



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

*Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features*

**FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
CURSOS DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

ISRAEL PESTANA SOARES

**AVALIAÇÃO DO USO DE DIFERENTES MODELOS RECEPTORES PARA
DETERMINAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES DE PARTÍCULAS TOTAIS
EM SUSPENSÃO**

**VITÓRIA
2011**



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

ISRAEL PESTANA SOARES

**AVALIAÇÃO DO USO DE DIFERENTES MODELOS RECEPTORES PARA
DETERMINAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO DAS FONTES DE PARTÍCULAS TOTAIS
EM SUSPENSÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof. Ph.D Jane Meri Santos
Co-Orientador: Prof. Ph.D Neyval Costa Reis
Jr.

**VITÓRIA
2011**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

S676a Soares, Israel Pestana, 1987-
Avaliação do uso de diferentes modelos receptores para
determinação da contribuição das fontes de partículas totais em
suspensão / Israel Pestana Soares. . 2011.
153 f. : il.

Orientador: Jane Meri Santos.
Coorientador: Neyval Costa Reis Junior.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) .
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Ar - Poluição. 2. Balanço químico de massa. 3. Material
particulado. I. Santos, Jane Meri. II. Reis Junior, Neyval Costa.
III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico.
IV. Título.

CDU: 628



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Í Avaliação do uso de diferentes modelos receptores para determinação da contribuição das fontes de partículas totais em suspensão .

ISRAEL PESTANA SOARES

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Jane Méri Santos
Orientadora . DEA/CT/UFES

Prof. Dr. Neyval Costa Reis Júnior
Co-Orientador . DEA/CT/UFES

Prof. Dr. Davidson Martins Moreira
Examinador Interno . PPGEA/CT/UFES

Prof. Dr. Marcos Sebastião de Paula Gomes
Examinador Externo . PUC-Rio

Coordenadora do PPGEA: Profa. Dra. Regina de Pinho Keller

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Vitória, ES, 30 de agosto de 2011.



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Aos meus pais, a minha irmã, tio Zé, tia Cilda e vovó Célia

AGRADECIMENTOS:

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para elaboração desse trabalho. Cada um teve sua devida importância nessa longa jornada.

Agradeço à Prof. Dra. Jane Méri Santos e ao Prof. Dr. Neyval Reis Jr. pelas orientações e pela oportunidade de enfrentar esse gratificante desafio que me fortaleceu como profissional e ser humano.

Ao meu amigo Andler que sempre está comigo nas horas boas e nas ruins. Valeu irmão!

Aos amigos do NQualiAr, em especial: Nadir, Antônio, Ayres, Augusto, Edilson, André, Milena, Samira, Brígida e Larissa com os quais tive o privilégio de cursar as disciplinas. Agradeço também ao Alexandre, Geovani, Mayana, Rita, pessoas que me ajudaram nessa caminhada alegrando o convívio no laboratório NQualiAr.

Aos amigos ãVitinhoõ, ãChiquitoõ, ãBrunãõõ, ãPoloõ, Lionel Limol, Lionel Correcher e ãLeléõ pela força que me deram no decorrer do trabalho.

Ao Dr. Alexandre Braga pelos ensinamentos da revolucionária metodologia alemã de elaboração de dissertação e teses difundido mundialmente, porém conhecido somente nos últimos meses da pesquisa: FOVAISM.

À Melina Conti pelo apoio prestado no decorrer do trabalho, pela realização das análises químicas. Obrigado Mel!

À Camila Trindade pelas ajudas no entendimento dos modelos.

À Deus por ter me dado forças nessa caminhada. Só ele sabe como foi duro.



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

õQuando a escuridão for
imensa e a tempestade for
intensa, essa é a hora.õ

Bruno Vasconcelos Carvalho

Quando a gira girou,
ninguém suportou, só você
ficou e não me abandonou.
Quando o vento parou e a
água baixou eu tive a certeza
do seu amor.

Jessé Gomes da Silva

RESUMO

Os modelos receptores são utilizados para identificação e quantificação das fontes responsáveis pelas contribuições mássicas a partir da concentração do contaminante no receptor. Este trabalho avalia os resultados dos modelos receptores balanço químico de massa (BQM) e fatoração de matriz positiva (FMP) para dados de partículas totais em suspensão (PTS) obtidos na Estação Enseada do Suá em Vitória - ES e para os dados de partículas sedimentáveis (PS) obtidos na Região da Grande Vitória (RGV), com o intuito de investigar as dificuldades na utilização de cada modelo, bem como suas vantagens e desvantagens. O modelo BQM tem a desvantagem de necessitar dos perfis das fontes, determinados experimentalmente com amostragens em fontes e auxílio de inventários de fontes locais para ser aplicado, além de apresentar limitações quando as fontes envolvidas são colineares. Já o modelo FMP não requer os perfis de fontes, mas tem a desvantagem de precisar de elevada quantidade amostral da concentração do contaminante no receptor. Os resultados mostraram, baseados nas medidas de performance de cada um dos modelos, que os modelos foram bons para reproduzir os dados do receptor com ajustes aceitáveis. Entretanto, resultados diferentes se ajustaram as medidas de performance, afirmando a dificuldade de se trabalhar com fontes colineares. O modelo BQM utilizou para ajuste nas aplicações dos dados de PS, cerca de 20 fontes (baseado no inventário de fontes), porém muitas dessas fontes foram agrupadas para melhores resultados. Já para os dados de PTS o modelo BQM utilizou apenas 6 fontes e obteve ótimos ajustes, enquanto o modelo FMP encontrou apenas 5 tipos de fontes, mas que são consideradas representativas para a região de estudo, além de estarem em concordância com as fontes encontradas no modelo BQM. Verificou-se no modelo FMP que as espécies não características de determinadas fontes aparecem nos resultados dos perfis das fontes, o que torna ainda mais complexo a identificação das fontes, requerendo elevado conhecimento sobre a composição de inúmeras fontes. A análise de direção de ventos auxiliou na identificação das fontes do modelo BQM tornando os resultados com significado físico bem realístico em episódios específicos demonstrados no trabalho.

ABSTRACT

The source apportionment of particulate matter has been a subject of growing interest in the scientific community to assist in the management of air quality. The receptor models are used for identification and quantification of the sources responsible for the contributions from the mass concentration of the contaminant in the receptor. This work evaluates the results of two worldwide disseminate receptor models: chemical mass balance (CMB) and positive matrix factorization (PMF) for TSP data obtained in Enseada do Suá Monitoring Station in Vitória - ES and sedimentary particles data obtained in the Metropolitan Region of Vitória (RGV) in order to investigate the difficulties in the use of each model as well as its advantages and disadvantages. The CMB model has the disadvantage of requiring the sources profiles, determined experimentally in samples with the aid of sources and inventories of local sources to be applied and also has limitations when the sources involved are similar or collinear. The PMF model does not require the sources profiles, but has the disadvantage of needing large amount of sample concentration of the contaminant in the receiver. The results showed, based on performance measures that the two models were considered good to reproduce the data from the receptors with acceptable settings. However, different results were adjusted, stating the difficulty of working with collinear sources. The CMB model used about 20 sources to fit the applications of sedimentary particles data (based on the inventory of sources), but many of these sources were combined for best results. For TSP data, the CMB model used only six sources and got great settings, while the PMF model found only five types of sources (factors), but these results were considered representative for the study region, and are in bankruptcy with the sources used in CMB model. It was found that in the PMF model some species that are not characteristic of certain factors (sources) appear in the results, which makes the identification of sources even more complex, requiring extensive knowledge about the composition of numerous sources. The wind direction analysis helped in identifying the sources in the CMB model results making the results more realistic with physical meaningful in specific episodes demonstrated in the work.

Figura 3-1 ó Esquema de distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. São indicados as faixas principais, as fontes e os mecanismos de formação e remoção de partículas	24
Figura 5-1 - Imagem do satélite GOES-8 apresentando ação do Anticiclone do Atlântico Sul	43
Figura 5-2 - Imagem do satélite GOES-8 apresentando ação do Anticiclone Polar Móvel.....	44
Figura 5-3 ó Distribuição Espacial das Estações Componentes da RAMQAR.....	45
Figura 5-4 ó Precipitações Pluviométricas Diárias, Estação de Carapina	45
Figura 5-5 ó Umidade Relativa do Ar, Estação Carapina, 2007	46
Figura 5-6 ó Temperaturas Médias Mensais do Ar, Estação Carapina	46
Figura 5-7 ó Rosa dos ventos obtida na estação Enseada do Suá do período de 14/09/2010 a 04/11/2010	48
Figura 5-8 ó Rosas dos ventos mensais para Estação Enseada do Suá para o período de 01/01/2008 a 31/12/2010.....	49
Figura 5-9 ó Localização das principais indústrias emissoras de MPT na RGV.....	53
Figura 5-10 ó Localização geográfica do ponto de amostragem localizado na Estação de Monitoramento Enseada do Suá	55
Figura 5-11 ó Aspecto físico da estação de monitoramento na qual o equipamento de amostragem foi instalado	55
Figura 5-12 ó Equipamento utilizado para a coleta de Partículas Totais em Suspensão. Detalhe da boca coletora e rotâmetro (a); vista lateral do equipamento (b).....	56
Figura 5-13 ó Detalhe da parte superior da estação de monitoramento e posição do abrigo do Handi-vol.....	56
Figura 5-14 - Distribuição espacial dos pontos de coleta de PS na RGV	58
Figura 5-15 - (a) Coletor projetado de acordo com a norma ASTM D1739. (b) Foto do coletor instalado.....	59
Figura 5-16 ó Evolução temporal das concentrações de PTS durante o período de amostragem	60
Figura 5-17 ó Coeficiente de correlação entre as concentrações de PTS durante o período de amostragem medidas pelo HandiVol e TEOM.....	60

.....ivo da taxa de deposição média anual	61
Figura 6-1 - Dispersão da concentração dos elementos químicos analisados em relação à direção do vento na Estação Enseada do Suá	74
Figura 6-2 - Matriz de correlação entre os elementos analisados	83
Figura 6-3 - Concentrações Preditas e Observadas dos Elementos	87
Figura 6-4 ó Fatores identificados pelo modelo PMF	94
Figura 6-5 ó Contribuição dos Fatores identificados pelo modelo PMF nas amostras analisadas	96
Figura 6-6 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Enseada do Suá	100
Figura 6-7 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação SENAC	101
Figura 6-8 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Vitória Centro	102
Figura 6-9 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Jd. Camburi	103
Figura 6-10 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Laranjeiras	104
Figura 6-11 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Ibes	105
Figura 6-12 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Cariacica	106
Figura 6-13 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Vila Velha Centro.....	107
Figura 6-14 ó Contribuições das fontes identificadas nos dias selecionados do mês de setembro e rosa dos ventos referente ao período de amostragem.....	112
Figura 6-15 ó Contribuições das fontes identificadas nos dias selecionados do mês de outubro e rosa dos ventos referente ao período de amostragem.....	113
Figura 6-16 ó Detalhe da obra que ocorreu no Shopping Vitória durante o período de amostragem	115

anuais para dois períodos de 30 anos (1931/1960 e 1961/1990), para a Estação Meteorológica da Ilha de Santa Maria.....	44
Tabela 5-2 - Fontes emissoras de MPT na Região da Grande Vitória	50
Tabela 5-3 - Siderúrgicas emissoras de MPT na Região da Grande Vitória	51
Tabela 5-4 - Pedreiras emissoras de MPT na Região da Grande Vitória	51
Tabela 5-5 - Setores da Vale com contribuição significativa para o MPT emitido pela empresa.....	52
Tabela 5-6 - Fontes AMT com maiores percentuais de emissão de MPT.....	53
Tabela 6-1 ó Descrição das Fontes Emissoras Consideradas	67
Tabela 6-2 ó Fração Mássica dos Elementos Químicos Presentes nas Amostras.....	68
Tabela 6-3 ó Análise descritiva dos dados de concentração dos elementos químicos analisados, intervalo de amostragem, direção do vento e velocidade do vento.....	80
Tabela 6-4 ó Estatística Descritiva dos Elementos Químicos Presentes nas Analisadas	84
Tabela 6-5 ó Diagnóstico de regressão e valores de Q do modelo para execução selecionada.....	93
Tabela 6-6 ó Variáveis de performance do modelo CMB para as execuções das amostras da RCPS	109
Tabela 6-7 ó Variáveis de performance do modelo BQM para as execuções das amostras da PTS	117

LISTA DE SIGLAS

	em suspensão
PS	Partículas sedimentáveis
RGV	Região da Grande Vitória
RCPS	Rede Coletora de Partículas Sedimentáveis
RAMQAR	Rede automática de monitoramento da qualidade do ar
CMB	<i>Chemical Mass Balance</i>
FE	Fator de Enriquecimento
BQM	Balanco Químico de Massa
FMP	Fatoração de Matriz Positiva
FOE	Função ortogonal empírica
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
ASA	Anticiclone Subtropical do Atlântico Sul
AMT	Arcelor Mittal Tubarão
PIXE	<i>Proton particle induced x-ray emission</i>
TOT	<i>Thermal optical transmittance</i>
ICP/MS	<i>Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry</i>
MPT	Material Particulado Total
EPA	<i>Environmental Protection Agency (USA)</i>
LMD	Limite Mínimo de Detecção
TEOM	<i>Tapered element oscillating microbalance</i>
IEMA	Instituto Estadual de Meio Ambiente
ACP	Análise de Componentes Principais
AF	Análise Fatorial
COPREM	<i>Constrained Physical Receptor Model</i>
C/M	Razão entre as concentrações das espécies calculadas e as medidas
EA	Espécie ajustada
EC	<i>Elemental Carbon</i> (Carbono Elementar)
EPA CMB 8.2	<i>Environmental Protection Agency Chemical Mass Balance</i> (Agência de Proteção Ambiental Balanço Químico de Massa) versão 8.2
EPA PMF 1.1	<i>Environmental Protection Agency Positive Matrix Factorization</i> (Agência de Proteção Ambiental Fatoração de Matriz Positiva) versão 1.1
EPA PMF 3	<i>Environmental Protection Agency Positive Matrix Factorization</i> Agência de Proteção Ambiental Fatoração de Matriz Positiva) versão 3
FE	Fator de Enriquecimento
GL	Grau de Liberdade
LMD	Limite Mínimo de Detecção
ME-2	<i>Multilinear Engine</i> versão 2
OC	<i>Organic Carbon</i> (Carbono Orgânico)
PM	<i>Particulate Matter</i> (Material Particulado)
PM _{2,5}	<i>Particulate Matter</i> (Material Particulado) menor que 2,5 µm de diâmetro aerodimânico
PM ₁₀	<i>Particulate Matter</i> (Material Particulado) menor que 10 µm de diâmetro aerodimânico
PMF2	<i>Positive Matrix Factorization</i> (Fatoração de Matriz Positiva) modelo bilinear
SMCR	<i>Self-Modeling Curve Resolucion</i>
S/N	<i>Signal-to-Noise</i>
TOR	<i>Thermal/Optical Reflectance</i>



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

nce

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata
Al	Alumínio
As	Arsênio
Ba	Bário
Br	Bromo
Ca	Cálcio
Cd	Cadmio
Cl	Cloro
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Ferro
Hg	Mercúrio
K	Potássio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
Na	Sódio
Ni	Níquel
P	Fósforo
Pb	Chumbo
Rb	Rubídio
S	Enxofre
Sb	Antimônio
Se	Selênio
Si	Silício
Sn	Estanho
Sr	Estrôncio
Ti	Titânio
V	Vanádio
Y	Ítrio
Zn	Zinco
Zr	Zircônio

Símbolos Latinos

<i>Cov</i>	Covariância
<i>E</i>	Esperança
<i>e</i>	Autovetores
<i>F</i>	Matriz de perfil das fontes
<i>FT</i>	Matriz transposta de <i>F</i>
<i>f_{pj}</i>	Concentração das espécies emitidas pelas fontes (ou <i>loadings</i>)
<i>G</i>	Matriz de contribuição das fontes (ou escore dos fatores)
<i>g_p</i>	Contribuição das fontes para uma amostra
<i>g_{ip}</i>	Contribuição das fontes para várias amostras
l/min	Litros por minuto
m ³	metro cúbico

R^2	quadrado, coeficiente de determinação
R	Matriz de correlação
r	Coefficientes de correlação
t	Valor do teste de hipótese estatística t
V	Matriz diagonal das incertezas
v_{jj}	Elementos da matriz V
X	Matriz das concentrações das espécies no receptor
x_j	Concentrações das espécies em uma amostra
x_{ij}	Concentrações das espécies em várias amostras
x_t	Concentração do material particulado total medida no receptor.
\bar{x}	Concentração média

Símbolos Gregos

ϵ_{ij}	Erro aleatório do modelo para várias amostras
ϵ_j	Erro aleatório do modelo para uma amostra
λ	Autovalores
μ	Micrograma
μ	Micrômetro
σ_p	Erro padrão do estimador
σ_j	Incertezas de medições da concentração no receptor
σ_{jp}	Incertezas de medições da concentração na fonte
χ^2	qui-quadrado

Subscritos

i, n	Índice para amostras
j, m	Índice para espécies
p, P	Índice para fontes

Sobrescrito

$\hat{}$	Estimação
$\vec{}$	Vetor
\ast	Ajuste

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	22
2.1	OBJETIVOS GERAIS:	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS:	22
3	MATERIAL PARTICULADO	23
3.1	DISTRIBUIÇÃO POR TAMANHO DOS AEROSSÓIS	23
3.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA DAS PARTÍCULAS	25
3.3	FONTES EMISSORAS DE PARTÍCULAS.....	26
3.3.1	<i>FONTES NATURAIS</i>	26
3.3.2	<i>FONTES ANTROPOGÊNICAS</i>	27
4	MODELOS RECEPTORES	29
4.1	MODELO BQM	31
4.2	MODELO FMP	36
5	METODOLOGIA:	42
5.1	LOCAL DE ESTUDO	42
5.1.1	<i>CARACTERIZAÇÃO METEOROLÓGICA</i>	42
5.1.2	<i>PRINCIPAIS FONTES EMISSORAS</i>	50
5.2	AMOSTRAGEM	54
5.2.1	<i>AMOSTRAGEM DE PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO:</i>	54
5.2.2	<i>AMOSTRAGEM DE PARTÍCULAS SEDIMENTÁVEIS:</i>	57
5.3	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA.....	59
5.3.1	<i>PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO</i>	59
5.3.2	<i>PARTÍCULAS SEDIMENTÁVEIS</i>	61
5.4	ANÁLISE QUÍMICA	61
5.4.1	<i>PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO</i>	61
5.4.2	<i>PARTÍCULAS SEDIMENTÁVEIS:</i>	63
5.5	MODELAGEM MATEMÁTICA	63
5.5.1	<i>BALANÇO QUÍMICO DE MASSA (CMB)</i>	63
5.5.1	<i>FATORAÇÃO DE MATRIZ POSITIVA (FMP)</i>	64
6	RESULTADOS	66
6.1	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FONTES:	66
6.2	ANÁLISE DA CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS PRESENTES NO PTS DA ENSEADA DO SUÁ EM FUNÇÃO DA DIREÇÃO DOS VENTOS.....	73
6.3	RESULTADOS DO MODELO PMF USANDO DADOS DE PTS DA ESTAÇÃO ENSEADA DO SUÁ.....	84
6.3.1	<i>PREPARAÇÃO DOS DADOS:</i>	84
6.3.2	<i>DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE FATORES</i>	85
6.3.3	<i>INTERPRETAÇÃO DOS PERFIS OBTIDOS</i>	93



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

	O BQM PARA OS RECEPTORES DE PS	99
	O BQM PARA OS RECEPTORES DE PTS	110
7	CONCLUSOES	118
8	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:	122
9	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	123

Uma dada região é determinada por complexos fenômenos meteorológicos e pelas condições de lançamento de poluentes por fontes emissoras naturais e antropogênicas, além de mecanismos de remoção, transformação e dispersão desses poluentes na atmosfera.

O material particulado, como poluente atmosférico, tem sido foco de diversos estudos por ocasionar redução da visibilidade, alterações no clima, danos à vegetação, desgaste de edifícios e monumentos (EBNER, 2005; GODISH, 1997; HU et al., 2006; HYSLOP, 2009; LAJ et al., 2009) e principalmente devido a seus efeitos à saúde pública, especialmente em ambientes industrializados e centros urbanos (CHAN et al., 2008; WHO, 2006), além do incômodo causado pela sujidade provocada pelas partículas sedimentáveis (SANTOS E REIS, 2011).

Em centros urbanos com elevada população e presença de indústrias, a grande quantidade de partículas lançadas por atividades antropogênicas interfere na precipitação pluviométrica dessas regiões. O processo de formação de nuvens é dependente da presença de partículas na atmosfera, as quais servem como núcleos de condensação (CCN) de vapor d'água presente na atmosfera. Para cada razão de saturação (concentração de vapor de H₂O na atmosfera) há um aumento do tamanho crítico (d^* - diâmetro de Kelvin) para as gotículas. Quando o d_{gota} é maior que o d^* , a gota cresce, quando menor ela evapora e se igual ela é estável. Assim, um aumento na concentração de partículas causa um acréscimo no n° de CCN que por sua vez provoca um acréscimo do número de gotas e diminuição do seu tamanho médio o que retarda sua precipitação e aumenta o tempo de permanência das nuvens. Entretanto, um excessivo n° de CCN pode inviabilizar a fumaça de nuvens (HOBBS, 1993; SHEPHERD et al., 2003; KONDRATYEV et al., 2006).

As propriedades ópticas das partículas, segundo Jacobson (2001), são responsáveis pela redução da visibilidade. Em condições atmosféricas de umidade elevada, as partículas absorvem a água e aumentam de tamanho alcançando um diâmetro próximo ao comprimento de onda da luz, passando a refratar os comprimentos de onda com igual intensidade, produzindo uma neblina esbranquiçada. Esse fenômeno é comum em grandes centros urbanos em dias ensolarados e de elevada umidade.

Atmosfera, usualmente, varia de 0,002 μm a maiores que 100 μm . São utilizadas para classificar o material particulado de acordo com o diâmetro, sendo elas: (i) PM_{2,5}, material particulado menores que 2,5 μm de diâmetro aerodinâmico, (ii) PM₁₀, material particulado menores de 10 μm de diâmetro aerodinâmico, (iii) PTS, partículas totais em suspensão e (iv) PS, partículas sedimentáveis, material particulado maior que 100 μm .

O balanço de radiação do sistema terra-atmosfera pode ser afetado por partículas em suspensão na atmosfera por mecanismos de reflexão, absorção de luz solar ou ainda absorção e emissão da radiação infravermelha. Esses efeitos são conhecidos como forçantes radiativas e podem ser: (i) negativas, quando as partículas causam reflexão da luz solar causando um resfriamento na superfície e (ii) positivas, quando as partículas absorvem radiação solar e aumentam a quantidade de radiação absorvida pela atmosfera levando, conseqüentemente, ao aquecimento desta. Partículas contendo significativa concentração de sulfato têm uma forçante negativa direta, enquanto partículas contendo significativas concentrações de *Black Carbon* têm uma forçante positiva direta (LIOU, 2002).

Hu *et al.* (2006), investigaram o perigo potencial pela deposição de material particulado em superfícies de obras de arte de um museu na China, no longo prazo (maior que 10 anos) e em curto prazo (aproximadamente 6 meses). Os resultados mostraram que em função das características dos compostos químicos presentes na poeira depositada, o transporte de substâncias químicas nocivas às superfícies das obras de arte torna-se possível, além de reações químicas entre o MP e o SO₂ presente na atmosfera. O estudo mostra que o incômodo por material particulado pode ser caracterizado por danos químicos sendo necessárias novas investigações acerca do potencial destruidor da poluição.

Segundo a Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S.EPA, 2010), as partículas totais em suspensão (PTS) compreendem as partículas na faixa de tamanho que variam de 0,1 μm até cerca de 30 μm . Esse grupo de partículas engloba as frações inaláveis (PM 10 μm) e respiráveis (PM 2,5 μm) (CHAN *et al.*, 2008; HYSLOP, 2009). As partículas sedimentáveis representam a poeira presente na atmosfera suscetível à coleta por sedimentação livre, composta de partículas sólidas ou líquidas suficientemente grandes para se depositarem em frasco coletor dadas as condições meteorológicas, distância da fonte emissora e densidade da partícula (ABNT MB-3402/91).

MS) afirma que as partículas em suspensão são uma das principais causas de doenças respiratórias nas populações expostas ao poluente nos centros urbanos (OMS, 2006). A gravidade dos impactos e o efeito produzido no indivíduo exposto de maneira crônica ou aguda ao poluente estão relacionados principalmente com dois fatores, são eles: 1) o tamanho das partículas, quanto menor o tamanho da partícula mais profundamente adentra o sistema respiratório humano; e 2) a composição das partículas e o tecido no qual se depositam, a presença de determinados elementos químicos na composição química da partícula pode levar ao desencadeamento de diferentes processos inflamatórios causando morbidades ou mesmo a morte (GODISH, 1999). Esses efeitos podem ser agravados de acordo o estado de saúde e idade do indivíduo, sendo as faixas etárias mais atingidas relativas à crianças menores de 5 anos e idosos acima de 65 anos (ATKINSON et al., 2001; BRAGA et al., 1999; BRAGA et al., 2001; MARTINS et al., 2002; SCHWARTZ & DOCKERY, 1992; SALDIVA et al., 2004; GOUVEIA, 2011).

A deposição de PS no interior de residências, locais de trabalho e ambientes públicos pode causar danos químicos, sujar superfícies e ainda provocar a modificação das propriedades óticas das folhas e a consequente diminuição da atividade fotossintética das plantas, a descoloração, entre outros efeitos. Vários estudos indicam que o incômodo pela deposição de material particulado está entre as principais causas de reclamação sobre poluição do ar em vários países (VALLACK e SHILLITO, 1989; TRIPATHI *et al.*, 1991; AMUNDSEN, KLÆBOE, e FYHRI 2008). No entanto, até 1998 eram poucos os países que possuíam normas e legislação sobre os níveis de poluição de material particulado para minimizar o incômodo (VALLACK e SHILLITO, 1989).

Atualmente, de acordo com Hyslop (2009), já existem regulamentações acerca da concentração máxima de PS em várias partes do mundo visando à minimização de riscos à saúde, mas diversos tipos de incômodo ainda não são considerados (condições de visibilidade, sujidades em ambientes públicos e residências).

Para gerenciar a qualidade do ar, afim de assegurar o perfeito bem-estar da população é necessário identificar e quantificar a contribuição das fontes poluidoras. Para isto, pode-se fazer o uso de ferramentas estatísticas, como os modelos receptores, para subsidiar diversas decisões que vão desde o âmbito local, como o tratamento dos efluentes de uma fonte potencialmente poluidora, até decisões de âmbito regional, como o planejamento do

dos modelos receptores é quantificar a contribuição das partículas (além de gases como compostos orgânicos voláteis) baseando-se nas características químicas de partículas no receptor e nas fontes, esses modelos são empregados por todo o mundo em problemas de poluição do ar desde a década de 80 (SEINFELD, 2006).

Há diversos modelos que tratam de maneira diferente os dados dos percentuais em massa das espécies químicas dos particulados medidos nos receptores, são eles: Fator de enriquecimento (FE), balanço químico de massa (BQM), análise multivariada, regressão linear múltipla, entre outros (WATSON, 2002). Alguns destes modelos necessitam também dos dados percentuais em massa das espécies químicas de particulados emitidos pelas fontes.

O cálculo do FE dos elementos é um método empregado por colocar em evidência se a presença de um elemento se explica de maneira preponderante por sua contribuição natural ou antropogênica, ou seja, o FE permite inferir se a origem do elemento é antrópica ou natural (MASON, 1967; PÉLASSY, 1984; RAHN, 1976).

O modelo BQM desenvolvido por Hidy e Friedlander (1971) e Friedlander (1973) faz uso de apenas dois conjuntos de dados: (i) a composição química do material particulado de interesse no ponto receptor e (ii) a composição química do material particulado emitido pelas fontes emissoras da região com o objetivo de identificar e quantificar a contribuição das diversas fontes no receptor (FRIEDLANDER, 2000).

Dentre os modelos de análise multivariada existem os baseados na técnica de análise de autovetores e os modelos baseados em mínimos quadrados. Os modelos receptores de análise multivariada têm o objetivo de identificar e quantificar a contribuição das fontes emissoras em um dado receptor. O modelo fatoração de matriz positiva (FMP) faz uso de apenas um conjunto de dados: a composição química do material particulado de interesse para o estudo no receptor. A principal limitação desse método é a dificuldade de interpretação dos resultados, ou seja, de identificação das fontes ou de grupos de fontes, além da necessidade de uma vasta quantidade amostral do contaminante no receptor (HOPKE, 1991).

O presente trabalho irá investigar os resultados dos modelos BQM e FMP em dados de PTS e PS que serão coletados na região da Grande Vitória, com o intuito de determinar as vantagens e desvantagens e analisar as potencialidades do uso em conjunto.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

ão apresentados os objetivos propostos desta dissertação.

