um deles e confirmar as fontes encontradas. Assim como o modelo Unmix, o EPA PMF versão 3.0 está disponível para download na página da USEPA e pode ser rodado em Microsoft Windows 95<sup>®</sup> ou versões mais atuais (USEPA, 2008).

O PMF é um modelo recente desenvolvido pelo método dos mínimos quadrados e emprega como restrição os resultados não negativos. Ou seja, o método restringe os resultados a uma única solução possível fisicamente com melhor ajuste. Valores negativos indicam que a fonte retira uma concentração de um determinado elemento da atmosfera, fato fisicamente impossível.

A essência do método é baseada nas Equações 3 e 4 assim como o Unmix e PCA. O objetivo do método é minimizar a Equação 10 sob a condição de manter todos os valores com sinais positivos (CRAWFORD, 2007; USEPA, 2000, HOPKE, 2003).

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}^2}{s_{ij}^2} \quad \text{Equação 10}$$

Onde,  $s_{ij}$  é o erro associado a cada valor coletado,  $e_{ij}$  é a parcela a qual o modelo não consegue explicar (resíduo),  $i$  é o número de elementos e  $j$  o número de fontes.

A formatação dos dados de entrada deste modelo é idêntica a do EPA Unmix 6.0, onde na primeira linha foram dispostas as descrições dos elementos e a primeira coluna foi reservada para a data em que foi coletada a amostra. A principal diferença entre os modelos EPA Unmix

e o EPA PMF residiu na utilização dos erros das análises como entradas no último modelo citado. A incerteza (*Unc*) foi calculada segundo a Equação 11, onde *LD* representou o limite de detecção do aparelho utilizado.

$$Unc = \frac{5}{6} \times LD \quad \text{Equação 11}$$

Foram utilizados neste modelo os valores da massa total de  $MP_{10}$  coletado em Tubarão e Capivari de Baixo, as concentrações dos metais retidos nos filtros e as incertezas (*Unc*) calculadas a partir do limite de detecção (*LD*) de cada espécie.

Para investigar a qualidade dos valores das variáveis o PMF utiliza a razão Sinal/Ruído (Equação 12), onde *j* é o elemento que se deseja calcular a razão sinal/ruído (S/N), *n* é o número total de análises do elemento *x* e *s* é o desvio padrão (USEPA, 2008). Hopke (2003), sugere que sejam classificadas as variáveis de acordo com o valor da razão (S/N), sendo que para valores menores que 0,2 as variáveis são consideradas como ruins, fracas entre 0,2 e 2 e forte para maiores que 2. A princípio, todas as variáveis são consideradas como fortes no EPA PMF versão 3.0, porém foi possível reclassificar as variáveis de acordo com os valores obtidos através da Equação 12. Ao categorizar uma variável como fraca é triplicada a incerteza especificada. A classificação como ruim elimina a variável do conjunto de dados que serão modelados. Através deste método foram excluídos ou então reduzidos os pesos das variáveis que são pouco representativas para o cálculo dos fatores de emissão (USEPA, 2008).

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - s_{ij})^2}{\sum_{i=1}^n s_{ij}^2}} \quad \text{Equação 12}$$

#### 3.4.4. Modelos de trajetórias inversas

Para localizar geograficamente as fontes de emissões encontradas pelos modelos PMF e Unmix foram utilizados o modelo HYSPLIT 4.2 e o software TrajStat. Os programas encontram-se disponíveis para download no site do NOAA (<http://www.noaa.gov>).

#### HYSPLIT

O HYSPLIT 4.2 foi utilizado para calcular as trajetórias inversas das partículas coletadas na somente na cidade de Tubarão de forma a verificar sua proveniência. Deste modo, ajustou-se o modelo para traçar o percurso percorrido pelo MP<sub>10</sub> em 24 horas antes da amostragem. Os dados meteorológicos do sistema operacional GDAS (*Global Data Assimilation System*) usados neste trabalho pertencem ao NCEP (“*National Centers for Environmental Prediction*”). Os arquivos do GDAS possuem resolução de 0,5 graus de latitude/longitude e cobrem o mundo todo. Este modelo de previsão meteorológica é rodado 4 vezes ao dia (as 00, 06, 12 e 18 UTC<sup>4</sup>) e contém campos como velocidades vertical e horizontal do vento, temperatura e umidade. Os dados meteorológicos foram baixados gratuitamente no site do NOAA (<http://www.noaa.gov>) para todos os meses em que ocorreram as amostragens de MP.

---

<sup>4</sup> UTC - *Universal Time, Coordinated*: conhecido como tempo civil, é o fuso horário de referência a partir do qual se calculam todas as outras zonas horárias do mundo.

O método de cálculo do modelo é um híbrido entre as aproximações Euleriana e Lagrangiana. A base matemática do modelo de trajetória reversa pode ser simplificada supondo-se que uma partícula se deixe levar pelo vento passivamente. Sua trajetória pode ser representada através da integral do tempo, em relação ao espaço, do vetor posição. A posição final se calcula a partir da velocidade através da posição inicial (P) e a posição da primeira aproximação (P'), segundo a Equação 13 (MARTINS, 2008; DRAXLER *et al*, 2005).

$$P(t + \Delta t) = P(t) + 0.5 [ V(P, t) + V'(P', t + \Delta t) ] \Delta t$$

$$P(t + \Delta t) = P(t) + V(P, t) \Delta t \quad \text{Equação 13}$$

Onde,  $P(t + \Delta t)$  é a posição futura (Trajetória) e  $V$  a velocidade.

Foram calculadas 8 trajetórias por dia (as 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 e 24 horas) durante o momento em que foi coletada a amostra (24 horas de coleta), através da opção “Daily” no menu “Trajectory” do modelo. A altura limite de cálculo foi estabelecida em 500 m e o movimento vertical do ar obedeceu às influências meteorológicas dos dados utilizados. No menu “Setup start location” foram inseridas as coordenadas do ponto de coleta em Tubarão (28° 28' 20,1” Sul e 49° 00' 40,4' Oeste). Cada trajetória gerada formou um arquivo distinto com a data e hora do final do percurso, em formato reconhecido pelo HYSPLIT (./tdump).

### **TrajStat**

O TrajStat foi utilizado para estimar as regiões geográficas, através do método *Pontential Source Contribution Function* (PSCF), onde o MP<sub>10</sub>

coletado em Tubarão possivelmente foi gerado. Para tanto, foi necessário transformar e agrupar todas as trajetórias geradas pelo HYSPLIT de todo o período de coleta em formato *Shape* (shp) para poder ser reconhecido pelo TrajStat. Após esta etapa foi preciso inserir os dados de concentração de MP<sub>10</sub> no ponto de coleta para cada trajetória inserida no modelo. Assumiu-se que a concentração média permaneceu constante ao longo do dia, portanto utilizou-se a mesma concentração diária para as trajetórias referentes às 0, 3, 6, 9, 12, 15 18 e 21 horas do respectivo dia, traçadas pelo HYSPLIT.

A grade utilizada neste trabalho para confeccionar o mapa da PSCF foi dividida em células de 0,1° por 0,1°. O cálculo para cada célula da PSCF foi efetuado da seguinte forma pelo TrajStat: primeiramente foi calculada a probabilidade total (Equação 14) de trajetórias pelas células, sendo  $N$  o número total de trajetórias,  $n$  o número de trajetórias que caem em uma determinada célula ( $ij$ ) e  $P[A_{ij}]$  é probabilidade de uma trajetória percorrer pela determinada célula (HOPKE, 2003; XIE *et al*, 2007).

$$P[A_{ij}] = \frac{n_{ij}}{N} \quad (\text{Equação 14})$$

Em seguida, foi procurado o conjunto de trajetórias ( $m_{ij}$ ) que correspondem às concentrações superiores a um limiar prefixado, sendo eles 20, 30 e 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . A probabilidade deste último evento foi calculada pela Equação 15 (HOPKE, 2003; XIE *et al*, 2007).

$$P[B_{ij}] = \frac{m_{ij}}{N} \quad (\text{Equação 15})$$

O modelo PSCF é definido pela probabilidade condicional ( $P_{ij}$ ) que uma determinada trajetória tenha concentração elevada no local receptor, e é dada pela Equação 16. Esta equação calcula a razão do número de trajetórias acima do limite estabelecido pelo número total de trajetórias que percorreram a célula (HOPKE, 2003; XIE *et al*, 2007).

$$P_{ij} = \frac{P[B_{ij}]}{P[A_{ij}]} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \quad (\text{Equação 16})$$

O próprio software se encarregou de gerar o mapa com as potenciais regiões geradoras de  $MP_{10}$  no ponto de coleta através da técnica PSCF. Como o TrajStat também é uma ferramenta de SIG, foi possível visualizar sobre o mapa político-administrativo brasileiro as regiões que provavelmente contribuem para com a poluição no local de estudo.

### 3.5. INVESTIGAÇÃO DAS INFLUÊNCIAS METEOROLÓGICAS PERANTE A CONCENTRAÇÃO DE $MP_{10}$ NA CIDADE DE TUBARÃO.

Para investigar as influências meteorológicas perante a concentração de  $MP_{10}$  na cidade de Tubarão foi necessário instalar uma estação meteorológica (da marca Davis modelo Vantage PRO 2) no local de estudo (Figura 25). Nesta estação foram medidos os seguintes parâmetros: velocidades (máxima, mínima e média) e direção do vento, pressão atmosférica, precipitação diária, temperaturas (máxima, mínima e média) e umidade. Estes dados, juntamente com as concentrações de

MP<sub>10</sub>, foram inseridos nos programas Statistica<sup>®</sup> e MATLAB<sup>®</sup> para cálculo de correlações e demais inferências estatísticas.

Foram selecionados os dados meteorológicos referentes ao dia da coleta e ao dia anterior a mesma. Esta análise teve o intuito de verificar a influência das condições momentâneas e anteriores do tempo sobre a concentração de MP<sub>10</sub> amostrado na cidade de Tubarão. As coletas de MP<sub>10</sub> foram mais freqüentes nesta última cidade justamente para que fosse possível fazer boas correlações entre meteorologia e concentração de particulado.

A direção do vento foi decomposta nas componentes zonal ( $u$ ) e meridional ( $v$ ), segundo a Equação 17. Histogramas e demais comparações foram feitos para caracterizar os dados meteorológicos.

$$\begin{aligned} u &= -\text{sen} \left[ \frac{\pi}{180} \times \phi \right] \\ v &= -\text{cos} \left[ \frac{\pi}{180} \times \phi \right] \end{aligned} \quad \text{Equação 17}$$

Onde,  $\phi$  é a direção média do vento.



Figura 25: Estação meteorológica Davis Vantage PRO 2 instalada no local.

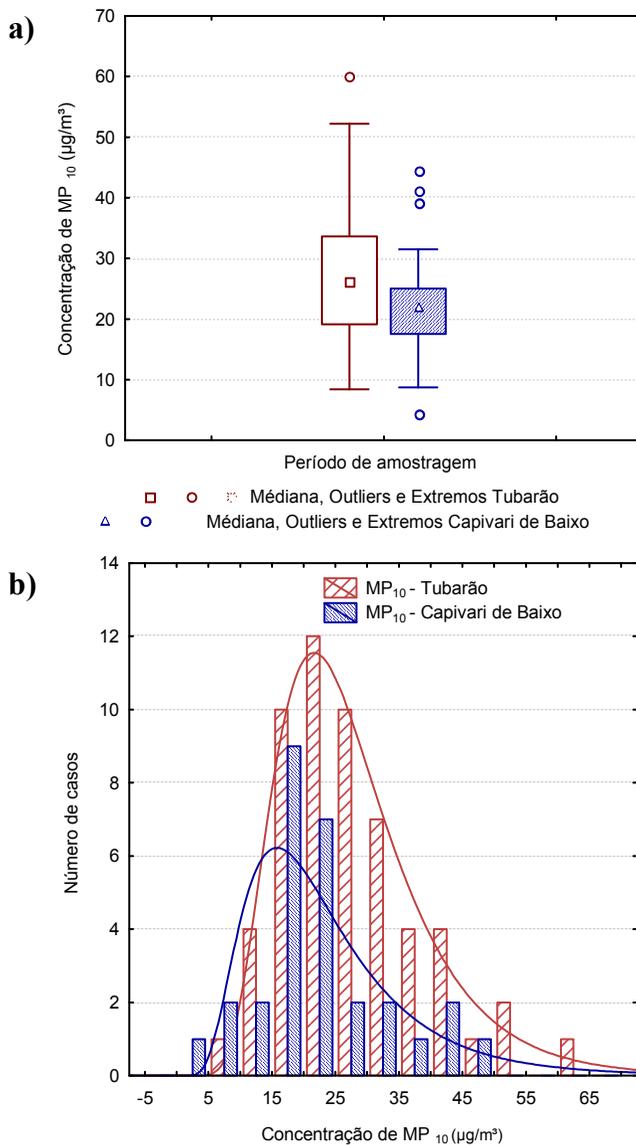
#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo é destinado para apresentar os resultados e as devidas discussões. O primeiro sub-capítulo se refere à análise exploratória dos dados de concentração de  $MP_{10}$  coletados em campo. Na segunda parte são investigadas as influências meteorológicas perante a concentração de MP na cidade de Tubarão, através de técnicas estatísticas. A análise exploratória da concentração de metais associados ao  $MP_{10}$  é realizada no terceiro item. A quarta parte é destinada a avaliar os resultados obtidos com a utilização de modelos receptores voltados para identificação das fontes de emissão de MP e de alguns metais associados. No quarto item são apresentados os mapas gerados pelos modelos de trajetória inversa que localizam as possíveis regiões emissoras de MP na cidade de Tubarão e Capivari de Baixo.

#### 4.1. ANÁLISE EXPLORATÓRIA DA CONCENTRAÇÃO DE $MP_{10}$ NAS CIDADES DE TUBARÃO E CAPIVARI DE BAIXO

A Figura 26 (a) representa as concentrações de  $MP_{10}$  durante o período de amostragem em forma de “*Box plot*” (parte esquerda do gráfico) nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo. Os valores limitados entre 25 e 75% do valor da mediana fazem parte do intervalo interquartil (caixa no gráfico). As barras horizontais ou “*whiskers*” após o limite da faixa interquartil representam os dados de concentração entre 75 e 100% ou 25 e 0% da mediana. Os “*outliers*” correspondem aos valores distantes 1,5 vezes do intervalo interquartil da mediana. Na Figura 26 (b) também está presente a distribuição dos dados de concentração de  $MP_{10}$ , em forma de histograma de ocorrência das cidades em estudo, durante todo o período de coletas. Nesta mesma figura são mostradas também as distribuições log-normais teóricas, representadas pelas linhas contínuas no histograma.

A distribuição log-normal é característica para dados de concentração e está representada pelas linhas contínuas na Figura 26 (b). Pode ser verificado que a distribuição teórica acompanha o histograma experimental, mostrando que o conjunto de valores médios de concentração de  $MP_{10}$  nos locais de estudo segue uma distribuição log-normal. Portanto, a mediana é a medida mais propícia para inferir sobre os dados. O “*Box plot*” (Figura 26-a) mostra que a mediana referente à concentração na cidade de Tubarão é superior a de Capivari de Baixo. O evento *Outlier* referente ao período de coleta em Tubarão aconteceu no mês de maio de 2009, na mesma data em que ocorreu o evento com a maior concentração de  $MP_{10}$  em Capivari de Baixo.



**Figura 26: Concentração de  $MP_{10}$  nos locais de amostragem (a) e distribuição log-normal dos dados (b) no período de coleta de dezembro de 2008 a dezembro de 2009.**

As concentrações mensais de  $MP_{10}$  nas cidades de Tubarão (T) e Capivari de Baixo (CB), assim como as estatísticas básicas inferidas (média, mediana, valores mínimos e máximos e amplitude total) podem ser verificadas na Tabela 11. O item “Período de coleta” nesta mesma tabela indica os valores estatísticos considerando o período inteiro em que foi realizado o trabalho. Todos os valores estão em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . A amplitude total foi calculada pela diferença entre os valores máximos e mínimos.

Pode ser verificado na Tabela 11, na coluna dos valores máximos, que para nenhum dos valores observados, nas cidades em estudo, o valor da concentração de  $MP_{10}$  excedeu o limite diário estabelecido pela legislação brasileira de  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . O mês de maio apresentou a maior concentração média de  $MP_{10}$  ( $33,58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), assim como a maior concentração diária ( $60,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e maior amplitude total. A concentração mínima de  $MP_{10}$  em Tubarão ocorreu no mês de junho, mesmo mês em que ocorreu a segunda maior amplitude total na concentração deste poluente ao longo do ano.

A resolução CONAMA nº 03 de 28/06/90 também regulamenta a média aritmética anual máxima de  $MP_{10}$  em suspensão no ar em uma cidade em  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Neste caso, este limite também não foi ultrapassado, pois a concentração média deste poluente em 2009 em Tubarão foi de  $26,38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . O decreto Nº 14.250, de 5 de julho de 1981 que Regulamenta dispositivos da Lei Nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, apenas faz referência a Partículas Totais em Suspensão (PTS), portanto não estabelece limites para a emissão de  $MP_{10}$ .

**Tabela 11: Concentrações de MP<sub>10</sub> nas cidades de Tubarão (T) e Capivari de Baixo (CB). As inferências referentes considerando o todo o ano de coleta estão no item Período integral de coleta.**

Mês	N° de coletas		Média (µg/m³)		Mín (µg/m³)		Máx (µg/m³)		Ampl. (µg/m³)	
	T	CB	T	CB	T	CB	T	CB	T	CB
Dez/08	1	1	24,74	16,57	24,74	16,57	24,74	16,57	-	-
Jan/09	1	1	27,77	22,02	27,77	22,02	27,77	22,02	-	-
Fev/09	2	2	26,04	21,82	23,19	19,40	28,89	24,24	5,70	4,84
Mar/09	3	3	19,38	15,60	16,03	12,39	23,11	18,48	7,07	6,09
Abril/09	2	2	21,52	14,55	14,09	4,19	28,95	24,92	14,85	20,73
Mai/09	4	1	33,58	44,36	11,78	44,36	60,03	44,36	48,25	-
Jun/09	5	4	22,77	14,21	8,44	8,74	44,61	18,32	36,18	9,58
Jul/09	7	3	29,37	23,49	19,24	18,92	39,08	27,37	19,84	8,45
Ago/09	5	2	17,63	16,85	11,27	8,98	27,07	24,71	15,80	15,73
Set/09	7	2	25,45	21,20	17,78	19,17	34,74	23,23	16,96	4,06
Out/09	8	2	31,48	28,04	15,81	24,95	43,28	31,13	27,48	6,18
Nov/09	8	2	33,19	35,25	17,23	31,49	52,16	39,01	34,93	7,52
Dez/09	2	2	25,51	22,26	24,20	19,45	26,82	25,06	2,62	5,61
<b>Período integral de coleta</b>	<b>55</b>	<b>27</b>	<b>27,62</b>	<b>22,98</b>	<b>8,44</b>	<b>4,18</b>	<b>60,03</b>	<b>48,23</b>	<b>11,14</b>	<b>10,44</b>

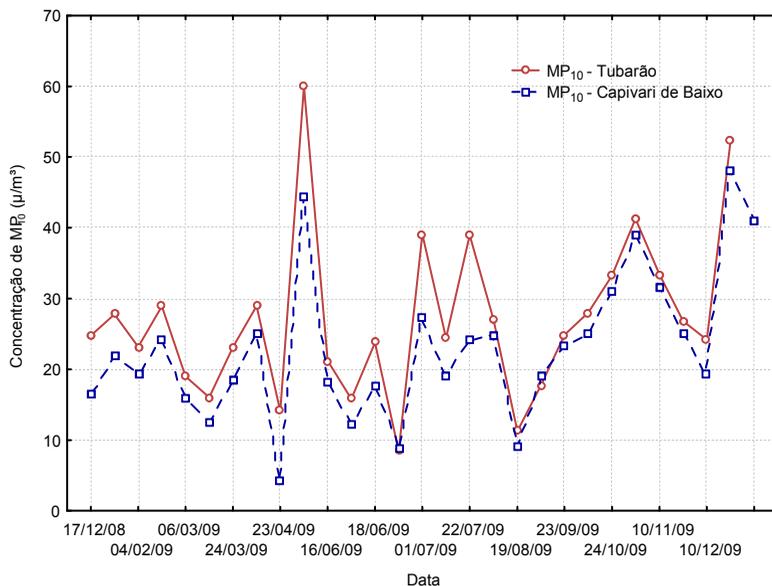
Assim como na cidade de Tubarão, no mês de maio encontrou-se a maior concentração diária de MP<sub>10</sub> (44,36 µg/m³) em Capivari de Baixo (Tabela 11). Em abril ocorreu a maior variabilidade da concentração de particulado em suspensão neste último local. Nos meses de março e junho foram constatadas as menores concentrações, no mesmo período em que ocorreram as menores concentrações de MP<sub>10</sub> em Tubarão.