Os Capítulos 3 e 4 apresentam, respectivamente, a revisão de literatura sobre o material particulado e os modelos receptores utilizados nesta dissertação. O Capítulo 5 descreve a metodologia utilizada na elaboração do trabalho para alcançar os objetivos propostos. O Capítulo 6 apresenta os resultados e discussões acerca de cada modelo e do uso em conjunto. O Capítulo 7 apresenta as conclusões e no Capítulo 8 são expostas sugestões para trabalhos futuros. As referências bibliográficas estão no Capítulo 9.

O presente trabalho objetiva analisar informações fornecidas pelos modelos receptores Balanço Químico de Massa (BQM) e Fatoração de Matriz Positiva (FMP) para relacionar fontes e receptores de partículas totais em suspensão (PTS) e partículas sedimentáveis (PS) determinando as vantagens e desvantagens de cada modelo e analisar as potencialidades do uso em conjunto.

2.2 Objetivos Específicos:

- Avaliar o número mínimo de amostras necessárias para utilização de modelo de análise fatorial através de referências bibliográficas pertinentes sobre o assunto e testá-lo a partir de parâmetros de performance do modelo;
- Construir um banco de dados que tenha associado uma incerteza relativa das medições da concentração de PTS e PS nos receptores para a Região da Grande Vitória - ES (RGV);
- Qualificar a composição do material particulado em suspensão presente na bacia atmosférica da região da Grande Vitória;
- Comparar a identificação e a quantificação da contribuição das fontes obtidas através dos modelos BQM e FMP para os dados de PTS;
- Avaliar a responsabilidade das fontes de PTS e PS na região da Grande Vitória.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Neste capítulo será apresentada uma revisão detalhada acerca do material particulado, destacando sua distribuição por tamanho, composição química e fontes emissoras.

3.1 Distribuição por Tamanho dos Aerossóis

Há grande variabilidade granulométrica, morfológica e química das partículas que pode ser explicada por suas diferentes origens.

As dimensões desses aerossóis variam entre inúmeras ordens de grandeza. As propriedades físicas dos aerossóis de acordo com sua granulometria podem determinar: 1) qual parte do sistema respiratório as partículas serão depositadas; 2) as propriedades ópticas das partículas e; 3) a distância em que poderá ocorrer a deposição da partícula (FOWLER et al., 2009).

Segundo Arya (1999) a medida mais utilizada para caracterizar o tamanho de uma partícula é o diâmetro em micrômetros (μm), para partículas esféricas. Entretanto, as partículas presentes na atmosfera, na maioria das vezes, não são esféricas. Portanto, adota-se o *diâmetro aerodinamicamente equivalente*, que corresponde ao diâmetro de uma esfera com densidade unitária (1g/cm^3) que tenha a mesma velocidade de sedimentação da partícula avaliada (SEINFELD, 2006).

As partículas atmosféricas apresentam-se em uma faixa de diâmetro de alguns angstroms até centenas de micrômetros. O material particulado com diâmetros inferiores a $2,5 \mu\text{m}$ são classificados como partículas finas e são, geralmente, formadas pelo processo de conversão gás-partículas; enquanto que partículas com diâmetros superiores a $2,5 \mu\text{m}$ são classificadas como partículas grossas e são, geralmente, formadas por geração mecânica (SEINFELD, 2006).

As partículas encontradas na atmosfera são divididas, segundo Whitby e Cantrell (1976), em três faixas, de acordo com seu tamanho e a maneira como foi gerada. Processos diferentes geram partículas com tamanhos diferentes. Os fenômenos que influenciam o tamanho dessas partículas encontram-se esquematizados na Figura 3-1.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

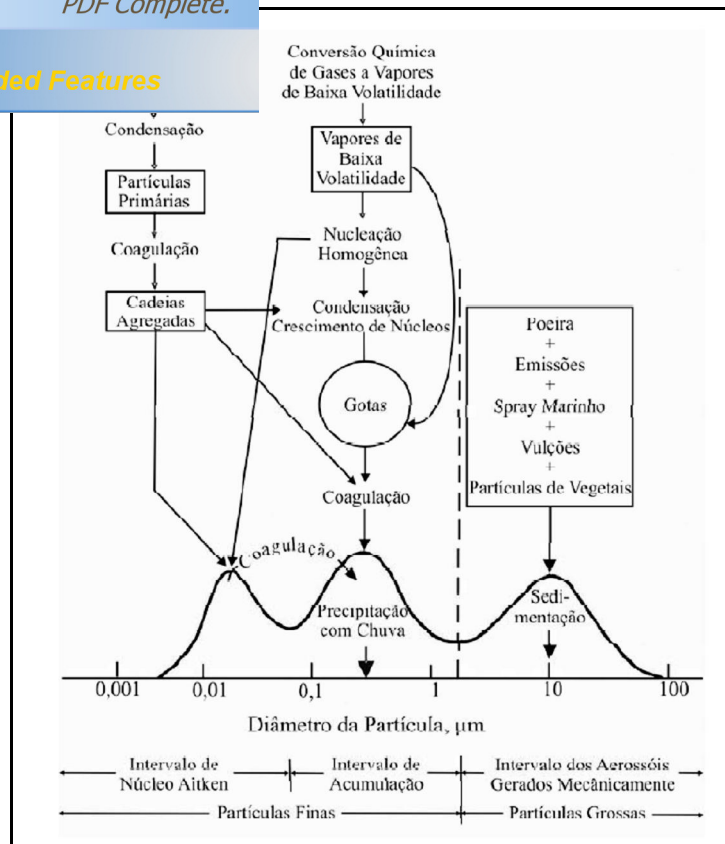


Figura 3-1 ó Esquema de distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. São indicados as faixas principais, as fontes e os mecanismos de formação e remoção de partículas. Fonte: Adaptado de Whitby e Cantrell (1976)

A faixa de nucleação compõe-se de partículas com diâmetros inferiores a 0,1 μm geradas por processos que envolvem a condensação de alguns vapores quentes ou durante o processo de conversão gás-partícula. Algumas moléculas de gases presentes na atmosfera se agregam formando *clusters*, quando o raio dos clusters atinge um tamanho crítico se torna estável e pode crescer posteriormente por condensação ou coagulação (JACOBSON, 2002). Essas partículas são preponderantes em número, mas em razão do seu pequeno diâmetro elas representam pequena porcentagem da massa total de partículas na atmosfera O principal mecanismo de remoção dessa faixa é por coagulação (SEINFELD, 2006).

A faixa de acumulação é composta de partículas originadas na faixa de nucleação através de mecanismos de coagulação ou condensação de vapores. Essas partículas apresentam uma faixa de diâmetro de 0,1 a 2,5 μm . Os mecanismos de remoção nessa faixa de diâmetro são menos eficazes que nos modos de nucleação, o que acaba por gerar uma acumulação destas partículas, daí a designação modo de acumulação. Estas partículas podem ser removidas por deposição úmida (chuva) e deposição seca (presença de obstáculos na qual a partícula fica retida) (HLEIS, 2010).

ão são importantes por duas razões: (i) primeiro essas partículas afetam o sistema respiratório humano desencadeando uma série de processos inflamatórios e (ii) o diâmetro dessas partículas está próximo ao comprimento de onda de luz visível, e como resultado, afetam a visibilidade (JACOBSON, 2002; SEINFELD, 2006; ARYA, 1999; LATHA & BADARINATH, 2005).

As partículas da moda grossa consistem em partículas com diâmetros superiores a $2,5 \mu\text{m}$ e possuem origem mecânica, as erupções vulcânicas, ressuspensão do solo, aerossóis marinhos, detritos de plantas, entre outros. O processo de remoção nessa faixa é também a deposição úmida e deposição seca (sedimentação). Essas partículas possuem tempo de residência curto na atmosfera quando comparadas às partículas da moda fina.

3.2 Composição Química das Partículas

Uma informação essencial para compreender os impactos climáticos e sanitários das partículas é sua composição química. Podem-se definir duas grandes famílias constitutivas das partículas: a fração inorgânica e a fração orgânica. As partículas atmosféricas podem ser totalmente orgânicas ou totalmente inorgânicas, mas na maioria dos casos, são constituídas dessas duas frações em conjunto.

Em geral, a fração inorgânica constitui entre 30 e 70% da massa seca das partículas. Essa fração está associada, frequentemente, às partículas pertencentes à moda grossa, notadamente nas zonas oceânicas ou próximas de fontes de material geológico. Em regiões urbanas e industrializadas, a fração inorgânica é composta de sulfatos, nitratos e amônio, todos três resultantes da condensação de ácidos sulfúricos e nítricos, de uma parte, e de amoníaco, de outra parte (partículas secundárias). Além destas substâncias são encontrados os elementos: Fe, Ca, Al, Mg, Ti, Mn, Cr, Cu, Pb, V, Ni, entre outros (na maioria das vezes na forma de óxidos). Esses elementos representam uma pequena fração, não mais que 10% da massa seca total das partículas (GODISH, 1997; SEINFELD, 2006).

10 e 70% da massa seca total das partículas atmosféricas. A especiação química da fração orgânica é um problema extremamente complexo no qual se misturam as dificuldades associadas à amostragem e à análise dos compostos. A fim de mitigar ou enfraquecer esses inconvenientes é válido classificar a fração orgânica em dois compostos: carbono orgânico (OC) e carbono elementar (EC) (HLEIS, 2010).

O EC é também chamado de *Black Carbon*, em função de sua coloração e resistência a altas temperaturas. Consiste de partículas emitidas predominantemente por queima incompleta de biomassa e combustíveis fósseis. Por ter uma estrutura muito complexa, há ainda incerteza se existe somente o EC em sua composição, ou talvez contenha também OC (RAES, 2000; SHEPHERD, 2009).

O OC pode ser definido como a fração do aerossol que agrupa todos os compostos orgânicos funcionalizados. Pode ser emitido diretamente para a atmosfera (carbono primário) ou formado *in situ* pela condensação ou nucleação dos produtos de degradação fotoquímica de compostos orgânicos voláteis (SHEPHERD, 2009).

3.3 Fontes Emissoras de Partículas

Uma primeira categoria de partículas classificadas como primárias correspondem ao grupo de partículas que não sofrem transformações após sua introdução na atmosfera. Elas se diferenciam das partículas secundárias, as quais se formam na atmosfera geralmente decorrente de reações químicas ou fotoquímicas a partir de algumas substâncias gasosas (SO_2 , NO_x , NH_3 , COV). Nos dois casos esses compostos precursores podem ser de origem natural ou antrópica (JACOBSON, 2002).

3.3.1 FONTES NATURAIS

Os aerossóis naturais se originam, principalmente, a partir de quatro fontes principais:

- A erosão eólica dos solos pode ocorrer quando a velocidade do vento ultrapassa três metros por segundo e as partículas entram em suspensão. Esse particulado é constituído principalmente de óxidos metálicos e de aluminossilicatos, além de compostos orgânicos provenientes de restos de vegetais e húmus (HLEIS, 2010).

de água do mar são projetadas das cristas espumosas das ondas para a atmosfera. Em termos de massa são as partículas mais abundantes da atmosfera. A composição química desses aerossóis é praticamente composta de água, cloro e sódio, mas também existe a presença de quantidades significativas de magnésio e sulfatos (sulfato marinho). Um fenômeno bastante conhecido relacionado a esse tipo de partícula é a acidificação do *spray* marinho, o qual ocorre quando o ácido sulfúrico ou o ácido nítrico entram em contato com o *spray* marinho forçando o cloreto a evaporar como ácido clorídrico [$\text{HCl}_{(g)}$] (HLEIS, 2010; JACOBSON, 2002).

- Vulcões emitem partículas que contêm elementos presentes no manto terrestre. Os compostos mais abundantes presentes nas partículas vulcânicas são os minerais silicatos. Essas partículas possuem uma faixa de diâmetro variando de menos de 0,1 μm a maiores de 100 μm . Essas partículas, pela força da propulsão vertical, são encontrados principalmente na estratosfera (JACOBSON, 2002).
- As emissões de partículas biogênicas são constituídas de hidrocarbonetos de cadeia longa, provenientes de plantas e árvores e da oxidação atmosférica de hidrocarbonetos biogênicos de cadeia mais curta como os terpenos ou isoprenos, além de fungos, vírus e bactérias (MASCLET & CACHIER, 1998).

3.3.2 FONTES ANTROPOGÊNICAS

Os aerossóis de origem antropogênica também podem ser de origem primária ou secundária.

O aerossol antrópico é constituído de 20 a 30 % de partículas primárias. Essa categoria de partículas contém restos de pneus ou de carvão e partículas metálicas incluindo chumbo, zinco, ferro, cobre, vanádio, etc. Essas partículas contém a presença, embora em quantidades menores, de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP) e policlorobifenilos (PCB), esses compostos são tóxicos e cancerígenos. São emitidas por fontes industriais, escapamento de veículos, desgaste de freios, ressuspensão de solo, etc. Os aerossóis secundários (70 a 80 %) são produzidos pela condensação de vapores emitidos para a atmosfera como H_2SO_4 , NH_3 e COV que se condensam quando a pressão de vapor excede o ponto de saturação. . Partículas de diâmetro muito pequeno são formadas e crescem por coagulação ou fixação de vapor



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

aerossol de conversão e provém dos rejeitos industriais a combustão de madeira e de combustíveis fósseis. Ele é principalmente formado de matéria orgânica e sulfatos. Como a conversão se acompanha posteriormente de uma oxidação são encontrados muitos compostos oxigenados.

ica é uma das principais ferramentas adotadas para a gestão da qualidade do ar em várias cidades ao redor do mundo. Dentre os modelos adotados para tal finalidade estão os modelos receptores regulamentados por órgãos ambientais em alguns países.

Os modelos receptores são baseados no princípio de conservação de massa. A premissa básica de tais modelos é que propriedades das partículas coletadas no ambiente podem ser usadas para inferir sua origem. Essas propriedades incluem características individuais das partículas como: tamanho da partícula, formato, cor, densidade, propriedades ópticas e composição química (identificação de elementos químicos, compostos orgânicos ou inorgânicos específicos, determinação de abundância isotópica ou radionuclídeos).

O princípio da conservação de massa ou balanço de massa, conforme Hopke (1991) consiste na igualdade entre a massa dos elementos ou compostos químicos em dado receptor e a soma das contribuições em massa de fontes independentes conforme a (Eq.1). A variável de interesse da (Eq.1) é a concentração média de partículas das espécies j ($j=1,2,\dots,m$) na amostra i ($i=1,2,\dots,m$) dada a concentração de partículas em ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

$$x_{ij} = \sum_{p=1}^p g_{ip} f_{pj} + \varepsilon_{ij} \quad (\text{Eq. 1})$$

Sendo que f_{pj} é a concentração de partículas ($\mu\text{g } \mu\text{g}^{-1}$) das espécies j em relação a massa total emitidas pela fonte p , g_{ip} é a concentração de partículas da espécie j na fonte p dada em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e ε_{ij} é o erro aleatório do modelo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

A (Eq.1) pode ser resolvida por diferentes modelos estatísticos. Alguns dos métodos mais utilizados são apresentados em Watson et al. (2002), são eles: o fator de enriquecimento, BQM, análise multivariada, regressão linear, redes neurais, *edge detection*, evolução do aerossol e equilíbrio gás/partícula, análise fatorial, fatoração de matriz positiva (FMP) e função ortogonal empírica (FOE). Segundo os autores, dentre as publicações realizadas utilizando cada modelo, destacam-se os modelos BQM, análise de componentes principais (PCA) e FMP com mais aplicações.

X são homologados como modelos regulatórios pela agência gratuitamente na página eletrônica da agência (<<http://www.epa.gov/ttn/scram/receptorindex.htm>>). O BQM distribuiu as concentrações obtidas no receptor para os perfis de fontes (quimicamente distintos), necessitando, portanto, dos dados de perfis de fontes. Já os modelos FMP e UNMIX geram os perfis de fontes internamente a partir dos dados obtidos no receptor.

O modelo BQM faz uma série de suposições, tais como: 1) a composição das fontes emissoras é permanente (constante com o tempo); 2) as espécies químicas não são reativas (por isso há necessidade de atenção em relação às partículas secundárias); 3) todas as fontes de potencial poluidor para o ponto receptor escolhido estão incluídas; 4) o número de fontes ou as categorias de fontes é menor ou igual ao número de espécies químicas analisadas; 5) os perfis das fontes são linearmente independentes entre eles; e 6) os erros são randômicos, não correlacionados e possuem distribuição normal (HOPKE, 1985; SEINFELD, 2006). Por apresentar uma abordagem relativamente simples em termos matemáticos, o modelo só pode ser considerado ideal se durante a trajetória entre a emissão e o ponto receptor a mudança dos elementos químicos presentes no perfil da fonte for mínima, ou seja, a composição química do material particulado deve permanecer inalterada.

O modelo FMP é um desenvolvimento do modelo de análise fatorial, no qual o objetivo é fatorar a matriz dos dados observados durante um período amostral em duas matrizes, a matriz F e G da (Eq.1) por mínimos quadrados ponderados e utilizar as incertezas dos elementos químicos para representar os erros de medições (TRINDADE, 2009). Esse modelo traz a vantagem de não incorporar contribuições de fontes com valores negativos, além de permitir trabalhar as incertezas de todas as espécies em todas amostras de acordo com as ponderações feitas pelo usuário em cada elemento individualmente (NORRIS et al., 2007).

O modelo UNMIX é baseado em análise de componentes principais para reduzir um conjunto de dados contendo um grande número de variáveis, muitas vezes dependentes, em um conjunto bem menor de novas variáveis independentes. Essas variáveis são chamadas de fatores. O modelo usa o método de transformação baseado na técnica self-modeling curve resolution (SMCR) para não obter valores negativos na composição e contribuição das fontes. Difere do modelo FMP em um aspecto importante: o modelo não permite trabalhar as incertezas das espécies como o modelo FMP (NORRIS et al., 2007). Para que os resultados

significativos, é necessário um número considerável de (2002).

A seguir será apresentada uma revisão detalhada dos modelos receptores BQM e FMP, destacando alguns estudos realizados que testaram suas limitações e aplicações. Esses modelos foram escolhidos, pois além de serem homologados e disponibilizados gratuitamente pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, são largamente utilizados no meio científico em vários estudos de participação de fontes (VIANA et al., 2008).

4.1 Modelo BQM

O modelo BQM consiste da solução de equações lineares que expressam a concentração química de cada elemento ou composto no ponto receptor como uma soma linear dos produtos das contribuições dos perfis de fonte. Para cada execução do modelo BQM ocorre um ajuste de dados de um grupo específico de fontes, relacionando-os com dados correspondentes no ponto receptor (amostra). O perfil das fontes emissoras e do material particulado analisado no ponto receptor, com suas incertezas associadas, são utilizados como dados de entrada para o modelo (FRIEDLANDER, 1973; COOPER AND WATSON, 1980; GORDON, 1980, 1988; WATSON, 1984; WATSON et al., 1984; 1990; 1991; HIDY AND VENKATARAMAN, 1996).

O modelo BQM foi primeiramente aplicado por Hidy & Friedlander (1971), Winchester & Nifong (1971), e Kneip *et al.* (1972). As aplicações originais usaram espécies químicas únicas associadas com cada tipo de fonte, a chamada solução por elementos ôtraçoö. Friedlander (1973) introduziu a solução de mínimos quadrados ponderados nas equações do BQM, que teve por vantagem o relaxamento da restrição de uma espécie única em cada tipo de fonte e de fornecer estimativas de incertezas associadas com as contribuições das fontes. Gordon (1980, 1988) e Kowalczyk *et al.* (1978) aplicaram esse método para concentrações dos elementos químicos medidos nas amostras das fontes e dos receptores. O método original dos mínimos quadrados ponderados foi limitado, pois somente as incertezas das concentrações do receptor eram consideradas, enquanto que as incertezas dos perfis de fontes, os quais são tipicamente muito maiores que as incertezas do receptor, eram negligenciadas. O método que utiliza ambas as incertezas, da concentração no receptor e da composição das fontes em soluções de mínimos quadrados foi desenvolvido por Britt e Luecke (1973) e é chamado de variância efetiva.

o modelo é minimizar o erro em função do parâmetro g_p sabendo que os erros são aleatórios, não correlacionados e normais, conforme dito anteriormente (MONTGOMERY et al., 2001). Portanto, o erro associado a cada elemento j é dado por:

$$\varepsilon_j^2 = \sum_{j=1}^m \left[\frac{1}{\sigma_j^2 + \sum_{p=1}^P \sigma_{jp}^2 \times g_p^2} \left(x_j - \sum_{p=1}^P f_{jp} g_p \right) \right]^2 \quad (\text{Eq. 2})$$

Derivando a (Eq. 2) em função do parâmetro g_p e igualando o resultado a zero, a equação final para determinar as contribuições das fontes pode ser escrita como:

$$\vec{g} = [F^T V F]^{-1} F^T V \vec{x} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde, F é a matriz $m \times p$ com os perfis das fontes, F^T é a matriz transposta $p \times m$ de F , x é o vetor com as medidas das concentrações dos elementos, g é o vetor que representa as contribuições ($g_1, g_2, g_3, g_4, \dots, g_p$) de cada fonte para a concentração no receptor. V é a matriz diagonal $m \times m$ de fatores de ponderação, dada por:

$$v_{jj} = 1 / \left(\sigma_j^2 + \sum_{p=1}^P \sigma_{jp}^2 \times g_p^2 \right) \quad (\text{Eq. 4})$$

A solução da (Eq. 3) é um procedimento iterativo que calcula um novo valor de g_p baseado no valor de g_p da iteração anterior. Para atingir esse objetivo, o primeiro passo é assumir que $\sigma_{ij} = 0$ e calcular a primeira aproximação de g_p . O procedimento é repetido inúmeras vezes até que o modelo atinja uma solução convergente.

Ao longo dos anos o modelo foi sujeitado a diversos testes para verificar sua capacidade de tolerar desvios em suas restrições, já comentadas anteriormente (WATSON, 1979; GORDON et al., 1981; deCESAR AND COOPER, 1982; HENRY, 1982, 1992; CURRIE et al., 1984; DZUBAY et al., 1984; deCESAR et al., 1985a, 1985b, 1986; JAVITZ AND WATSON, 1986; LOWENTHAL AND RAHN, 1988a, 1989b; LOWENTHAL et al., 1987, 1988, 1992,

; CHENG AND HOPKE, 1989; KIM AND HENRY, WHITE AND MACIAS, 1991).

Trindade (2009) em sua revisão de literatura cita, dentre outros, dois trabalhos interessantes sobre o modelo BQM, mostrando testes de sensibilidade no modelo. Esses trabalhos (CHRISTENSEN, 2004; SAMARA, 2005) analisaram, respectivamente, a influência de fontes importantes ausentes no cálculo do modelo (fonte desconhecida) e o desempenho do modelo com a presença de fontes colineares (similares). Os autores demonstraram que a presença de uma fonte desconhecida pode induzir a substanciais erros nas contribuições das fontes conhecidas e que o modelo apresenta dificuldades em trabalhar com fontes colineares.

Outros trabalhos se preocupam em identificar as principais fontes emissoras de material particulado de determinada área em várias localidades ao redor do mundo. Alguns desses trabalhos encontram-se descritos abaixo.

Srivastava e Jain (2007) utilizaram o modelo BQM para avaliar as contribuições das fontes de partículas finas e grossas em Delhi, Índia, em três estações distintas do ano. Foram coletadas cinco amostras para cada estação do ano nos seis pontos representativos da região. Os perfis de fontes utilizados foram obtidos pelo Speciate 3.2 (banco de dados da U.S.EPA) e por alguns trabalhos anteriores realizados em Delhi. Os autores constataram que as medidas de performance do modelo (χ^2 , R^2 , % massa e C/M) nem sempre foram atendidas. Entretanto, concluíram que o resultado foi satisfatório, evidenciando que desvios nas restrições e medidas de performance podem ser tolerados preservando resultados realísticos fisicamente.

Gupta et al. (2007) aplicaram o modelo BQM para a atribuição de responsabilidade às fontes emissoras de PM_{10} e PTS em um site residencial e um site urbano durante novembro de 2003 a novembro de 2004 na região urbana de Kolkata, Índia. Os resultados do modelo revelaram que as maiores contribuições para a fração PM_{10} durante o período de estudo foram combustão de carvão (42%), ruas pavimentadas (21%), queimadas (7%) e combustão de madeira (1%) no site residencial, enquanto a emissão veicular (47%), combustão de carvão (34%), indústria de metal (1%) e solos (1%) no site industrial. Os contribuintes para PTS foram combustão de carvão (37%), solos (19%), ressuspensão de ruas (17%) e combustão de diesel (15%) no site residencial, enquanto solos (36%), combustão de carvão (17%), resíduos

s (16%) e desgaste de pneus (7%) foram os maiores

Yatkin e Bayram (2009) mediram as concentrações de PTS e PS ao redor de uma fábrica de cimento com o objetivo de avaliar os impactos da atividade na vizinhança local em Izmir, Turquia. As amostras de PTS foram coletadas cinco vezes ao mês, enquanto as amostras de OS foram coletadas mensalmente em quatro pontos receptores no período de agosto de 2003 a janeiro de 2004. O modelo BQM foi utilizado em conjunto com o perfil de fontes locais para calcular as contribuições das fontes nas concentrações de PTS, PS e elementos traço. O tráfego de veículos foi identificado como a principal fonte contribuinte para as concentrações de PTS, enquanto as PS resultaram, principalmente, de fontes área como produção de concreto, cal e asfalto. Os resultados do modelo BQM indicaram que a fábrica de cimento é uma fonte significativa de PTS, PS e elementos traço.

Reis et al. (2009) utilizaram o modelo BQM para identificar e quantificar a contribuição das fontes emissoras de partículas sedimentáveis em oito pontos de monitoramento localizados na RGV. Os resultados indicam que solo, minério de ferro, carvão, emissões veiculares e aerossóis marinhos foram as principais fontes responsáveis pelas maiores contribuições e podem ser diretamente relacionadas às atividades antropogênicas da região, as quais são ligadas a usinas siderúrgicas e tráfego metropolitano regional.

Para verificar a adequação dos resultados em relação à contribuição das fontes, alguns testes estatísticos, medidas de performance e informações de ajuste são usados para avaliação, entre eles: erro padrão do estimador (σ_{gp}), estatística-t, R-quadrado (R^2), qui-quadrado (χ^2), porcentagem de massa total explicada e razão entre as concentrações das espécies estimadas pelo modelo e as medidas (C/M).

O erro padrão do estimador (σ_{gp}), dado pela Eq. 5, reflete a incerteza dos dados ambientais, perfis de fontes e o grau de colinearidade entre os diferentes perfis. Em outras palavras, é um indicador de precisão ou certeza de cada contribuição de fonte e é calculado por propagação da incerteza dos dados do receptor e perfil das fontes. É desejável que este valor seja menor que o valor estimado da contribuição das fontes ($\sigma_{gp} < g_p$) (U.S.EPA, 2004).

(Eq. 5)

O teste de hipótese t aplicado é a razão da contribuição das fontes estimadas e o desvio-padrão (g_p / g_p). Os valores de t abaixo de 2 ($t < 2$) indicam que a contribuição da fonte escolhida tem elevado desvio padrão e que possivelmente não contribui para a concentração do poluente na amostra. Isso pode ser causado por colinearidade entre os perfis de fontes (USEPA, 2004).

R-quadrado (R^2) é o coeficiente de determinação e corresponde a fração da variância nas concentrações das espécies medidas no receptor que é explicada pela variância na concentração das espécies calculadas pelo modelo, sendo determinado por regressão linear. Os valores de R^2 podem se estender desde 0 a 1, no qual valores próximos 1 (0,8 a 1) explicam bem os valores calculados das espécies no modelo. Quando o valor de R^2 é menor que 0,8, a contribuição de fonte estimada não explica muito bem os dados observados com perfil de fonte e/ou espécies escolhidas (U.S.EPA, 2004; STOCK, WATSON, 2004). A Eq. 6 apresenta as variáveis envolvidas no cálculo do R^2 .

$$R^2 = 1 - \frac{[(m-p)\chi^2]}{\left[\frac{\sum_{j=1}^m x_j^2}{V} \right]} \quad (\text{Eq. 6})$$

A estatística qui-quadrado (χ^2) assemelha-se ao R^2 e pode ser definido como a soma dos quadrados da diferença entre a concentração medida e calculada e dividido pelas incertezas ao quadrado e o grau de liberdade ($m - P$). O χ^2 pode ser entendido como a distância quadrática entre os valores medidos e os valores modelados, medidos em unidades de incerteza:

$$\chi^2 = \frac{1}{m-p} \sum_{j=1}^m \left[\frac{\left(x_j - \sum_{p=1}^P f_{jp} g_p \right)^2}{V} \right] \quad (\text{Eq. 7})$$

entre o calculado e o medido, χ^2 será igual a zero, porém valores menores que 2 ($\chi^2 < 2$) são aceitáveis indicando um bom ajuste. Valores de χ^2 maiores que 4 indicam que uma ou mais espécies não estão sendo explicadas pelas contribuições de fontes estimadas (U.S.EPA, 2004).

Porcentagem da massa total explicada pode ser calculada como a soma das contribuições de fontes estimadas dividida pela massa total no receptor e indica a porcentagem de massa que o modelo conseguiu explicar (Eq. 8), com valores aceitáveis entre 80% a 120% (U.S.EPA, 2004).

$$\% \text{ Massa} = \frac{100 \left(\sum_{p=1}^P g_p \right)}{x_t} \quad (\text{Eq. 8})$$

Sendo, x_t a concentração total medida no receptor.

A razão C/M é a relação entre a concentração da espécie estimada pelo modelo e a concentração medida, é usada para identificar espécies cujas concentrações foram superestimadas ou subestimadas pelo modelo, valores ideais são próximos de 1. (U.S.EPA, 2004).

4.2 Modelo FMP

Formulado por Paatero e Tapper (1993, 1994) o modelo Fatoração de Matriz Positiva (FMP) é um recente desenvolvimento dentro da categoria de técnicas de análise de dados multivariada chamada de Análise de Fatores aplicada na identificação e classificação de fontes de poluição.

A matriz de dados amostrados pode ser vista como uma matriz x de dimensões i por j , na qual um número i de amostras e j espécies químicas são mensurados com o objetivo de identificar um número de fatores p , perfil de espécies f para cada fonte, e a contribuição em massa g de cada fator p para cada amostra individual i , dado pela Eq. 9.

$$x_{ij} = \sum_{p=1}^P g_{ip} f_{pj} + e_{ij} \quad (\text{Eq. 9})$$

espécies j medidas na amostra i , p é o número de fatores e g_{ik} é a contribuição relativa do fator k para a amostra i , e e_{ij} é o erro do modelo FMP para espécies j medidas na amostra i .

A equação acima também pode ser encontrada na forma matricial:

$$X = GF + \varepsilon \quad (\text{Eq. 10})$$

O modelo decompõe a matriz de dados amostrados (X) em duas matrizes: fatores de contribuição (G) e perfis (F) ó que necessitam serem interpretados por um analista para identificar quais as fontes emissoras estão representadas nos fatores fornecidos pelo modelo utilizando informações auxiliares como: análise de direção do vento, inventários de emissões e informações de perfis de fontes. É especialmente aplicado a problemas ambientais por que: (1) incorpora as incertezas associadas as medições das amostras e (2) força todos os valores na solução dos perfis e contribuições serem não negativos, o que torna os resultados mais realísticos (REFF et al. 2007).

Os resultados são restritivos, dessa maneira, nenhuma amostra pode ter valores de contribuição de fonte negativos. O FMP permite que cada medida seja ponderada pelo erro individualmente. Esta característica possibilita que o usuário ajuste a influência de cada dado, dependendo da confiança na medida (NORRIS et al., 2008).

Foram desenvolvidos alguns programas para obtenção de F e G com o vínculo de que a função Q seja minimizada. PMF2 foi desenvolvido nos anos 1990 (PAATERO & TAPPER, 1994), enquanto o modelo *multilinear engine* (ME) foi desenvolvido em 1999 (PAATERO, 1999). O programa encontra-se em sua segunda versão sendo referenciado na literatura como ME-2. É mais flexível que o PMF2 e pode resolver equações mais generalizadas do que a (Eq. 11). O ME usa um processo de ajuste por mínimos quadrados não negativos com ponderação. O objetivo é minimizar a soma dos quadrados dos resíduos inversamente ponderados com a estimativa dos erros dos dados. Para determinar a solução de melhor ajuste para o modelo multi-linear representado pela (Eq. 11), o ME procura o valor mínimo para a função Q , também chamada de função objeto (*object function*) e pode ser definida como:

Onde:

- σ_{ij} é a incerteza da concentração da j -ésima espécie na amostra i , n é o número de amostras, e m é o número de espécies.

$$- e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}$$

A não-negatividade restrita é minimizar Q com respeito a G e F sob a condição de que

$$G_{ik} \geq 0; F_{kj} \geq 0$$

As diferenças entre os programas ME-2 e PMF-2 foram examinadas em diversos estudos através da aplicação de cada modelo para o mesmo conjunto de dados e comparação dos resultados. No geral, os estudos mostraram resultados similares para a maioria dos componentes, mas os resultados do PMF-2 apresentavam maiores incertezas (RAMADAN et al., 2003), e melhores separações de fontes foram encontradas usando o ME-2 (KIM et al., 2007).

A interface gráfica utilizada para rodar o modelo e disponibilizada pela Agência de Proteção Ambiental Americana (U.S.EPA) utiliza o ME (REFF et al., 2007). A grande vantagem no uso do PMF reside no fato dos pesos das medidas para a análise ser influenciado por suas incertezas. Os valores abaixo do limite de detecção, *outliers* e valores perdidos têm incertezas maiores que os dados de concentração influenciando menos na classificação dos fatores (HERMMAN et al., 2009).

Os valores de Q são parâmetros utilizados para avaliar o ajuste do modelo em representar os dados de entrada. Se a incerteza especificada para todos os dados reflete a verdadeira incerteza dos dados (comparando-se e_{ij} e σ_{ij}), então Q pode ser considerado uma distribuição χ^2 . Assim, o valor esperado de χ^2 é seu grau de liberdade, dado por:

$$Q_{\text{teórico}} = nm \text{ ó } p (n+m) \quad (\text{Eq. 12})$$

ero de espécies químicas e p é o número de fatores.

O valor esperado de uma distribuição χ^2 , calculado pelo grau de liberdade é chamado de $Q_{\text{teórico}}$, utilizado como referência na obtenção de Q_{robusto} . Vale lembrar que existem três valores de Q para se avaliar nos resultados gerados pelo PMF, $Q_{\text{verdadeiro}}$ ó que considera todo o conjunto de dados, Q_{robusto} ó que é calculado excluindo os *outliers*.

Segundo Trindade apud Hopke (2008), os valores das saídas (matriz G e F) desses programas estão normalizados, suas unidades são m^{-3} para os valores de G e μg para os valores de F . Esses valores precisam ser renormalizados para estarem nas unidades corretas que são $\mu g/m^3$ na matriz G e $\mu g/\mu g^{-1}$ na matriz F .

Para renormalizar é preciso incluir a concentração do material particulado medido no receptor com sua incerteza elevada na ordem de 4 vezes o valor da concentração para que essa variável inclusa tenha pouco peso na análise (HOPKE, 2000a, 2008). Os valores dos elementos químicos presentes em cada fator da matriz F são divididos pelo valor de MP, obtido pelo FMP, referente a cada valor. Os valores de cada fator da matriz G são multiplicados pelo valor de PM do seu fator (HOPKE, 2000a, 2008; TRINDADE, 2009).

A preparação de dados consiste na escolha das espécies e amostras que serão utilizadas na modelagem com PMF. Um dos critérios utilizados na preparação dos dados é a análise da razão *Signal-to-Noise (S/N)*. Essa razão indica se as incertezas associadas aos dados de concentração são altas. Quanto maior essa razão, menos ruidoso, ou seja, menos as incertezas interferem nas medidas aferidas e vice-versa (OYAMA, 2010). A razão é dada por:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \sigma_{ij})^2}{\sum_{i=1}^n \sigma_{ij}^2}} \quad (\text{Eq. 13})$$

Alguns testes estatísticos e informações de ajuste são utilizados para avaliar se os resultados do modelo são satisfatórios, entre eles: diagnóstico de regressão dos valores observados e preditos das concentrações das espécies, análise dos resíduos pelo teste Kolmogorov-Smirnoff, análise da relação entre as séries temporais dos valores observados e preditos, além do significado físico dos resultados. Maiores detalhes para tratamento dos dados e

dados por Brown e Hafner (2008), Norris et al. (2008) e

Mesmo com a restrição imposta pela não-negatividade, a unicidade da solução não pe garantida. A existência de inúmeras soluções é referida como liberdade rotacional, o que contribui com a incerteza da solução do PMF (HENRY, 1987, HOPKE, 2000b).

Uma das vantagens do modelo PMF está no fato de que as rotações são parte do processo de ajuste do modelo. O método utilizado na interface gráfica disponibilizada pela U.S.EPA é chamado de FPEAK, que força as linhas e colunas das matrizes G e F a serem adicionadas e/ou subtraídas entre si até a minimização da função objeto (Q) (PAATERO, 1997). Os valores de FPEAK são escolhidos empiricamente e devem ser testados diferentes valores (negativos e positivos). Ao definir um valor positivo de FPEAK, o modelo é forçado a subtrair os fatores F uns dos outros para obter uma solução fisicamente realista (HEDBERG et al., 2005).

Após rotacionar o modelo é possível avaliar a incerteza e estabilidade da solução através da análise de *bootstrap*, que estima o erro padrão de um conjunto de dados. O algoritmo *bootstrap* trabalha com um novo conjunto de dados independentes, formados a partir do conjunto de dados iniciais (selecionando amostras aleatoriamente) com as mesmas dimensões.

Atualmente, o modelo tem sido foco de diversas aplicações em publicações em vários países testando sua sensibilidade (HOPKE et al., 2005; CHRISTENSEN & SCHAUFFER, 2008; CHRISTENSEN & HENRY, 2010).

Outros trabalhos se preocupam em identificar as principais fontes emissoras de material particulado de determinada área em várias localidades ao redor do mundo. Alguns desses trabalhos encontram-se descritos abaixo.

Rizzo e Scheff (2007) usaram dados (351 amostras) de partículas finas obtidos em dois locais de Chicago, Illinois para examinar a influência que os resultados e perfis do modelo BQM teriam no cálculo das contribuições e perfis do modelo FMP, ajudando no controle das ambiguidades rotacionais. Para determinar o número de fontes no modelo FMP, foi testado 5 a 11 fatores e escolhido o melhor ajuste do valor de Q . Os autores encontraram 10 fatores para o

modelo BQM, essas fontes foram obtidas de diversos fontes identificadas no modelo FMP tiveram boas correlações com as fontes utilizadas no modelo BQM.

Oyama (2010) utilizou os modelos de Análise de Componentes Principais (PCA) e FMP com o objetivo de identificar as principais fontes emissoras de material particulado fino, em especial as fontes veiculares. Esse tipo de fonte apresenta muitas dificuldades para identificação por não haver medidas de marcadores específicos para os combustíveis utilizados. Foram realizadas amostragens com duração de 24 horas, próximas a uma avenida de intenso tráfego no período de junho de 2007 a agosto de 2008. O número de fontes identificadas por essas duas ferramentas não foi o mesmo: na PCA foram extraídos quatro fatores (solo, queima de combustível e dois fatores que se dividiram, identificando a emissão de veículos leves e pesados ó não diferenciados), enquanto que o FMP identificou seis fatores (solo, queima de combustível, emissão de veículos leves, emissão de veículos pesados (diferenciados) e queima de biomassa). Houve concordância entre as duas análises que a maior participação para a formação de material particulado fino é da emissão por veículos. A comparação entre os modelos mostrou que os resultados obtidos pelo FMP apresentaram uma melhor divisão das fontes, principalmente na identificação das frotas veiculares. Isso se deve ao fato do FMP considerar na análise o erro de cada concentração medida como um peso para cada variável, além de não permitir a ocorrência de fatores negativos, caracterizando melhor as fontes através da presença desses vínculos físicos.

5.1 Local de estudo

5.1.1 CARACTERIZAÇÃO METEOROLÓGICA

As condições meteorológicas são fortemente condicionadas pela localização geográfica (latitude e longitude) e relevo, que em ação conjunta com os grandes sistemas atmosféricos (massas de ar) controlam a precipitação, evaporação, temperatura, umidade do ar e regime de ventos da região de estudo. Esses fatores influenciam a concentração dos poluentes a que estão expostos os receptores situados nessa região.

Os dados utilizados para caracterização da região de estudo foram obtidos na estação meteorológica de Carapina, componente da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar da RGV (RAMQAR) de propriedade do Instituto Estadual de Meio Ambiente (IEMA), para o período de janeiro de 2005 a dezembro de 2010. A RAMQAR atualmente é composta por oito estações em funcionamento, conforme apresentado na Figura 5-1 de acordo com sua distribuição espacial. Além dos dados obtidos da estação Carapina, foram utilizadas as normais climatológicas da estação do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) da Ilha de Santa Maria, em Vitória, latitude $20^{\circ}19'$ e longitude $40^{\circ}20'$. Essa estação possui 59 anos de registros confiáveis (1931 a 1990) que mostram que durante os anos, as variações dos principais parâmetros meteorológicos para o presente estudo apresentam-se próximo dos valores médios apresentados nas Figuras 5-5 e 5-6.

A Bacia aérea do Espírito Santo localiza-se na Zona Tropical e sofre predominante influência do anticiclone subtropical do atlântico sul (ASA), que oscila em torno de sua posição média entre 30°S e 15°W e 22°S e 30°W . Esse sistema de ação gera ventos que sopram em torno do seu núcleo contrário ao ponteiro do relógio, estabelecendo assim as condições meteorológicas mais frequentes na região, que são os ventos de direções variáveis de Norte a Leste, e de intensidades fracas a moderadas. Na Figura 5-1 é apresentada uma imagem do satélite GOES-8 com uma ocorrência desta situação.

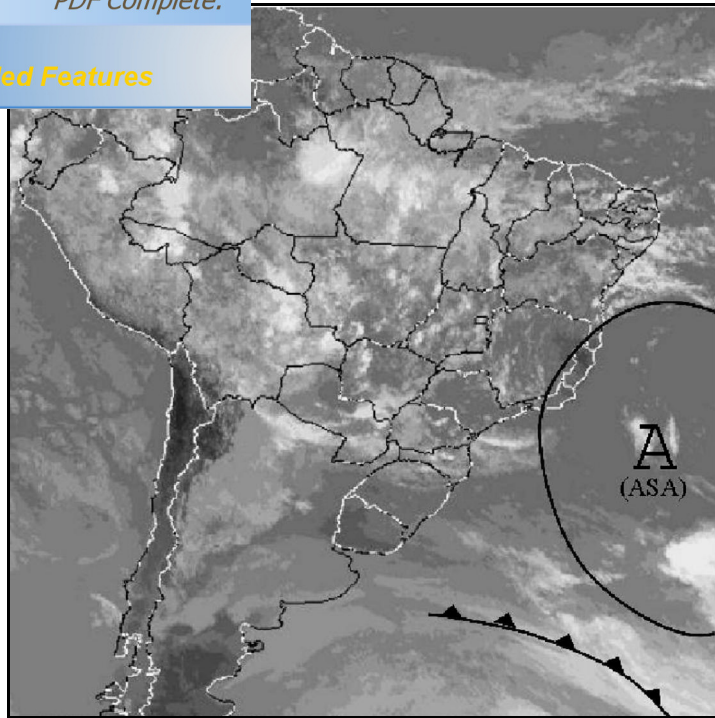


Figura 5-1 - Imagem do satélite GOES-8 apresentando ação do Anticiclone do Atlântico Sul

Uma segunda condição na região é a presença de massa de ar que está associada ao anticiclone polar (AP), que se desloca atrás das frentes frias. Possui núcleo frio e ocasionalmente migra em direção às latitudes menores, onde se encontra com a Massa Tropical Marítima. Desse encontro de massas resulta a formação da frente fria, podendo ser visualizada na Figura 5-2.

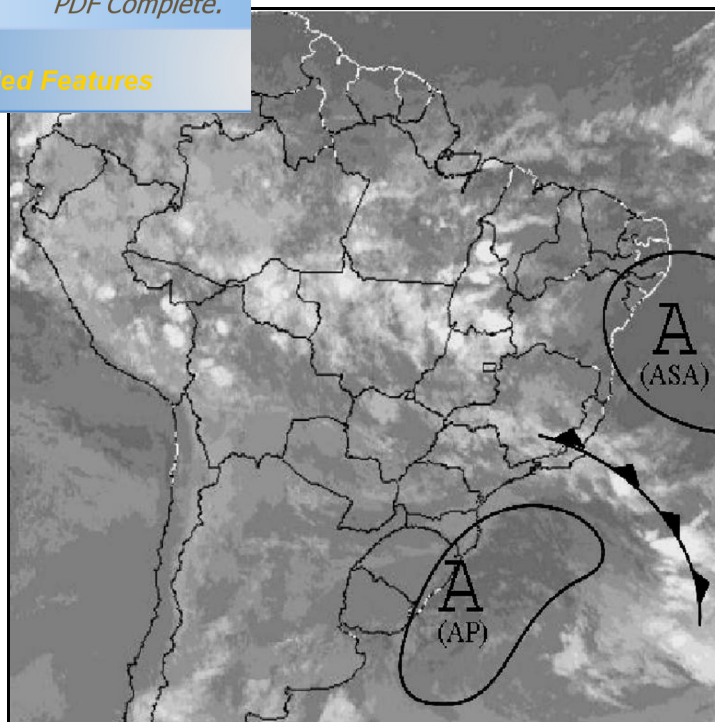


Figura 5-2 - Imagem do satélite GOES-8 apresentando ação do Anticiclone Polar Móvel

A Tabela 5-1 mostra as normais climatológicas anuais para dois períodos de 30 anos (1931/1960 e 1961/1990), para a Estação Meteorológica da Ilha de Santa Maria.

Tabela 5-1 - Normais Climatológicas Anuais.

Normais Climatológicas	Período		
	1931 - 1960	1961 - 1990	1931 ó 1990
Pressão Atmosférica Média	1012,1 mb	1011,8 mb	1011,9 mb
Temperatura Média Média	23,5 °C	24,2 °C	23,9 °C
Temperatura Máxima Média	27,6 °C	28,5 °C	28,5 °C
Temperatura Mínima Média	20,6 °C	21,3 °C	20,6 °C
Temperatura Máxima Absoluta	36,8 °C	39,0 °C	39,0 °C
Temperatura Mínima Absoluta	13,2 °C	14,2 °C	13,2 °C
Precipitação Média Anual	1280,5 mm	1275,7 mm	1278,1 mm
Precipitação Máxima 24 horas	148 mm	196,9 mm	196,9 mm
Umidade Relativa Média	79%	77%	78%
Insolação Média	2380 h	2380 h	2380 h
Nebulosidade	6,0	5,0	5,5

Fonte: INMET, 2011

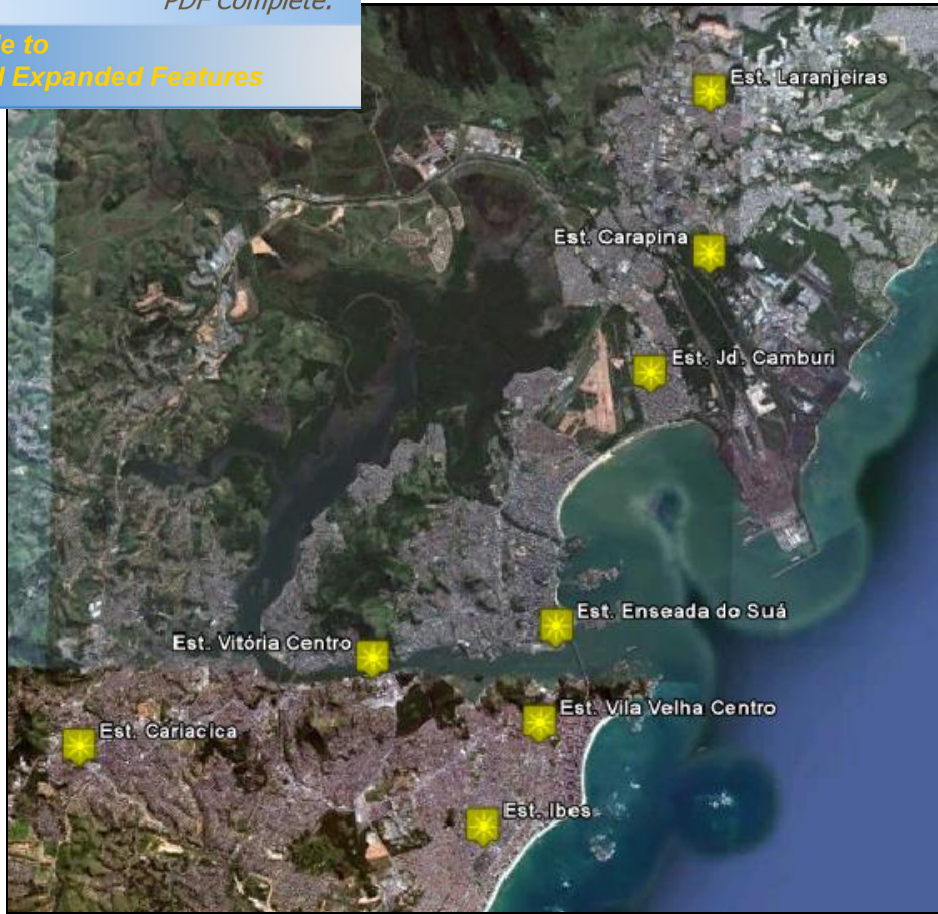


Figura 5-3 ó Distribuição Espacial das Estações Componentes da RAMQAR.

As Figuras 5-4, 5-5 e 5-6 mostram as variações mensais de precipitação pluviométrica, umidade relativa do ar e temperatura para a estação Carapina para o período de janeiro de 2005 a dezembro de 2009.

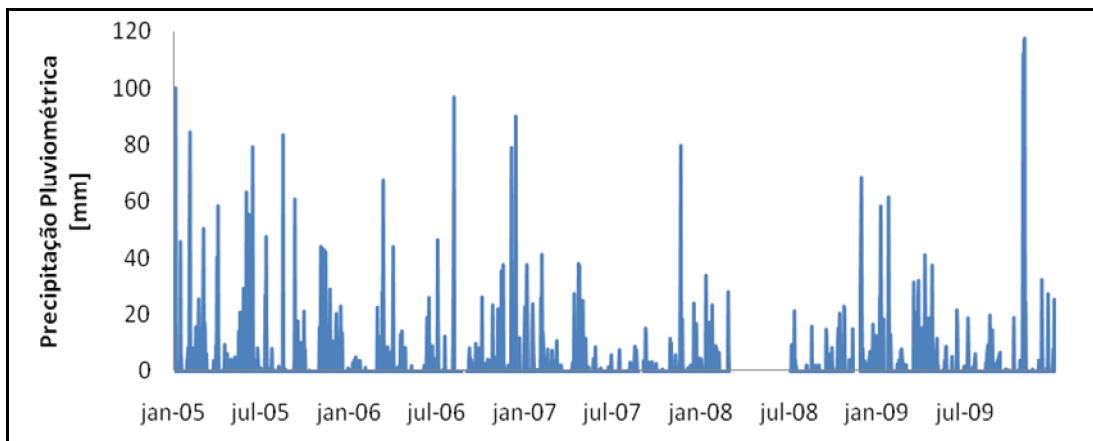


Figura 5-4 ó Precipitações Pluviométricas Diárias, Estação de Carapina

[Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features](#)

precipitação mais intensa ocorre entre os meses de (meses característicos de verão e início do outono). A formação de frentes quentes, muito comuns no verão, é responsável pelo aumento das precipitações pluviométricas neste período. Os meses de precipitação menos intensa encontram-se dos meses de abril a outubro (meses característicos de outono e inverno), justificados pelo inverno seco característico da região Sudeste do Brasil.

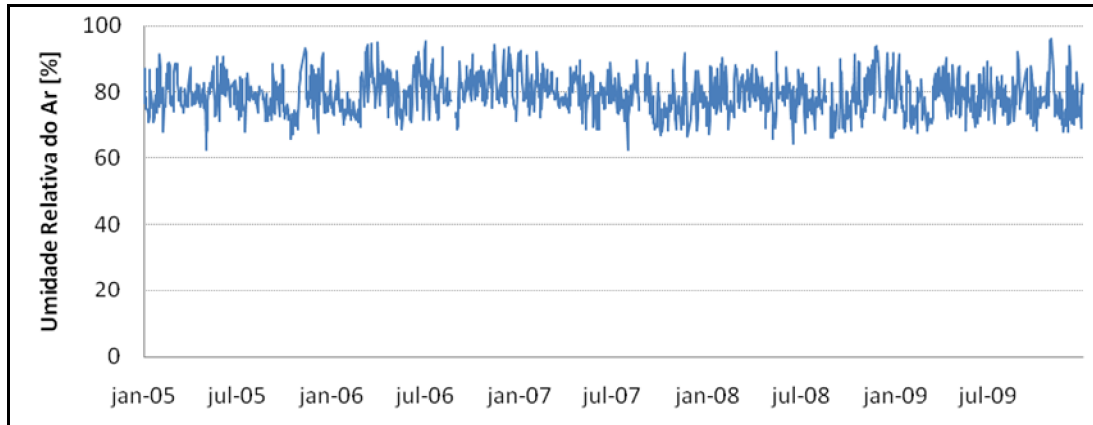


Figura 5-5 ó Umidade Relativa do Ar, Estação Carapina

Quanto a umidade relativa do ar, a região de estudo apresenta alta umidade do ar, devido à proximidade com o mar. A umidade relativa média do ar durante os anos analisados encontra-se em torno de 80%, com valores máximo e mínimo de 62% a 98%, respectivamente.

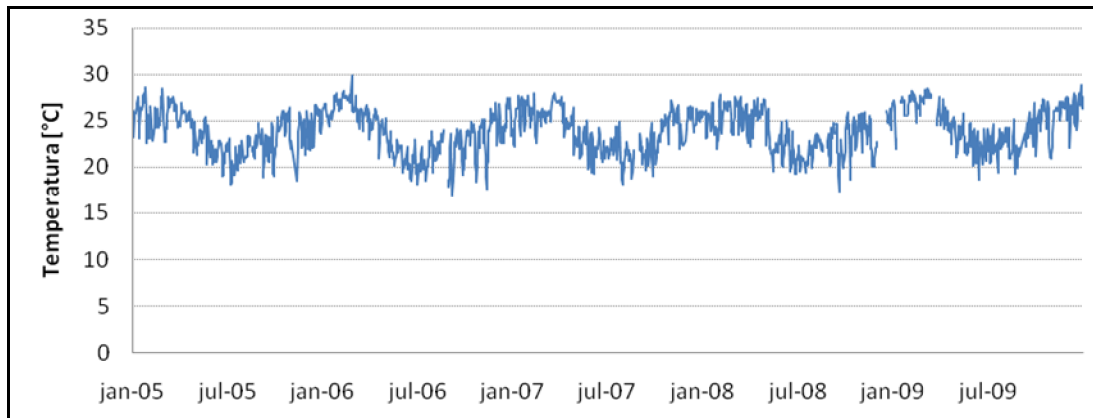


Figura 5-6 ó Temperaturas Médias Mensais do Ar, Estação Carapina

Em relação à variação mensal de temperatura do ar pode-se observar a influência das estações do ano. Os meses de verão apresentam as maiores temperaturas médias (dezembro-março), enquanto os meses de outono e inverno (abril-novembro) apresentam as menores temperaturas médias mensais.

ção dos campos de ventos atuantes na região de estudo Suá, a qual monitora a direção e velocidade do vento. A rosas dos ventos com base em medições horárias durante o período de 01/01/2008 a 31/12/2010 estão apresentadas na Figura 5-8.

Os ventos provenientes da direção Nordeste (NE) são predominantes na região, com 17,34 % das ocorrências no período analisado. Em seguida, com 14,89 % das ocorrências, estão os ventos provenientes da direção sudoeste (SW). Ventos provenientes da direção leste-nordeste (ENE) apresentam 11,91 % das ocorrências. Os ventos do quadrante Norte-Leste são caracterizados por intensidade moderada a forte, enquanto os ventos do quadrante Sul-Oeste são caracterizados por intensidades fracas a moderadas. A velocidade média dos ventos é de 4,58 m/s. As calmarias respondem a 2,80 % das ocorrências. Nos meses de agosto a março observa-se a predominância de ventos provenientes das direções NE e ENE, justificada pela influência do ASA. Nos meses de abril a julho observa-se a predominância de ventos SW. Ventos dos setores Noroeste (NW), Sudeste (SE) e Sul (S) são menos frequentes durante todo período analisado.

Durante o período de amostragem pode-se observar a predominância de ventos Nordeste (NE) com 26,41% das ocorrências, seguido de ventos Leste-Nordeste (ENE) com 21,69% das ocorrências. Foram observados, também, ventos provenientes do quadrante Sul-Oeste com predominância de ventos Sudoeste (SW) com, aproximadamente, 14,15% das ocorrências. Em menores proporções foram observados ventos Sudeste (SE) e Noroeste (NW). Os ventos se caracterizam por intensidades fracas a moderadas, com velocidade média de 2,36 m/s. A Figura 5-7 mostra a rosa dos ventos do período de amostragem.