A proximidade entre os dois locais de coleta, bem como as semelhantes características meteorológicas fazem com que a concentração de MP<sub>10</sub> nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo sejam relacionadas. Ao aplicar o teste de correlação não paramétrica de Spearman, para os 29

casos de concentração de  $MP_{10}$  com datas coincidentes nestes dois locais, obtiveram-se valores de coeficientes de 0,93 para um nível de significância de 95%. Isto confirma a semelhança quanto à variação e concentração deste poluente entre os dois locais de estudo.

Na Figura 27 pode ser visualizada a comparação entre as séries temporais de concentração de  $MP_{10}$  nas respectivas cidades nas datas em que as coletas foram coincidentes. A

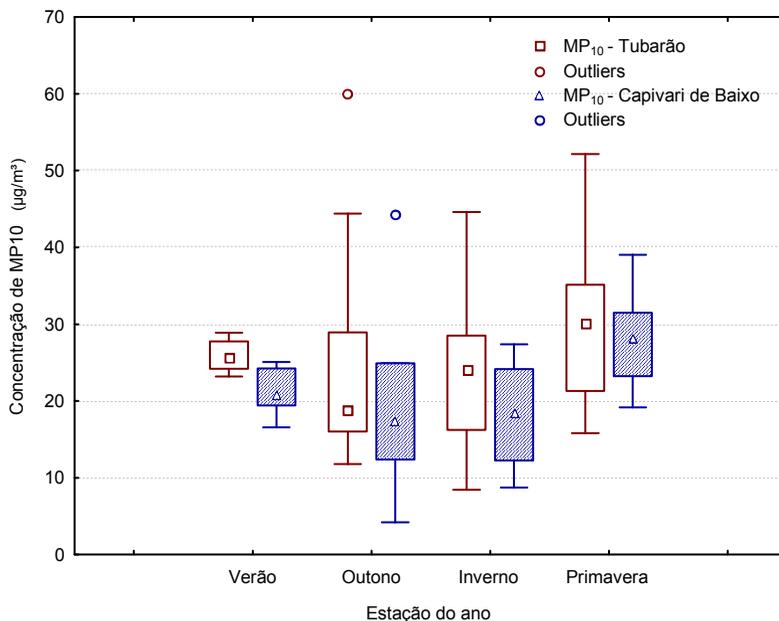
Figura 28 apresenta os gráficos tipo “*Box plot*” com as mesmas características da Figura 26 referentes às concentrações de  $MP_{10}$  discriminadas pela estação do ano em que foram coletadas as amostras.



**Figura 27: Concentração de  $MP_{10}$  nas cidades de Capivari de Baixo e Tubarão durante o ano de 2009.**

O fato de as cidades em estudo estarem posicionadas em direções diferentes em relação à predominância dos ventos (Figura 19), parece não influenciar significativamente na quantidade de particulado em suspensão nos municípios de Tubarão e Capivari de Baixo, quando se leva em questão as emissões do CTJL. Os dados variam de forma parecida nestas duas cidades mesmo em condições meteorológicas diferentes (Figura 27). Ou seja, se as emissões do CTJL contribuíssem intensamente para com a quantidade de  $MP_{10}$ , provavelmente seriam visualizadas as diferenças entre as concentrações nestes dois locais.

Ao comparar as médias e demais parâmetros calculados para o período inteiro de coleta (Período de coleta) verifica-se que os valores referentes à Capivari de Baixo são menores em relação à Tubarão para todas as inferências estatísticas. A partir da Figura 27 pode ser observada a semelhança do comportamento de  $MP_{10}$  nos locais de estudo, no entanto existe uma diferença proporcional entre os valores que pode supor que há uma fonte em Tubarão que emite  $MP_{10}$  de forma constante, independentemente das condições meteorológicas, em uma razão maior que é emitida em Capivari de Baixo (Figura 27). Neste aspecto, a ressuspensão do solo e as emissões veiculares são mais intensas na cidade de Tubarão, assim poderiam ser explicadas as concentrações mais elevadas neste local quando comparadas a Capivari de Baixo.



**Figura 28: Concentração de MP<sub>10</sub> nas cidades de Tubarão (vermelho) e Capivari de Baixo (azul preenchido) nas estações do ano de 2009.**

Ao avaliar a Figura 28 não é possível visualizar uma sazonalidade anual dos dados devido ao curto período em que foi realizado o estudo. Além disso, o curto período em que foram coletadas amostras impede a realização de uma avaliação mais precisa quanto à sazonalidade da concentração de MP<sub>10</sub>. Apesar disso, é possível inferir sobre este mesmo gráfico que existe uma maior variabilidade dos valores no outono, inverno e primavera, onde os intervalos após o interquartil são mais estendidos.

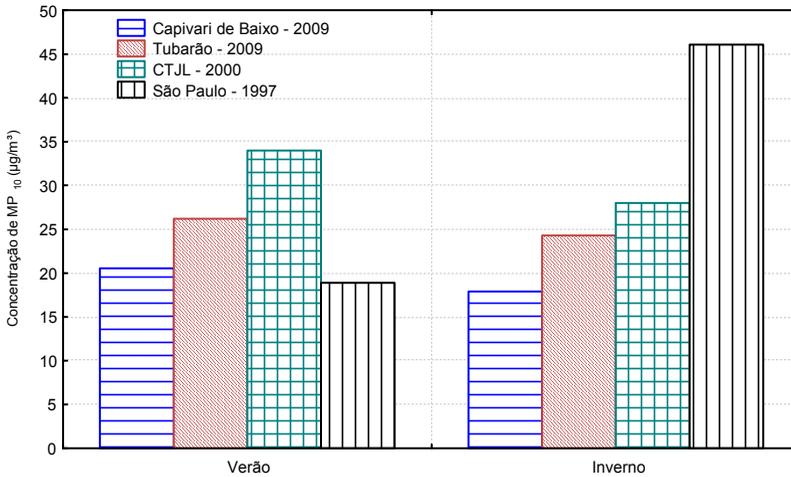
**Tabela 12: Concentração de MP<sub>10</sub> nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo em cada estação do ano.**

	<b>Estação do ano</b>	<b>N° de coletas</b>	<b>Média (µg/m³)</b>	<b>Mín (µg/m³)</b>	<b>Máx (µg/m³)</b>	<b>Amplitude total (µg/m³)</b>
<b>Tubarão</b>	Verão/09	6	23,00	16,03	28,89	12,86
	Outono/09	11	26,47	8,44	60,03	51,59
	Inverno/09	19	24,84	11,27	39,08	27,80
	Primavera/09	18	31,58	15,81	52,16	36,35
<b>Capivari de Baixo</b>	Verão/09	6	18,75	12,39	24,24	11,85
	Outono/09	7	18,62	4,19	44,36	40,18
	Inverno/09	7	20,94	8,98	27,37	18,39
	Primavera/09	6	28,52	19,45	39,01	19,56

Também na Figura 28 bem como na Tabela 12 pode ser evidenciada a grande relação entre os dados coletados nas cidades em estudo, onde em todas as estações do ano os valores da concentração de MP<sub>10</sub> de Tubarão e Capivari de Baixo apresentam-se semelhantes, porém levemente inferiores na segunda cidade citada. Os Outliers encontrados no outono nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo são correspondentes ao mês de maio de 2009. Estes eventos aconteceram em mesma data nos dois municípios, indicando que as influências meteorológicas semelhantes nestes locais possam ter intensificado a poluição. Nota-se a partir da Figura 28 que no verão as concentrações de MP<sub>10</sub> não variaram muito. Nos capítulos seguintes são avaliadas as influências da direção e velocidade do vento na concentração de MP<sub>10</sub>.

Godoy (2001), em seu estudo realizado no entorno do CTJL, constatou que as concentrações médias de MP<sub>10</sub> no verão e no inverno de 2000 nesta região foram de 34 e 28 µg/m³, respectivamente. Já Castanho em

1999, utilizou os dados da campanha de amostragem de  $MP_{10}$  da CETESB na cidade São Paulo e segundo o autor, as concentrações médias de  $MP_{10}$  no verão e no inverno do ano de 1997 na capital de São Paulo foram de  $18,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $46,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente. A comparação entre os resultados obtidos pelos pesquisadores citados acima e os valores das concentrações encontradas neste trabalho estão presentes na Figura 29.



**Figura 29: Comparação entre as concentrações de  $MP_{10}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) em Capivari de Baixo, Tubarão e São Paulo.**

Comparando os resultados obtidos por Godoy, em 2000, com os valores alcançados no ano de 2009 no presente trabalho, constata-se que as concentrações de  $MP_{10}$ , tanto no verão como no inverno, foram maiores no ano 2000 (Figura 29). Neste aspecto, fatores como a maior frequência de dias de chuva e entre outros podem ter sido diferenciadas, podendo explicar a diferença entre as concentrações de particulado nos anos de 2000 e 2009. Ao confrontar os valores de concentração obtidos em 2000 e 2008 com os encontrados em campo pela CETESB na cidade

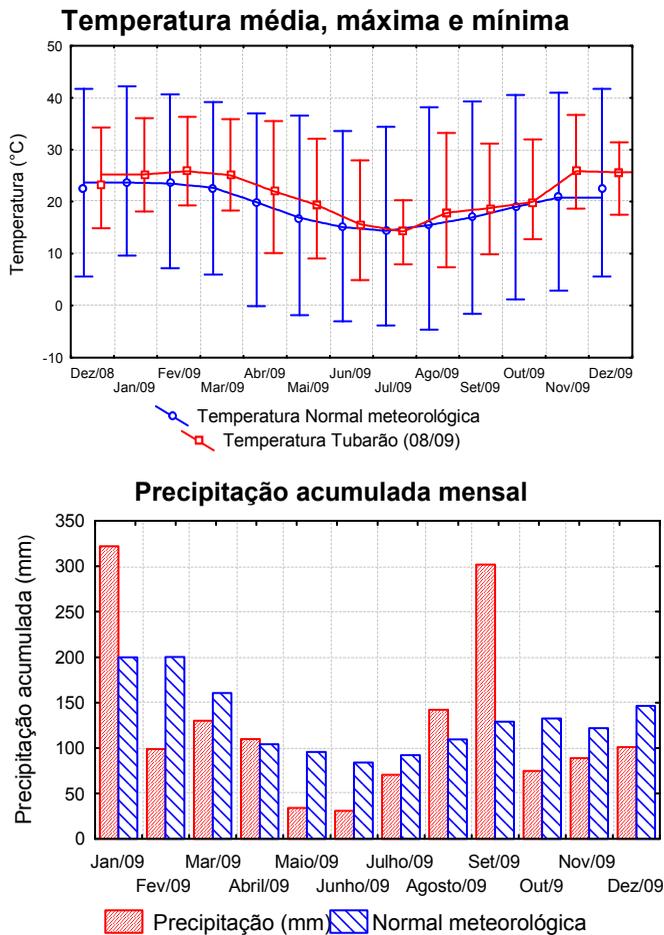
de São Paulo, verifica-se no inverno a concentração nesta última cidade é bastante superior.

#### 4.2. INVESTIGAÇÃO DAS INFLUÊNCIAS METEOROLÓGICAS PERANTE A CONCENTRAÇÃO DE $MP_{10}$ NA CIDADE DE TUBARÃO.

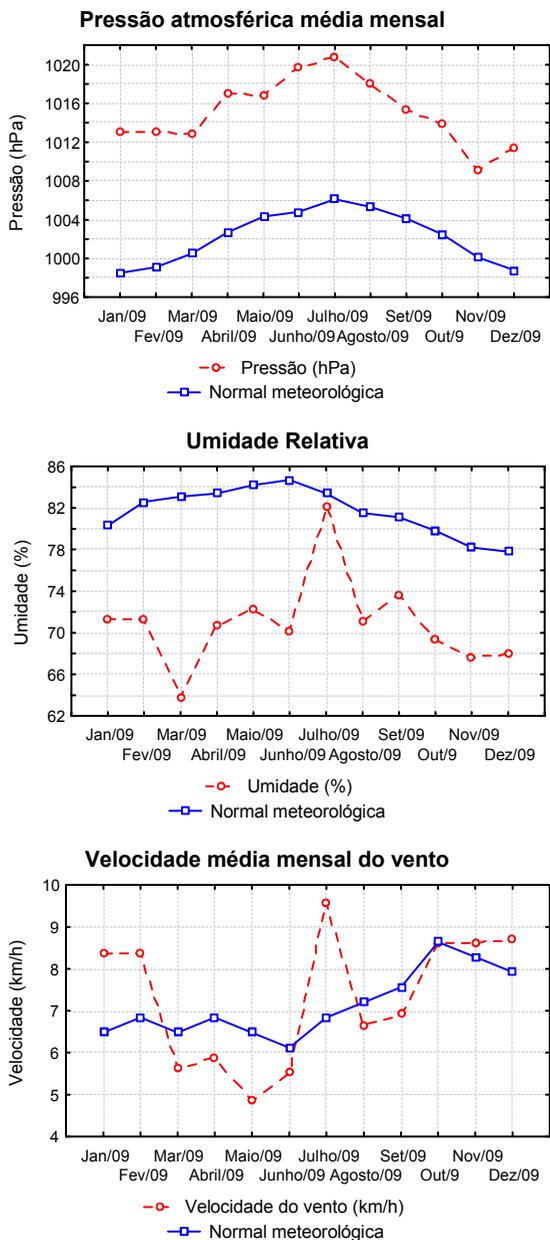
Neste item são verificadas as influências meteorológicas sobre a concentração de  $MP_{10}$  nas cidades em estudo. Somente a análise dos dados referentes à coleta do MP em suspensão não é capaz de explicar a poluição atmosférica no local, portanto foi necessário verificar as condições meteorológicas do período em que foi realizado o trabalho. No item a seguir, são apresentadas as condições meteorológicas mensais do período estudado, obtidas pela estação instalada na cidade de Tubarão, as quais foram comparadas com as normais oferecidas pela estação meteorológica da Epagri, em Urussanga (dados da estação disponível mais próxima e com maior número de dados) referentes ao período de 1964 a 1994. Em seguida, são feitas as investigações e discussões sobre as influências meteorológicas perante a concentração de  $MP_{10}$ .

##### 4.2.1. Condições meteorológicas durante o período de estudo

Na Figura 30 estão presentes as comparações entre as normais da cidade de Urussanga (a 55 km de Tubarão) e os dados meteorológicos coletados durante o período em que as amostragens de  $MP_{10}$  aconteceram (em estação implantada na cidade de Tubarão pertencente a esta pesquisa).



**Figura 30: Comparação entre as normais e as condições meteorológicas no período de realização do trabalho.**

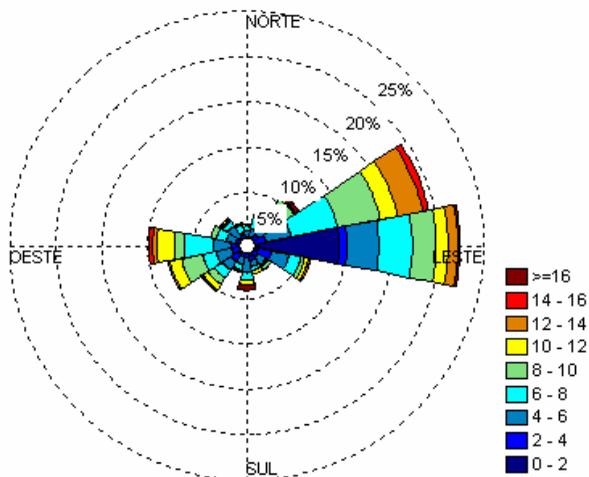


**Figura 30 (Continuação): Comparação entre as normais e as condições meteorológicas no período de realização do trabalho.**

Verifica-se, a partir da Figura 30, que o perfil da temperatura média obedeceu à normal meteorológica. O mesmo comportamento não ocorreu para a velocidade média do vento, pois nota-se que este parâmetro, bem como a umidade, não possuem relação com a normal. No mês de julho ocorreram as maiores intensidade média mensal do vento e umidade. A precipitação apresentou casos discrepantes no meses de janeiro/09 e setembro/09, onde foram encontrados elevados valores de quantidade de chuva acumulada durante o período estudado. Verifica-se também que a os meses de maio e junho de 2009 foram mais secos que a normal.

A pressão atmosférica apresentou grande diferença em relação à normal, pois possuíram valores maiores que o padrão em todos os meses. No entanto, as pressões nos período de coleta tenham sido maiores, elas respeitaram o comportamento da evolução da normal ao longo do ano. Em termos mensais pode ser dito que a umidade não apresentaou relação com a normal meteorológica.

A Figura 31 representa a rosa dos ventos dos dados meteorológicos coletados na estação instalada em Tubarão durante o período de estudo. Nesta rosa pode ser avaliada a intensidade e frequência em cada uma das direções do vento. Cada cor no gráfico significa uma faixa de intensidade do vento em km/h, como apresentado na legenda. A Figura 31 mostra que a direção dominante do vento no ano de coleta veio do leste. Ventos da direção sul, oeste e nordeste representam o restante da parcela significativa. Pode ser afirmado que os ventos dos quadrantes oeste, leste/nordeste e sul sopraram com maior intensidade no período estudado.



**Figura 31: Rosa dos ventos (Intensidade em km/h versus Freqüência) referente ao período integral em que foram realizadas as coletas.**

#### **4.2.2. Influências meteorológicas perante a concentração de $MP_{10}$ .**

Neste item são analisadas as relações entre as concentrações de  $MP_{10}$  nas cidades em estudo e as condições meteorológicas durante o período de amostragem e um dia antes a realização da coleta.

##### **Relações entre a concentração de $MP_{10}$ e condições meteorológicas no dia da coleta.**

Nas Tabelas 13 e 14, a seguir, são apresentadas as correlações não paramétricas de Spearman e Kendall Tau, respectivamente, entre as concentrações de  $MP_{10}$  nos locais de estudo e as condições meteorológicas no período da coleta. Todas as amostragens foram iniciadas a 0 hora do dia da coleta e finalizadas a 0 hora do dia seguinte. Desta forma, foi possível utilizar os valores das médias diárias obtidas na estação meteorológica instalada na cidade de Tubarão. Para o cálculo

das correlações foi estabelecido o valor  $p$  restrito em 0,05 ( $p < 0,05$ )<sup>5</sup>. O cálculo foi efetuado com a ajuda do software Statistica® que automaticamente marcou em vermelho os valores que obedeceram a hipótese nula<sup>6</sup>.