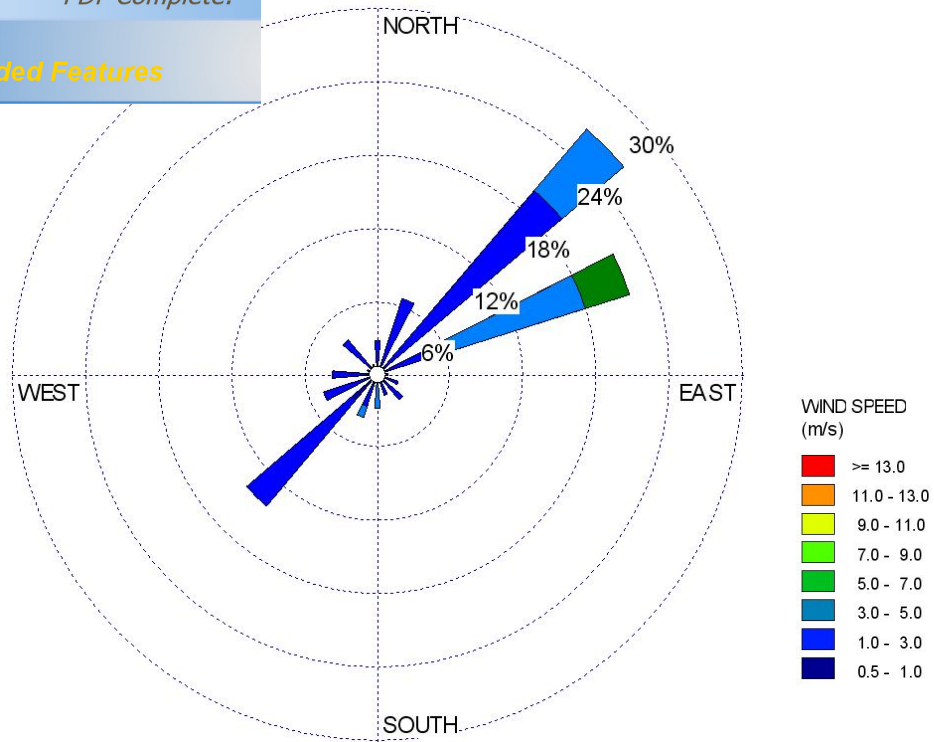


Figura 5-7 6 Rosa dos ventos obtida na estação Enseada do Suá do período de 14/09/2010 a 04/11/2010

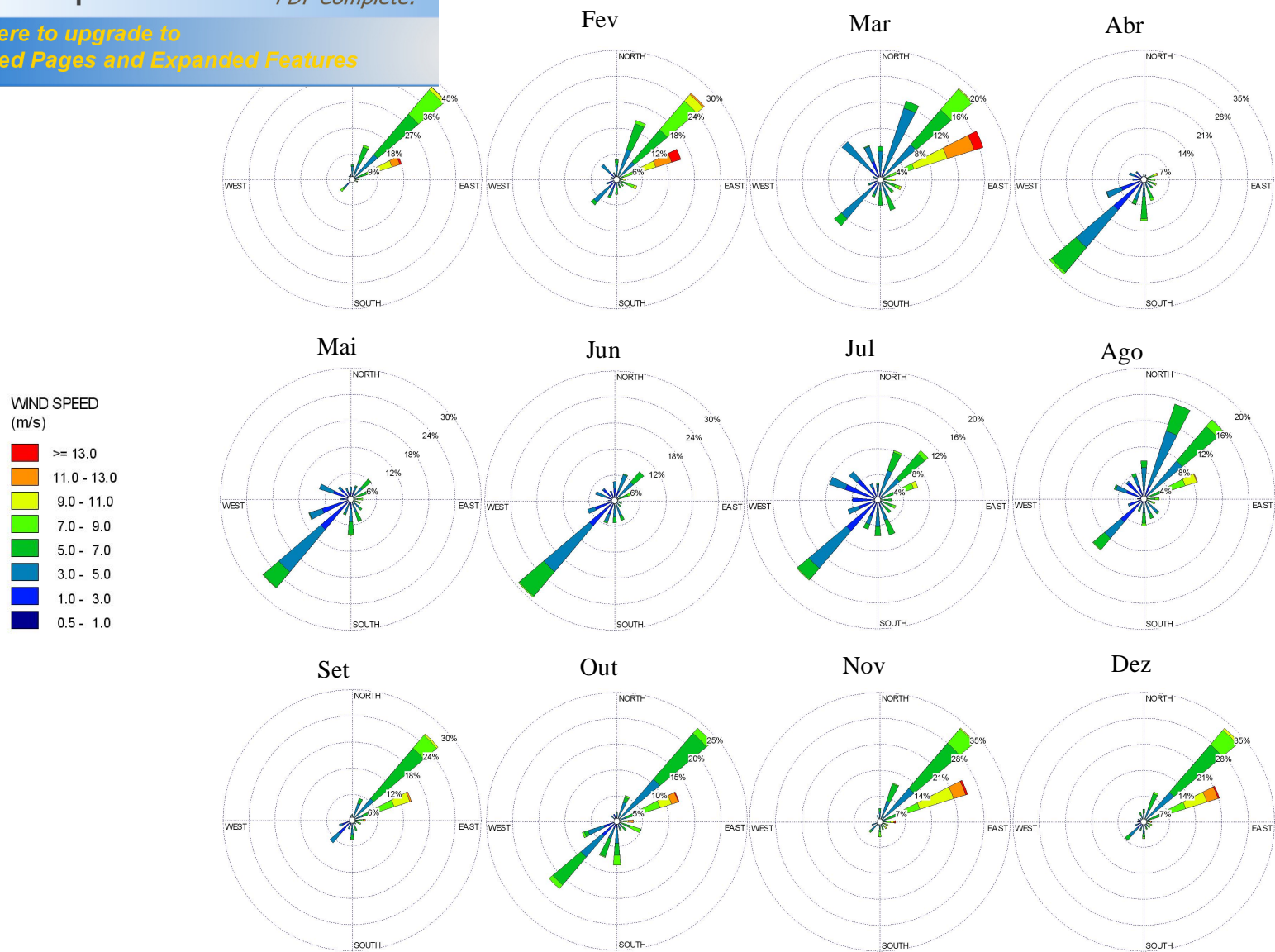


Figura 5-8 ó Rosas dos ventos mensais para Estação Enseada do Suá para o período de 01/01/2008 a 31/12/2010

SORAS

de PTS foram obtidos a partir do inventário fornecido pelo IEMA. Esse inventário se refere ao ano de 2005.

As principais atividades antropogênicas presentes na RGV encontram-se relacionadas na Tabela 5-2. Destacam-se as atividades siderúrgicas, com participação de 83,41% no material particulado total (MPT) da Região; as pedreiras, que representam 7,58% desse material; os veículos automotores que circulam na região, responsáveis por 3,80% do MPT em termos de PM₁₀. Com menor relevância tem-se a contribuição das cimenteiras, com 1,65% do total, a indústria alimentícia, responsável por 1,04% das emissões. As fontes citadas totalizam 97,47% das emissões de MPT, o que equivale a 8.487,99 TT/ano.

Tabela 5-2 - Fontes emissoras de MPT na Região da Grande Vitória.

Fontes	MPT (kg/h)	Percentual
Siderurgia	829,13	83,41%
Pedreiras	75,37	7,58%
Veículos*	37,73	3,80%
Cimenteiras	16,42	1,65%
Indústria alimentícia	10,30	1,04%
Indústria química	7,92	0,80%
Indústria cerâmica	6,98	0,70%
Indústria têxtil	5,20	0,52%
Atividades portuárias	2,54	0,26%
Fabricação de concreto	1,89	0,19%
Fundição	0,20	0,02%
Usina de asfalto	0,19	0,02%
Frigoríficos	0,18	0,02%

*Valores referentes a PM₁₀.

Por apresentar a maior contribuição em relação ao MPT na RGV, as emissões da siderurgia foram analisadas separadamente na Tabela 5-3. A maior participação corresponde à Companhia Vale, a qual representa 60,58% do MPT da região (ou 72,63% do total emitido pela siderurgia), o equivalente a 5.275,21 T/ano de MPT. Também é relevante a parcela referente à Arcelor Mital Tubarão, 22,10% do total, com a emissão de 1.605,02 T/ano. As empresas Arcelor Mital Cariacica, CBF (atualmente desativada) e Companhia Siderúrgica Santa Bárbara, possuem emissões discretas, de 2,05%, 1,78% e 1,45%, respectivamente, do total das emissões siderúrgicas o que equivale a 148,65; 129,00; e 105,31 T/ano.

e MPT na Região da Grande Vitória.

	MPT (kg/h)	Percentual
Vale	602,19	72,63%
AMT	183,22	22,10%
Belgo Mineira	16,97	2,05%
CBF	14,73	1,78%
Companhia Siderúrgica Santa Bárbara	12,02	1,45%

As pedreiras emitem 660,24 T/ano de MPT na RGV. A pedreira Brasitália é responsável por 23,90% desse total, seguida da Rydiem Mineração com 22,47% do total, Sobrita com 19,51% e Pedreira Rio Doce com 12,46%. As outras pedreiras correspondem juntas a 21,66% do MPT emitido pelas pedreiras anualmente (Tabela 5-4).

Tabela 5-4 - Pedreiras emissoras de MPT na Região da Grande Vitória.

Fontes	MPT (kg/h)	Percentual
Pedreira Brasitália	18,02	23,90%
Rydiem Mineração	16,93	22,47%
Sobrita	14,70	19,51%
Pedreira Rio Doce	9,39	12,46%
Ibrata Mineração	7,06	9,37%
Pitanga Mineração	5,04	6,69%
Pedreira Alvorada	4,22	5,60%

*Valores referentes a PM₁₀.

É interessante analisar as emissões das unidades de produção do processo siderúrgico separadamente. Essa abordagem permite identificar as fontes ou unidades produtivas merecedoras de maior atenção a fim de reduzir os impactos ambientais decorrentes de suas emissões. Dentre os setores da Vale com maior índice de emissão de MPT, destacam-se o pátio de granulados do terminal de minérios com 9,91% das emissões, a usina V com 9,43%, III com 8,64%, VII com 8,37%, VI com 8,30% e IV com 7,44% de emissão. São produzidos (488,81; 465,16; 425,74; 412,60; 409,09; e 367,04) T/ano de MPT, respectivamente, conforme apresentado na Tabela 5-5.

contribuição significativa para o MPT emitido pela

Setor	MPT (kg/h)	Percentual
P. Granulados (T. Minérios)	55,80	9,91%
Usina V	53,10	9,43%
Usina III	48,60	8,64%
Usina VII	47,10	8,37%
Usinas VI	46,70	8,30%
Usina IV	41,90	7,44%
Usinas V e VI	37,60	6,68%
P. Finos (T. Minérios)	37,30	6,63%
Terminal de Minérios	34,60	6,15%
Usina II	32,50	5,77%
Usina I	29,90	5,31%
Cal	23,80	4,23%
Mercado Interno	21,60	3,84%
V.Vagões (T.Minérios)	13,90	2,47%
Praia Mole	9,30	1,65%
Usinas 1 a 7	8,20	1,46%
Pier II (T. Minérios)	8,20	1,46%
Pátio de Pelotas (V a VII)	7,00	1,24%
Pátio de Pelotas (VII)	5,70	1,01%

Das 1.605,02 toneladas do MPT emitido por ano pela Arcelor Mital Tubarão, 1.087,38 toneladas, o que equivale a 67,75% do MPT, são provenientes das 9 fontes abaixo relacionadas. Dentre elas, destacam-se o precipitador eletrostático principal do setor de sinterização e a chaminé das Centrais Termelétricas 1 e 2, com emissões de 272,44 e 217,25 T/ano, respectivamente. A seguir, temos o precipitador eletrostático secundário do setor de sinterização, a chaminé 1 da coqueria e a chaminé das Centrais Termelétricas 3 e 4, com emissões de 149,80, 120,01 e 98,99 T/ano, respectivamente. Juntas, as emissões das três principais fontes da empresa somam 639,50 T/ano de MPT, 39,84% do MPT emitido anualmente pela empresa. E, se somadas, as cinco principais fontes emissoras respondem a 859,0802 T/ano de MPT, o equivalente a 53,52% das emissões anuais da empresa. As fontes da Arcelor Mital Tubarão com emissão mais significativa de MPT são apresentadas na Tabela 5-6.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

es percentuais de emissão de MPT.

	MPT (kg/h)	Percentual
Precipitador Eletrostático Principal	31,10	25,1%
Chaminé das Centrais Term. 1 e 2	24,80	20,0%
Precipitador Eletrostático Secundário	17,10	13,8%
Chaminé 1 da Coqueria	13,70	11,1%
Chaminé das Centrais Term. 3 e 4	11,30	9,1%
Chaminé 2 da Coqueria	8,10	6,5%
Chaminé do Forno de Reaquecimento de Placas	6,30	5,1%
Filtro Mangas Casa de Corrida 1 - AF1	5,80	4,7%
Filtro Mangas Casa de Corrida 2 ó AF2	5,80	4,7%

A Figura 5-9 mostra a localização geográfica das principais fontes emissoras de MPT na RGV além das Estações Automáticas de Monitoramento da Qualidade do Ar Enseada do Suá e Carapina.

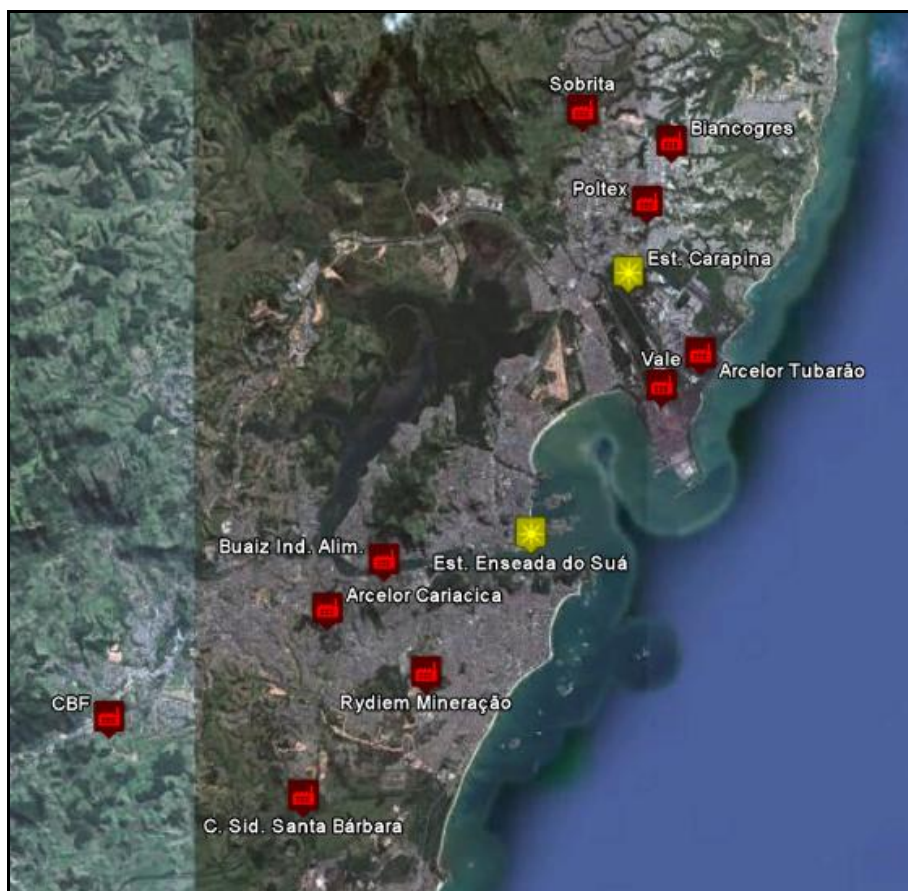


Figura 5-9 ó Localização das principais indústrias emissoras de MPT na RGV.

nas estações de monitoramento componentes da Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar da Região da Grande Vitória (RAMQAR), enquanto as amostras de PS foram coletadas na Rede Coletora de Partículas Sedimentáveis (RCPS). A RCPS é composta por 11 pontos de coletas sendo 8 localizados nas estações componentes da RAMQAR, dois na Ilha do boi e um no centro de Vitória.

5.2.1 AMOSTRAGEM DE PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO:

Diversos autores (BROWN; HAFNER, 2005; JOLLIFFE, 2002; JOHNSON; WICHERN, 2007) apontam que os modelos de análise multivariada como, por exemplo, o FMP necessita de uma alta quantidade amostral, no mínimo superior a 60 e de preferência maior do que 100 amostras, além de utilizar no mínimo 20 espécies químicas para atribuição de responsabilidade das fontes emissoras.

No intuito de estimar a composição química das partículas totais em suspensão no ar em Vitória, foi realizada uma campanha de monitoramento com coletas diárias durante um período de 50 dias (de 14/09/2010 a 04/11/2010) totalizando 100 amostras. Seis amostras foram descartadas devido a imperfeições nos filtros decorrentes de manipulação, tais como: furos, rasgos, entre outros. Diferentes condições meteorológicas foram encontradas ao longo do período de amostragem, o que permitiu a coleta de amostras com influências dos principais grupos de fontes emissoras da região.

A escolha do local de amostragem foi baseada na localização geográfica da estação de monitoramento em relação às fontes emissoras da RGV com o intuito de receber contribuições das principais fontes de PTS. O local de amostragem apresenta características de ambiente urbano com intenso tráfego de veículos, inúmeras obras de construção civil, diversos pontos comerciais e habitações. Dessa maneira, a estação escolhida para a campanha de amostragem foi a estação Enseada do Suá. A Figura 5-10 mostra a localização geográfica da estação Enseada do Suá, enquanto a Figura 5-11 mostra os aspectos físicos desta estação.

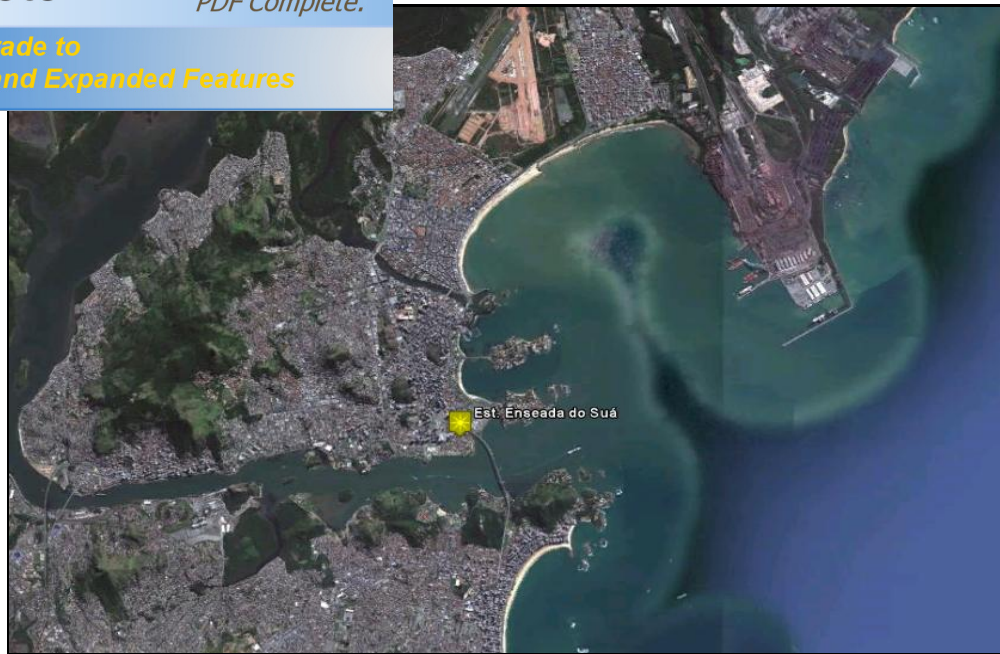


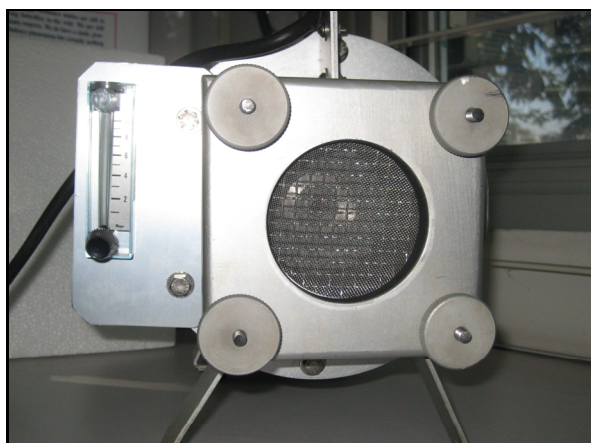
Figura 5-10 ó Localização geográfica do ponto de amostragem localizado na Estação de Monitoramento Enseada do Suá.



Figura 5-11 ó Aspecto físico da estação de monitoramento na qual o equipamento de amostragem foi instalado.

O método utilizado para amostragem de PTS consiste de usar uma bomba que faz a sucção de um volume de ar conhecido que passa por um filtro que coleta material particulado com granulometria específica.

de amostragem utilizado para as coletas de PTS: Handi-
tática com destaque para a boca coletora e rotâmetro
alocados na parte frontal do equipamento (Figura 5-12a e 5-12b). A Figura 12 mostra o
equipamento de amostragem já instalado no abrigo construído para proteger o equipamento
do intemperismo físico na estação de monitoramento.



(a)



(b)

Figura 5-12 ó Equipamento utilizado para a coleta de Partículas Totais em Suspensão. Detalhe da boca coletora e rotâmetro (a); vista lateral do equipamento (b).



Figura 5-13 ó Detalhe da parte superior da estação de monitoramento e posição do abrigo do Handi-vol.

superior da estação de monitoramento da qualidade do ar fundamentalmente, 3 metros do solo. Os filtros utilizados são de Quartzo da marca Whatman com diâmetro de 102 mm previamente pesados em laboratório. Esse filtro é de qualidade espectral, ou seja, apresenta baixo teor de contaminantes orgânicos e inorgânicos, para medidas de traços metálicos e não metálicos. Esse tipo de filtro é ideal para amostragens nas quais se torna necessário a análise química dos mesmos. Entretanto, por ser composto basicamente de silício não foi possível determinar a concentração de silício nos filtros amostrados, prejudicando, de certo modo, o resultado do modelo FMP e BQM para os dados de PTS, pois este elemento é majoritário em perfil de fontes como, por exemplo, solos. O filtro é alocado na boca coletora do equipamento, para que a bomba de vácuo possa regularizar a vazão do sistema. Os filtros são trocados a cada 4 horas a partir das 08:00 h até as 20:00 h, ou seja, são amostrados 3 filtros por dia.

5.2.2 AMOSTRAGEM DE PARTÍCULAS SEDIMENTÁVEIS:

Os dados de PS utilizados no presente trabalho foram fornecidos pelo IEMA e a metodologia de obtenção dos dados encontra-se discriminada abaixo.

Foram instalados 11 pontos de coleta na região de estudo, sendo 8 pontos nas estações componentes da RAMQAR, dois pontos na Ilha do Boi (SENAC e Clube Ítalo Brasileiro) e um ponto adicional no Centro de Vitória na esquina da Av. Jerônimo Monteiro com a Rua Pitrângelo Biasi.

A altura de coleta em todos os pontos de coleta corresponde à altura da edificação sobre o qual o coletor está instalado somada a altura do suporte do coletor (2,30 m) que é idêntica para todos os pontos de coleta e igual a 5,10 m acima do nível da superfície do local. De acordo com a norma ABNT MB-3402 (1991), quando o coletor for instalado sobre construções, deve ser usado cavalete (ou suporte) de 1,5 a 2 m de altura e que a superfície superior do coletor deve ser instalada a 3 ou 4 m de altura (livre), de tal forma que a altura mínima não seja inferior a 3 m e a máxima não exceda 15 m em relação ao nível do solo. A norma ASTM D 1739698 (2004) indica que a superfície superior do coletor deve ser instalada utilizando-se um suporte de 2 m de altura e deve ser livre de obstáculos maiores que 1 m dentro de um raio de 20 m. Ambas as normas foram atendidas.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

mensalmente em cada um dos pontos de coleta do período
totalizando quatro amostras de coletas mensais para cada
ponto de coleta.

A Figura 5-14 apresenta a distribuição espacial dos pontos de coleta de PS na RGV, além da região de influência de cada estação.

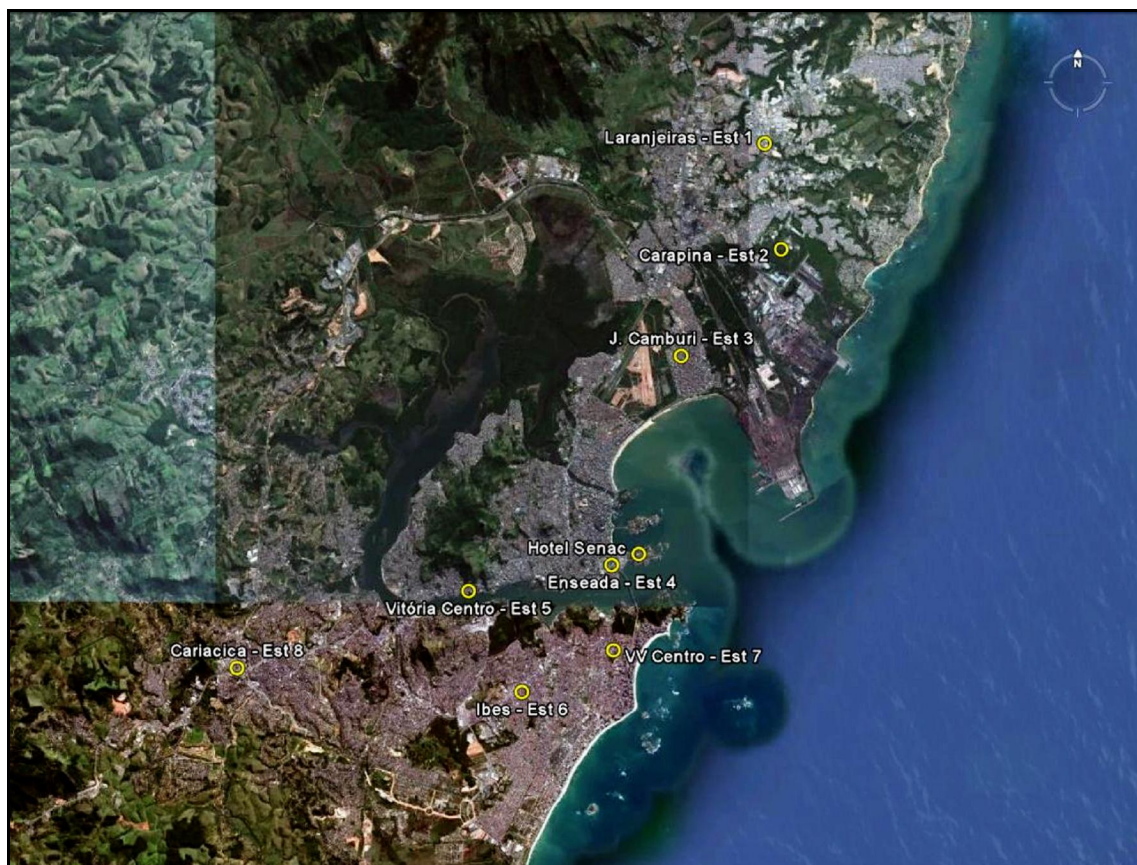


Figura 5-14 - Distribuição espacial dos pontos de coleta de PS na RGV.

Os Coletores foram confeccionados e instalados de acordo com a norma ASTM D1739 - 98(2004). Foram instalados 4 coletores por estação afim de permitir a coleta de massa suficiente para a realização das análises químicas. A substância utilizada para controlar a formação de algas e larvas de mosquitos é uma solução padrão de cobre que não interfere na massa de partículas coletada.

A Figura 5-15 mostra detalhes do coletor projetado de acordo com a norma ASTM D 1739, suas dimensões em vista lateral (a) e o coletor já instalado (b).

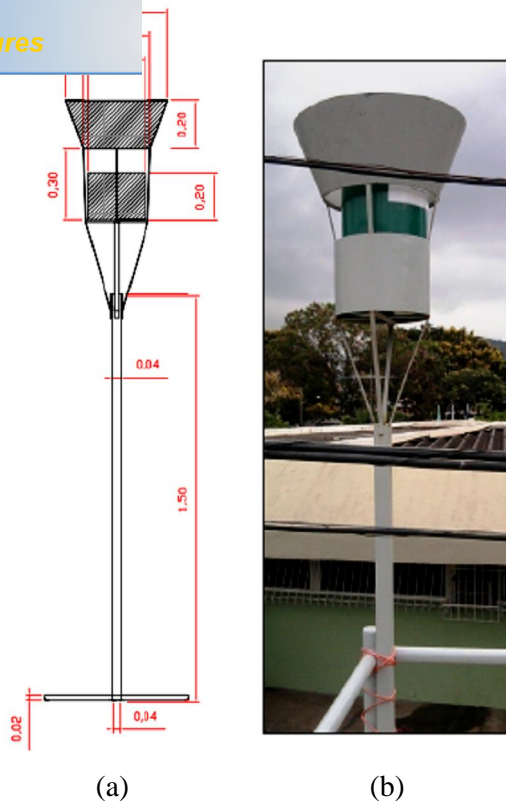


Figura 5-15 - (a) Coletor projetado de acordo com a norma ASTM D1739. (b) Foto do coletor instalado.

5.3 Análise Gravimétrica

5.3.1 PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO

A determinação gravimétrica consiste na pesagem dos filtros antes e depois da amostragem, em balança de precisão nominal de 1 mg. A massa de partículas amostrada em cada filtro é calculada pela diferença do peso final do filtro (depois da coleta) e do peso inicial (antes da coleta). Para isso, os filtros são mantidos em um dessecador com temperatura e umidade controlados (temperatura 25° C e umidade 45%).

As concentrações de PTS foram calculadas dividindo-se a massa de partículas coletadas pelo volume de ar amostrado em cada intervalo de amostragem. Os resultados foram comparados com as concentrações obtidas no TEOM (*tapered element oscillating microbalance*) na estação de monitoramento Enseada do Suá durante o período de amostragem (14/09/2010 a 04/11/2010). Para isso, foi tirada uma média de 4 horas das concentrações horárias medidas pelo TEOM. Observa-se que o HandiVol apresentou maiores concentrações de PTS. Isso se

HandiVol ser maior em relação ao ponto de corte do exposto à atmosfera sem a presença de uma cabeça separadora de frações aerodinâmicas, diferentemente do TEOM, o qual possui uma entrada que seleciona um espectro de diâmetros específicos. A Figura 5-16 apresenta a evolução temporal das concentrações de PTS obtidas pelo HandiVol (em azul) e pelo TEOM (em vermelho).

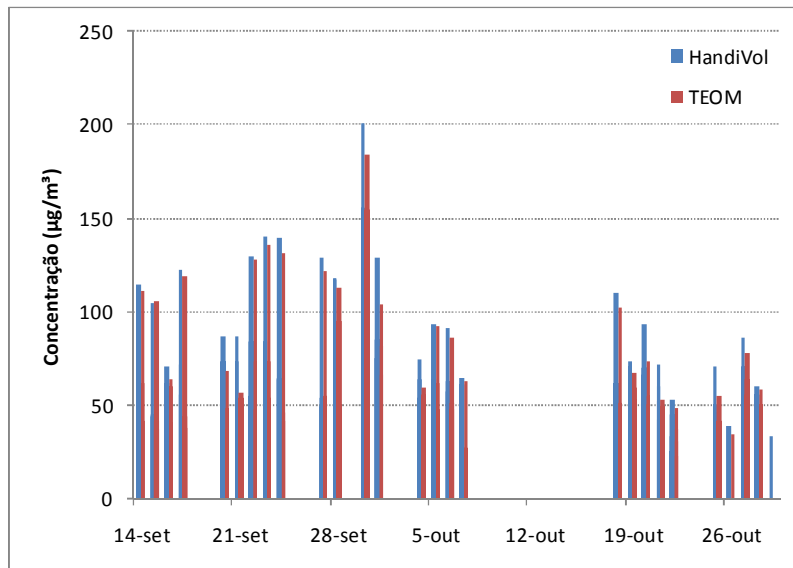


Figura 5-16 é Evolução temporal das concentrações de PTS durante o período de amostragem

A Figura 5-17 apresenta o coeficiente de correlação entre os dados de concentração de PTS medidos pelo HandiVol e o TEOM durante o período de amostragem.

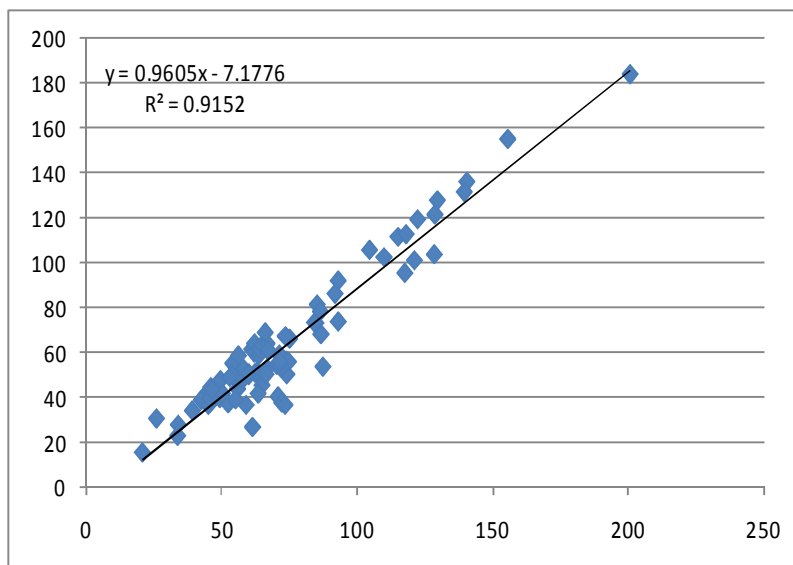


Figura 5-17 é Coeficiente de correlação entre as concentrações de PTS durante o período de amostragem medidas pelo HandiVol e TEOM

VEIS

Para a quantificação da poeira sedimentada foi utilizada a norma ABNT MB3402 (1991), exceto nas análises em que a fração solúvel foi determinada separadamente da fração insolúvel. Neste caso, foi utilizada a norma ASTM D1739-98 (2004).

A Figura 5-18 mostra a deposição média anual nos pontos de coleta de partículas sedimentáveis. Pode-se observar que a estação Enseada do Suá apresenta a maior deposição média mensal (13,11 g/m².mês) durante o período de abril de 2009 a janeiro de 2011. A menor taxa de deposição é observada na estação Carapina.

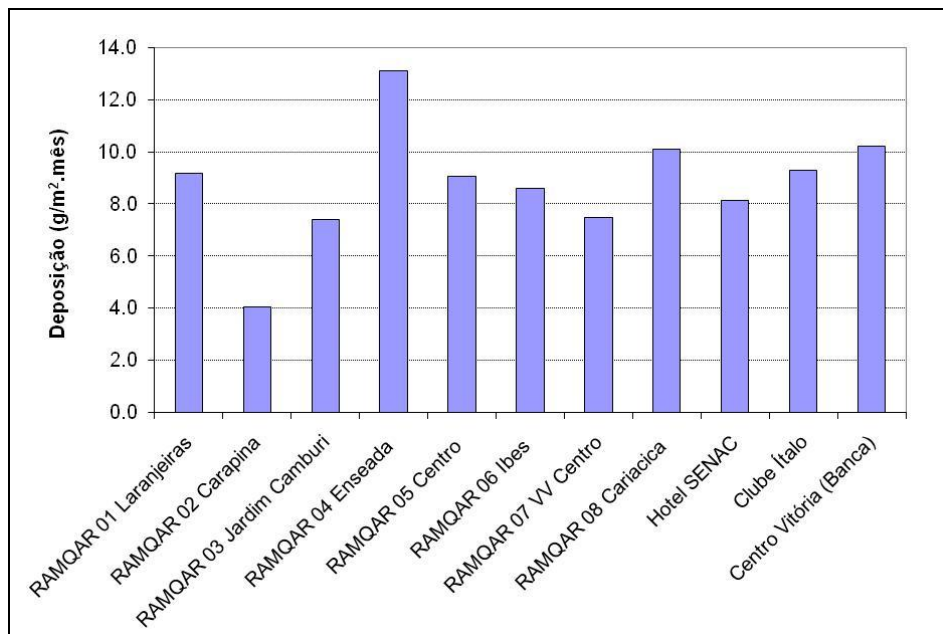


Figura 5-18 ó Histograma representativo da taxa de deposição média anual de PS nos pontos de coleta da RCPS.

5.4 Análise Química

Após coleta do material particulado foi realizada a análise dos elementos químicos presentes em cada uma das amostras obtidas nas campanhas de monitoramento.

5.4.1 PARTÍCULAS TOTAIS EM SUSPENSÃO

Para a campanha de PTS na Estação de Monitoramento Enseada do Suá, as análises das amostras coletadas foram realizadas pelo laboratório francês do CCM-ULCO (*Centre*

du Littoral Côte d'Opale) na França pelo método de espectrometria de massa com acoplamento de plasma (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP/MS) para elementos químicos de sódio e zinco através da metodologia da U.S.EPA 68-D-00-264.

O método se baseia na digestão da amostra (filtro) com ataque ácido (HNO_3 , HF_3), cujo objetivo é concentrar a amostra. A amostra, agora em solução, é introduzida em um plasma de rádio-frequência por nebulização pneumática (*spray*), no qual o processo de transferência de energia causa atomização da amostra e consequente ionização. Os íons são extraídos do plasma através de uma interface de vácuo e separada em função da sua relação massa-carga por um espectrômetro de massa. Os íons transmitidos através do espectrômetro são registrados por um multiplicador de elétrons dinodo ou detector Faraday e a informação dos íons são processadas por um sistema de manipulação de dados e interpretados pelo comprimento de onda do elemento a ser analisado.

O conjunto total de dados somou 79 amostras, contudo nem todas foram consideradas válidas, pois algumas apresentaram valores faltantes de elementos majoritários ou minoritários. Com o objetivo de identificar as principais fontes formadoras de PTS, foram utilizadas as 72 amostras consideradas adequadas para atender o objetivo.

As incertezas devem conter erros relacionados à amostragem e método analítico utilizado para determinação qualitativa das amostras. Para alguns conjuntos de dados, os laboratórios responsáveis pela análise ou agência competente provêm as incertezas para cada valor. No presente trabalho, a incerteza adotada para cada elemento corresponde a 10% da concentração dos mesmos, pois os valores relacionados às incertezas do método analítico não foram reportados pelo laboratório responsável. Portanto, para manter uma metodologia conservadora, os valores das incertezas foram considerados mais altos (U.S.EPA, 2008).

Os elementos Selênio, Tálcio e Berílio que apresentaram mais de 50% dos dados abaixo do limite de detecção foram excluídos da análise. Neste trabalho as concentrações abaixo do limite mínimo de detecção, ou seja, não identificadas pelo método analítico foram tratadas como dados faltantes (*missing data*) e substituídos pela mediana, que não é um valor afetado por outliers como a média, seguindo NORRIS et al., 2008.

VEIS:

Para a campanha de PS, as análises químicas foram realizadas pela empresa Norte Americana Elemental Analysis Inc., através dos métodos PIXE (*Proton Particle Induced X-Ray Emission*) para elementos químicos e TOT (*Thermal Optical Transmittance*) para quantificar e identificar carbono orgânico (OC) e carbono elementar (EC).

A emissão de raios-x (fótons) por partículas induzidas é uma técnica analítica baseada na espectroscopia de raios-x. A amostra é bombardeada por prótons ou partículas α a partir de um acelerador eletrostático ou *cyclotron*. O feixe de íons incidente na amostra excita os elétrons das camadas internas dos átomos que ao retornarem às camadas originais emitem fótons, cujas energias são características de cada átomo. Com base nos espectros de raios-x pode-se identificar e quantificar a concentração de elementos químicos presentes na amostra de material particulado.

TOT é uma técnica utilizada para mensurar carbono orgânico total (TOC) determinando carbono orgânico (OC) e elementar (EC) de uma amostra, baseados na oxidação progressiva do carbono e na refletância ou transmitância medida na amostra, quando submetida a um feixe de LASER. O método mede TOC e OC e por cálculo chega concentração de EC.

5.5 Modelagem Matemática

Para determinar a origem do material particulado foram utilizados os programas *Chemical Mass Balance* ó EPA CMB (versão 8.2) e *Positive Matrix Factorization* ó EPA PMF (versão 3), disponibilizados gratuitamente na página eletrônica da Agência Nacional de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

5.5.1 BALANÇO QUÍMICO DE MASSA (CMB)

Para o programa EPA CMB 8.2 faz-se necessário o uso de dois conjuntos de dados: a concentração dos compostos ou elementos químicos e suas receptivas incertezas no receptor, e os dados de concentração e incertezas das fontes emissoras. Foi utilizado o perfil das fontes emissoras de material particulado total. As amostras de PTS obtidas na estação de monitoramento Enseada do Suá e os dados de PS obtidos na RCPS também são utilizados

ra, para o modelo BQM, têm-se dois resultados: um
o para os dados de PS.

Para os dados de PTS a incerteza adotada para os elementos químicos foi de 10%, pois os valores do erro e limite mínimo de detecção não foram repassados pelo laboratório responsável pelas análises químicas. Esse valor tem sido adotado como valor conservador em situações de ausência de informação e é recomendado pela agência de proteção ambiental norte-americana, a U.S.EPA.

5.5.1 FATORAÇÃO DE MATRIZ POSITIVA (FMP)

O modelo FMP não necessita dos dados de perfis das fontes emissoras, entretanto, requer maiores quantidades amostrais para execução dos mesmos pela técnica de análise multivariada (JOHNSON; WICHERN, 2007). Das 94 amostras de PTS analisadas, apenas 79 amostras foram analisadas, pois algumas das amostras não possuíam massa suficiente para determinação qualitativa dos filtros. Assim, somente os dados de PTS foram utilizados no modelo FMP, pois não havia amostras suficientes de PS. Dessa forma, foram utilizadas 72 amostras como dados de entrada nos modelos supracitados.

Para o programa EPA PMF 3 foi utilizado como dados de entrada uma matriz das concentrações dos elementos químicos nas amostras e uma matriz referente as incertezas dessas concentrações a fim de obter os resultados dos perfis e contribuições das fontes em cada amostra. A solução do modelo depende, basicamente, dos dados de concentração e incerteza no receptor.

No presente trabalho, a incerteza adotada para cada elemento corresponde a 10% da concentração dos mesmos, pois os valores relacionados aos erros do método analítico e limite mínimo de detecção não foram reportados pelo laboratório responsável. Portanto, para manter uma metodologia conservadora, os valores das incertezas foram considerados mais altos conforme sugestão da agência de proteção ambiental norte-americana (U.S.EPA, 2008). O modelo permite, ainda, ajustar um valor extra de incerteza (*Extra Modeling Uncertainty*) associado a erros de medições, transformações químicas na atmosfera, variações nos perfis, entre outros. Esse valor é utilizado pelo modelo para calcular o σ que corresponde a

+ incerteza dos elementos) e pode variar entre 0 e 25%.
por de 10%.

Para estimar a estabilidade e a incerteza da solução é realizada a execução de *Bootstraping*, cujo objetivo é selecionar aleatoriamente blocos não sobrepostos de amostras consecutivas (o tamanho dos blocos é sugerido pelo modelo a cada execução) para criar um novo arquivo de entrada com as mesmas dimensões que o conjunto de dados original. O modelo é executado novamente com o novo conjunto de dados e cada fator *Bootstrap* é mapeado por um fator de base (obtido na execução) comparando os valores do coeficiente de correlação (o valor mínimo de correlação entre os fatores é definido pelo usuário, mas o valor *default* é 0.6). Caso não haja fatores de base com boa correlação com fatores de *bootstrap*, esses fatores são considerados não mapeados. O objetivo é reduzir o número de fatores não mapeados para atingir uma solução considerada estável, ou seja, o ideal é que todos os fatores sejam mapeados.

6.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DAS FONTES:

Conforme apresentado na seção 5.1.2, as fontes de MPT a serem consideradas foram escolhidas com base em dados fornecidos pelo IEMA, referente ao inventário de fontes do ano de 2005. Os resultados de análise química laboratorial pelo método PIXE/TOT das novas amostras obtidas possibilitou a construção do novo perfil de fontes com 28 fontes significativas e 32 elementos químicos.

O perfil que descreve a composição química do MPT em cada fonte foi obtido de três modos diferentes:

- (1) Speciate (U.S.EPA, 2008);
- (2) Trabalhos anteriores realizados sobre o tema na RGV;
- (3) Novas amostragens de fontes que não foram incluídas, mas que necessitavam atualização (veja Tabela 6-1). Estas amostragens e análises foram realizadas por Santos e Reis (2011).

Cada fonte considerada é representada por um perfil médio contendo a concentração média de cada elemento químico e a incerteza associada a cada elemento. As fontes consideradas estão apresentadas na Tabela 6-1.

Emissoras Consideradas (SANTOS E REIS, 2011)

		Observações
Mar	Na, Cl	Perfil obtido através de análise da amostra de água do mar borrifada em filtro de quartzo.
Veículos	OC, EC, Si, Al, S, Ca	Perfil CETESB para frota nacional.
Freios	Fe, Mg, OC	Perfil obtido no banco de dados do Speciate EPA para pastilhas de freios.
Solos	Si, Al, Fe, OC, Ca, Ti	As amostragens dos solos foram realizadas em 5 pontos diferentes ao redor de cada uma das 7 estações de monitoramento. Os perfis obtidos para cada uma das estações são bem semelhantes.
Queimadas	OC, EC, K, Cl	Perfil obtido do Speciate4.2 (U.S.EPA, 2009).
Construção Civil	Ca, Si, Fe, Al, OC	Foram realizadas amostragens em 3 construções distintas para cada fase da construção (acabamento, estrutura e alvenaria) e obtido uma média para o perfil.
Cimenteiras	Ca, OC	Foram realizadas amostragens em uma cimenteira local na chaminé e filtro de mangas (forno) totalizando 6 amostras. O perfil médio foi calculado com base nesses resultados.
Pedreiras	Si, Al, Fe, Ca, K	Foram coletadas amostras em 2 pedreiras, com 3 amostras por pedreira nas 7 principais unidades de produção. O perfil médio foi calculado com base em 21 amostras.
Minério	Fe, Si, Al	Foram coletadas amostras de 3 pilhas de minério de tipos diferentes em locais diferentes da mesma pilha. Três posições horizontais, em três alturas diferentes na mesma pilha. As nove amostras foram misturadas e re-divididas.
Carvão	EC, OC, Si	Foram coletadas amostras de 3 pilhas de carvão de tipos diferentes em locais diferentes da mesma pilha. Três posições horizontais, em três alturas diferentes na mesma pilha. As nove amostras foram misturadas e re-divididas.
Sinter e Sinterização	Cl, K, Fe, Ca, OC, Pb	Foram coletadas 3 amostras do Precipitador Eletrostático principal da sinterização e se obteve o perfil médio. Para o perfil sinter foi utilizado o banco de dados da U.S. EPA, o Speciate 4.2 (2009).
Pelotas	Fe, Si	Foram coletadas amostras de 3 pilhas de pelotas de tipos diferentes (pelota de alto forno, pelota de redução direta e pelota de alta sílica) em locais diferentes da mesma pilha. Três posições horizontais, em três alturas diferentes na mesma pilha. As 15 amostras foram misturadas e re-divididas.
Ressuspensão	Si, Fe, Al, Ca	As amostragens de ressuspensão foram realizadas em 5 pontos diferentes ao redor de cada uma das 7 estações de monitoramento. Os perfis obtidos para cada uma das estações apresentam grande semelhança.
Poltex	K, Cl, S, EC, OC, Na	Foram realizadas amostragens na principal fonte da indústria (chaminé da caldeira). Foi obtido o perfil médio para representar a indústria têxtil.
Cerâmica	Al, Fe, K, OC	Foram realizadas amostragens na chaminé do atomizador, a principal fonte emissora da indústria de cerâmica e se obteve o perfil médio.
Coque e Coqueria	EC	Foram realizadas amostragens do coque resfriado nas duas coquerias da Arcelor. Para o perfil coqueria foi realizada amostragem na chaminé principal da Coqueria e filtro de mangas do desenformamento de coque usando o método 5 da EPA.
Elken	EC, OC	Foram coletadas 3 amostras do filtro de mangas e obtido um perfil médio para representar a fonte.
VALE Médio	OC, Fe	Perfil médio da industria.
VALE Usina 6	Fe	Amostragem em chaminés: 3 grupos de usinas: 1 e 2 (redução direta ó 40%); 3 e 4; 5, 6 e 7 (alto forno ó 45%). Na época das coletas não foi produzida pelota de alta sílica (normalmente 15%) nas usinas 5, 6 e 7. Todas a gás. Serão coletados 3 filtros por chaminé.
VALE Usina 2	Fe	Amostragem em chaminés: 3 grupos de usinas: 1 e 2 (redução direta ó 40%); 3 e 4; 5, 6 e 7 (alto forno ó 45%). Na época das coletas não foi produzida pelota de alta sílica (normalmente 15%) nas usinas 5, 6 e 7. Todas a gás. Serão coletados 3 filtros por chaminé.
Cimenteiras	Ca, OC, Mg,	A amostragem foi realizada na chaminé e nos filtros de manga (do forno) usando o Método 5 EPA com filtro de quartzo. . Foram coletados 3 filtros por chaminé. (Mizu)
Cerâmica	Al, Fe, K, OC, Ti	Amostragens na chaminé principal, usando o Método 5 EPA com filtro de quartzo. Foram coletados 3 filtros por chaminé. (Biancogrês)
Alto Forno	Fe, OC	Amostragem nas chaminés dos filtros de manga da casa de corrida e stock-house, usando Método 5 EPA com filtro de quartzo. Foram coletados 3 filtros por chaminé.
LTQ	S, OC, Fe	Amostragem na chaminé do Forno de Aquecimento de Placas com o Método 5 EPA com filtro de quartzo. Foram coletados 3 filtros por chaminé.
AMT Cariacica	Fe, Zn, Mn	Amostragem na chaminé dos filtros de mangas do forno elétrico com o Método 5 EPA com filtro de quartzo. Foram coletados 3 filtros por chaminé.
Orgânicos	EC	Foi utilizado o perfil obtido através do banco de dados SPECIATE 4.2 da USEPA (2009).
Aciaria	Fe, Mn, Ca, K, Cl, S, P, Si, Al	Foi utilizado o perfil obtido através do banco de dados SPECIATE 4.2 da USEPA (2009).
Grelhados	OC, EC	Foi utilizado o perfil obtido através do banco de dados SPECIATE 4.2 da USEPA (2009).

Químicos Presentes nas Amostras (SANTOS E REIS, 2011) (Continuação)

Perfil	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Rb	Sr	Yt	Zr	Mo	Hf	Hg	Pb	OC	EC
Pedreiras	1.37E-04	2.01E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.89E-06	4.80E-05	1.01E-03	3.05E-05	5.63E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	7.81E-06	1.99E-03	3.80E-05
Pelotas	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.40E-03	3.42E-03
C. Civil	1.65E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.05E-06	4.17E-05	6.44E-04	1.28E-05	5.93E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.43E-05	1.65E-02	3.85E-03
Carvão	1.99E-05	5.03E-06	0.00E+00	4.02E-06	1.87E-07	8.47E-06	1.08E-05	7.18E-05	4.81E-07	4.34E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.69E-06	1.30E-01	5.95E-01
Minério	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.89E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.01E-04	1.93E-05
Ressuspensão	3.09E-04	4.45E-06	0.00E+00	1.87E-05	0.00E+00	0.00E+00	7.71E-05	5.47E-04	0.00E+00	1.33E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.72E-02	7.81E-03
Coque	1.44E-05	5.11E-06	1.59E-06	0.00E+00	3.77E-06	8.06E-06	0.00E+00	1.49E-04	1.14E-05	6.11E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	9.27E-06	4.45E-03	8.82E-01
Solos	1.52E-04	3.31E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.04E-05	3.20E-05	2.71E-04	4.90E-06	1.38E-03	0.00E+00	2.35E-05	0.00E+00	8.25E-05	2.14E-02	1.06E-02
Sinterização	1.61E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	9.19E-04	2.00E-02	1.09E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.02E-01	1.35E-01	6.26E-03
Coqueria	9.26E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.22E-05	1.72E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.14E-06	0.00E+00	0.00E+00	1.13E-04	7.88E-04	2.64E-02	8.36E-01
Poltex	2.51E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.17E-06	6.25E-04	9.70E-04	1.31E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.79E-03	2.69E-02	2.89E-02
Elken	4.62E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.55E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.36E-04	3.21E-02	9.59E-01
Mizu	9.95E-04	0.00E+00	0.00E+00	1.13E-05	0.00E+00	0.00E+00	1.73E-05	1.05E-03	0.00E+00	1.37E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.03E-01	1.65E-07
Biancogres	4.06E-03	1.90E-04	0.00E+00	2.03E-04	0.00E+00	0.00E+00	2.85E-03	8.83E-04	0.00E+00	4.71E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.18E-02	0.00E+00
Alto Forno	6.09E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.40E-05	1.10E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.72E-04	2.30E-02	1.83E-02
LTQ	1.29E-02	8.11E-05	2.21E-04	0.00E+00	1.43E-04	0.00E+00	6.70E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.50E-05	0.00E+00	0.00E+00	2.82E-03	1.00E-01	4.17E-07
AMT Cariacica	1.41E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.29E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.43E-02	1.32E-02	1.29E-02
Vale Usina 6	5.31E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.15E-04	0.00E+00	0.00E+00	5.03E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.12E-03	7.24E-01	4.48E-04
Vale Usina 2	1.53E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.15E-03	4.44E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.28E-04	0.00E+00	0.00E+00	1.55E-04	4.82E-01	0.00E+00
Vale Médio	1.12E-03	0.00E+00	0.00E+00	6.81E-04	4.72E-04	0.00E+00	0.00E+00	2.05E-05	0.00E+00	0.00E+00	4.89E-04	0.00E+00	0.00E+00	5.47E-04	5.79E-01	1.82E-04
Mar	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Veículos	3.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.19E-01	1.34E-01
Queimadas	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.56E-01	5.80E-02
Organicos	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.00E+00
Aciaria	4.70E-04	5.00E-05	0.00E+00	3.00E-05	2.00E-05	9.00E-05	2.70E-04	1.60E-04	2.00E-05	5.00E-05	1.30E-04	0.00E+00	1.20E-04	7.60E-04	4.40E-03	0.00E+00
Sinter	4.50E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.00E-05	1.10E-04	6.00E-05	2.10E-04	9.00E-05	2.00E-05	3.40E-04	0.00E+00	1.10E-04	5.80E-04	0.00E+00	0.00E+00
Freios	1.69E-03	0.00E+00	0.00E+00	1.00E-05	2.00E-05	0.00E+00	5.00E-05	5.75E-04	0.00E+00	0.00E+00	3.70E-03	0.00E+00	0.00E+00	5.00E-05	1.07E-01	2.61E-02
Charbroil	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.00E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.05E-01	3.22E-02

Este perfil é caracterizado por quantidades significativas dos elementos Si (23%), Al (8,17%), Fe (5,3%), Ca (4,1%), K (2,8%), Mg (2,1%), Na (1,9%), entre outros. Outros elementos estão presentes em quantidades menores como Fe (2,8%), Al (2,8%), OC (1,6%) e Mg (1,5%), entre outros.

O perfil da fonte pedreiras foi construído com base em amostragens nas duas principais pedreiras da região de estudo. O perfil apresenta grande variedade de elementos presente e a maior abundância é do elemento Si (23%), seguido pelo elemento Al (8,17%), Fe (5,3%), Ca (4,1%), K (2,8%), Mg (2,1%), Na (1,9%). É verificada a presença de elementos traço Yt, entre outros.

O perfil da fonte ressuspensão de vias foi obtido a partir das análises das amostras obtidas no entorno das estações de monitoramento da RAMQAR e representa um perfil médio de todas as estações. Este perfil apresenta grande variedade de elementos em sua composição e possui maior abundância de Si (23,5%), Fe (6,4%), Al (6%), Ca (3,1%), OC (2%), K (1,8%), Na (1,2%), Mg (1%). Observa-se a presença de elementos traço como St, Rb, Zr e As.

O perfil da fonte solos foi elaborado de forma idêntica ao perfil da fonte ressuspensão de vias e é caracterizado pela presença de minerais como: Si, Al, Fe, Ca, K, entre outros. Em termos de percentual de massa o elemento Si responde por 22%, seguido de Al (12,2%), Fe (5,3%), OC (1,9%), Ca (1,7%), Ti (1,1%). Possui um importante marcador, o Háfnio (Hf).

O perfil da fonte pilhas de pelotas refere-se às emissões de MP decorrentes do arraste eólico nas pilhas de pelotas. Apresenta pouca variedade de elementos presentes e um grande percentual em massa do elemento Fe (56,9%), justificado pela matéria-prima usada no processo, o minério de ferro. São encontradas pequenas quantidades de Si (1,9%), Ca (1,1%), além de Mn, Cr e Ti.

O perfil da fonte pilhas de carvão se refere às emissões de MP decorrentes do arraste eólico das pilhas de carvão. É o perfil que apresenta maior variabilidade entre elementos químicos em sua composição. É composto, principalmente, de EC e OC com 59,5% e 13%, respectivamente. São encontrados também os elementos Si, Al, S, Cl, K, Ca, Cr, Mn, Fe, entre outros, além de possuir um marcador importante, o Vanádio (V).

quanto à sua composição, é semelhante ao perfil da fonte de cimento. Apresenta grande variabilidade entre os elementos químicos presente em sua composição. Possui 50,9% de Fe, 6,2% de Si, 1,5% de Al.