Conforme as Tabelas 13 e 14, em todos os testes a chuva possui correlação negativa com a concentração de  $MP_{10}$ , ou seja, quanto maior foi a precipitação durante o dia de coleta menor foi a quantidade de partículas em suspensão no ar. O significado físico para este resultado estatístico é dado pela remoção úmida das partículas. O arraste oferecido pelas gotas da chuva remove boa parte das partículas com diâmetro menor que  $10\mu\text{m}$  em suspensão e as deposita no solo e demais superfícies.

Através das respectivas tabelas, verificou-se que temperatura máxima do dia da coleta pode possuir relação com a concentração de partículas em suspensão em Capivari de Baixo. A mesma tabela também informa que a temperatura máxima é correlacionada positivamente com a intensidade média do vento, ou seja, a temperatura se eleva com o aumento da velocidade média do vento. Este último é um parâmetro fortemente relacionado com a direção do vento vindos da direção Norte, Nordeste ou Leste/Nordeste que apresentam menor frequência de eventos com chuva e conseqüentemente maiores concentrações de  $MP_{10}$ .

---

<sup>5</sup> Um valor de 0,05 por exemplo, indica que existe uma probabilidade de 5% de que a amostra testada possa ser tirada, assumindo que a hipótese nula é verdadeira.

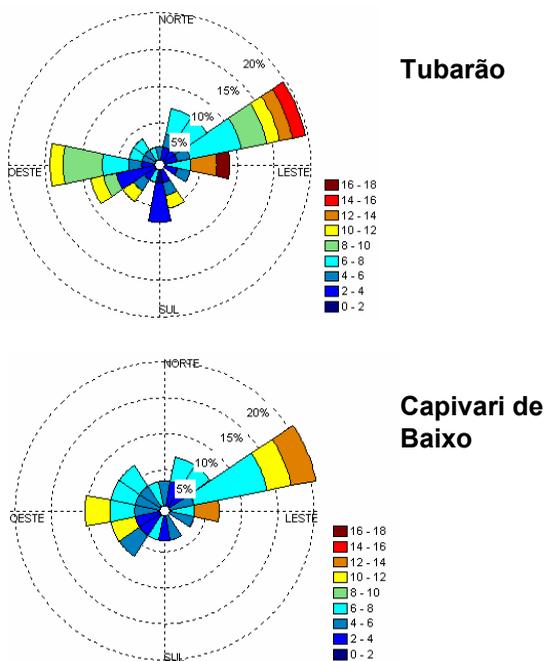
<sup>6</sup> Hipótese nula é uma hipótese que é presumida verdadeira até que provas estatísticas indiquem o contrário. Neste caso, se o valor  $p$  for inferior a 0,05 podemos rejeitar a hipótese nula.





A Figura 32 representa a rosa dos ventos dos dias em que foram efetuadas as coletas de  $MP_{10}$  nas cidades de Tubarão (acima) e Capivari de Baixo (abaixo). As respectivas rosas dos ventos se diferenciam devido à maior frequência de amostragem na cidade de Tubarão. A legenda à direita de cada rosa indica a velocidade do vento em km/h.

A velocidade máxima do vento mostrou correlação não paramétrica válida com a concentração de  $MP_{10}$  na cidade de Capivari de Baixo. Porém, este parâmetro também está relacionado com as direções leste e leste/nordeste do vento (indicado pela rosa dos ventos) que por sua vez é a direção com maior frequência de eventos, conforme a Figura 31.



**Figura 32: Rosa dos ventos dos dias em que foram realizadas as coletas de  $MP_{10}$  nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo, respectivamente. Frequência média em % e velocidade média em km/h.**

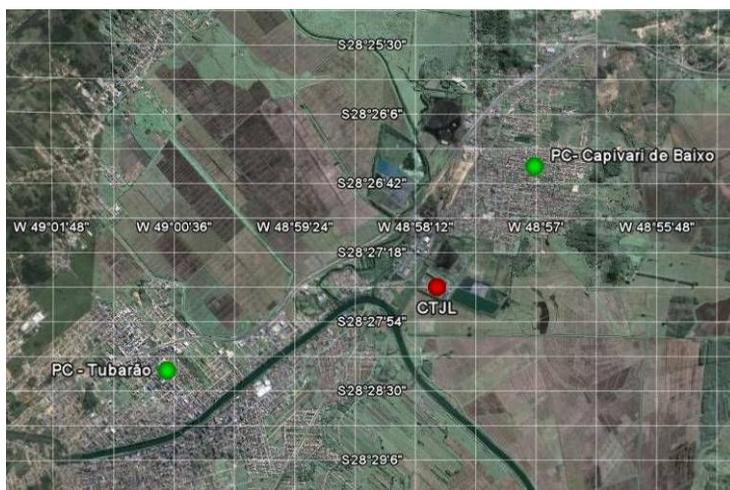
Ao analisar a Figura 32 verifica-se que nas datas de coleta tanto a frequência quanto a intensidade do vento são maiores quando provenientes da direção leste/nordeste (ENE). Assim, pelo fato de que a maioria das coletas tenha sido efetuada sob presença de ventos do quadrante ENE, é possível que casos com maior concentração de  $MP_{10}$  tenham ocorrido sob esta condição. Para melhor avaliar a influência do vento sobre a concentração de partículas nos locais de estudo foram construídos gráficos semelhantes a rosa dos ventos, porém substituindo a intensidade do vento pela concentração de  $MP_{10}$ , gerando a rosa da poluição (Figura 34). À esquerda da Figura 34 está representada a rosa da poluição referente à cidade de Tubarão e à direita a de Capivari de Baixo. A legenda à direita de cada rosa representa a concentração de  $MP_{10}$  em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

De acordo com a Figura 34, a frequência de casos onde a concentração de  $MP_{10}$  ultrapassou  $40\mu\text{g}/\text{m}^3$  foi maior quando o vento soprou entre as direções norte e leste, tanto no município de Tubarão quanto no seu vizinho mais ao norte. Isto não exclui a possibilidade de que o CTJL exerça influência perante a concentração deste poluente nesta última cidade, pois diante do número pequeno de coletas efetuado nesta campanha de amostragem não é possível fazer tal afirmação. Contudo, ventos vindos do quadrante sul geralmente são acompanhados de frentes frias e precipitações, que reduzem a concentração de  $MP_{10}$  em suspensão, já ventos provenientes da direção norte normalmente são secos, portanto não removem as partículas do ar. Monteiro (2007), afirma que existe maior probabilidade de ocorrerem eventos com concentrações de MP mais altas sob a condição de ventos vindos do norte. Além disso, a maior frequência de ventos provenientes do

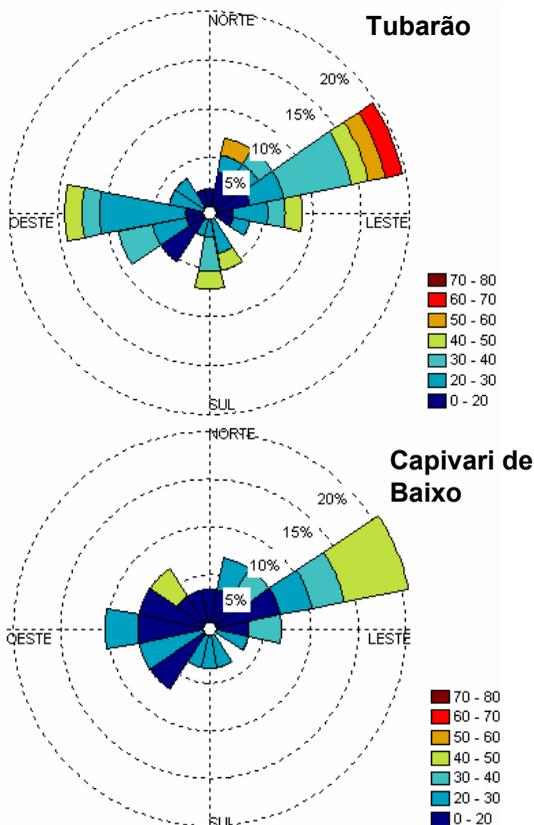
quadrante norte aumenta a probabilidade de ocorrerem casos com maior concentração de  $MP_{10}$  nesta região. A análise mais detalhada da composição do MP coletado e a modelagem apresentada nos itens a seguir avaliarão melhor a proveniência deste poluente.

Já nas Tabelas 13 e 14 pode ser verificado que mesmo não obedecendo o critério estabelecido pelo nível de significância de 95%, os coeficientes referentes às correlações entre a concentração de  $MP_{10}$  nos locais de estudo e a direção do vento meridional ( $v$ ) são positivos. Os sinais destes coeficientes indicam que o cosseno do ângulo é positivo e portanto, representam relação com ventos provenientes do norte, coincidindo com a avaliação feita pela rosa da poluição.

Na Figura 33 pode ser visto a imagem de satélite do local de coleta em Tubarão (PC-Tubarão) e Capivari de Baixo (PC-Capivari de Baixo), bem como a localização do CTJL.



**Figura 33:** Posição dos pontos de coleta em relação ao CTJL.



**Figura 34: Rosa da poluição formada pela concentração de  $MP_{10}$  coletado ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) em Tubarão e Capivari de Baixo, respectivamente, e a direção média do vento nos dias da coleta.**

### **Relações entre concentração de $MP_{10}$ e as condições meteorológicas prévias às coletas.**

As Tabelas 15 e 16 representam as matrizes de correlações não paramétricas de Spearman e Kendall Tau, respectivamente, entre a concentração de  $MP_{10}$  em suspensão nas cidades deste estudo e as condições meteorológicas médias nos dias anteriores as coletas.





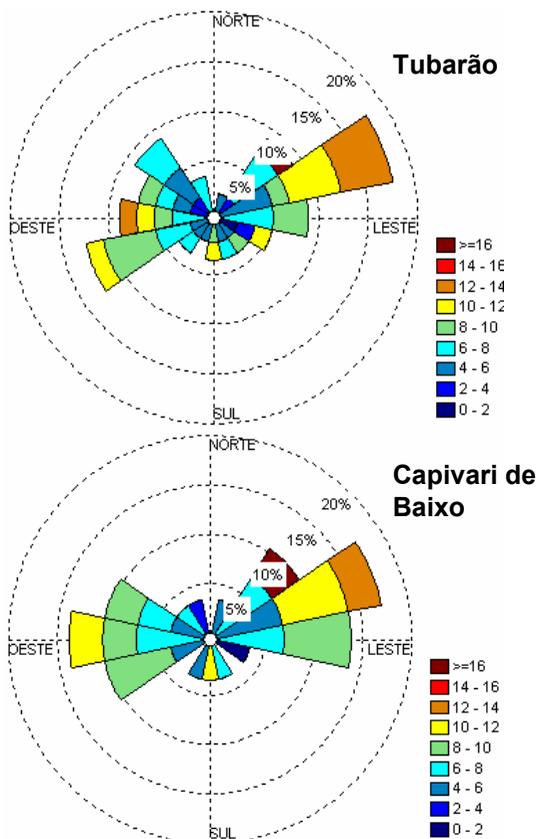
Na Figura 35 pode ser visualizada a rosa dos ventos formada pelas intensidades e direções médias dos ventos um dia antes da realização das coletas. Neste caso, não foi possível construir a rosa da poluição, pois não foi obtida a quantidade e densidade de dados necessária para elaborá-la. Para gerar a rosa da poluição seria necessário ter a posse de uma série de dados espaçados regularmente no tempo ou então que as amostragens tivessem sido feitas diariamente.

Conforme as Tabelas 15 e 16, poucos foram os casos onde os parâmetros meteorológicos antes da coleta de MP tiveram correlação válida com a concentração das partículas em suspensão nas cidades em estudo. Portanto, pode ser considerado que as relações entre os respectivos dados perderam força ao serem avaliadas em dias anteriores as coletas. Fato semelhante aconteceria se fosse verificada a correlação entre concentração de  $MP_{10}$  e condições meteorológicas dois dias antes a coleta, onde as relações seriam ainda mais fracas. O único parâmetro que apresentou correlação com a concentração de partículas em suspensão foi a temperatura máxima do dia anterior a amostragem, sendo relacionada apenas com a cidade de Capivari de Baixo. Este parâmetro também mostrou relação com a quantidade de partículas no ar no dia em que a coleta foi realizada. Neste aspecto, vale a explicação dada anteriormente.

Como o cronograma de amostragem não foi equi-espaçado no tempo, não foi possível avaliar as relações entre concentrações em dias consecutivos. Também não foi avaliada a estabilidade da atmosfera devido a não disponibilidade de alguns dados meteorológicos. Em

Tubarão não existiu nenhum parâmetro meteorológico um dia antes da coleta que tenha exercido influência sobre a concentração de  $MP_{10}$ .

A Figura 35 mostra que as maiores intensidades e direções predominantes do vento vêm de Leste/Nordeste.



**Figura 35: Rosa dos ventos dos dias anteriores em que foram realizadas as coletas de  $MP_{10}$  nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo, respectivamente.**

#### 4.3. ANÁLISE EXPLORATÓRIA DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS NAS CIDADES DE TUBARÃO E CAPIVARI DE BAIXO.

Na Tabela 17 são apresentadas as inferências estatísticas básicas sobre as concentrações de metais contidos nas amostras de MP<sub>10</sub> coletadas em Tubarão e Capivari de Baixo no período de dezembro de 2008 a novembro de 2009. A Tabela 18 mostra as estatísticas básicas referente às concentrações de MP<sub>10</sub> e metais para cada uma das cidades em estudo. Para melhor interpretar a Tabela 18, a Figura mostra a comparação entre as médias das concentrações de metais coletados em cada uma das cidades em estudo.

**Tabela 17: Concentrações de metais das amostras coletadas em ng/m<sup>3</sup>.**

<b>Metal</b>	<b>Nº de análises</b>	<b>Média (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Mín (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Má (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Amp. Total (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Risco mínimo (ASTDR)<sup>7</sup> (ng/m<sup>3</sup>)</b>
MP <sub>10</sub> *	50	23,47	4,19	60,03	55,84	150*
Mn	50	20,46 ± 0,22	5,99	51,59	45,60	3.000
Ni	50	2,35 ± 0,07	0,25	12,91	12,66	90
As	50	3,34 ± 0,10	-	16,33	16,27	5.000
Cd	50	0,35 ± 0,03	-	1,28	1,26	10
Pb	50	13,43 ± 0,16	1,76	38,61	36,85	1.000
Cr	50	8,20 ± 0,57	-	37,54	37,20	300
Hg	50	0,030 ± 0,004	-	0,24	0,24	200

\*Unidades em µg/m<sup>3</sup>.

<sup>7</sup> Valores obtidos no site da Agency for Toxic Substances & Disease Registry no site ([www.atsdr.cdc.gov/mrls/mrls\\_list.html](http://www.atsdr.cdc.gov/mrls/mrls_list.html))

Tabela 18: Concentração de metais das amostras coletadas em ng/m<sup>3</sup>.

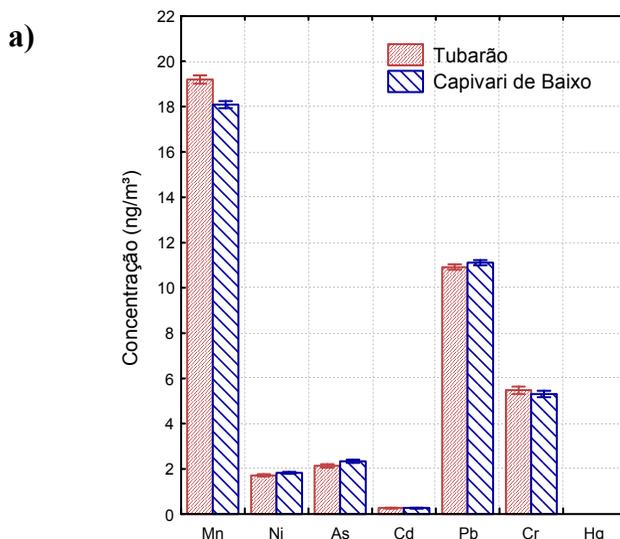
	<b>Metal</b>	<b>N° de análises</b>	<b>Média (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Min (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Máx (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Amp. (ng/m<sup>3</sup>)</b>
<b>Tubarão</b>	MP <sub>10</sub> *	28	25,16	8,44	60,03	51.59
	Mn	28	21,04 ± 0,22	5,99	51,59	45.60
	Ni	28	2,48 ± 0,06	0,25	12,91	12.66
	As	28	3,23 ± 0,10	-	16,33	16.25
	Cd	28	0,35 ± 0,03	-	1,28	1.26
	Pb	28	12,73 ± 0,16	3,78	38,35	34.57
	Cr	28	8,13 ± 0,57	-	24,58	24.24
	Hg	28	0,020 ± 0,001	-	0,11	0.11
<b>Capivari de Baixo</b>	MP <sub>10</sub> *	22	21,33	4,19	44,36	40.18
	Mn	22	19,72 ± 0,07	7,13	43,61	36.48
	Ni	22	2,18 ± 0,10	0,52	7,61	7.10
	As	22	3,48 ± 0,02	0,06	13,40	13.34
	Cd	22	0,34 ± 0,17	-	0,77	0.74
	Pb	22	14,31 ± 0,17	1,76	38,61	36.85
	Cr	22	8,29 ± 0,01	0,45	37,54	37.09
	Hg	22	0,040 ± 0,001	-	0,24	0.24

\*Unidades em µg/m<sup>3</sup>.

A partir da Tabela 17 verifica-se claramente que os metais manganês e chumbo estão presentes em altas concentrações nas amostras coletadas quando comparados aos outros metais analisados. Já os traços metálicos Cádmio e Mercúrio apresentaram baixas concentrações. Também pode ser visto nesta mesma tabela que nenhum nível de risco mínimo

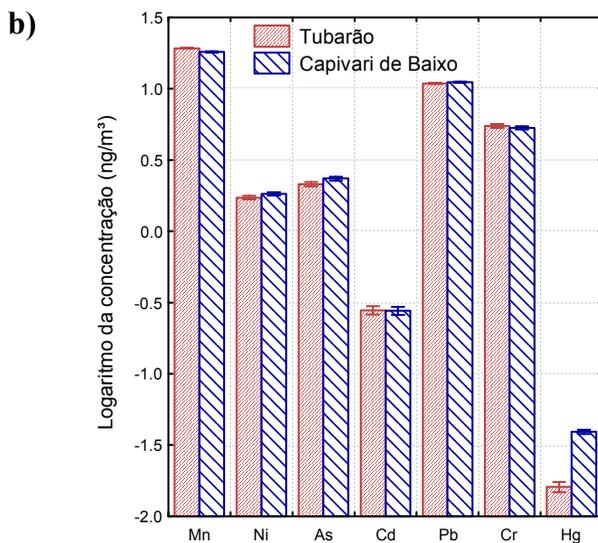
estabelecido pela ASTDR<sup>8</sup> foi ultrapassado quanto à concentração de metais em suspensão.

Na Figura (a) bem como na Tabela 18 pode ser visto que existe grande semelhança entre as concentrações de cada espécie metálica nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo. Se forem levados em conta os erros referentes às análises (faixas acima das barras do gráfico) pode ser dito que as concentrações destes metais coletados nas amostras das duas cidades são praticamente iguais. Para melhor visualizar as variações entre as concentrações dos elementos, na Figura(b) a escala dos valores foi transformada em forma logarítmica.