O perfil das fontes da empresa que é distribuidora de moda Poltex refere-se à produção de tecidos pela empresa e foi obtido na chaminé da caldeira que utiliza óleo diesel como fonte de energia, esta fonte apresenta grande abundância do elemento K (15,3%), seguido de Cl (12%), S (5,6%), EC (2,9%), OC (2,7%), Na (2%). São encontrados elementos traço como: Ti, Cu, Se e St.

O perfil da fonte cimentos foi construído com base em amostragens realizadas em uma empresa local de produção de cimento e apresenta grande variabilidade entre os elementos químicos presentes. O elemento majoritário é o Ca (23,4%) seguido de OC (10,3%). Outros elementos são encontrados em menor abundância como: Fe, S, K, Al, entre outros.

O perfil da fonte na indústria de Cerâmica apresenta variabilidade entre os elementos químicos presentes em sua composição. Foi observada grande abundância de Al (38,6%) seguido de Fe (10,1%), K (9,5%), OC (6,2%). Outros elementos estão presentes em quantidades menores como o Ti (3,9%), Ca (2,4%), Mg (1,5%) e Na (1,6%). Elementos traço estão presentes na composição como: Cr, Mn, Ni, Cu, Ga e As.

O perfil da fonte pilhas de sinter caracteriza-se pela abundância de dois elementos Fe e Ca, com, respectivamente, 28,8% e 13,1%. Outros elementos também estão presentes na composição do perfil, tais como: Si (5,6%) e Al (2,2%). O perfil da fonte no processo de sinterização foi determinado através de amostras coletadas no precipitador eletrostático e se caracteriza pela grande abundância dos elementos Cl e K. São observados percentuais significativos dos elementos OC e Pb. São elementos traço Se e Rb.

O perfil da fonte queimada foi obtido do Speciate 4.2, banco de dados desenvolvido pela U.S.EPA (2008) utilizado para especificação dos perfis das fontes de poluição atmosférica. Esses perfis de fontes apresentam diversas aplicações tais como: estimar emissões de material particulado (MP), prover dados de entrada para modelos receptores e verificar perfis de fontes derivados de campanhas de monitoramento e amostragens. O perfil apresenta pouca variabilidade de elementos químicos presente em sua composição. Grande abundância de OC

icativas de K (5,9%), EC (5,8%), Cl (3,1%), S (1,5%).

il: Cr, Mn, entre outros.

O perfil da fonte mar foi obtido através de análise de água do mar borrifada em filtro de quartzo. É o perfil que apresenta menor variabilidade de elementos químicos presente em sua composição. Apresenta grande abundância dos elementos Na (40%) e Cl (40%). Outros elementos estão presentes em quantidades menores S (3,3%), K (1,4%) e Ca (1,4%).

O perfil da fonte pilhas de coque foi obtido através da realização de amostragens do coque resfriado nas duas Coquerias da Arcelor. É caracterizado por grande abundância de EC (88,2%), em menores proporções são observados os elementos Si e Al. O perfil das fontes Coqueria também apresenta grande abundância do elemento EC (83,6%). Os elementos Fe e S aparecem com, respectivamente, 7% e 5,6%.

O perfil das fontes veículos foi baseado no perfil da CETESB para frota nacional e caracteriza-se por pouca variabilidade de elementos químicos presente em sua composição. Este perfil apresenta quantidades significativas dos seguintes elementos: OC (31,9%), EC (13,4%), Si (5,1%), S (3,6%), Al (3,5%), Ca (1,9%) e Cl (1,2%).

O perfil da fonte freios é representativo do desgaste das pastilhas de freios e é caracterizado pela predominância de Fe, Mg e OC, nessa ordem de importância (U.S.EPA, 2008).

O perfil das fontes da empresa Elkem que produz eletrodos, é caracterizado, basicamente, pela grande abundância de EC em sua composição, correspondendo a um percentual de massa de 96% e OC com 3%, assim, apresenta pouca variabilidade de elementos químicos presentes.

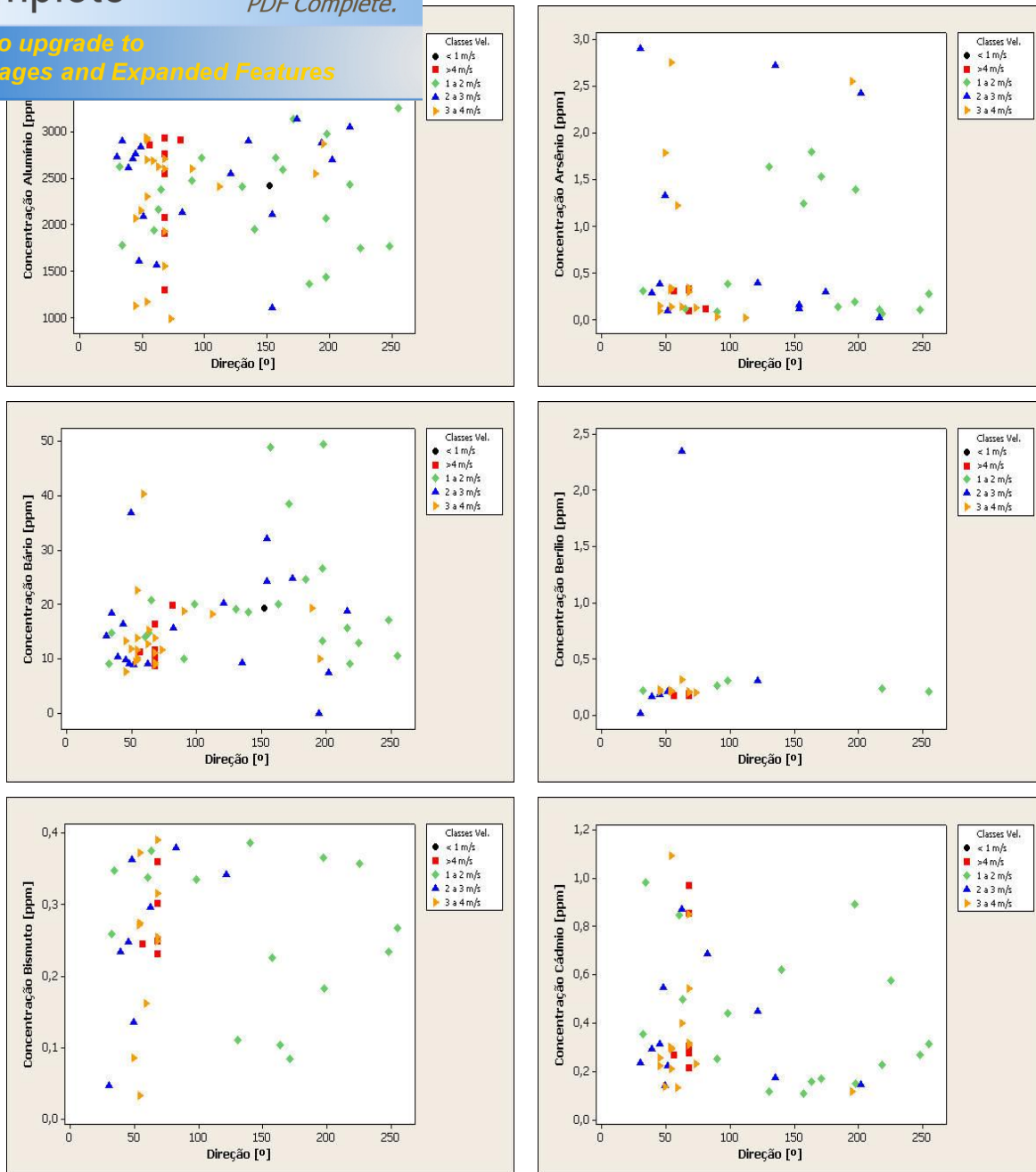
CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS QUÍMICOS ENSEADA DO SUÁ EM FUNÇÃO DA DIREÇÃO

Para auxiliar na discussão dos resultados obtidos pelos modelos receptores FMP e BQM foram realizadas as análises de direção e velocidade dos ventos no período de amostragem (veja seção 5.1.1) com o objetivo de relacionar as concentrações dos elementos químicos presentes na composição das Partículas Totais em Suspensão com a direção de vento predominante no período analisado, associando os eventos de altas concentrações com as fontes conhecidas. Essa metodologia permite identificar as possíveis fontes de contribuição nos acréscimos das concentrações dos elementos no ponto receptor, ou seja, é possível identificar se as fontes emissoras conhecidas apresentam contribuições maiores nos eventos de direções de vento favoráveis ao carreamento dos poluentes para o ponto receptor.

Os dados de direção e velocidade dos ventos, obtidos na estação Enseada do Suá, foram analisados para cada intervalo de amostragem, totalizando 79 dados durante o período de 14/09/2010 a 30/10/2010 (veja tabela 6-3). Entre os dias 01/11/2010 a 04/11/2010 (último dia de amostragem), o *no-break* da Estação Enseada do Suá foi desligado impossibilitando a obtenção dos dados de velocidade e direção dos ventos para análise.

Na Figura 6-1 estão representadas as concentrações de cada elemento (em ppm) em função das direções predominantes dos ventos (em graus) no período de cada amostragem. Os ventos foram agrupados em classes de acordo com a velocidade da seguinte maneira: ventos menores do que 1 m/s, ventos de 1 a 2 m/s, ventos de 2 a 3 m/s/, ventos de 3 a 4 m/s e ventos maiores que 4 m/s.

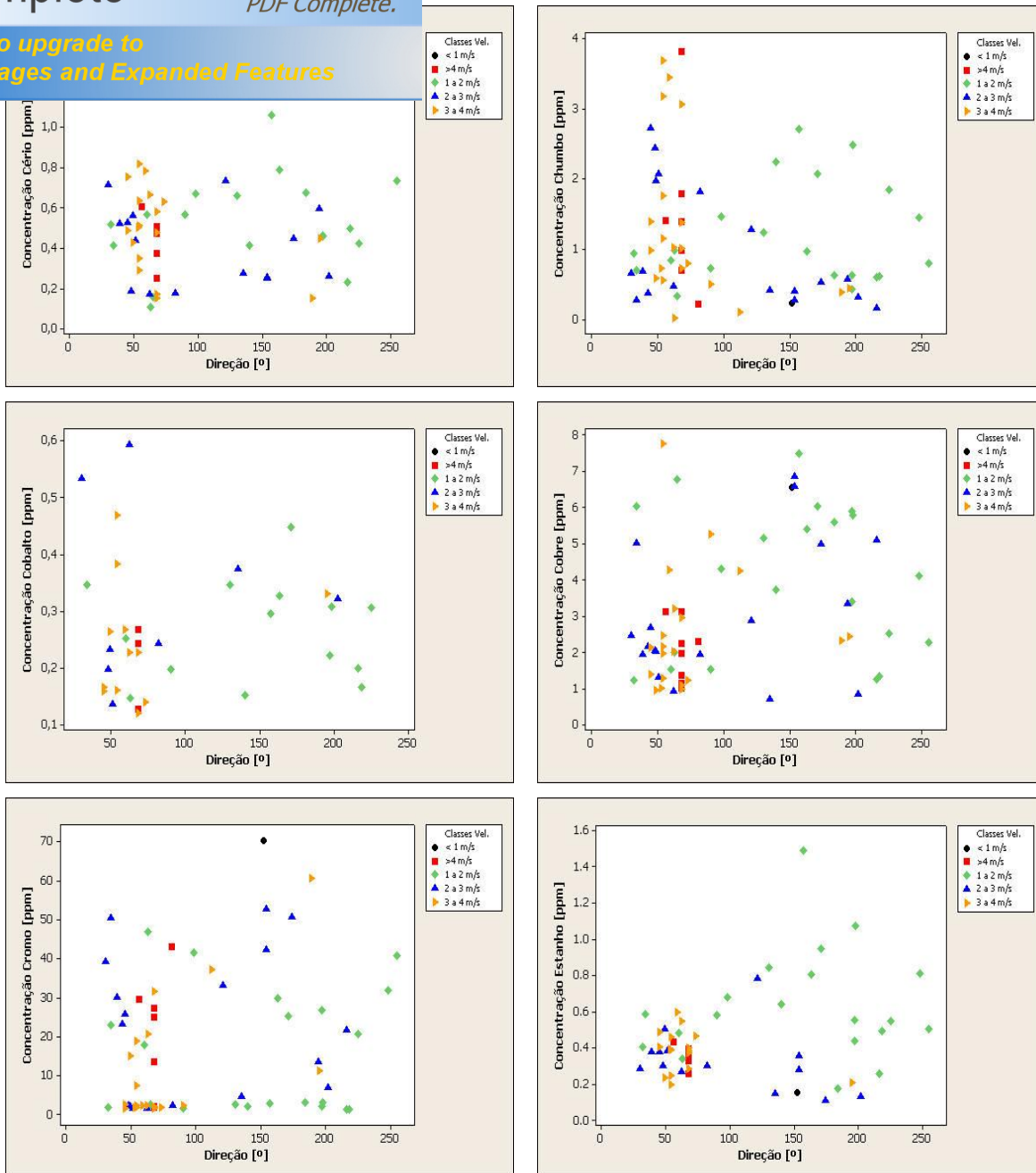
Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features



(Continua)

Figura 6-1 - Dispersão da concentração dos elementos químicos analisados em relação à direção do vento na Estação Enseada do Suá.

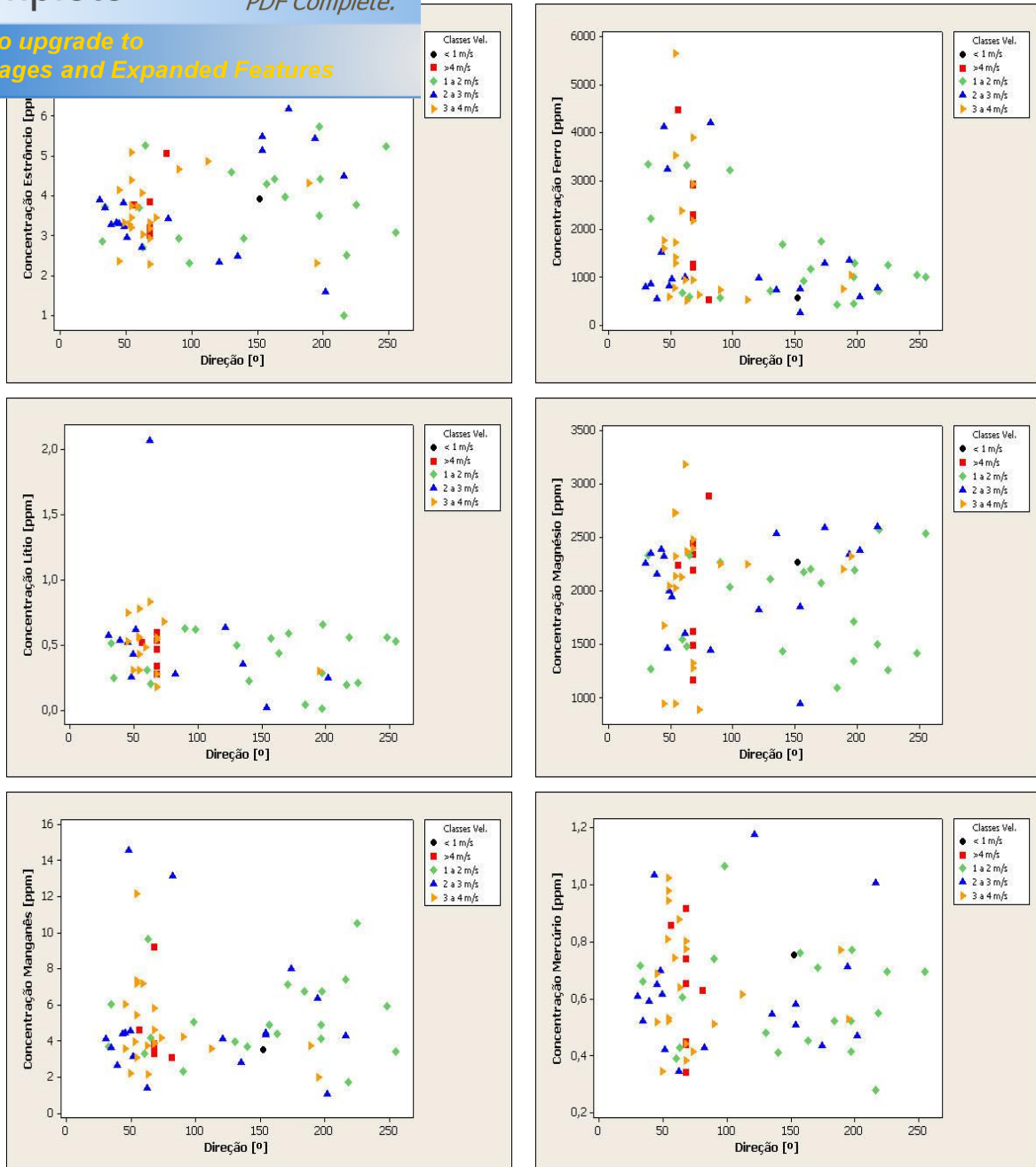
Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features



(Continua)

Figura 6-1 - Dispersão da concentração dos elementos químicos analisados em relação à direção do vento na Estação Enseada do Suá.

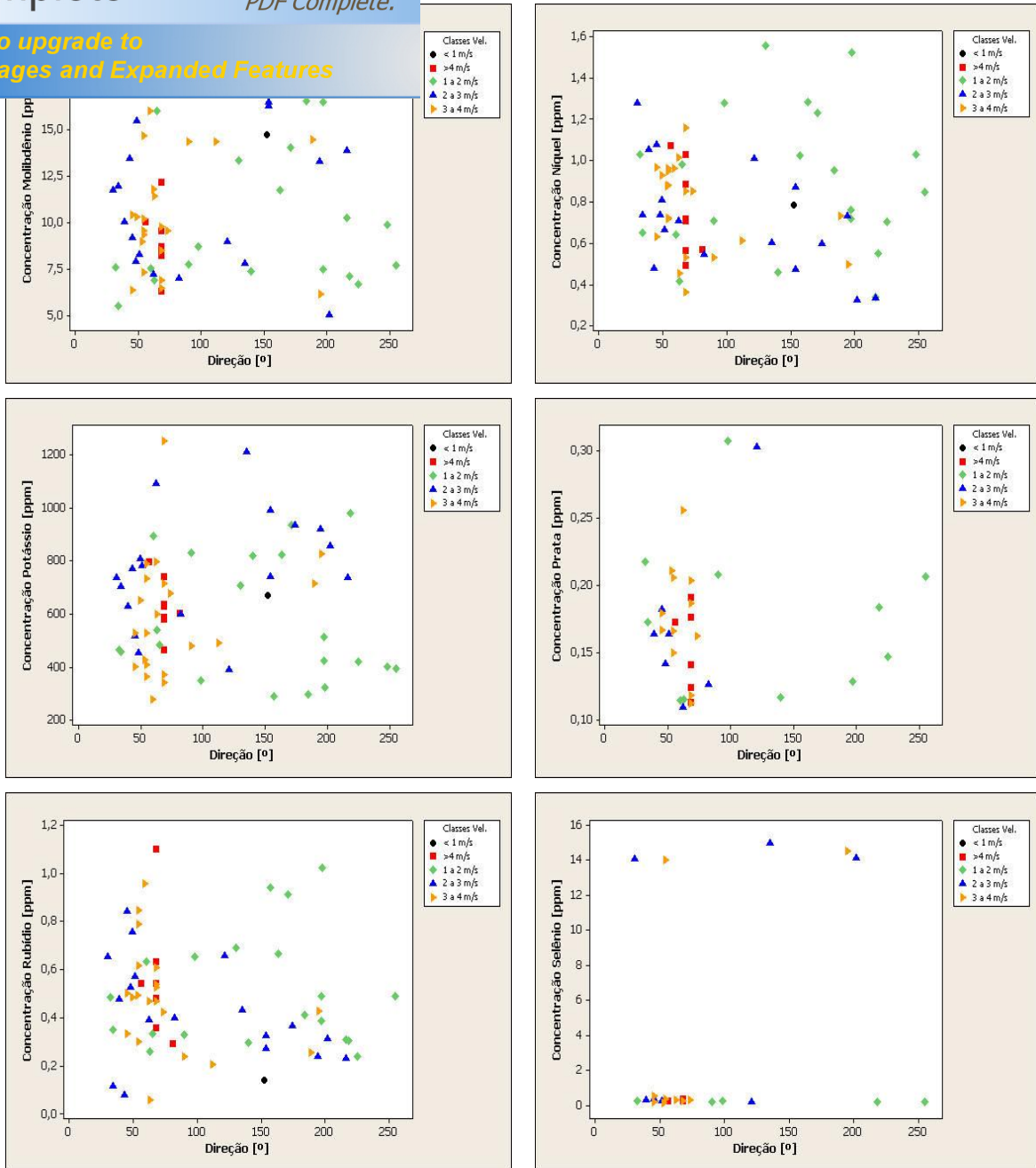
Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features



(Continua)

Figura 6-1 - Dispersão da concentração dos elementos químicos analisados em relação à direção do vento na Estação Enseada do Suá.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features



(Continua)

Figura 6-1 - Dispersão da concentração dos elementos químicos analisados em relação à direção do vento na Estação Enseada do Suá.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

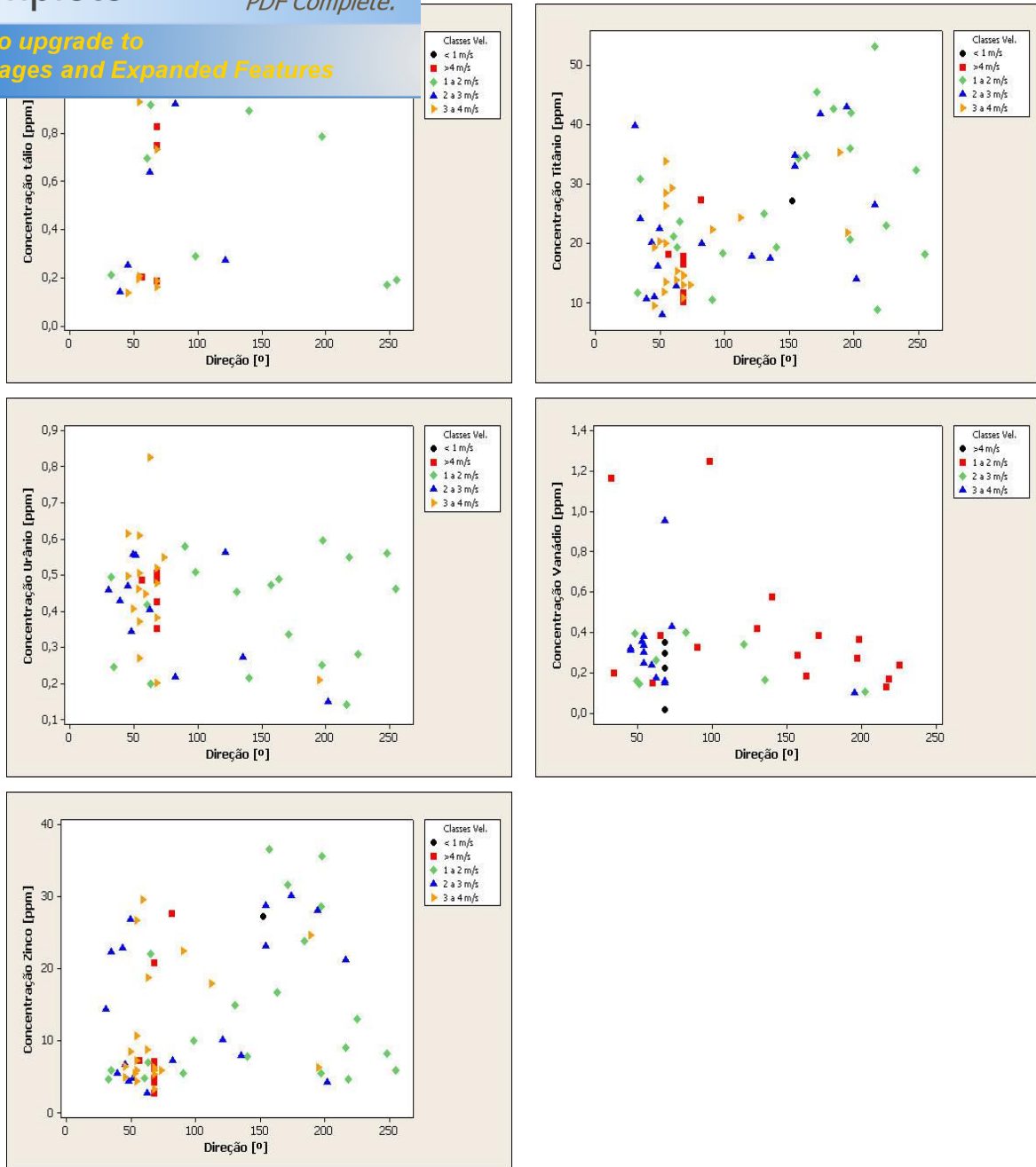


Figura 6-1 - Dispersão da concentração dos elementos químicos analisados em relação à direção do vento na Estação Enseada do Suá. (Conclusão)

6-1 permite afirmar que existem maiores observações de) para todos os elementos analisados, justificado pela predominância de ventos provenientes de NE no período de amostragem (veja Figura 5-7). Outra informação que se pode tirar baseado na análise da Figura 6-1 é de que os ventos de NE são de maiores intensidades em relação aos ventos de outras direções. Contudo, análises mais interessantes podem ser realizadas com o conjunto de dados.

Os elementos Ag, Fe, Pb, Mn, Cd e Hg apresentam grande relação com a direção predominante do vento (NE) e são elementos relacionados às atividades siderúrgicas do complexo industrial existente, localizado à nordeste da estação de monitoramento. Os elementos V e Li apresentam comportamento similar. As concentrações desses elementos não variam significativamente com a direção do vento evidenciando que possam ser emitidos por fontes adjacentes ao ponto de monitoramento em pequenas concentrações. Os elementos Al, As, Ba, Ce, Cr, Co, Cu, K, Mg, Mo, Ni, Rb, Sn, St, Ti, Zn e U apresentam concentrações bem difusas, ou seja, concentrações significativas independente da direção do vento analisada, indicando, possivelmente, a presença de mais de uma fonte emissora contribuinte para os acréscimos nas concentrações desses elementos no ponto receptor. Para os elementos Be, Se e Th não é possível tirar conclusões, pois foram observados muitos valores abaixo do limite mínimo de detecção do método analítico (>50%).

A Tabela 6-3 apresenta o período de dados analisados, evidenciando as concentrações (em ppm) dos elementos químicos, a velocidade e direção do vento predominante em cada período de amostragem. Não foi observado aumento de concentração de qualquer elemento em horários específicos de amostragem. Essa análise é interessante para relacionar picos de concentração com ocorrência de eventos específicos como, por exemplo, o aumento do fluxo de veículos em horários de pico (congestionamento). Entretanto, como os períodos de amostragem foram realizados em intervalos de 4 horas, esses eventos ficam mascarados nas análises. O ideal seria que fossem feitas amostragens em períodos mais curtos para observar essas peculiaridades, por exemplo, amostragens horárias ou a cada duas horas.

monitoramento que podem emitir esses elementos para a
listadas abaixo para cada um dos elementos analisados:

- Alumínio: solos, construção civil, pedreiras e ressuspensão de vias de tráfego (U.S.EPA, 2008);
- Arsênio: ressuspensão de vias pavimentadas e não pavimentadas, exaustores de veículos à gasolina e desgaste de pneus;
- Bário: desgaste de freios, ressuspensão de vias pavimentadas e poeira de coque;
- Berílio: processos de queima/combustão;
- Bismuto: presente em perfis associados a processos siderúrgicos;
- Cádmiio: produção de ferro e aço e exaustores de veículos a diesel;
- Cério: sinterização, exaustores de ônibus movidos à diesel, entre outros;
- Chumbo: elemento característico de perfis relacionados às atividades industriais e processos de queima;
- Cobalto: exaustores de veículos à gasolina e construção civil;
- Cobre: fornos elétricos de sucata, fornos de sinterização, exaustores de veículos à gasolina, ressuspensão de vias e cobertura de asfalto na região;
- Cromo: queimadas, ressuspensão de vias de tráfego, exaustores de veículos à gasolina, produção de ferro e aço, entre outros;
- Estanho: tráfego de veículos, sendo estes: exaustores de veículos a gasolina e a diesel, desgaste de pneus, ressuspensão de vias e construção civil;
- Estrôncio: desgaste de pneus, desgaste de freios, ressuspensão de vias pavimentadas e não pavimentadas e exaustores de veículos a diesel;
- Ferro: relacionado principalmente as atividades de siderurgia na região de estudo;
- Lítio: produção de aço e ferro, além de ser emitido por caldeiras de combustão externa, nas quais o Li é utilizado como apassivador, evitando incrustações;
- Magnésio: solos, construção civil, pedreiras e ressuspensão de vias de tráfego (U.S.EPA, 2008);
- Manganês: produção de aço e ferro, forno elétrico de sucata, alto forno, entre outras;
- Mercúrio: ressuspensão de vias, construção civil, produção de cimento, escapamento de veículos movidos a gasolina, craqueamento catalítico, entre outros.
- Molibdênio: processos siderúrgicos para a fundição do aço, ressuspensão de vias pavimentadas e não pavimentadas, escapamento de veículos movidos a gasolina;
- Níquel: fornos elétricos de sucata, desgaste de pastilhas de freios, desgaste de pneus;

queimadas, desgaste de pneus e freios, escapamento de veículos a gasolina e cobertura de asfalto; ressuspensão de vias, etc;

- Prata: fornos de sinterização, queimadas, ressuspensão de vias de tráfego, escapamentos de veículos a gasolina e cobertura de asfalto;
- Rubídio: processos siderúrgicos (forno de sinterização), desgaste de pneus, desgaste de freios, escapamento de veículos, produção de cimento, etc;
- Selênio: desgaste de pneus, desgaste de freios, escapamento de veículos movidos a gasolina, ressuspensão de vias;
- Tálcio: incineração de resíduos perigosos;
- Titânio: queimadas, tráfego urbano (desgaste de pneus, desgaste de freios, escapamento de veículos e ressuspensão), construção civil, solos, areia;
- Urânio: escapamento dos veículos automotivos;
- Vanádio: desgaste de pneus e as emissões dos escapamentos de veículos movidos a gasolina;
- Zinco: processos de fundição e galvanoplastia, além de ser emitido pelos escapamentos de veículos a diesel.