**Figura 36: Comparação entre a concentração de metais nas amostras coletadas nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo em escala normal (a) e logarítmica (b).**

<sup>8</sup> Valores obtidos no site da Agency for Toxic Substances & Disease Registry no site ([www.atsdr.cdc.gov/mrls/mrls\\_list.html](http://www.atsdr.cdc.gov/mrls/mrls_list.html))



**Figura 36 (Continuação): Comparação entre a concentração de metais nas amostras coletadas nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo em escala normal (a) e logarítmica (b).**

A comparação entre a concentração de metais presentes no MP coletado em diferentes localidades pode ser vista na Tabela 19. A partir desta última tabela é constatado que a concentração de metais contidos no MP<sub>10</sub> em Tubarão e região no ano de 2009 (presente trabalho) superou em todos os casos a dos anos de 1999 e 2000 (trabalho realizado por Godoy (2001)), nesta mesma localidade. Diversos fatores podem ter influenciado para diferenciar as concentrações medidas em 2009 (obtidas neste trabalho) e 2001 (alcançadas por Godoy), entre eles estão a frequência e intensidade das precipitações que ocorreram em cada ano, os métodos de amostragem e analíticos, a quantidade de poeira nas ruas, etc.. Já em relação a São Paulo somente a concentração de Níquel deste presente estudo foi superior a média da capital paulista. Comparado a

Birmingham, na Inglaterra, as concentrações de Arsênio e Manganês foram superiores na região de Tubarão.

**Tabela 19: Concentração de metais em diferentes localidades (ng/m<sup>3</sup>).**

Metal	Este trabalho	Tubarão <sup>9</sup>		Tubarão <sup>10</sup>		São Paulo <sup>11</sup>	Birmingham (Inglaterra) <sup>12</sup>
	(ng/m <sup>3</sup> )	MP <sub>2,5</sub> (ng/m <sup>3</sup> )	MP <sub>10</sub> (ng/m <sup>3</sup> )	MP <sub>2,5</sub> (ng/m <sup>3</sup> )	MP <sub>10</sub> (ng/m <sup>3</sup> )	(ng/m <sup>3</sup> )	(ng/m <sup>3</sup> )
	2009	1999	2000	1999	2000	1999	1997
Mn	20,46	0,97	1,8	5,38	9,96	32	6.4
Ni	2,35	-	-	-	-	0.51	-
As	3,34	0,28	0,52	0,49	0,45	-	1.5
Cd	0,35	0,05	0,19	0,027	0,45	-	-
Pb	13,43	1,3	5,7	1,44	3,92	38	17.1

#### 4.4. IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE EMISSÃO DE MP PELOS MODELOS RECEPTORES

Neste item são avaliadas e utilizadas as técnicas voltadas para a identificação e quantificação das fontes emissoras de material particulado na região de Tubarão.

##### 4.4.1. Análise de Cluster (Agrupamento)

As análises de cluster foram realizadas pelos métodos “vizinho mais distante” (Figura 37) e Ward (Figura 38). Esta avaliação teve o intuito de verificar a formação de grupos de objetos (metais) que se comportaram de forma parecida no ambiente. O Mercúrio foi removido desta análise pois apresentou muitos valores de concentração abaixo do limite de

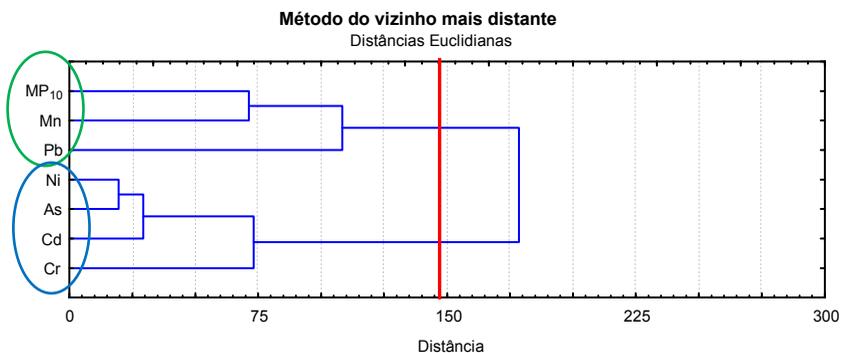
<sup>9</sup> GODOY (2001)

<sup>10</sup> GODOY (2001)

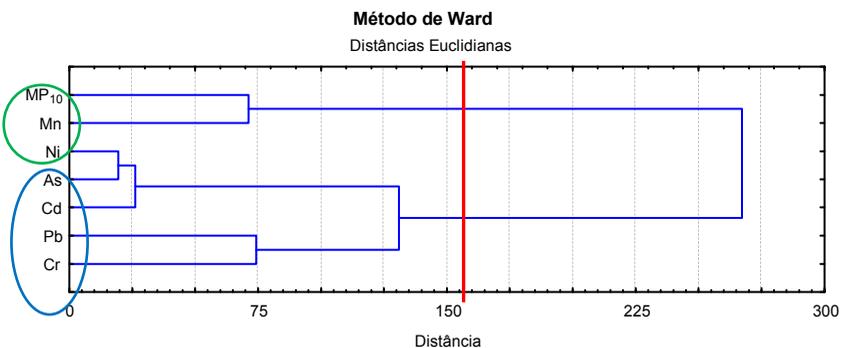
<sup>11</sup> CASTANHO (1999) *apud* GODOY (2001)

<sup>12</sup> HARRISON *et al* (1997) *apud* GODOY (2001)

detecção do equipamento utilizado, isto influenciaria negativamente no resultado dos agrupamentos.



**Figura 37: Dendrograma das concentrações de metais nas amostras de MP<sub>10</sub> coletadas, construído pelo método do vizinho mais distante com distâncias Euclidianas.**



**Figura 38: Dendrograma das concentrações de metais nas amostras de MP<sub>10</sub> coletadas, construído pelo método Ward com distâncias Euclidianas.**

Pelos métodos do “vizinho mais distante” e Ward foram formados 2 grupos, definidos pelo cruzamento da linha vermelha (Figura 37). Os primeiros elementos a se agruparem foram o Cádmiio, Níquel e Arsênio,

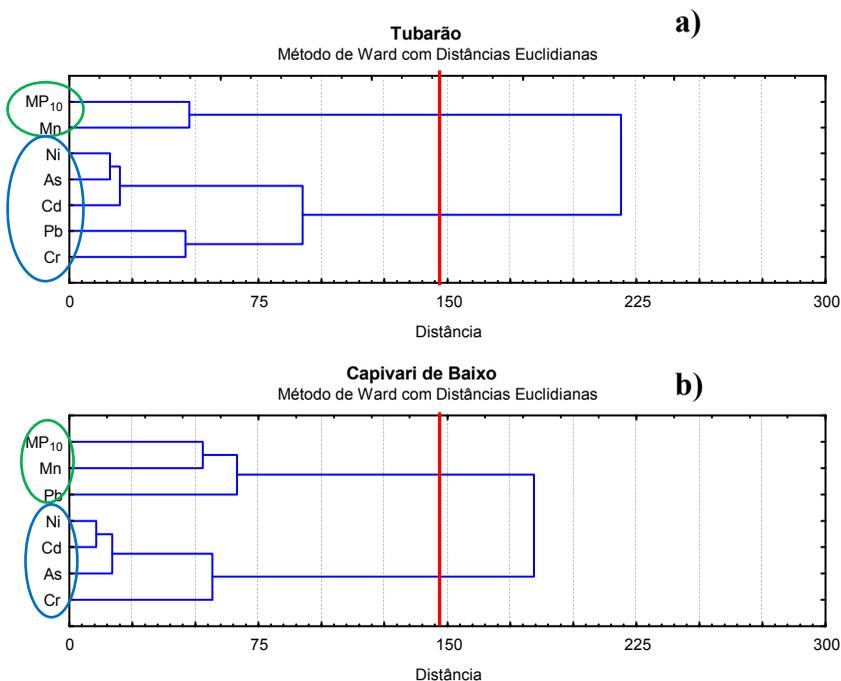
mostrando grande proximidade entre si. A diferença entre o agrupamento realizado pelos métodos utilizados residiu nos grupos onde o elemento Chumbo pertenceu.

Aparentemente, nesta análise foram formados grupos com características parecidas às emissões da ressuspensão do solo e do CTJL. Pelo método do “vizinho mais distante” os elementos Cádmiio e Arsênio, considerados como traçadores da combustão do carvão, fizeram parte do mesmo grupo. Godoy (2001), afirma que a maior parte do MP em suspensão na região de Capivari de Baixo é proveniente da ressuspensão. Neste aspecto, o Manganês é um elemento em alta concentração no MP que pode ser emitido tanto por fontes, como a ressuspensão do solo, quanto pela e emissões automotivas e pelo CTJL. Provavelmente este é o motivo que explica seu agrupamento com a concentração de  $MP_{10}$ . O Chumbo também é um componente importante do  $MP_{10}$  proveniente das emissões do CTJL e da ressuspensão do solo. Talvez esta seja a razão pela qual este elemento tenha se agrupado ora com o  $MP_{10}$  (ressuspensão do solo) ora com os metais Cádmiio, Arsênio, Níquel e Cromo, ao ser modificado o método de agrupamento.

Os dendogramas convergem em seus resultados, uma vez que o metal Manganês foi o elemento que formou um grupo com o  $MP_{10}$ , em todos os casos. Os traços Cádmiio, Arsênio e Níquel e Cromo rapidamente se reuniram pelos métodos utilizados O Chumbo pode ser um elemento que esteja associado aos dois grupos simultaneamente.

Desta avaliação pode ser extraída a formação de dois grupos importantes que poderão ser úteis nas avaliações seguintes, sendo um deles formado por Manganês e  $MP_{10}$  e o outro pelo restante dos metais.

Para melhor entender as análises de agrupamento formadas anteriormente, foram construídos dendogramas pelo método de Ward com distâncias Euclidianas referentes à concentração de  $MP_{10}$  separadamente para Tubarão (Figura 39 (a)) e Capivari de Baixo (Figura 39 (b)).



**Figura 39: Dendograma das concentrações de metais nas amostras de  $MP_{10}$  coletadas em Tubarão (a) e Capivari de Baixo (b), construído pelo método Ward com distâncias Euclidianas.**

De acordo com a Figura 39, pode ser verificado que o Chumbo torna-se integrante do grupo formado pelo  $MP_{10}$  e Manganês na cidade de Capivari de Baixo. Já em Tubarão, este mesmo elemento se liga ao agrupamento formado pelos demais metais. Esta diferença nos dendogramas pode ser atribuída à distância entre cada ponto de coleta e CTJL. O solo de Capivari de Baixo, por estar mais próximo a usina termoeletrica, pode encontrar-se mais contaminado pelo metal Chumbo. Assim, este traço metálico possivelmente é ressuspensionado do solo juntamente com os elementos contidos no  $MP_{10}$ , explicando o agrupamento destas variáveis na respectiva cidade. Em Tubarão a poluição atmosférica por Chumbo e Cromo bem como pelos metais Níquel, Arsênio, Cádmiu pode ser causada pelas Emissões diretas do CTJL, talvez por este motivo estes traços metálicos formaram um mesmo grupo.

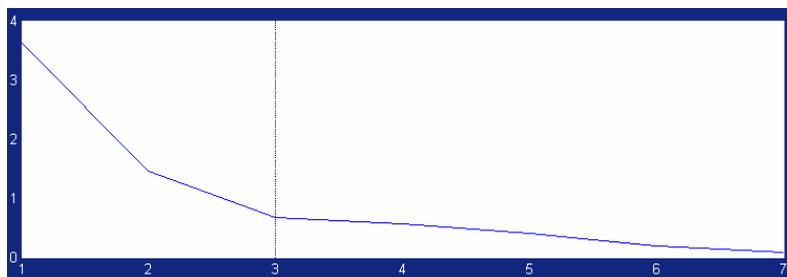
Porém, nestas condições, não é possível explicar com clareza a formação dos grupos, pois este método funciona melhor com uma extensa base de dados coletados. Além disso, a ressuspensão do solo já contaminado com elementos metálicos emitidos por indústrias pode confundir a análise dos agrupamentos. Desta forma, a análise de cluster serviu como um método exploratório dos dados em questão, onde dois grupos foram formados, sendo um deles contendo manganês e  $MP_{10}$  e o outro com os demais metais.

#### **4.4.2. Resultados alcançados pelo modelo Unmix**

O modelo EPA Unmix 6.0 avaliado encontrou 3 principais fontes emissoras dos metais analisados presentes no  $MP_{10}$  em suspensão no ar. O Figura 40 mostra a análise realizada para determinar o número de

fontes, elaborado através da covariância entre os dados previstos e os originais. Nota-se que a partir dos 3 primeiros fatores de emissão pouco é incrementado para explicar a covariância dos dados originais. O elemento mercúrio foi retirado do conjunto de dados de entrada por apresentar muitos valores abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado.

Na Tabela 20 podem ser consultados os dados referentes à determinação do número de fontes emissoras pelo modelo Unmix, sendo que mais que 80% da variância dos dados originais é explicada pelas 3 fontes obtidas. O coeficiente de determinação ( $r^2$ ) entre os valores obtidos no modelo (previstos) e os originais foi de 0,87, considerando as 3 fontes encontradas. Este coeficiente representa a parcela da variância original dos dados explicada pelo modelo e este valor indica que o Unmix alcançou um bom ajuste.



**Figura 40: Determinação do número de fontes através do cálculo de sua covariância com os dados originais.**

**Tabela 20: Dados referentes à determinação do número de fontes de emissão pelo modelo EPA Unmix 6.0.**

Número de fontes	r <sup>2</sup>	Covariância	Cov. explicada (%)	Sinal/ruído
1	0,74	3,62	51,68	10,00
2	0,82	1,45	20,71	3,65
3	0,87	0,67	9,64	1,37

A concentração dos traços metálicos em cada uma das fontes encontradas, assim como a razão entre a média dos valores encontrados pelo Unmix 6.0 e os valores observados estão presentes na Tabela 21. Frente aos dados apresentados nesta tabela verifica-se que a fonte 2 é responsável pela maior parte do MP<sub>10</sub> no local de estudo. Já a fonte 3 foi o fator que contribuiu com boa parte dos metais e parte do MP<sub>10</sub>. Por ser responsável por pequenas parcelas de emissões a fonte 1 pode ter significado físico pouco representativo nesta análise.

De acordo com as fontes identificadas por Godoy (2001), a ressuspensão do solo foi o fator que contribuiu com a maior parte do MP<sub>10</sub> em suspensão em Tubarão. O aerossol marinho contribuiu com 35% deste material, já as emissões do CTJL foram responsáveis por 15%, segundo esta mesma autora. Em seu trabalho a respectiva pesquisadora utilizou 32 variáveis como entrada do modelo estatístico de ACP, sendo entre elas diversos metais e compostos inorgânicos. Neste aspecto, a grande diversidade de espécies utilizadas como entrada (*input*) no modelo pode ter favorecido na determinação mais precisa das fontes de emissão. Um exemplo foi a presença de elementos como Sódio, que permitiu identificar melhor as emissões do *spray* salino. No âmbito deste trabalho, a ausência de algumas determinações elementares pode ter

prejudicado a precisão dos resultados originados pelo modelo. Porém, fica claro na tese realizada por Godoy (2001) e neste trabalho, que existe uma fonte predominante de material particulado na região de Tubarão que possivelmente é a ressuspensão do solo, representada pela fonte 3 na Tabela 21.

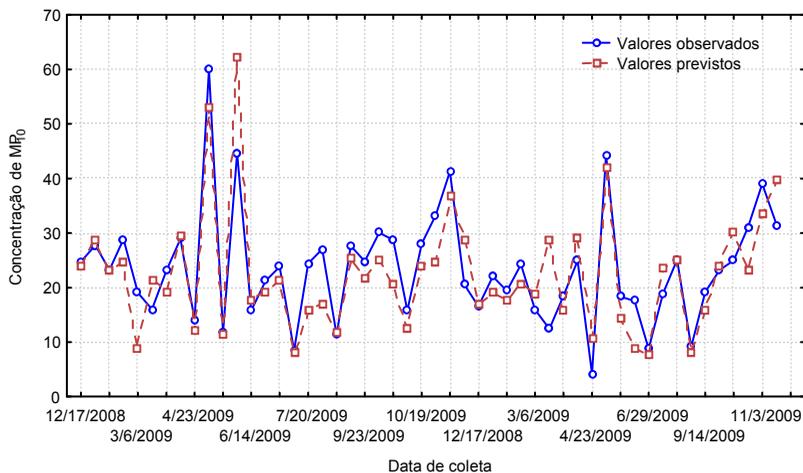
**Tabela 21: Concentração dos elementos das fontes de emissão obtidas pelo modelo EPA Unmix 6.0.**

Elemento	Fonte 1 (ng/m <sup>3</sup> )	Fonte 2 (ng/m <sup>3</sup> )	Fonte 3 (ng/m <sup>3</sup> )	Soma (ng/m <sup>3</sup> )	Média (ng/m <sup>3</sup> )	r <sup>2</sup>	Média Obs/ Média Prev
PM <sub>10</sub> *	0,84	17,40	4,23	22,47	23,47	0,72	0,96
Mn	1,13	8,34	10,80	20,27	20,46	0,85	0,99
Ni	0,94	0,01	1,40	2,35	2,35	0,99	1,00
As	0,07	0,00	3,43	3,50	3,34	0,81	1,05
Cd	0,01	0,15	0,21	0,36	0,35	0,66	1,02
Pb	0,07	7,45	6,29	13,81	13,43	0,58	1,03
Cr	0,00	0,00	9,17	9,17	8,20	0,84	1,12

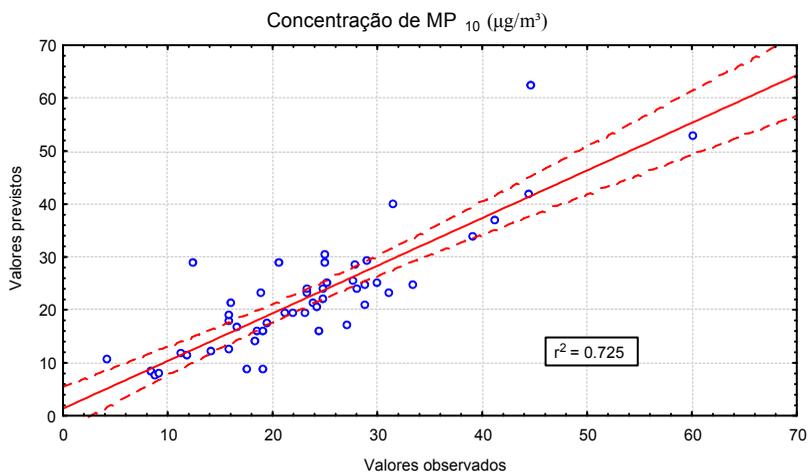
\*Unidades em µg/m<sup>3</sup>.

A comparação entre as séries dos valores observados e previstos está presente na Figura 41 e a Figura 42 mostra o scatter plot entre estes mesmos dados, formado para obtenção do coeficiente de determinação. Para a variável concentração de MP10 o r<sup>2</sup> foi de aproximadamente 0,8 e praticamente todos os valores encontraram-se dentro do intervalo de confiança<sup>13</sup> de 95%, isto novamente indica o bom ajuste do modelo. Além disso, a semelhança entre as séries da Figura 41, confirmam a afirmação anterior.

<sup>13</sup> É um intervalo estimado de um parâmetro estatístico. Intervalos de confiança são usados para indicar a confiabilidade de uma estimativa. Se o parâmetro estiver dentro do intervalo adotado pode ser dito que a estimativa é confiável.



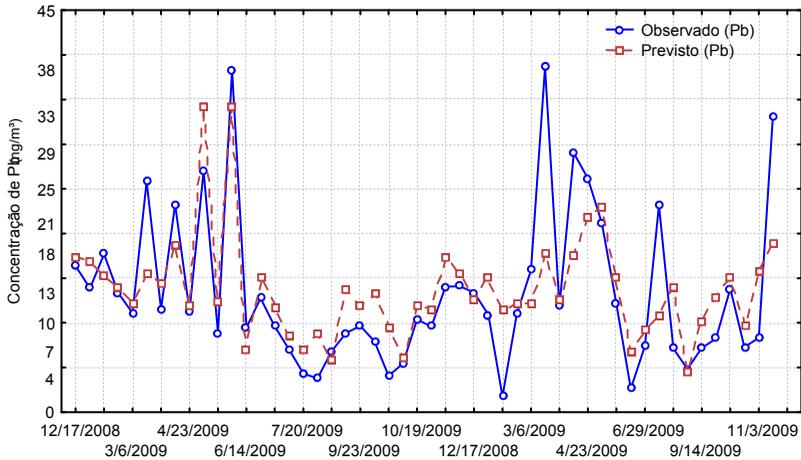
**Figura 41: Série dos dados de  $MP_{10}$  observados e previstos pelo Unmix.**



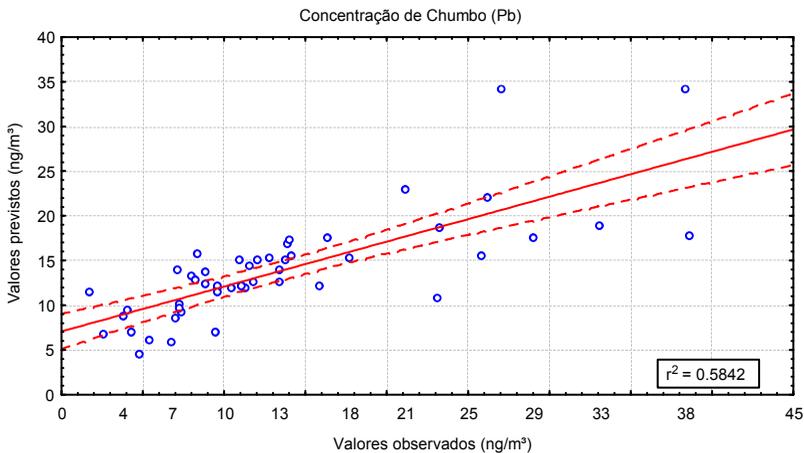
**Figura 42: Valores de concentração de  $MP_{10}$  previstos pelo Unmix versus observados e intervalo de confiança (linhas vermelhas pontilhadas).**

O Chumbo foi o elemento que possuiu pior ajuste entre os traços metálicos modelados. A série temporal da concentração de Pb observada e prevista pelo modelo pode ser vista na Figura 43. Na Figura 44 pode ser verificado que nem todos os valores de concentração de Chumbo

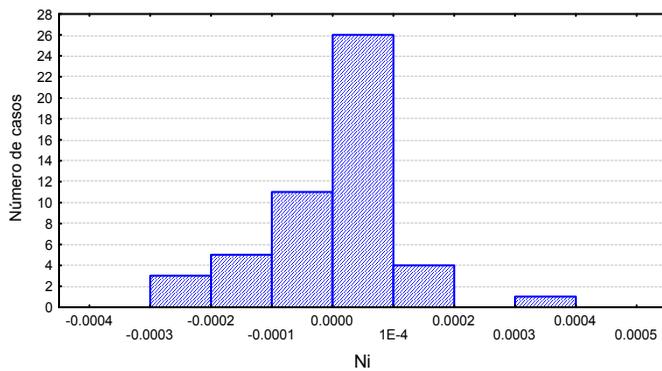
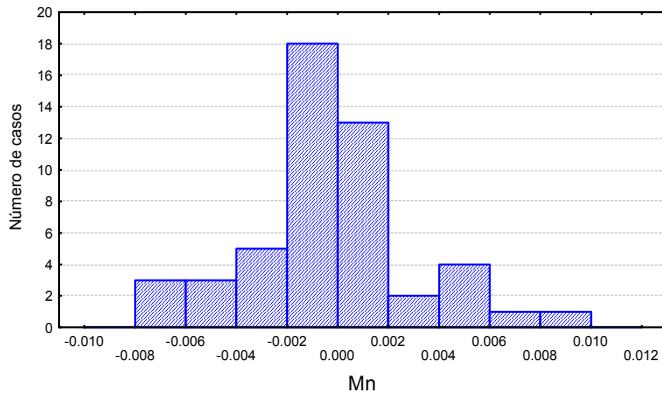
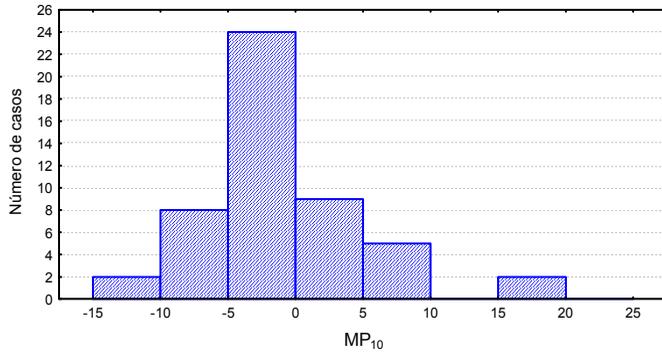
determinada pelo Unmix se encontram dentro da faixa de confiança de 95%.



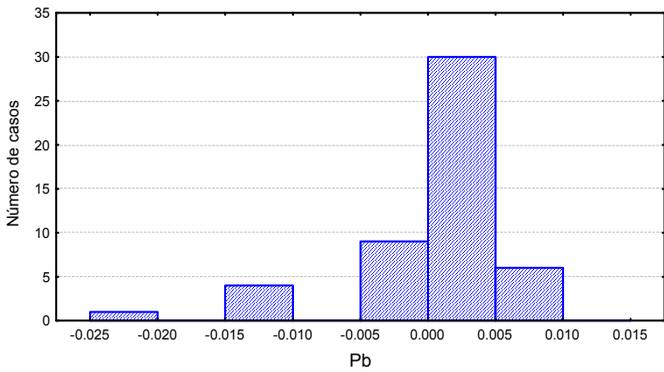
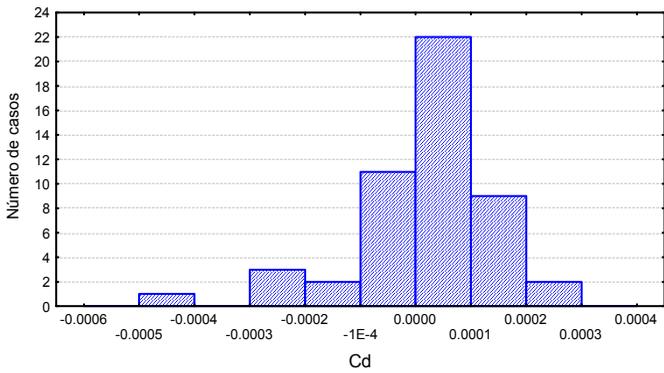
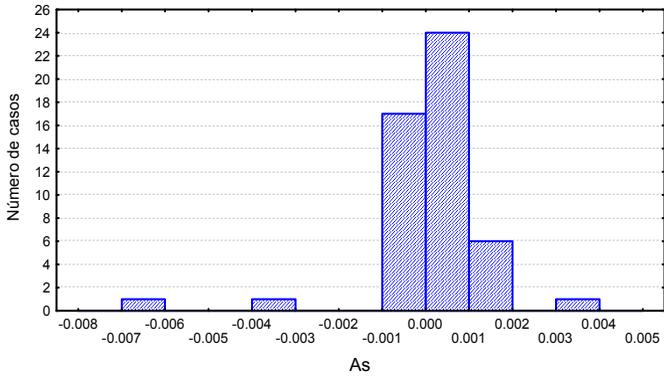
**Figura 43: Série de dados de concentração de Chumbo previsto pelo Unmix versus observados.**



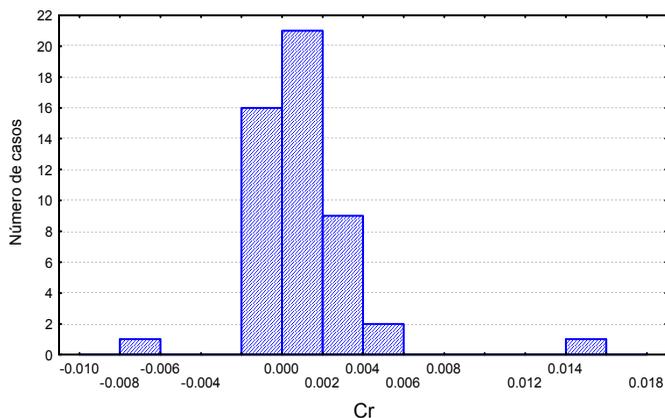
**Figura 44: Valores de concentração de Chumbo previstos pelo Unmix versus observados.**



**Figura 45: Histogramas dos resíduos (diferença entre valores observados e previstos) gerados pelo Unmix.**

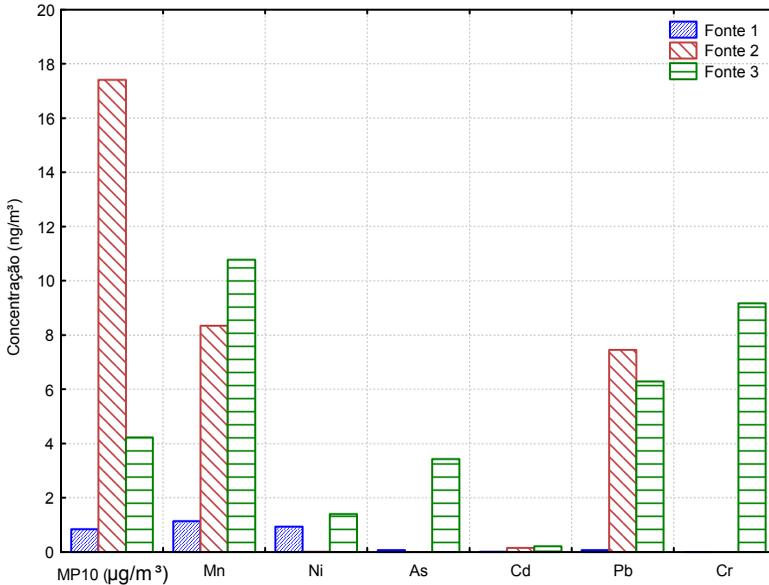


**Figura 45 (Continuação): Histogramas dos resíduos (diferença entre valores observados e previstos) gerados pelo Unmix.**



**Figura 45 (Continuação): Histogramas dos resíduos (diferença entre valores observados e previstos) gerados pelo Unmix.**

Através da Figura 45 pode ser verificado que os histogramas dos resíduos mostram que para a maioria das variáveis o Unmix 6.0 obteve bons resultados referentes aos ajustes encontrados para as determinações das composições das fontes, pois apresentaram maior número de casos próximos à zero. A contribuição oferecida pelas fontes de emissão encontradas pelo modelo para cada uma das espécies analisadas pode ser visualizada na Figura 46.



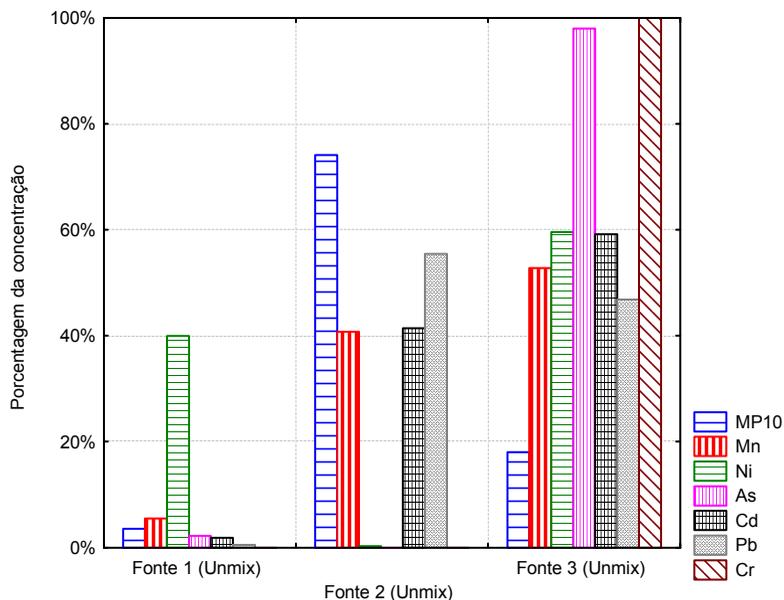
**Figura 46: Contribuição das fontes para a concentração de cada traço metálico em  $\text{ng}/\text{m}^3$  determinada pelo Unmix.**

A Fonte 3 apresenta-se como o fator que contribui com maior parcela das concentrações das espécies metálicas analisadas, considerando que os traços Cromo e Arsênio, esta respectiva fonte foi responsável por quase totalidade de suas concentrações.

A Figura 46 mostra que a Fonte 1 não aparenta contribuir muito para com a concentração dos metais em suspensão no ar. Isto também pode ser evidenciado na Tabela 20, onde a Fonte 1 pouco acrescenta para explicar a variabilidade dos dados observados. Se tratando de modelagem estatística, estes são fortes indícios de que este último fator não exista.

As porcentagens das concentrações dos elementos em cada uma das fontes determinada pelo Unmix 6.0 se encontram na Tabela 23 e na

Figura 47. A Fonte 2 pode ser considerada como um emissor relevante dos metais Manganês e Chumbo bem como de  $MP_{10}$ , de acordo com a Figura 47.



**Figura 47: Porcentagem da concentração dos elementos em cada fonte determinada pelo Unmix.**

Ao comparar a porcentagem da concentração dos elementos em cada fonte com a Análise de Clusters feita anteriormente (item 4.41), verifica-se que os metais Manganês e Chumbo que são emitidos juntamente com o  $MP_{10}$  pela Fonte 2, coincidem com o agrupamento formado por  $MP_{10}$ , Manganês e Chumbo (Figura 37). Este último traço metálico ora aparece em um grupo, ora em outro na análise dos agrupamentos pelos métodos do vizinho mais próximo e Ward. Isto indicou que o Chumbo poderia participar de dois grupos distintos que neste caso podem ser

representadas pelas Fontes 2 e 3 encontradas pelo Unmix, dando ênfase a esta hipótese.

A Fonte 3 alcançada pelo Unmix contém todos os elementos metálicos estudados, sendo que a existência de um fator que agrupa os metais Níquel, Arsênio e Cádmio já havia sido evidenciada também na análise de clusters. Esta última fonte possui características semelhantes as emissões do CTJL, assim, pode ser verificada mais uma evidência de que esta fonte existe.

#### **4.4.3. Resultados alcançados pelos modelo PMF**

Neste item são avaliados os resultados obtidos pelo modelo PMF v 3.0. Devido à baixa qualidade dos dados referentes à concentração de Hg, este elemento foi excluído da análise utilizando o respectivo modelo. Antes de executar o PMF, foi analisada a razão Sinal/Ruído de cada variável. A concentração de MP<sub>10</sub> apresentou razão Sinal/Ruído menor que 2 e foi classificada como fraca (*Weak*) para reconhecimento do PMF. Esta etapa foi realizada com intuito de favorecer as variáveis que possuíam maior variabilidade e que por sua vez contribuem mais para a identificação dos fatores.

No PMF a determinação do número de fontes a ser utilizada é definida pela análise exploratória dos dados e pelo conhecimento do local de estudo. Como a análise de cluster e a modelagem com o Unmix já haviam determinado 2 e 3 grupos ou fontes de emissão, então foram estabelecidas 3 fontes de emissão do PMF v 3.0, já que não é possível realizar o cálculo com apenas 2 fatores. As concentrações dos elementos das fontes de emissão alcançadas pelo modelo PMF está presente na Tabela 22.

**Tabela 22: Concentrações dos elementos das fontes de emissão obtidas pelo modelo PMF v 3.0.**

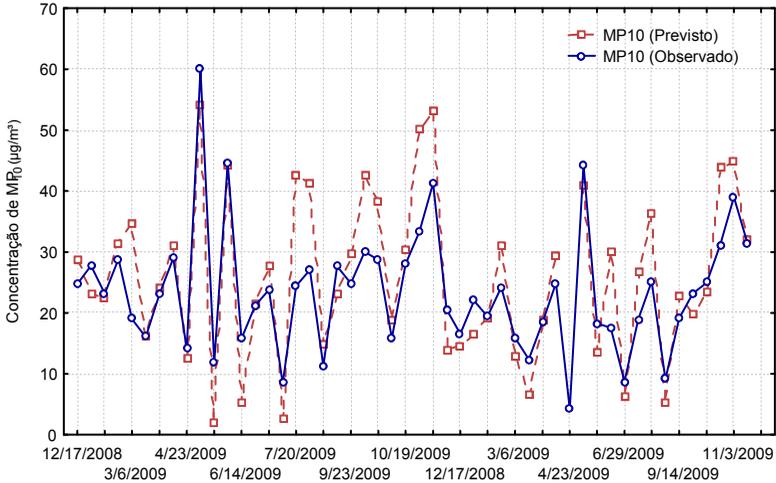
<b>Elemento</b>	<b>Fonte 1 (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Fonte 2 (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Fonte 3 (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Soma (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Média (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>r<sup>2</sup></b>	<b>Média Obs./ Média Prev.</b>
PM <sub>10</sub> *	15,77	5,83	0,00	21,60	23,47	0,74	0,92
Mn	11,10	3,47	5,34	19,90	20,46	0,96	0,97
Ni	1,22	0,16	0,88	2,27	2,35	0,37	0,96
As	0,53	0,00	2,58	3,12	3,34	0,58	0,93
Cd	0,15	0,01	0,14	0,31	0,35	0,52	0,88
Pb	2,66	10,50	0,01	13,17	13,43	1,00	0,98
Cr	0,00	0,10	7,71	7,82	8,20	0,97	0,95

\*Unidades em µg/m<sup>3</sup>.

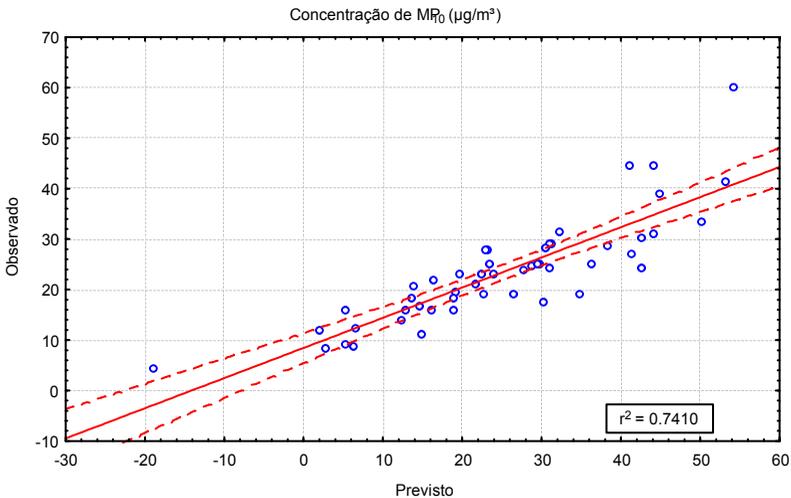
De acordo com a Tabela 22, as razões entre a Soma das concentrações das fontes e a Média dos valores observados são todas próximas de 1, porém em alguns casos o coeficiente de determinação, que representa a quantia da variância explicada pelo modelo, apresentou valores baixos, como no caso do Níquel (0,37). A razão Média observada/ Média prevista não é um bom indicador de correto ajuste do modelo, mas sim para verificar o perfil médio dos dados encontrados pelo modelo.