A Tabela 6-4 apresenta a estatística descritiva dos dados de concentração dos 28 elementos presentes nas amostras, contendo os valores máximos, mínimos, médias e medianas, desvios padrões e percentis (25% e 75%).

A Figura 6-2 apresenta a matriz de correlação entre os elementos analisados. Inúmeras considerações podem ser feitas baseadas na análise da Figura, tais como:

- Os elementos Mg e Al possuem forte correlação entre si e não apresentam correlação alguma com os outros elementos, indicando que são originados pela mesma fonte e que possivelmente, nessa fonte sejam elementos majoritários.
- O elemento Ti apresenta boa correlação com os elementos Cu, Zn, St, Mo e Ba. Esses elementos estão relacionados às emissões dos escapamentos veiculares, indicando que o Ti possa estar também associado a tais emissões. Além disso, os elementos Cu e Zn, St e Mo, Zn e Mo são correlacionáveis entre si confirmando a hipótese de serem elementos emitidos pela mesma fonte.
- O elemento K apresenta um comportamento peculiar: não se relaciona com nenhum outro elemento.



Figura 6-2 - Matriz de correlação entre os elementos analisados.

Concentração dos Elementos Químicos Presentes nas Amostras

Elementos	Mínimo	Média	Mediana	Máximo	Desvio Padrão	25 percentil	75 percentil
Mg	887.02	2011.93	2183.78	3180.21	528.33	1531.60	2353.81
Al	993.35	2405.43	2592.58	3743.67	590.63	2063.95	2842.87
K	277.15	740.11	643.40	7613.72	850.65	462.27	796.04
Fe	271.12	1540.74	1025.41	5645.10	1170.85	731.52	2185.18
V	0.02	0.32	0.28	1.25	0.25	0.16	0.38
Cr	1.35	16.52	6.18	70.31	17.74	2.16	27.75
Mn	1.06	4.90	4.15	14.57	2.56	3.53	5.95
Co	0.09	0.26	0.24	0.59	0.12	0.16	0.32
Ni	0.33	0.81	0.75	1.55	0.29	0.60	1.01
Cu	0.72	3.15	2.45	7.76	1.96	1.49	4.49
As	0.02	0.69	0.31	2.90	0.83	0.12	1.13
Se	0.12	2.88	0.27	15.02	5.58	0.24	0.38
Li	0.01	0.47	0.51	2.06	0.28	0.28	0.56
Be	0.01	0.30	0.21	2.35	0.42	0.20	0.25
Ti	8.04	22.24	19.68	53.09	10.31	14.32	27.57
Zn	2.72	13.54	8.31	36.58	9.65	5.75	22.06
Rb	0.06	0.51	0.48	1.33	0.28	0.31	0.63
St	1.00	3.71	3.60	7.36	1.07	3.07	4.32
Mo	5.02	10.81	9.95	18.93	3.58	7.73	13.78
Ag	0.11	0.18	0.17	0.31	0.06	0.13	0.21
Cd	0.11	0.40	0.30	1.09	0.26	0.22	0.54
Sn	0.11	0.46	0.40	1.49	0.24	0.30	0.55
Ba	7.45	16.52	13.97	49.40	8.99	10.10	19.28
Ce	0.11	0.53	0.51	1.39	0.27	0.36	0.67
Hg	0.28	0.66	0.61	1.31	0.24	0.47	0.77
Th	0.14	0.50	0.26	1.08	0.35	0.19	0.84
Pb	0.02	1.19	0.94	3.82	0.92	0.54	1.78
Bi	0.03	0.27	0.27	0.40	0.10	0.23	0.36
U	0.14	0.44	0.47	0.83	0.15	0.35	0.54

Obs: as concentrações estão em ppm.

6.3 Resultados do Modelo PMF Usando Dados de PTS da Estação Enseada do Suá

6.3.1 PREPARAÇÃO DOS DADOS:

O modelo *Positive Matrix Factorization v 3.0.2.2*, homologado pela U.S.EPA (NORRIS et al., 2008), foi utilizado para atribuição dos perfis de fontes de contribuição de PTS na Estação Enseada do Suá durante o período de 14/09/2010 a 04/11/2010.

de entrada uma matriz contendo as concentrações dos elementos presentes nas amostras (linhas) e as incertezas associadas a esses elementos. Essa matriz (X) é decomposta em duas matrizes ó fatores ou perfis (F) e contribuições dos fatores (G) ó que necessitam de interpretação técnica por um analista para relacionar as fontes adequadas utilizando como auxílio os perfis de fontes medidos, inventários de fontes e análises de direção de ventos, quando possível.

Diversas ferramentas estão presentes para análise dos dados de concentração e incerteza antes de rodar o modelo, entre elas: dispersão das concentrações dos elementos, série temporal das concentrações, relação *Signal to Noise* (S/N), etc. Essas ferramentas auxiliam na hora de decidir quais espécies devem ser excluídas, por exemplo, devido um evento de *outlier* ou reponderadas, por exemplo, devido altas incertezas e auxiliam na classificação das variáveis como fortes, fracas ou ruins, adotadas pelo modelo. Como dito anteriormente, as incertezas foram adotadas como 10% da concentração dos elementos químicos presentes. Portanto, a análise *Signal to Noise* se torna inviável. Assim, para classificação das variáveis observou-se a normalidade dos resíduos, coeficientes de correlação e comparação dos valores observados e preditos pelo modelo nas execuções iniciais. Espécies com 50% das concentrações menores que o limite mínimo de detecção foram excluídas das análises, são eles: Selênio, Tálcio e Berílio.

6.3.2 DETERMINAÇÃO DO NÚMERO DE FATORES

A determinação do número de fatores ou número de fontes no modelo PMF não é uma tarefa simples, uma vez que poucos fatores podem conduzir à combinação de várias fontes em uma e muitos fatores podem levar a repartição de uma verdadeira fonte em duas ou mais fontes.

Foram realizados testes utilizando entre 4 e 10 fatores para avaliar as soluções do modelo. Para escolha do número ótimo de fatores foram verificados: os valores de Q , os resíduos, pelo teste de Kolmogorov-Smirnoff para observar se possuem distribuição normal, análise do diagnóstico de regressão dos valores observados e preditos pelo modelo e, por fim, o significado físico dos perfis obtidos.

Os valores de Q devem ser minimizados para obter um bom ajuste, ou seja, quando o Q_{robusto} e $Q_{\text{verdadeiro}}$ são próximos significa dizer que o modelo não produziu muitos *outliers*. Nos testes aplicados, os valores de Q_{robusto} e $Q_{\text{verdadeiro}}$ não variaram muito, porém a análise dos resíduos

Os 10 fatores não apresentaram distribuição normal para o teste de Kolmogorov-Smirnov. O significado físico dos perfis foi comprometedor para tomada de decisão, pois o modelo estava separando algumas fontes identificadas em duas ou mais. Assim, as execuções com 5 fatores foram as que apresentaram melhores resultados, sendo esses, fisicamente compatíveis com a região de estudo. É importante salientar que depois de escolhido o número de fatores, foram feitas várias execuções na tentativa de encontrar o mínimo global da função, pois o valor inicial para o cálculo de Q é escolhido de forma randômica, como sugestão do manual do modelo. Na literatura reporta-se a necessidade de realizar no mínimo 5 execuções para verificar a estabilidade do modelo (BROWN; HAFNER, 2005; NORRIS et al., 2008).

Os valores de Q_{robusto} e $Q_{\text{verdadeiro}}$ devem ser comparados com o valor de $Q_{\text{teórico}}$ a fim de verificar se os mesmos estão contidos no intervalo de 50% do $Q_{\text{teórico}}$. O $Q_{\text{teórico}}$ é calculado da seguinte forma:

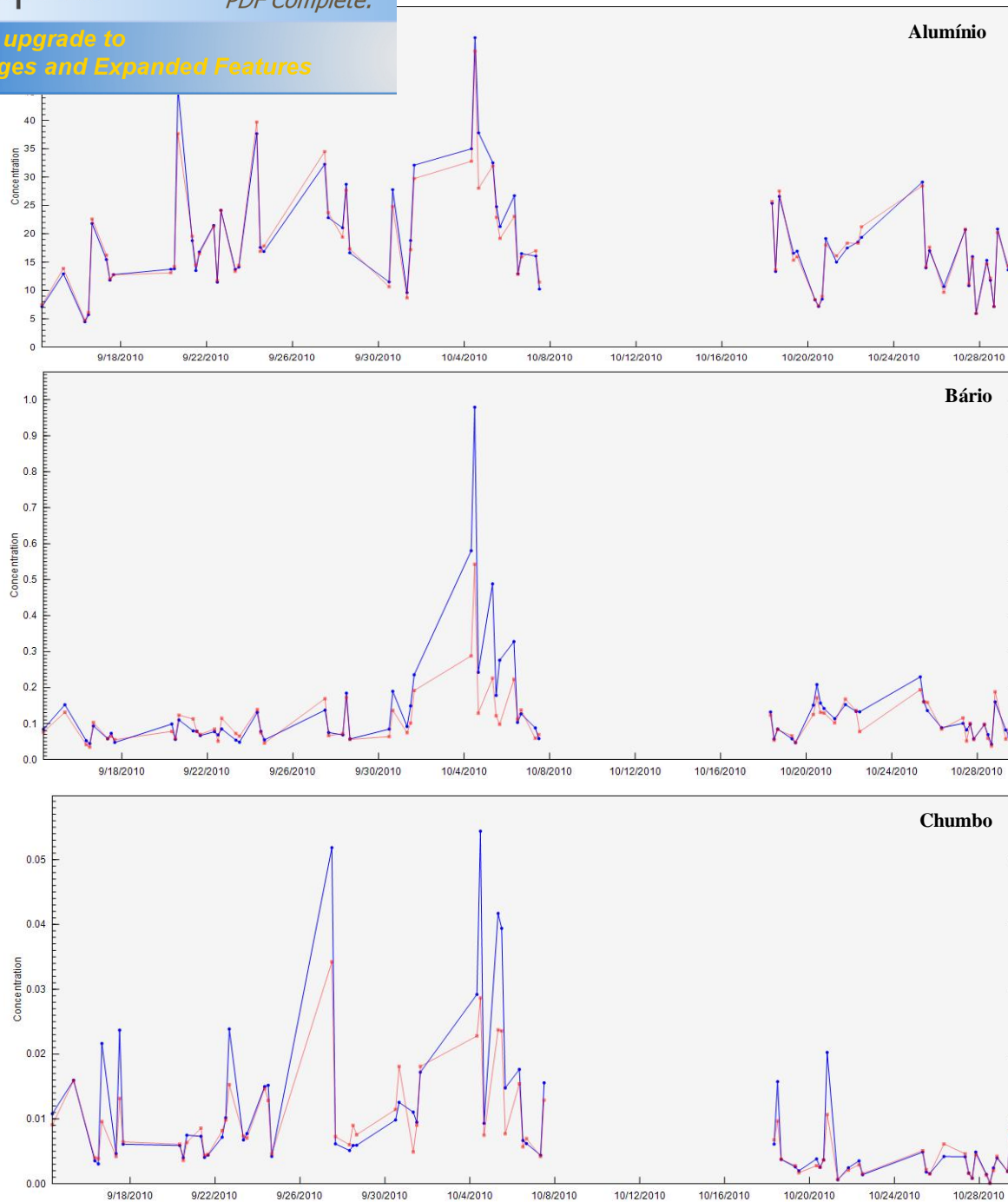
$$Q_{\text{teórico}} = nm \text{ ó } p (n+m)$$

Onde:

m é o número de amostras, n é o número de espécies químicas e p é o número de fatores.

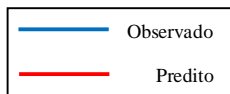
A Figura 6-3 apresenta as séries temporais das concentrações preditas e observadas dos elementos químicos utilizados no ajuste do modelo. As concentrações preditas apresentaram boa concordância com as concentrações observadas para a maioria dos elementos. Para os casos em que os valores preditos e observados não foram tão próximos como, por exemplo, o Mn, pode-se afirmar que o modelo subestimou as concentrações, principalmente nos eventos de picos, porém esse fato não afetou a identificação das fontes.

[Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features](#)

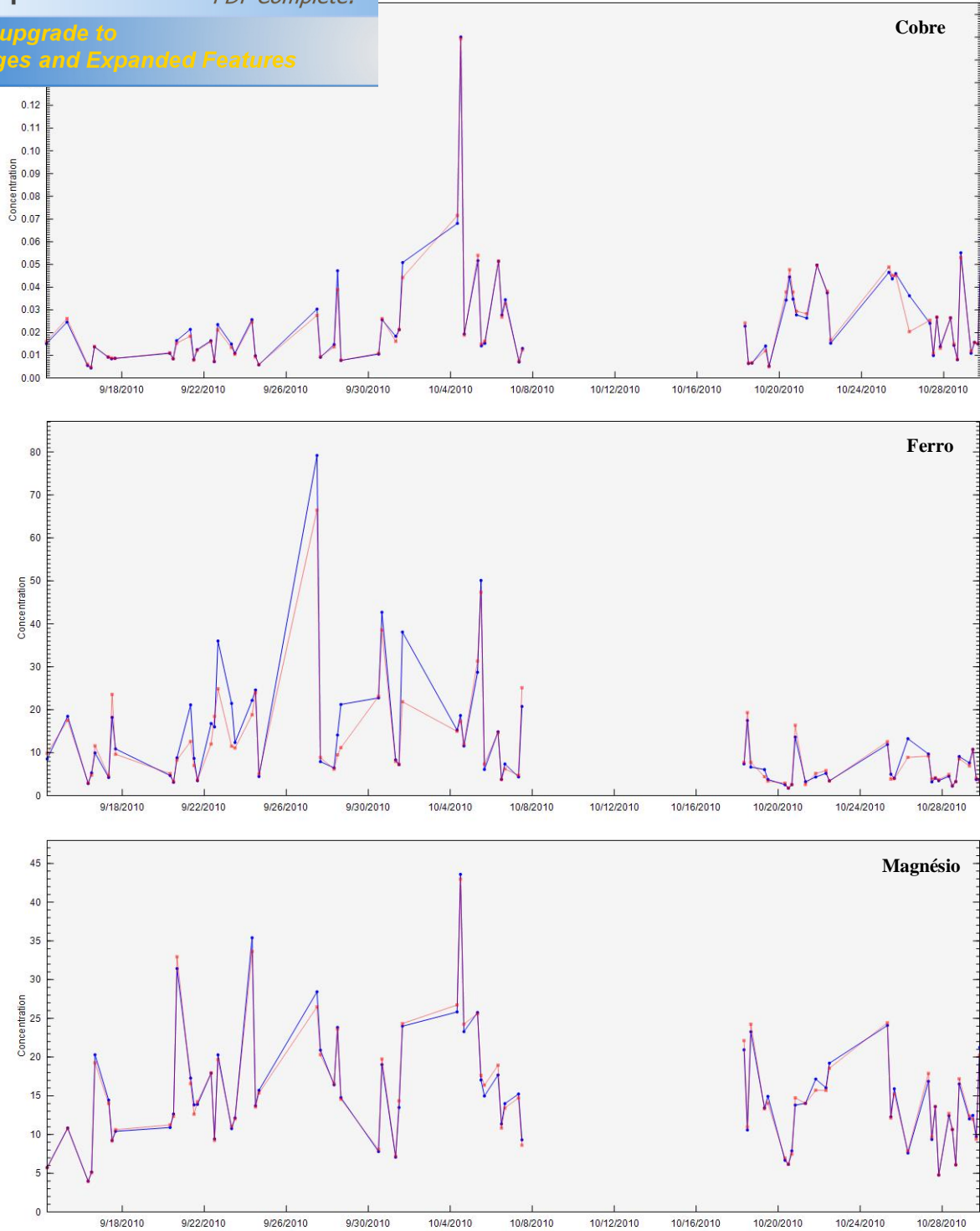


(Continuação)

Figura 6-3 - Concentrações Preditas e Observadas dos Elementos

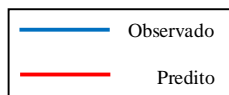


[Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features](#)



(Continuação)

Figura 6-3 - Concentrações Preditas e Observadas dos Elementos

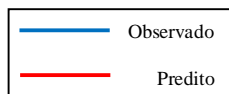


[Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features](#)



(Continuação)

Figura 6-3 - Concentrações Preditas e Observadas dos Elementos

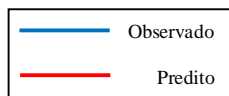


[Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features](#)

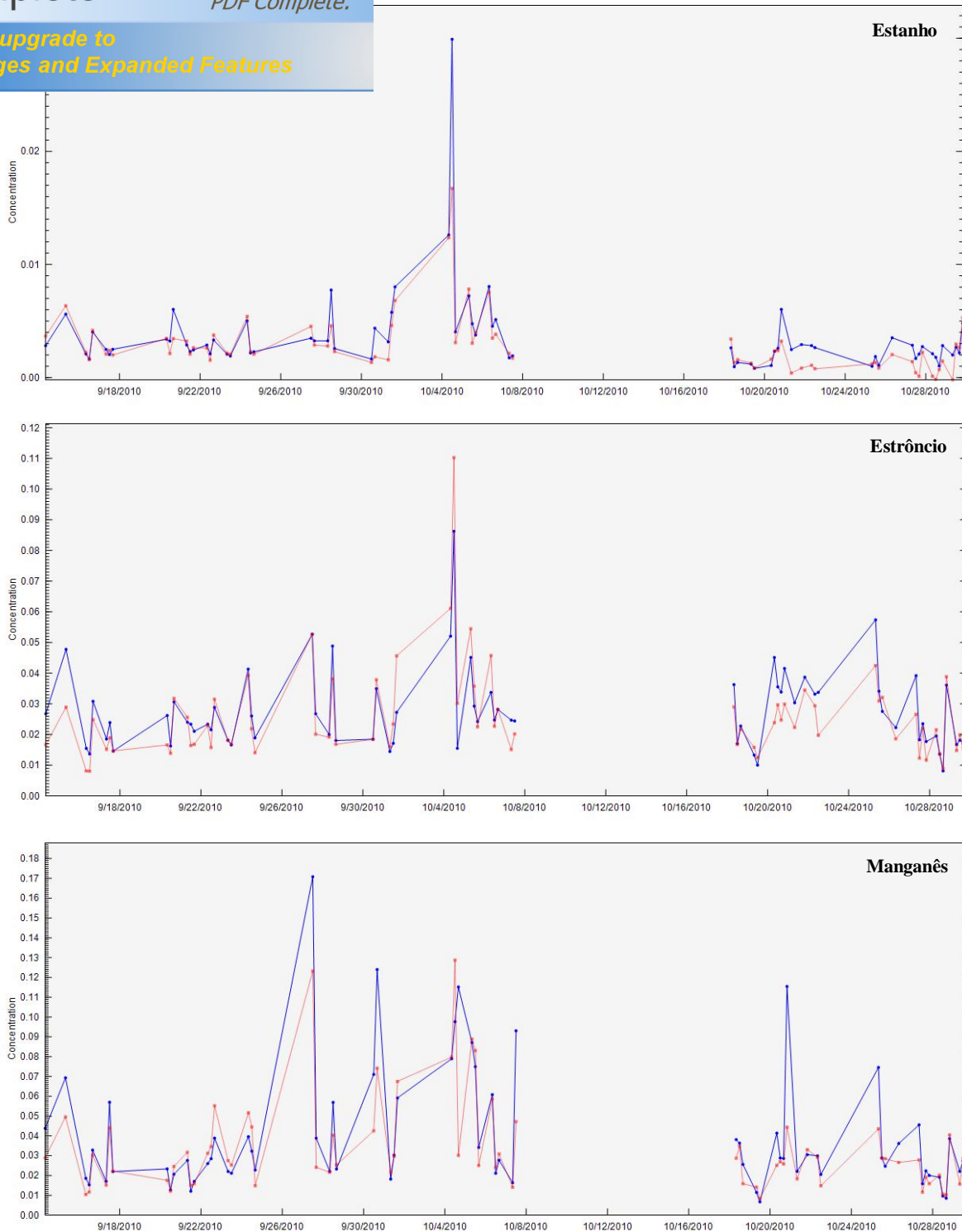


(Continuação)

Figura 6-3 - Concentrações Preditas e Observadas dos Elementos

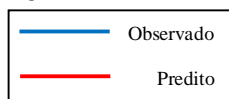


[Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features](#)



(Continuação)

Figura 6-3 - Concentrações Preditas e Observadas dos Elementos



[Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features](#)

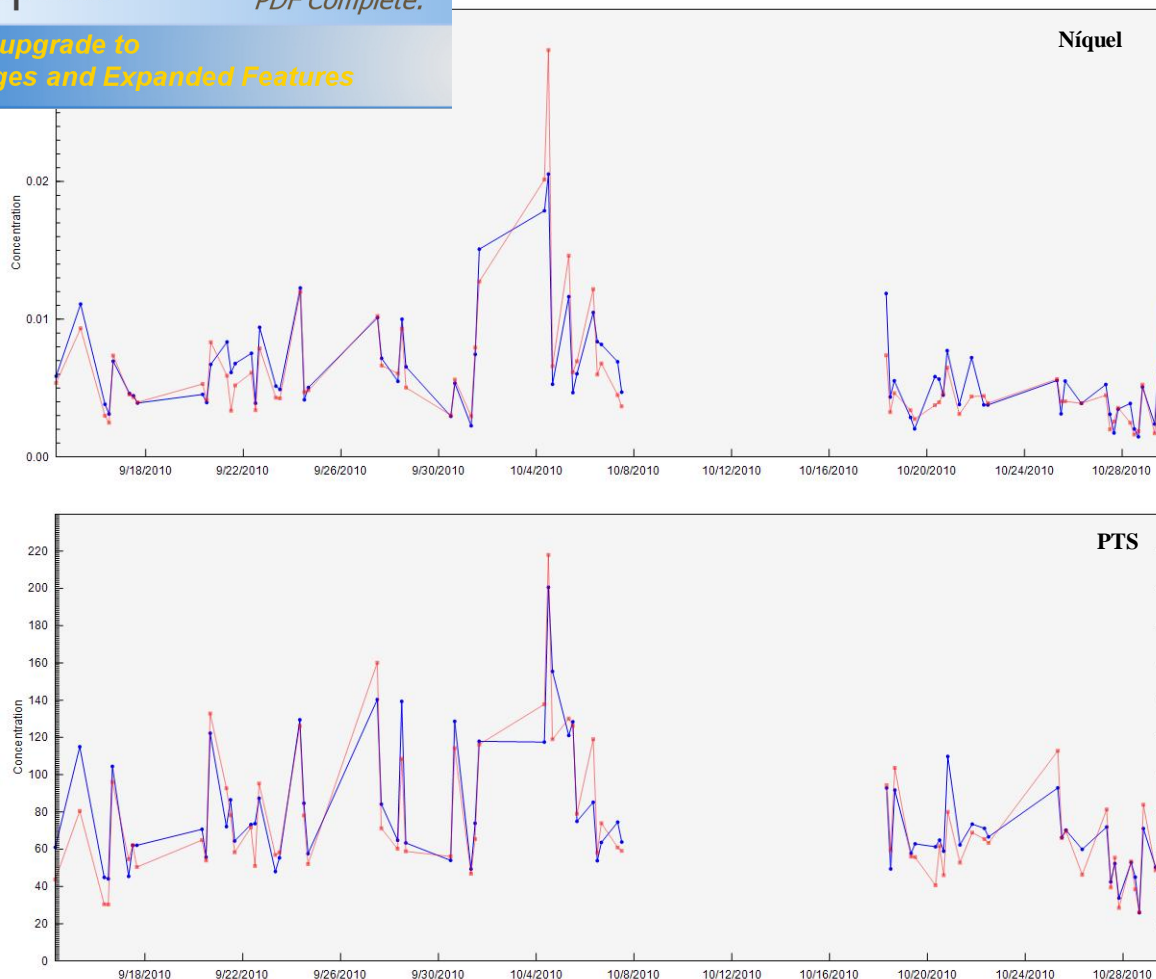
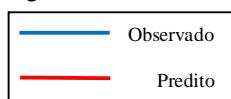


Figura 6-3 - Concentrações Preditas e Observadas dos Elementos. (Conclusão)



A análise da Figura 6-3 permite afirmar que os elementos que obtiveram os melhores ajustes foram o K, Mg, Cu, Al, Fe e Ce. O Pior ajuste foi do elemento Mn. Todos os outros elementos apresentaram ajustes satisfatórios indicando que os resultados do modelo foram bem ajustados. Na Tabela 6-5 são apresentados os valores do coeficiente de correlação (R^2), intercepto e inclinação para os elementos químicos utilizados como dados de entrada no modelo. Os valores de R^2 devem estar próximos de 1, os valores do intercepto próximos de zero e inclinação próximos de 1. Todos os elementos estão apresentando valores aceitáveis para os parâmetros em questão.

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

o e valores de Q do modelo para execução selecionada

		Intercepto	Inclinação	Resíduos Normais
PTS	0.8520	-0.8323	0.9850	Sim
Mg	0.9909	0.1112	0.9905	Sim
Al	0.9654	1.4851	0.9009	Sim
K	0.9980	0.0465	0.9885	Sim
Fe	0.9297	1.0701	0.8281	Sim
Mn	0.6636	0.0090	0.6224	Sim
Ni	0.8506	-0.0010	1.1044	Sim
Cu	0.9818	0.0001	0.9777	Sim
Zn	0.8319	0.0220	0.5417	Sim
Rb	0.8789	0.0003	0.8190	Sim
St	0.7519	0.0021	1.0077	Sim
Mo	0.8766	0.0063	0.8527	Sim
Sn	0.8099	0.0002	0.6327	Sim
Ba	0.8456	0.0445	0.4946	Sim
Ce	0.9247	-0.0005	1.0129	Sim
Hg	0.7330	0.0007	0.7569	Sim
Pb	0.8828	0.0023	0.5735	Sim
	Q _{robusto}	390,7		
	Q _{verdadeiro}	390,7		
	Q _{teórico}	712,0		

Observa-se na Tabela 6-5 que os valores de $Q_{robusto}$ e $Q_{verdadeiro}$ estão no intervalo de 50% do $Q_{teórico}$ (entre 356 e 1.068). Para a execução selecionada não foram observados outliers com resíduos não normalizados para nenhuma das espécies analisadas.