A série temporal dos dados previstos pelo PMF e observados, referentes à concentração de MP<sub>10</sub> em Tubarão e Capivari de Baixo, está presente na Figura 48. Uma melhor visualização do ajuste obtido pelo modelo pode ser visto na Figura 49. Para a determinação da concentração da variável MP<sub>10</sub> observa-se que o PMF obteve resultado regular, pois em alguns casos os valores previstos excederam em mais de 10 µg/m<sup>3</sup> o observado em campo. Através da Figura 49, nota-se que existem

diversos valores fora da área de confiança, ratificando a afirmação anterior.

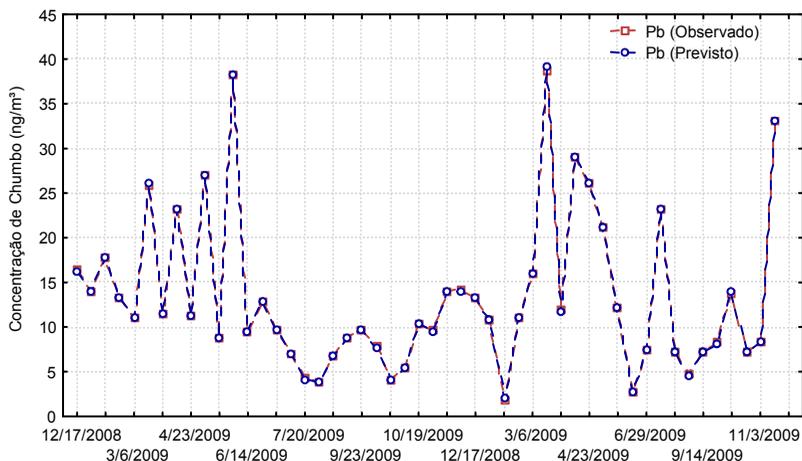


**Figura 48:** Série de dados de concentração de  $MP_{10}$  observada e prevista pelo modelo PMF v 3.0.

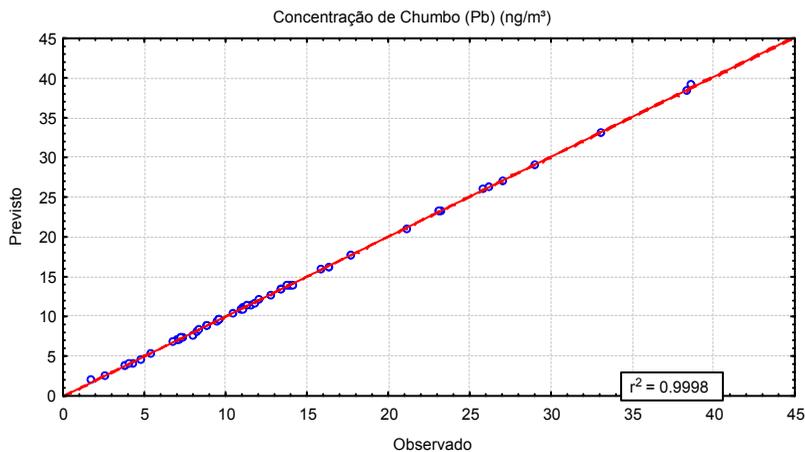


**Figura 49:** Valores de concentração de  $MP_{10}$  previstos pelo Unmix *versus* observados (erro quadrático).

A concentração de chumbo foi prevista perfeitamente pelo PMF, confirmada pelo coeficiente de determinação aproximadamente igual a um (Figura 51) e pela série quase coincidente entre os valores previstos e observados (Figura 50).

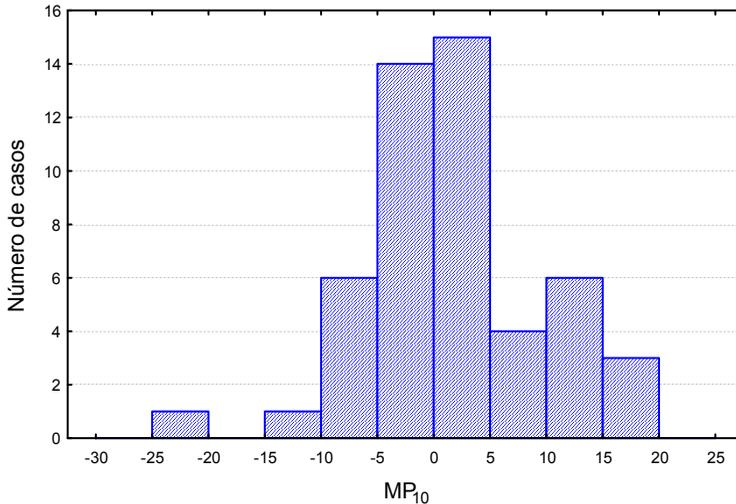


**Figura 50:** Série de dados de concentração de  $MP_{10}$  observada e prevista pelo modelo PMF v 3.0.

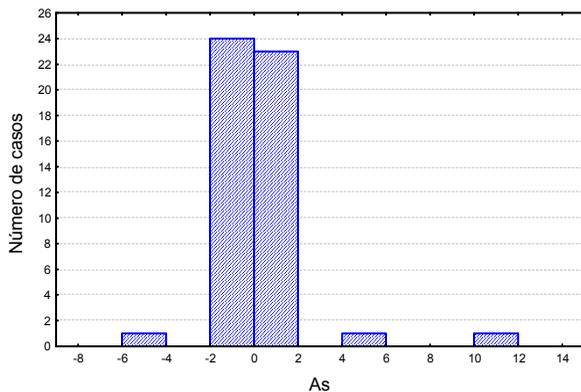
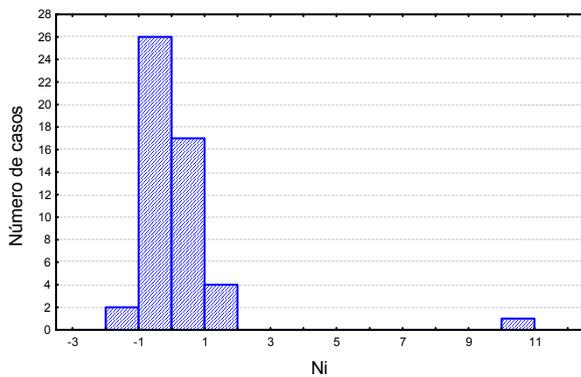
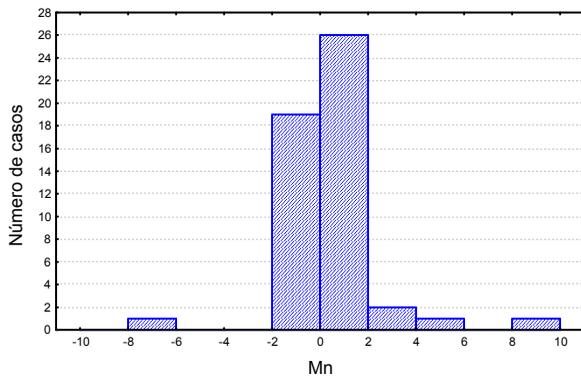


**Figura 51:** Valores de concentração de Chumbo previstos pelo Unmix versus observados (erro quadrático).

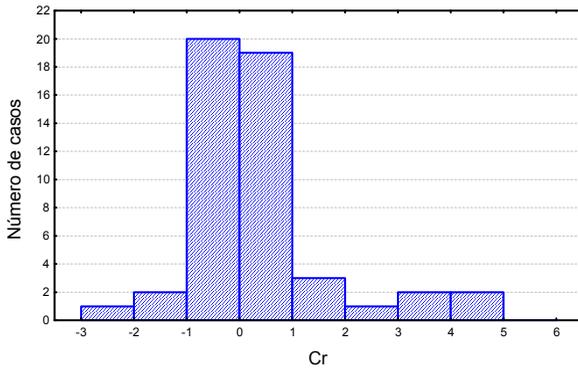
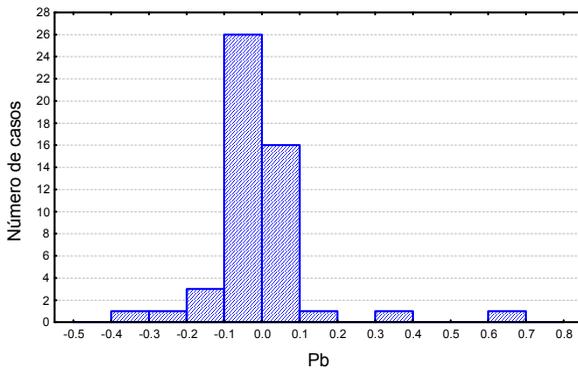
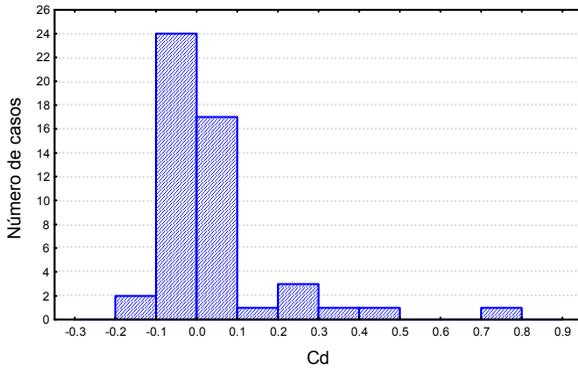
Os histogramas dos resíduos formados pelos valores previstos e observados pelo PMF estão presentes na Figura 52, onde pode ser verificada a normalidade (gaussianidade) do residual. Assim como ocorrido no modelo Unmix, os resíduos gerados pelo PMF se agruparam próximos à zero, indicando o bom ajuste obtido pelo modelo. Porém, em alguns casos (Arsênio e Níquel por exemplo) podem ser visualizadas algumas barras no gráfico que estão distantes da região onde a distribuição residual se aglomera. Isto evidencia um pior ajuste para estas variáveis.



**Figura 52: Histograma dos resíduos (diferença entre valores medidos e previstos) gerados pelo PMF.**

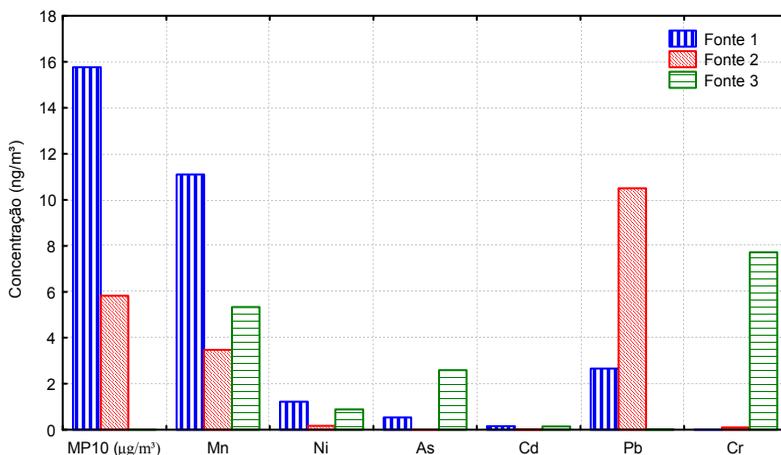


**Figura 52 (Continuação): Histograma dos resíduos (diferença entre valores medidos e previstos) gerados pelo PMF.**

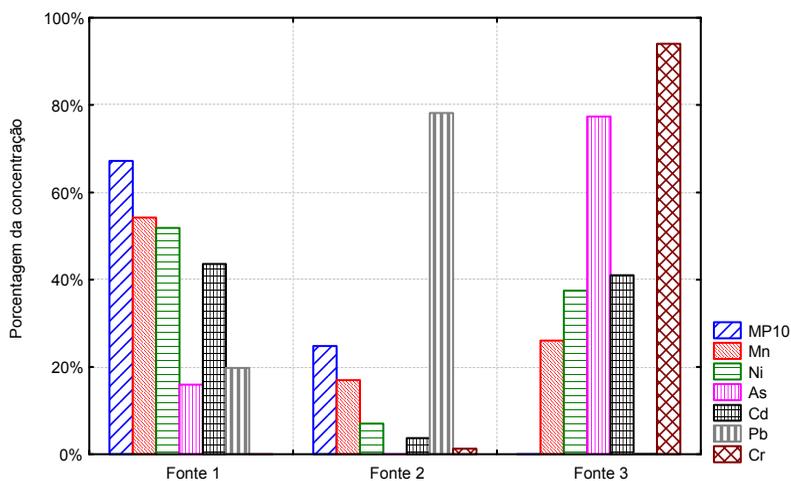


**Figura 52 (Continuação):** Histograma dos resíduos (diferença entre valores medidos e previstos) gerados pelo PMF.

A Figura 53 apresenta as contribuições das fontes encontradas pelo modelo PMF para com a concentração de  $MP_{10}$  em suspensão na região de Tubarão.



**Figura 53: Contribuição das fontes para a concentração de cada traço metálico em  $\text{ng}/\text{m}^3$  determinada pelo PMF.**



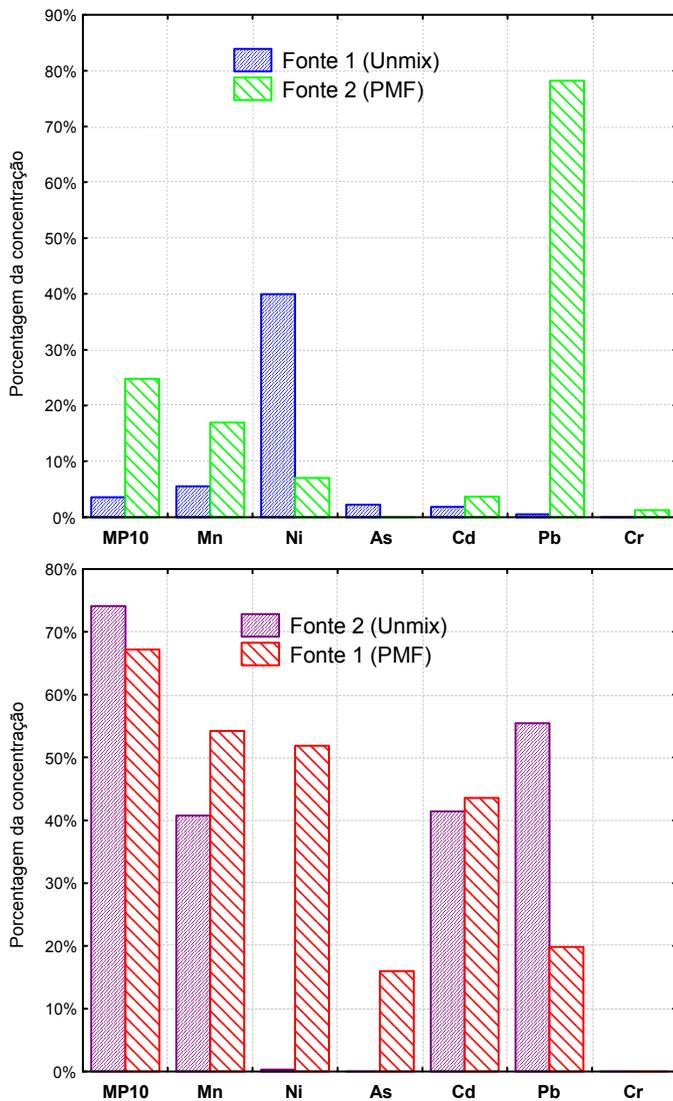
**Figura 54: Porcentagem da concentração dos elementos em cada fonte determinada pelo PMF.**

A Fonte 1 representou boa parte do  $MP_{10}$  coletado em Tubarão e Capivari de Baixo, além de ser constituído por consideráveis concentrações de todos os metais analisados, com a exceção do Cromo. A maior parte da variabilidade do Chumbo é explicada pela Fonte 2, que também possui porcentagens de Manganês, Níquel e Cádmiio. Segundo a Figura 54 e a Figura 53, quase a totalidade da concentração de Cromo é emitida pela Fonte 3. Este último fator também contém elevadas concentrações de Arsênio, Cádmiio, Níquel e Manganês, sendo excluídos de sua constituição apenas o  $MP_{10}$  e o traço Chumbo.

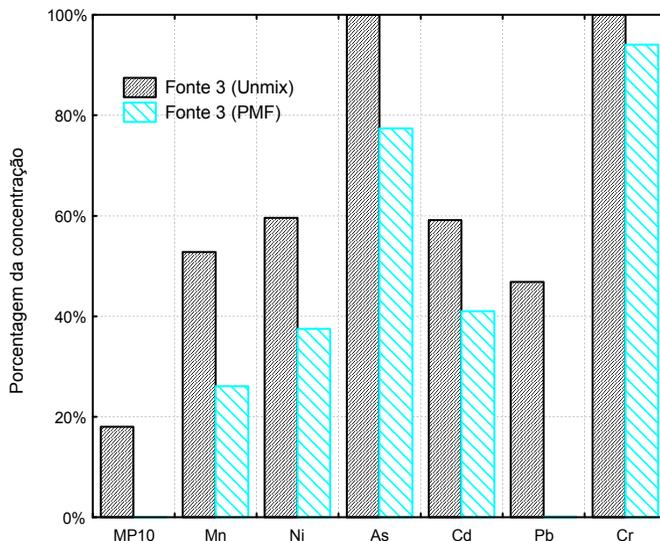
Assim como ocorrido com os resultados do Unmix, as fontes indicadas no PMF possuem semelhança com a análise de cluster realizada anteriormente. A existência de uma fonte com os metais Níquel, Arsênio, Cromo e Cádmiio (semelhante as emissões do CTJL) e a forte ligação entre o  $MP_{10}$ , Manganês e Chumbo (ressuspensão do solo) já haviam sido cogitadas na avaliação dos dendogramas (Figura 37).

#### **4.4.4. Comparação das assinaturas da fontes geradas pelos modelos Unmix e PMF.**

Neste item são comparadas as fontes obtidas pelo Unmix e PMF. Os fatores foram comparados com as concentrações alcançadas por Godoy (2001), de forma a avaliar os métodos utilizados. A comparação entre as fontes alcançadas pelos modelos Unmix e PMF está presente na Figura 55, onde foram verificados os fatores que aparentaram maior semelhança.



**Figura 55: Comparação entre as fontes obtidas pelos modelos PMF e Unmix.**

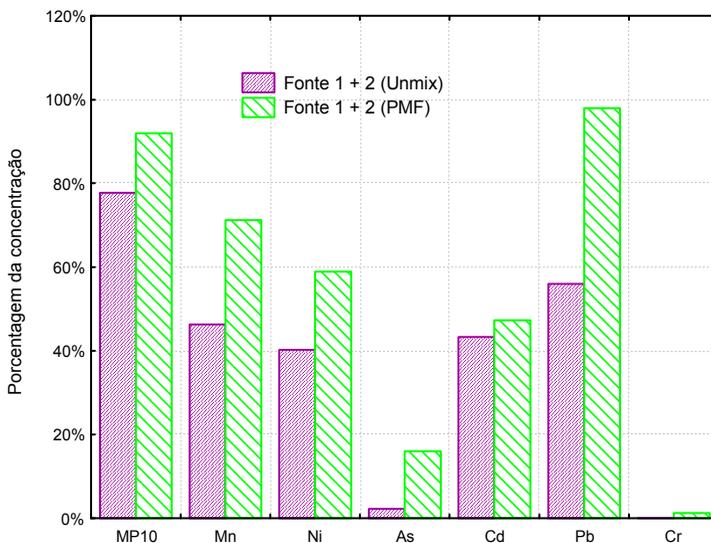


**Figura 55 (Continuação): Comparação entre as fontes obtidas pelos modelos PMF e Unmix.**

A partir da Figura 55 pode ser verificado que as Fontes 3, obtidas pelos modelos Unmix e PMF, apresentaram grandes semelhanças na proporção das concentrações das espécies. As porcentagens das concentrações na Fonte 3, gerada pelo Unmix, foram proporcionalmente superiores em praticamente todos os elementos analisados. Mesmo sendo diferentes em média, a relação de proporção entre estes dois fatores é considerável em todos os elementos, com exceção do Chumbo e da concentração de  $MP_{10}$  que não apareceram como integrantes da Fonte 3 obtida pelo PMF.

As Fontes 1 (Unmix) e 2 (PMF), assim como as Fontes 2 (Unmix) e 1 (PMF) alcançadas pelos modelos não demonstram proporcionalidade entre elas. O fato de não ser possível estabelecer apenas duas fontes de emissão na execução dos modelos pode ter distribuído 2 possíveis fontes

em 3. Como as Fontes 1 e 2 não convergiram entre si, foi feito um teste transformando-as em um único fator através da soma de suas concentrações, como representado na Figura 56.



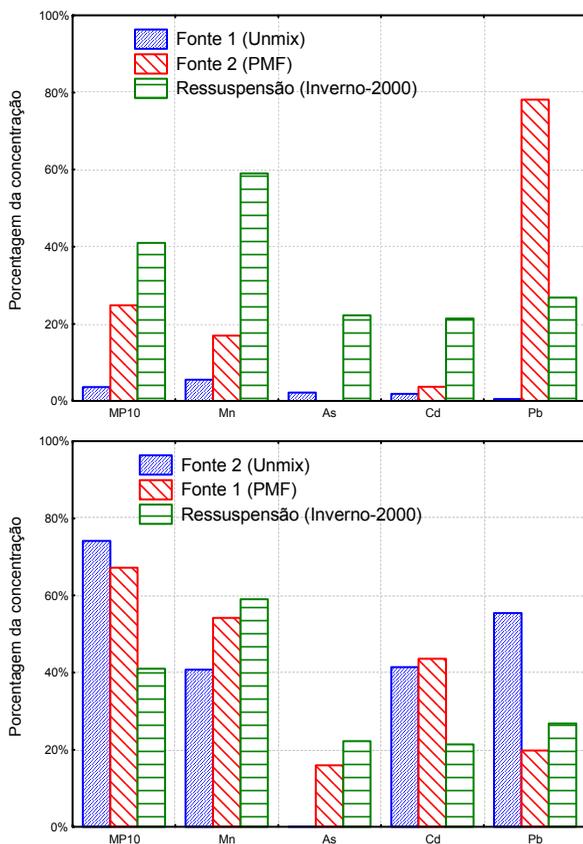
**Figura 56: Comparação entre a soma da concentração das fontes 1 e 2 obtidas pelos modelos PMF e Unmix.**

Ao somar as concentrações das fontes 1 e 2 encontradas pelos modelos Unmix e PMF nota-se que elas passaram a apresentar grande proporcionalidade, apesar de que suas médias sejam diferenciadas. Portanto, é provável que os modelos tenham distribuído um único fator encontrado entre as Fontes 1 e 2.

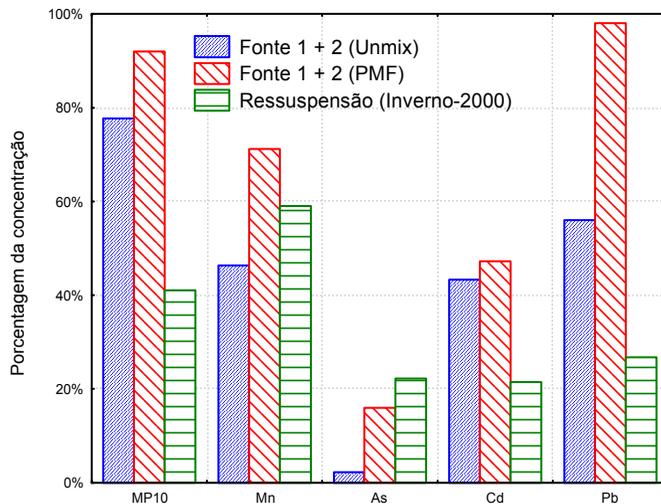
A comparação das porcentagens das concentrações divididas em cada uma das fontes obtidas pelo Unmix, PMF e por Godoy (2001), no inverno do ano de 2000, estão presentes nas Figuras 57 e 58.

Godoy (2001), encontrou 4 fontes de emissão no inverno de 2000, em seu trabalho realizado no entorno do CTJL. As fontes alcançadas pelo

modelo de Análise de Componentes Principais (ACP), por esta autora, foram a ressuspensão do solo, as emissões do CTJL, poeiras das rodovias e o aerossol marinho. Entre as fontes obtidas, a ressuspensão do solo e as emissões do CTJL receberam atenção especial por apresentarem semelhança com as fontes geradas pelos modelos Unmix e PMF.



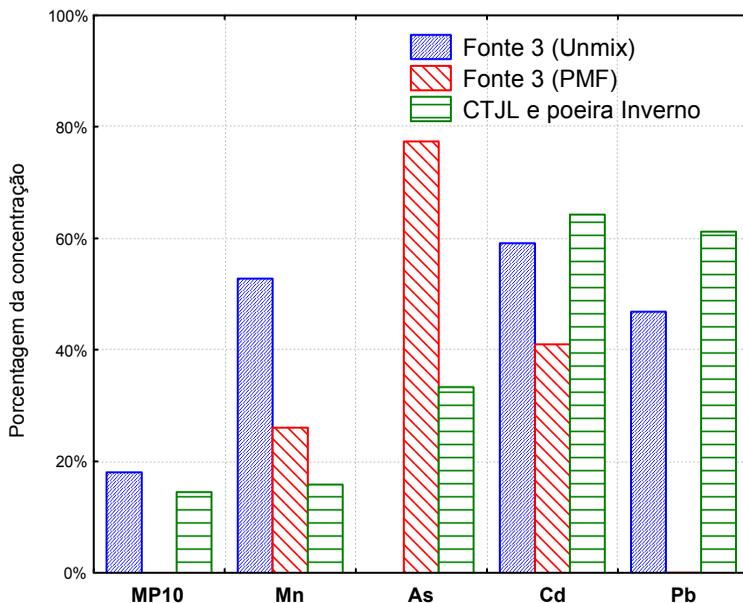
**Figura 57: Comparação entre a porcentagem da concentração das fontes 1 e 2 obtidas pelos modelos PMF e Unmix e a ressuspensão do solo alcançada por Godoy (2001), no inverno de 2000.**



**Figura 57 (Continuação): Comparação entre a porcentagem da concentração das fontes 1 e 2 obtidas pelos modelos PMF e Unmix e a ressuspensão do solo alcançada por Godoy (2001), no inverno de 2000.**

A ressuspensão do solo obtida por Godoy (2001), apresentou maior semelhança com os fatores 2 e 1 gerados pelos modelos Unmix e PMF. As somas das Fontes 1 e 2 dos respectivos modelos também mostraram boa relação com a ressuspensão (Figura 57), considerando que os dois modelos alcançaram resultados semelhantes. As Fontes 3 do Unmix e PMF mostraram maior coincidência com as porcentagem das concentrações emitidas pelo CTJL. Estes dois fatores (ressuspensão e emissões do CTJL) foram considerados como os mais importantes na análise realizada por Godoy (2001). Vale a pena frisar que as fontes definidas pelo modelo ACP, por esta última pesquisadora, obtiveram boa semelhança com as assinaturas dos fatores determinados pela USEPA, como pode ser visto no item 4.4.5 (Principais fontes de emissão de MP em Tubarão).

A deficiência na quantidade e variedade de dados da concentração elementar do  $MP_{10}$  não permitiu que os modelos utilizados aferissem com maior perfeição seus resultados, embora os métodos tenham apresentado resultados satisfatórios diante da base de dados utilizada. Fontes como o aerosol marinho tornaram-se imperceptíveis aos modelos, já que foram inseridas concentrações de não metais como o Sódio e a Sílica. No âmbito dos modelos receptores, quanto maior for a quantidade de espécies analisadas melhor serão os resultados apresentados.



**Figura 58: Comparação entre as porcentagens da concentração das Fontes 3 obtidas pelos modelos PMF e Unmix e a emissão do CTJL acrescida à poeira do ar alcançada por Godoy (2001).**

Godoy (2001), também comparou os resultados alcançados pelo modelo de ACP com a modelagem de dispersão dos poluentes do CTJL pelo software MONITOR na cidade de Tubarão. Os resultados desta

comparação feita pela pesquisadora, assim como as concentrações dos respectivos metais obtidos neste trabalho pelo Unmix e PMF estão presentes na Tabela 23.

**Tabela 23: Comparação entre as concentrações de As, Cd e Pb em Tubarão modeladas pelo Software de dispersão MONITOR e os resultados obtidos pelo ACP, Unmix e PMF.**

<b>Elemento</b>	<b>MONITOR (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>ACP Godoy(2001) (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Fonte 3 (PMF) (ng/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Fonte 3 (Unmix) (ng/m<sup>3</sup>)</b>
As	2,7	0,43	2,58	3,43
Cd	0,019	0,0054	0,14	0,21
Pb	3,0	5,1	0,01	6,29

A Fonte 3 (Unmix) obteve os resultados mais próximos aos encontrados pelo modelo de dispersão MONITOR quando comparada aos fatores da ACP e PMF que representaram as emissões do CTJL. Em relação ao PMF pode ser dito que o modelo alcançou resultados satisfatórios frente à base de dados utilizada. De uma forma geral o PMF e o Unmix apresentaram convergência quando comparados aos resultados da simulação modelo de dispersão de poluentes atmosférica MONITOR nas condições testadas já que apresentam valores próximos aos simulados por este ultimo software.

#### 4.5. LOCALIZAÇÃO DAS FONTES DE EMISSÃO DE MP PELOS MODELOS DE TRAJETÓRIAS REVERSAS

Os resultados alcançados pela utilização dos modelos de incorporação de trajetória reversa são avaliados neste item deste trabalho. Para melhor entender o processo de poluição do ar no local de estudo, foram estabelecidos critérios de contaminação em 20, 30 e 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  que

definiram o valor mínimo de concentração de  $MP_{10}$  para o cálculo da probabilidade condicional da PSCF. Estes valores foram escolhidos por apresentarem-se abaixo da média da concentração de  $MP_{10}$  em Tubarão ( $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Figura 59), logo acima da média ( $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Figura 60) e fora da zona interquartil dos dados de concentração de  $MP_{10}$  ( $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) (Figura 61) encontrados neste estudo. Todas as figuras foram construídas sobre uma grade de  $0,1^\circ \times 0,1^\circ$  limitada entre as latitudes -30 e -25 e longitudes -53 e -48. Nas figuras a seguir o ponto em azul simboliza o local de coleta na cidade de Tubarão. Na parte inferior esquerda de cada uma das figuras pode ser visualizada a rosa da poluição da cidade de Tubarão para possíveis comparações. Uma descrição detalhada do modelo PSCF pode ser vista no item Materiais e Métodos.

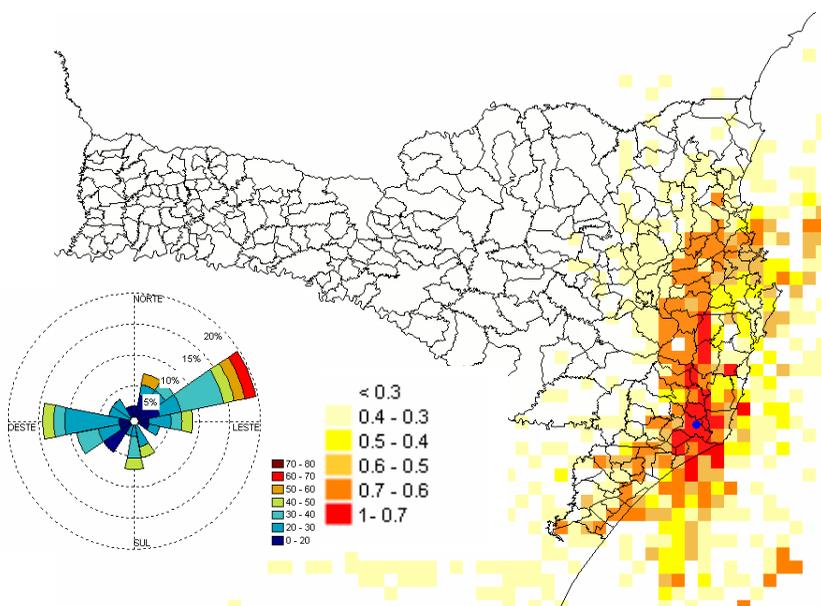
Para que o software pudesse diferenciar as regiões poluidoras nas figuras foi necessário estabelecer ponderações de acordo com o número de trajetórias que atravessou uma célula, conforme a Tabela 24. Os cálculos das ponderações das trajetórias foram restritos somente para os casos em que a concentração de  $MP_{10}$  no ponto de coleta superou o critério de poluição estabelecido.

De acordo com a Figura 59, existe uma mancha vermelha próxima ao ponto de coleta que provavelmente emite concentrações de  $MP_{10}$  em torno de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Esta mesma mancha perde força mais rapidamente ao sul, enquanto que ao norte ela sobe até a parte central do estado, formando um canal de possíveis poluidores. A concentração de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  é baixa e ocorre freqüentemente na cidade de Tubarão, podendo

ser atribuída a atividade da própria cidade (movimentação de veículos e indústrias pouco impactantes próximas).

**Tabela 24: Ponderação do modelo PSCF.**

Ponderação	Peso	Números de Trajetórias na célula
1	< 0,3	1
2	0,3 - 0,4	2
3	0,5 - 0,4	5
4	0,6 - 0,5	10
5	0,7 - 0,6	20
6	1 - 0,7	60



**Figura 59: Imagem gerada pelo modelo PSCF incorporado no software TrajStat com critério de  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .**

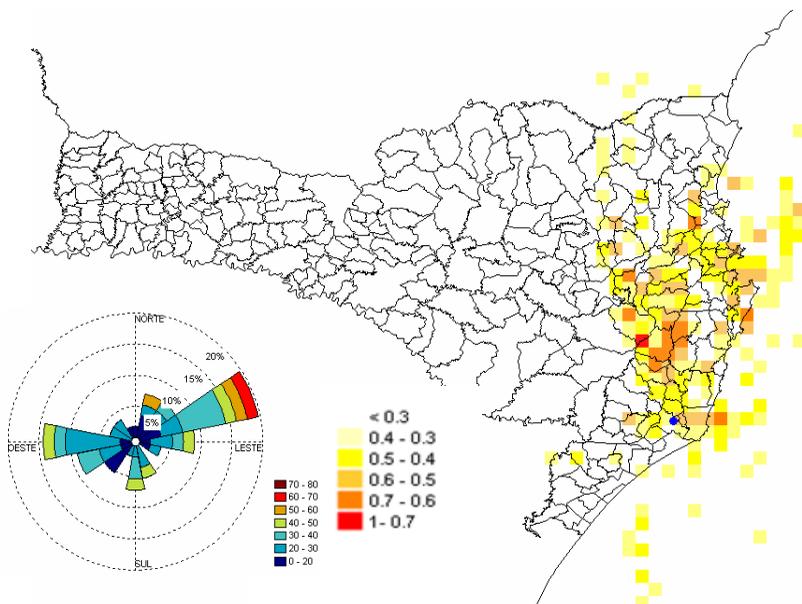


Figura 60: Imagem gerada pelo modelo PSCF com critério de 30 µg/m<sup>3</sup>.

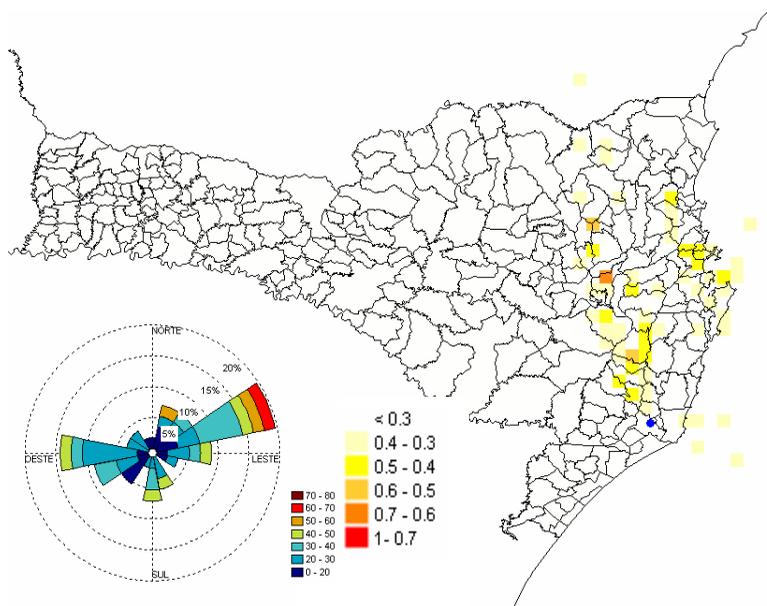


Figura 61: Imagem gerada pelo modelo PSCF com critério de 40 µg/m<sup>3</sup>.

Devido à menor quantidade de eventos com concentração acima de  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , ao ser elevado o critério de 20 para  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$  verifica-se que ficam mais escassos os pontos com cores mais fortes na Figura 60 que representam os mais prováveis emissores. Observa-se que a mancha praticamente some ao sul da cidade de Tubarão e ao norte ela continua presente, seguindo o perfil da rosa da poluição deste mesmo local. Verifica-se também que a mancha vermelha próxima ao local de estudo some neste cenário em decorrência da menor quantidade de casos acima do critério, como evidenciado na Figura 59. A ausência da mancha com maior probabilidade de emissão sobre Capivari de Baixo e Tubarão pode ser atribuída ao grande número de eventos que percorrem pela região, já que estão próximas ao ponto central das trajetórias (local de coleta). Assim, quanto maior o número de percursos não poluídos sobre a célula menor é o resultado de sua ponderação e consequentemente mais branda será cor na figura.

Apesar da escassez de casos, na Figura 61 pode ser visto que as trajetórias acima de  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  são mais constantes sob condições de vento do quadrante norte, estando de acordo com a rosa da poluição. Mais uma vez a pequena dimensão da base de dados (em torno de 50 amostragens de concentração de  $\text{MP}_{10}$ ) não permitiu construir resultados com melhor qualidade.

Através deste método, pode ser dito que a direção de vento nordeste é mais propícia para gerar casos com maiores concentração de  $\text{MP}_{10}$  na cidade de Tubarão. Este fato pode ser atribuído a menor probabilidade de eventos chuvosos estarem vindo desta direção. A presença do CTJL parece ser imperceptível nesta análise ou então contribuir pouco para a poluição por  $\text{MP}_{10}$  no local. A avaliação da poluição desta região em

uma grade meteorológica mais fina (abaixo de  $0,5 \times 0,5^\circ$ ) e precisa (dados de estações meteorológicas) pode apresentar melhores resultados.

## **5. CONCLUSÕES**

A partir de uma análise dos resultados obtidos, é possível concluir, especificamente, os seguintes pontos:

As concentrações de  $MP_{10}$  em Tubarão e Capivari de Baixo não excederam os níveis regulamentados pela legislação nacional e estadual durante o período estudado. A concentração dos metais avaliados também não ultrapassou os níveis de risco mínimo estabelecidos pela ASTDR;

A chuva foi o fator meteorológico que apresenta maior relação com a concentração de  $MP_{10}$  nas cidades em estudo. Isto é atribuído à remoção úmida das partículas ocasionada pelo arraste do MP através das gotas de chuva;

A metodologia com análise de trajetórias inversa, em conjunto com a rosa da poluição informou que os ventos dos quadrantes norte, nordeste e leste/nordeste são mais propícios para gerarem casos com elevada concentração de  $MP_{10}$  nas cidades em estudo;

Os modelos receptores avaliados apresentaram bons ajustes e conseguiram alcançar bons resultados frente às dificuldades e limitações quanto à base de dados utilizada;

O Unmix e o PMF obtiveram resultados semelhantes quanto à indicação das fontes de emissão de  $MP_{10}$  e alguns metais associados em suspensão

nas cidades estudadas. Quando comparados, o modelo Unmix alcançou melhores ajustes em relação ao PMF;

Entre as fontes de emissão de  $MP_{10}$  obtidas por Godoy (2001), através do uso do modelo de Análise de Componentes Principais, duas delas alcançaram resultados semelhantes aos encontrados pelo Unmix e PMF, sendo elas a ressuspensão do solo e as emissões do CTJL. Algumas das fontes indicadas por Godoy (2001), não foram definidas pelos modelos utilizados neste trabalho. A limitada quantidade de determinações das concentrações elementares do MP impediu que os modelos empregados fossem capazes de alcançar estas fontes. Fatores como o *Spray* salino passaram despercebidos devido à ausência de maior quantidade de compostos avaliados.

Quando comparados às simulações de dispersão de alguns metais emitidos pelo CTJL, os resultados alcançados tanto por Godoy (2001), quanto pelos modelos Unmix e PMF apresentaram convergência. O Unmix encontrou as concentrações mais próximas à simuladas pelo Software de dispersão de poluentes atmosféricos MONITOR.

As metodologias de trajetórias reversas e PSCF não definiram bem as regiões que emitem altas concentrações devido à baixa frequência de casos com valores acima de 30 e 40  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Provavelmente a poluição nas cidades em estudo é causada principalmente pela ressuspensão do solo, mesmo que em baixas concentrações. A abaixo de 20  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  foram bem definidas as regiões da PSCF que contribuem com o  $MP_{10}$  em suspensão, sendo elas próximas ao local de coleta em Tubarão. Também é provável que o CTJL emita  $MP_{10}$  em concentrações imperceptíveis ao

modelo (menor que 20% da concentração total de  $MP_{10}$  na região, determinado pelo modelo receptor Unmix).

## **6. RECOMENDAÇÕES**

Em relação ao presente trabalho podem ser feitas as seguintes recomendações:

Recomenda-se a continuação deste trabalho com maior número de elementos da composição do MP, bem como com maior número de amostras analisadas (acima de 150). A partir de uma extensa base de dados será possível avaliar melhor as metodologias e alcançar resultados mais precisos quanto à determinação e quantificação das fontes de emissão de MP pelos modelos Unmix e PMF. Os resultados obtidos neste trabalho tem caráter especulativo devido a pequena base de dados utilizada, portanto estudos complementares podem realizar afirmações mais taxativas quanto a poluição atmosférica nas cidades de Tubarão e Capivari de Baixo.

Recomenda-se estudos com caráter de monitoramento e investigativo da poluição do ar na região de Tubarão com grande diversidade e quantidade de determinações de contaminantes aéreos. Alguns poluentes como o dióxido de enxofre (causador da chuva ácida) provavelmente exercem influência sobre o meio ambiente da região sul

Recomenda-se um estudo mais amplo avaliando as influências meteorológicas perante a concentração de MP em suspensão com equipamentos que permitam a análise horária deste poluente. Desta forma, será possível verificar as variações temporais do MP em suspensão ou então realizar previsões através de modelos auto-

regressivos ou de redes neurais. Uma verificação mais aprofundada da influência da estabilidade da atmosfera pode auxiliar no entendimento da poluição atmosférica.

Recomendam-se trabalhos aprofundados sobre as metodologias dos modelos receptores, que são ferramentas preciosas para a avaliação da qualidade do ar, principalmente em centros urbanos.

Recomenda-se avaliar as técnicas de incorporação de trajetórias reversas com uma extensa base de dados e diferentes elementos do MP. Assim, poderão ser visualizadas as regiões de prováveis emissores de cada elemento.

Recomendam-se estudos comparando a modelagem de dispersão do MP<sub>10</sub> emitidos por indústrias com a modelagem receptora e as técnicas de incorporação de trajetórias reversas.

Recomendam-se estudos sobre previsão de MP<sub>10</sub> através de redes neurais artificiais.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for cadmium**. Atlanta: ATSDR, 1999a. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 01 jul 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for lead**. Atlanta: ATSDR, 1999b. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 01 jul 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for manganese. Atlanta:** ATSDR, 1999c. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 01 jul 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for mercury. Atlanta:** ATSDR, 1999d. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 01 jul 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for chromium. Atlanta:** ATSDR, 2000. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 01 jul 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for nickel. Atlanta:** ATSDR, 2003. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 01 jul 2008.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for arsenic. Atlanta:** ATSDR, 2005. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov>. Acesso em: 01 jul 2008.

ALMEIDA, I. T.. **A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto.** Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas. São Paulo, 1999. 194 p.

ARA- BEGUM, B.; KIMB, E; JEONGB, C.; LEEB, D.; HOPKE, P. K.. **Evaluation of the potential source contribution function using the 2002 Quebec forest fire episode** / Atmospheric Environment 39 (2005) 3719–3724

ARBEX, M. A. **Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima da plantação de cana de açúcar sobre a morbidade respiratória na população de Araraquara- SP.** Tese de Doutorado da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001. 188p

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 13412: **Material particulado em suspensão na atmosfera - Determinação da concentração de partículas inaláveis pelo método dos amostradores de grande volume acoplado a um separador inercial de partículas.** Rio de Janeiro.1995.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). NBR 3422/1991: **Agentes químicos no ar - Coleta de aerodispersóides por filtração.** Rio de Janeiro.1991.

BURDEN, F. R. ; DONNERT, D.; GODISH, T.; McKELVIE, A. I. **Environmental monitoring handbook.** MacGraw-Hill Handbooks. 2004. 629p. Disponível no site: [www.digitalengineeringlibrary.com](http://www.digitalengineeringlibrary.com)

BURNETT, R.T.; THUN, M.J.; CALLE, E.E.; KREWSKI, D.; ITO,K.; et. Al. **Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution.** JAMA, 2002, 287(9): 1132-41.

CALLÉN, M.S.; DE LA CRUZ, M.T.; LÓPEZ, J.M.; NAVARRO, M.V.; MASTRAL, A.M. **Comparison of receptor models for source apportionment of the PM<sub>10</sub> in Zaragoza (Spain)** / Chemosphere 76 (2009) 1120–1129.

CARMO, A. T.; PRADO, R. T. A. **Qualidade do Ar Interno**. Série Texto Técnico, TT/PCC/23. São Paulo: EPUSP, 1999, 35 p.

CARNEIRO, R. M. A. **Bioindicadores vegetais de poluição atmosférica: uma contribuição para a saúde da comunidade**. USP, 2004, 146p disponível em: [www.google.com.br](http://www.google.com.br)

CASTANHO, A. D. A.. **Determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo**. Dissertação (Mestre em ciências)- Instituto de física da Universidade de São Paulo, 1999.

CERUTTI, P. F. **Carvão e meio ambiente**. Centro de ecologia, UFRGS. Porto Alegre: Ed. Universidade, p. 667-695, 2000.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. São Paulo. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. **Qualidade do Ar: Informações**. 4 de janeiro de 2001. Disponível em [http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar\\_saude.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp)

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. São Paulo. Secretaria de Estado do Meio Ambiente. **Relatório material particulado inalável fino (MP 2,5) e grosso (MP2,5 – 10) na atmosfera da região metropolitana de São Paulo(2000 – 2006)**. 2008, 29p. Disponível em < [http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar\\_saude.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp)>

CETESB- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório da qualidade do ar de São Paulo**. 2004. Disponível em < [http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar\\_saude.asp](http://www.cetesb.sp.gov.br/Ar/ar_saude.asp)>.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 03, 1990.

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente. Lei Nº 14.675, de 13 de abril de 2009.

CRAWFORD, J.; CHAMBERS, S.; COHEN, D. D.; DYER, L.; WANGB, T.; ZAHOROWSKIA, W. **Receptor modeling using Positive Matrix Factorization, back trajectories and Radon-222** / Atmospheric Environment 41 (2007) 6823–6837.

DRAXLER, R.; STUNDER, B.; ROLPH, G.; TAYLOR, A. **HYSPLIT\_4 User's Guide: Version 4.7**. 2005 Disponível na internet.

([www.arl.noaa.gov/data/web/models/hysplit4/win95/user\\_guide.pdf](http://www.arl.noaa.gov/data/web/models/hysplit4/win95/user_guide.pdf)).

DE MELO LISBOA, H. **Contribution à la mise en oeuvre et à la validation de modèles de dispersion atmosphérique applicables aux composés odorants**. Tese de doutorado. Université de Pau et des Pays de l'Adour- Ecole des Mines d'Alès, 1996, 196p.

DRAXLER, R.; STUNDER, B.; ROLPH, G.; TAYLOR, A. **HYSPLIT\_4 User's Guide: Version 4.7**. 2005 Disponível na internet.

([www.arl.noaa.gov/data/web/models/hysplit4/win95/user\\_guide.pdf](http://www.arl.noaa.gov/data/web/models/hysplit4/win95/user_guide.pdf))

DURAG GROUP. **Product Overview - Emission monitoring, ambient monitoring environmental and process data management systems**. 20p. Alemanha, 2008.

FUNDAÇÃO DE AMPARO À TECNOLOGIA E MEIO AMBIENTE (FATMA). **Impacto ambiental causado pela mineração na bacia carbonífera catarinense**. IV Seminário

nacional sobre universidade e meio ambiente/ Florianópolis-SC, 1990.

**FRONDIZI, C. A.. Monitoramento da qualidade do ar: teoria e pratica.** Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 276p.

**GODOY, M.L., Avaliação do Impacto Ambiental Causado pela Emissão Atmosférica de Elementos Traço pelo Complexo Termelétrico Jorge Lacerda, Capivari de Baixo, SC.** Tese de doutorado do departamento de química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2001, 153p.

**GILDEMEISTER, A.E.; HOPKE, P. K.; KIM, E. Sources of fine urban particulate matter in Detroit, MI/ Chemosphere 69 (2007) 1064–1074.**

**HÄRDLE, W. & SIMAR, L.. Applied multivariate statistical analysis.** Segunda edição. Editora Springer. 2007. 455p

**HELLÉN, H.; HAKOLA, H.; LAURILA, T. Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (601N, 251E) using chemical mass balance and the Unmix multivariate receptor models/ Atmospheric Environment 37 (2003) 1413–1424**

**HOPKE, P.K. Recent developments in receptor modeling.** Journal of Chemometrics. 2003 17, 255–265.

**HU, S.; McDONALDA, R.; MARTUZEVICIUSB, D.; BISWASA, P.; GRINSHPUNB, S. A.; KELLEYC, A.; REPONENB, T.; LOCKEYB, J.; LeMASTERSB, G.; et al. Unmix modeling of ambient PM<sub>2.5</sub> near an interstate highway in Cincinnati, OH, USA / Atmospheric Environment 40 (2006) S378–S395**

KILDESO, J.; VALLARINO, J.; SPENGLER, J. D.; BRIGHTMAN, H. S.; SCHNEIDER, T. **Dust build-up on surfaces in the indoor environment.** Atmospheric Environment, v. 33, p. 699-707, 1999. ISSN 1352-2310

KASHIWAGI, N. **Chemical mass balance when an unknown source exists/**Environmetrics 2004; 15: 777–796

KAWANO, M.. **Desenvolvimento, validação e aplicação de um modelo matemático para dispersão de poluentes atmosféricos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 109p.

LE CLOIREC, P. **Les composés organiques volatils dans l’environnement.** Nantes, França : Ecole des Mines de Nantes, Lavoisier TEC & DOC editora, 1998, 734p.

LEE, H.; PARK, S. S.; KIM, K. W.; KIM, Y. J. **Source identification of PM2.5 particles measured in Gwangju, Korea / Atmospheric Research 88 (2008) 199–211.**

LOPES, F. **Caracterização química do material particulado suspenso na atmosfera empregando a Fluorescência de Raio X Dispersiva em Energia (EDXRF).** Dissertação de Mestrado – Universidade de São Paulo –Centro de energia nuclear na agricultura–Piracicaba – SP – 2003. 106p.

MAGALHÃES, L. C.. **Estudo do material particulado atmosférico e metais associados às partículas totais em suspensão na cidade de Ouro Preto, MG.** Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Ouro Preto. Instituto de Ciências Exatas e Biológicas. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos. [manuscrito]. – 2005. 81p.

MARTINS, R. F. **Avaliação da qualidade das águas de chuva de Florianópolis, Tubarão, Criciúma e São Martinho, com ênfase na caracterização das influências marinhas e continentais simuladas utilizando o modelo HYSPLIT.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008. 152p.

MIRANDA, G. R.. **Avaliação das emissões provenientes da combustão de diesel, biodiesel de resíduos de óleo de fritura e suas misturas.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007. 105p.

MONTEIRO, A. M.. **Dinâmica atmosférica e a caracterização dos tipos de tempo na Bacia Hidrográfica do Rio Araranguá.** Curso de Doutorado em Geografia, área de concentração em Utilização e Conservação de Recursos Naturais, do Departamento de Geociências do Centro de Filosofia e Ciências Humanas da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2007. 224p.

MONTEIRO, K. V. **Carvão: o combustível de ontem.** Porto Alegre: Núcleo Amigos da Terra Brasil, 2004. 80 p.

POIROT, R.; WISHINSKI, P. R.; HOPKE, P. K.; POLISSAR, A. V. **Comparative application of multiple receptor methods to identify aerosol sources in northern Vermont/** Environmental Science and Technology, vol 35, no 23, 2001.

PREFEITURA MUNICIPAL DE TUBARÃO. **Dados estatísticos, biblioteca on line.** Acesso em 24 de dezembro de 2009. Disponível no site <http://www.tubarao.sc.gov.br/cidade/dados-estatisticos>.

QUADROS, M. E.. **Qualidade do ar em ambientes internos hospitalares: parâmetros físico-químicos e microbiológicos.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – Florianópolis – SC – 2008. 134p.

RIMA - **Relatório de Impacto Ambiental da Usina Termoeletrica Jorge Lacerda. Conclusões e resumo executivo.** Volume I, versão 2. Maio de 1987.

ROLPH, G. D.; DRAXLER, R. R. STUNDER, B. **Description and Verification of the NOAA Smoke Forecasting System: The 2007 Fire Season.** American Meteorological Society (2008) DOI: 10.1175/2008WAF2222165.1

RUFINO, R. C.. **Avaliação da qualidade ambiental do município de Tubarão (SC) através do uso de indicadores ambientais.** Dissertação apresentada a Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para obtenção do grau de mestre em Engenharia de Produção. Florianópolis (SC), Maio de 2002

SANTANA, G. P.; BARRONCAS, P. S. R.. **Estudo de metais pesados (Co, Cu, Fe, Cr, Ni, Mn, Pb e Zn) na Bacia do Tarumã-Açu Manaus – (AM).** ACTA Amazônica. Vol. 37(1) 2007: 111 - 118

SPENGLER, J.D. SAMET, J.M. MCCARTHY, J.F. **Indoor Air Quality Handbook.** New York: McGraw-Hill, 2004. 1448 p. ISBN 0074455494

SEINFELD, J. H.. **Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change 1.** Edition - November 1997. 1326 p.

SILVA, M. F.. **Emissões de metais por veículos automotores e seus efeitos à saúde.** Universidade de São Paulo (USP) Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Saúde Pública para a obtenção do título de mestre em Saúde Pública. São Paulo 2007.

SONG, Y.; XIE, S.; ZHANG, Y.; ZENG, L.; SALMON, L. G.; ZHENG, M. **Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Beijing using principal component analysis/absolute principal component scores and Unmix/** Science of the Total Environment 372 (2006) 278–286

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Air Quality Criteria for Particulate Matter.** 2004 (EPA/600/P-99/002aF). 900p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **Workshop on Unmix and PMF as Applied to PM<sub>2.5</sub>.** February 2000. 32p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide.** 2008 (EPA 600/R-08/108). 81p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **EPA Unmix 6.0 Fundamentals & User Guide.** 2007 (EPA/600/R-07/089). 97p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **PM Standards on line.** Disponível em <http://www.epa.gov/air/particlepollution/standards>. Acesso em 30 de nov 2009.

WANG, Y.Q.; ZHANG, X.Y.; DRAXLER, R. **TrajStat: GIS-based software that uses various trajectory statistical analysis methods to identify potential sources from long-term air pollution measurement data/** Environmental Modelling & Software 24 (2009) 938–939

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

WEINER, R. E. & MATTHEWS, R. **Environmental Engineering. Fourth Edition. Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier Science.** p. 368 – 510, 2003.

WILKS, D. S. **Statistical methods in the atmospheric sciences.** Second edition. Department of Earth and Atmospheric Sciences Cornell University. Editora Elsevier Inc. 2006, 617p.

WITTIG, A.E. & ALLEN, D.T. **Improvement of the Chemical Mass Balance model for apportioning—sources of non-methane hydrocarbons using composite aged source profiles/** Atmospheric Environment 42 (2008) 1319–1337

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Particulate matter air pollution: how it harms health.** Berlin, Copenhagen, Rome, 14 Abril 2005, 4p. Disponível em: <<http://www.euro.who.int/document/mediacentre>>

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution.** 2006, 113p. Disponível em: <<http://www.euro.who.int/document/E88189.pdf>> Acesso em: 25 de fev. 2009.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Monitoring ambient air quality for health impact assessment.** WHO Library Cataloguing in Publication Data. Disponível em: <<http://www.euro.who.int/document/e67902.pdf>> Acesso em: 26 de fev. 2009.

XIE, Y.; BERKOWITZ, C. M.; **The use of conditional probability functions and potential source contribution function to identify source regions and advection pathways of hydrocarbon emissions in Houston, Texas/** Atmospheric Environment 41 (2007) 5831-5847.

YAKOVLEVA, E.; HOPKE, P. K.; WALLACE, L. **Receptor modeling assessment of PTEAM data.** Environment Science and Technology. 1999; 33:3645-3652.

ZHANG, M.; SONGA, Y.; CAIA, X., ZHOU, J. **Economic assessment of the health effects related to particulate matter pollution in 111 Chinese cities by using economic burden of disease analysis /** Journal of Environmental Management 88 (2008) 947–954.