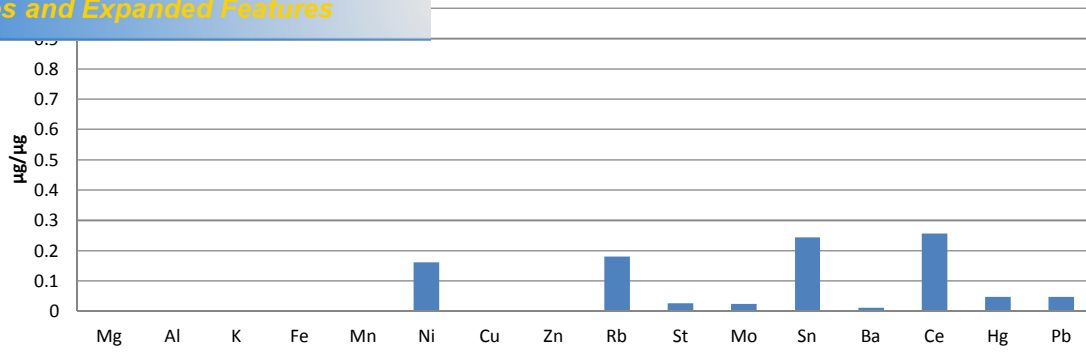
6.3.3 INTERPRETAÇÃO DOS PERFIS OBTIDOS

O significado físico dos resultados foi analisado para cada um dos fatores obtidos. Esses perfis foram interpretados, em primeiro plano, com o auxílio dos perfis de fontes utilizados no BQM. Posteriormente, o banco de dados da U.S.EPA, o *Speciate 4.2*, foi analisado para caracterizar os fatores resolvidos, pois os elementos reportados pelo método analítico diferem, em alguns casos, dos elementos presentes nos perfis utilizados no BQM. A análise de ventos, apresentada anteriormente, também auxiliou na interpretação dos resultados.

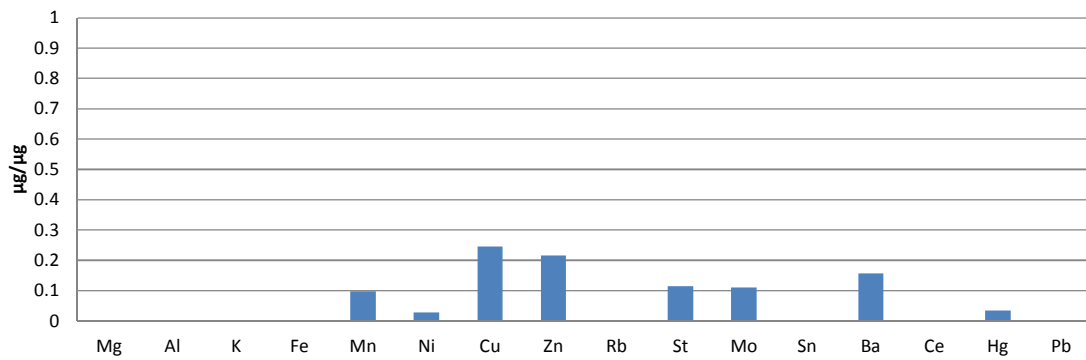
A Figura 6-4 apresenta os perfis obtidos pelo modelo FMP após verificação de estabilidade da solução com a técnica de *bootstrap* e rotação FPEAK (0.1). Esses perfis, como explicado anteriormente, são renormalizados e o processo de renormalização encontra-se explicado na seção 4.2.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

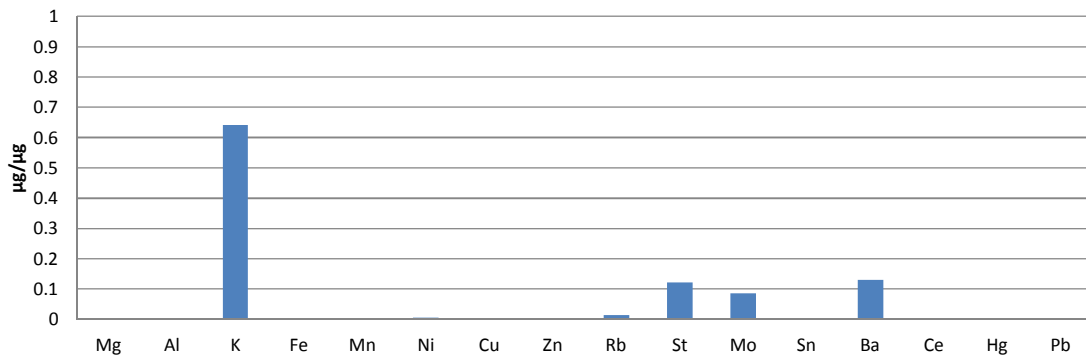
Fator 1 - Desgaste de Pneus



Fator 2 - Escapamento de Veículos



Fator 3 - Sinterização

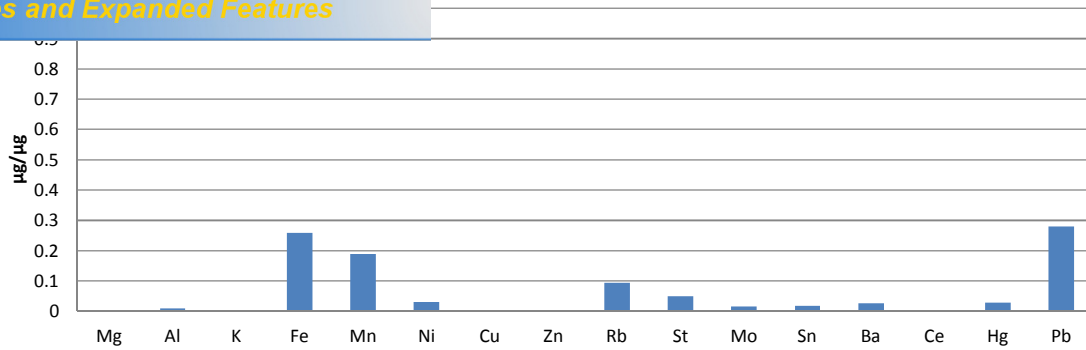


(Continuação)

Figura 6-4 ó Fatores identificados pelo modelo PMF.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

Fator 4 - Siderurgia



Fator 5 - Construção Civil

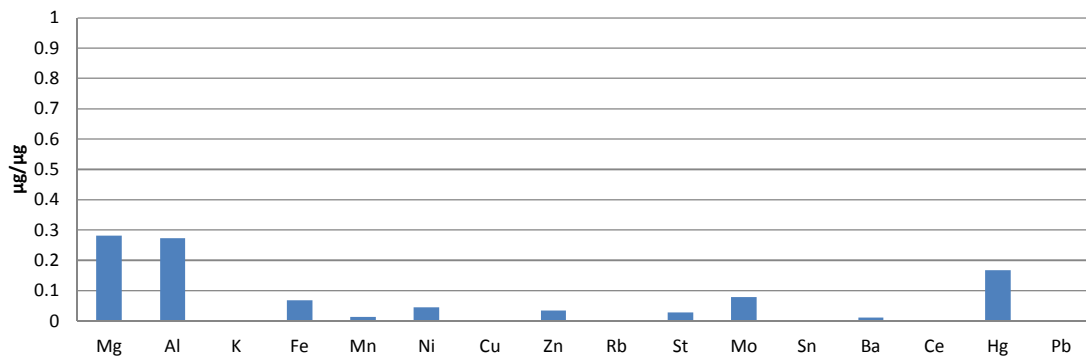


Figura 6-4 ó Fatores identificados pelo modelo PMF. (Conclusão)

A Figura 6-5 apresenta as contribuições dos perfis obtidos na modelagem. As séries temporais das contribuições dos fatores identificados devem ser coerentes com os mesmos, ou seja, apresentar significado físico em eventos específicos. Por exemplo, as contribuições veiculares devem ser maiores nos dias de semana em relação aos finais de semana ou até mesmo em diferentes horários do dia (horários de tráfego intenso). Porém, com a periodicidade de 3 coletas a cada 4 horas entre 08:00 às 20:00 horas, os eventos de pico ficam mascarados ou diluídos no intervalo amostral.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

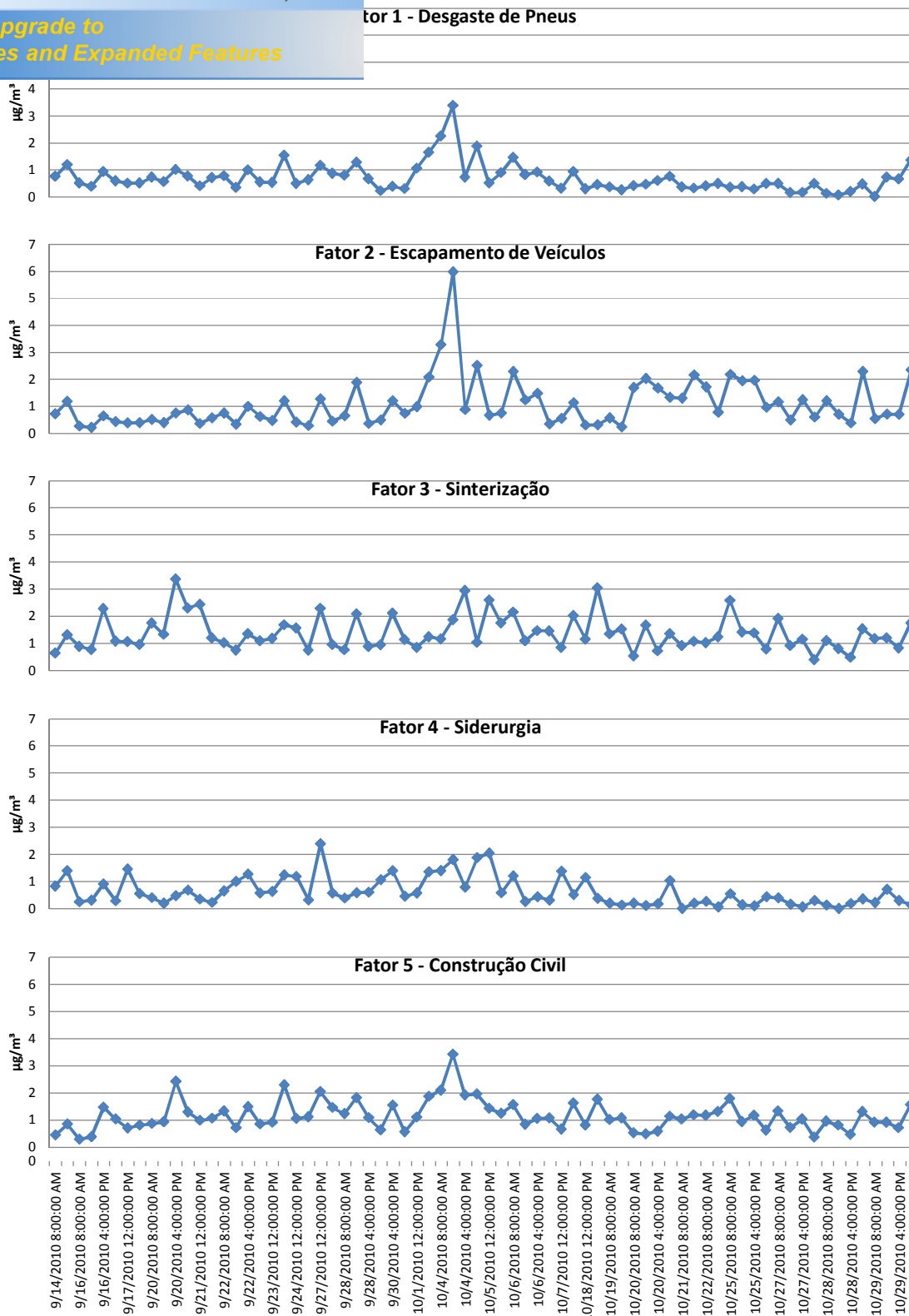


Figura 6-5 ó Contribuição dos Fatores identificados pelo modelo PMF nas amostras analisadas.

...oritários que são: Ce, Sn, Rb e Ni, nessa ordem de perfil é característico de desgaste de pneus, notado pela grande quantidade desses elementos, os quais estão reportados em perfis similares no *Speciate*. O fator 2 apresenta predominância de Cu e Zn e foi identificado como fonte relacionada ao escapamento de veículos devido à presença de elementos como o Cu, identificado em diversos estudos como marcador de emissões veiculares (CASTANHO E ARTAXO, 2001; SANCHEZ-CCOYLLO E ANDRADE, 2002). O fator 3 está associado as emissões do parque industrial e deve ser relacionado a unidade sinterização pela elevada quantidade do elemento K, porém outros elementos fundamentais para definição do perfil não estão presentes como o Cl, por exemplo, não identificado pelo método analítico e o Pb não relacionado no fator. Entretanto, a presença de Mo dá indícios de que seja uma fonte ligada a processos de combustão envolvendo altas temperaturas, favorecendo a afirmação feita. O fator 4 está associado as emissões industriais com elevadas quantidades de Fe, Mn e Pb, elementos comuns em perfis relacionados à produção de aço. O fator 5 foi identificado como um perfil característico de material geológico, ou seja, pode representar fontes como: solos, pedreiras, construção civil, porém com o conhecimento obtido na região de estudo e pela composição do perfil com a presença dos elementos Al, Mg e Fe é bem provável que se trate do perfil construção civil. Entretanto elementos importantes para a determinação do perfil como, por exemplo, Ca e Si não foram identificados no método analítico, prejudicando a análise.

Algumas espécies identificadas nesses perfis não são características das fontes ajustadas, porém esse problema foi evidenciado em outros estudos que aplicaram o PMF como em VACCARO et al. (2007), VARADARANJAN (2007) e VIANA et al. (2008).

As maiores contribuições foram dos fatores 3 e 5. O fator 3 (sinterização) apresentou contribuições em todas as amostras analisadas. O pico de contribuição foi no dia 20/09/2010 às 16:00 hs. O fator 5 (construção civil) apresentou contribuição em todas as amostras analisadas com picos nas amostras (20/09/2010 às 12:00 hs e 04/10/2010 às 12:00 hs). É bom lembrar que durante todo o período de amostragem foram observadas inúmeras obras em edificações próximas ao ponto de monitoramento, inclusive no próprio Corpo de Bombeiros (local em que se encontra a estação), favorecendo as contribuições do fator 5. O fator 4 (siderurgia) apresentou contribuições nulas em algumas das amostras, principalmente em eventos nos quais a direção do vento não era NE (favorece o transporte de poluentes do

monitoramento). Os picos ocorreram nas amostras dos dias 04/10/2010 e 05/10/2010 (amostras 1 (desgaste de pneus) e 2 (escapamento de veículos) apresentam o maior pico de contribuição para amostra do dia 04/10/2010 e possuem certo grau de similaridade no comportamento das contribuições. Esse evento de pico pode estar associado ao intenso tráfego de veículos, bastante comum na região.

Para os Receptores de PS

Para analisar as contribuições das fontes emissoras de PS na Rede Coletora de Partículas Sedimentáveis (RCPS) foi utilizado o programa EPA CMB8.2. Inicialmente, foi realizada uma análise dos dados para determinar os elementos químicos majoritários nas amostras, os elementos traço e os perfis de fontes mais interessantes para ajuste nas execuções do modelo.

Para apresentação dos resultados, as fontes foram agrupadas da seguinte maneira: (i) fontes industriais relacionados à siderurgia (Arcelor Mittal Tubarão, VALE, Arcelor Mittal Cariacica), (ii) construção civil e pedreiras, (iii) fontes naturais (mar, solos, queimadas), (iv) fontes relacionadas ao tráfego de veículos (ressuspensão de vias, veículos e desgaste de freios) e (v) outras fontes industriais (Poltex, Biancogres, Mizu e Elken).

Diversas combinações de fontes foram testadas em cada amostra na busca do melhor ajuste do modelo. Para cada grupo de fontes, foram testadas diferentes fontes escolhidas para representar o grupo em análise.

As medidas de performance utilizadas para validar as execuções do modelo para cada amostra como, R^2 , σ^2 , % em massa e DF (*Degrees of Freedom* ou Graus de Liberdade) são apresentadas na Tabela 6-6. Em geral, as execuções atenderam as medidas de performance do modelo, exceto em alguns casos discutidos posteriormente.

As Figuras abaixo representam o percentual de cada fonte nas contribuições dos pontos receptores durante o período analisado. Como dito anteriormente, as amostras de abril e setembro foram somadas, pois a massa obtida nos coletores não era suficiente para análise. Os resultados para as estações Clube Ítalo e Carapina não são apresentados. A justificativa para a exclusão das estações está envolvendo a localização geográfica das mesmas em relação às principais contribuições. A estação Carapina está inserida no centro de uma clareira que embora distante 20m das árvores é altamente influenciada pela carga orgânica presente na vegetação. A estação Clube Ítalo, localizada na Ilha do Boi, é bem semelhante, em termos de composição química, a estação SENAC, exceto por receber maiores contribuições de aerossóis marinhos.

Click Here to upgrade to Unlimited Pages and Expanded Features

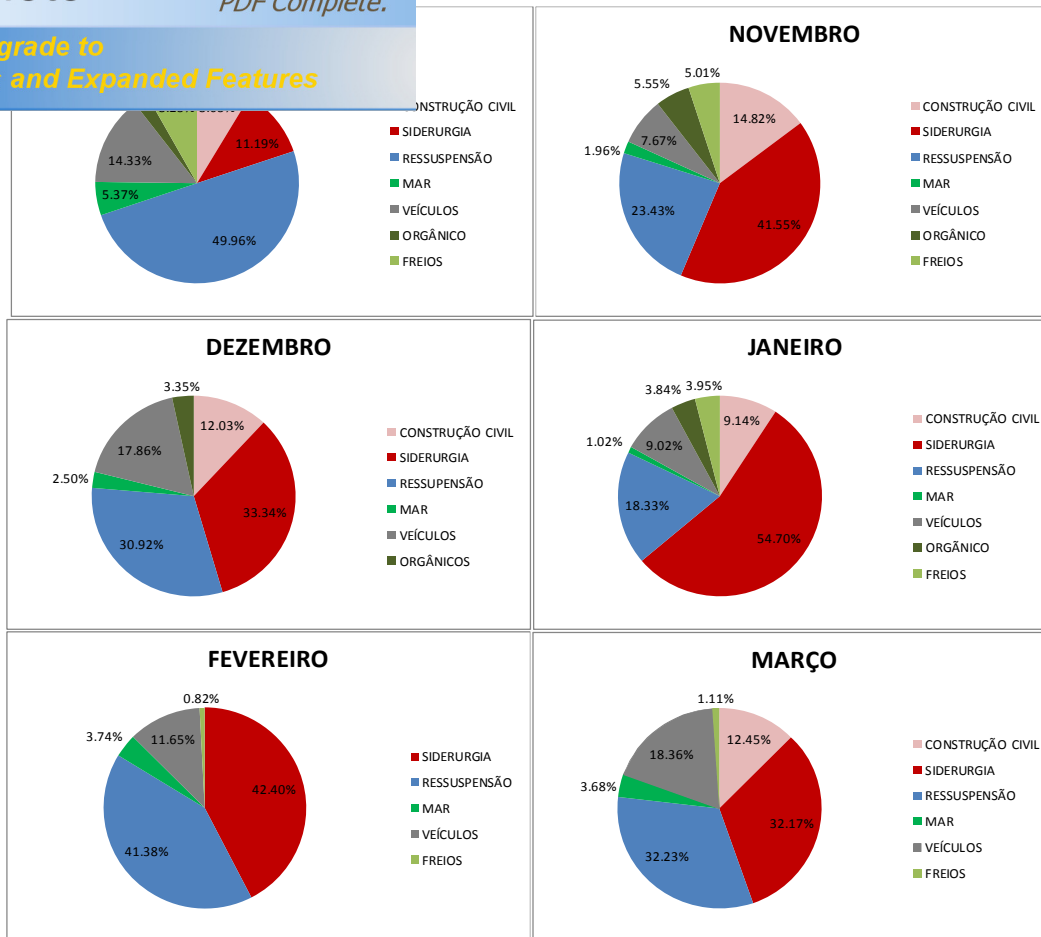


Figura 6-6 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Enseada do Suá

As maiores contribuições na Enseada do Suá são do perfil siderurgia com contribuição média de 35,41% seguidas de ressuspensão com 31,66%, veículos com 12,74% e construção civil com 10,96% das contribuições. As outras fontes somadas são responsáveis por cerca de 9% das contribuições. Observa-se uma variabilidade significativa das concentrações do perfil siderurgia, justificada pela variação sazonal das direções predominantes dos ventos na região, notadamente entre norte e leste e entre sul e oeste. No mês de setembro as contribuições foram menores devido a recessão no mercado mundial. A partir de novembro as contribuições da fonte siderurgia apresentaram incrementos. As contribuições do perfil construção civil se mantiveram com pouca variação nos meses analisados, pois são fontes que independente da direção de vento predominante contribuem para o acréscimo de material particulado por serem fontes localizadas em diversos pontos próximos ao ponto de monitoramento. No mês de fevereiro de 2010 o perfil não se ajustou bem aos dados, porém o modelo apresenta restrições ao trabalhar com perfis similares, como é o caso dos perfis construção civil e ressuspensão. O tráfego de veículos, quando analisado detalhadamente, é uma fonte bem significativa para as contribuições no ponto receptor. Os perfis ressuspensão, freios e veículos

contribuições, evidenciando um intenso fluxo diário de de monitoramento.

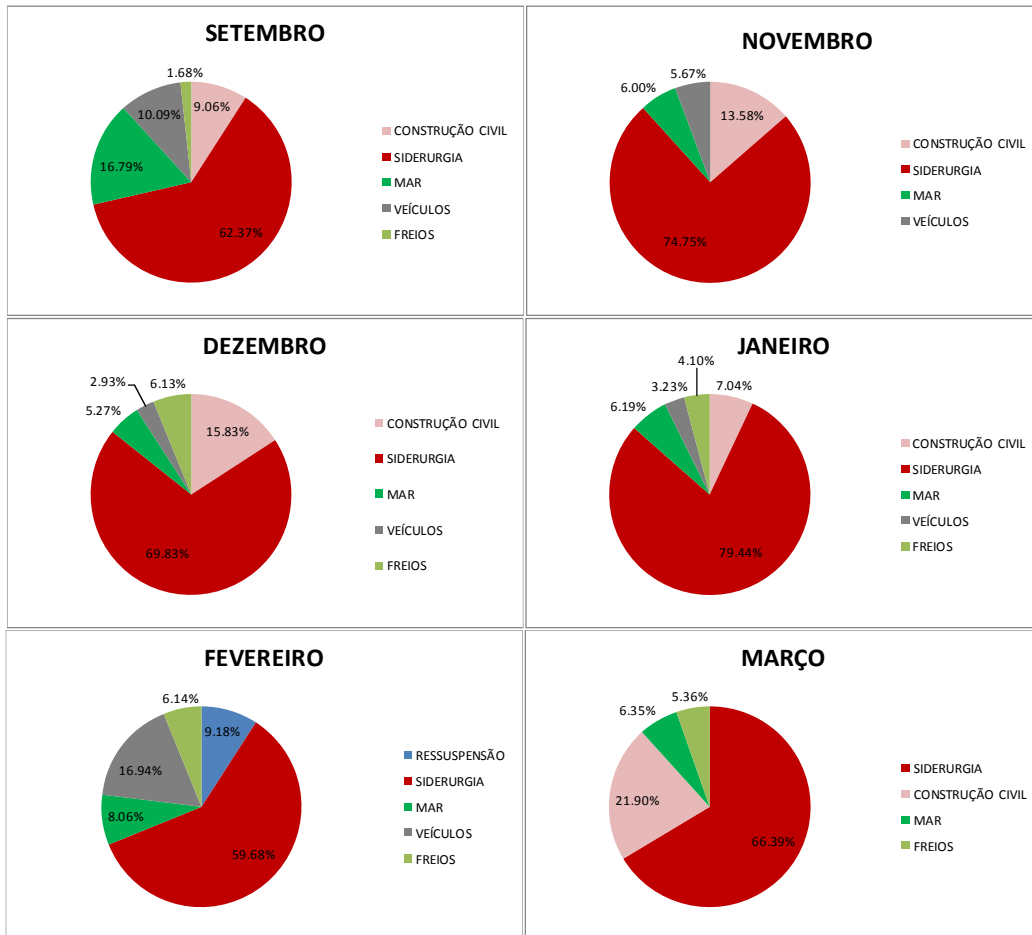


Figura 6-7 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação SENAC.

A estação SENAC está localizada na Ilha do Boi aproximadamente a 6 km de distancia do parque industrial situado a nordeste da estação. Devido a predominância de ventos nordeste na cidade de Vitória, as maiores contribuições observadas são do perfil relacionado às atividades siderúrgicas que, em média, respondem por 61,5% das concentrações no período analisado. O perfil construção civil representou 12% das contribuições, enquanto os perfis veículos e freios responderam por 11% dos acréscimos na deposição. Os outros perfis correspondem a 15% das contribuições. O perfil ressuspensão de veículos foi ajustado somente para o mês fevereiro/2010 na estação SENAC, entretanto o fluxo de veículos na Ilha do Boi é relativamente baixo ao longo da semana, exceto por incrementos nos finais de semana, justificando que a fonte ressuspensão não seja uma das principais contribuintes. Os perfis relacionados ao tráfego de veículos, emissões de escapamentos (veículos) e freios,

PS na região. Ao longo dos meses analisados o modelo de deposição na contribuição das fontes não destoando entre os meses, exceto pela contribuição isolada do perfil ressuspensão no mês de fevereiro.

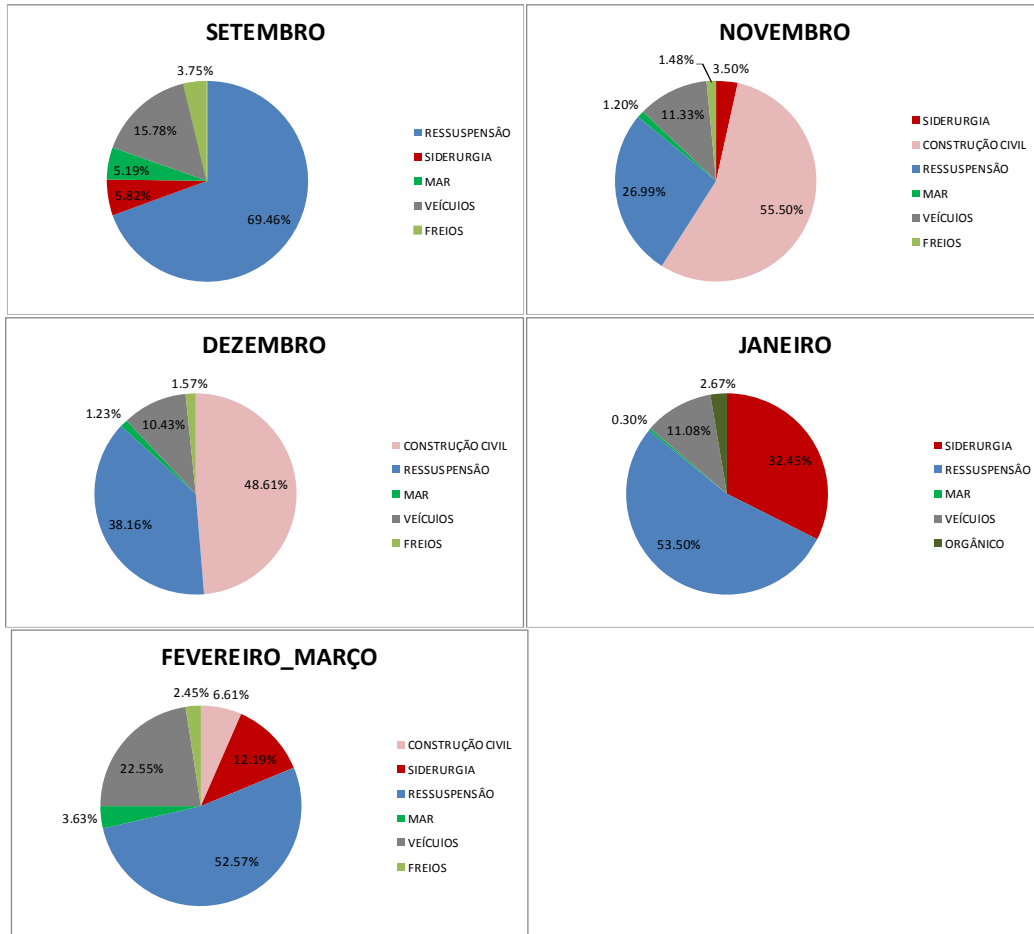


Figura 6-8 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Vitória Centro.

Na estação Vitória Centro as maiores contribuições observadas na deposição de PS são decorrentes do perfil ressuspensão com percentuais significativos em todos os meses observados. A média de suas contribuições no período de setembro/2009 a março/2010 é de 42%. O perfil construção civil apresentou suas maiores contribuições na deposição de PS nos meses de novembro e dezembro, em torno de 50%. O perfil não foi ajustado para os meses de setembro e janeiro. Entretanto, o reconhecimento realizado na região, permite afirmar que o perfil construção civil é um importante contribuinte nas deposições de PS no centro de Vitória, pois, constantemente, são observadas obras de reparos nas vias de tráfego e nos prédios mais antigos presentes no centro da cidade. A média das contribuições do perfil nos meses analisados é de 30%. As emissões relacionadas ao tráfego urbano de veículos quando

14% das contribuições de PS. O tráfego de veículos é durante a semana, apresentando decremento nos finais de semana. Os meses de fevereiro e março estão apresentados juntos, pois a massa de PS depositada durante as campanhas mensais não foram suficientes para análise laboratorial, portanto, foram analisadas juntas.

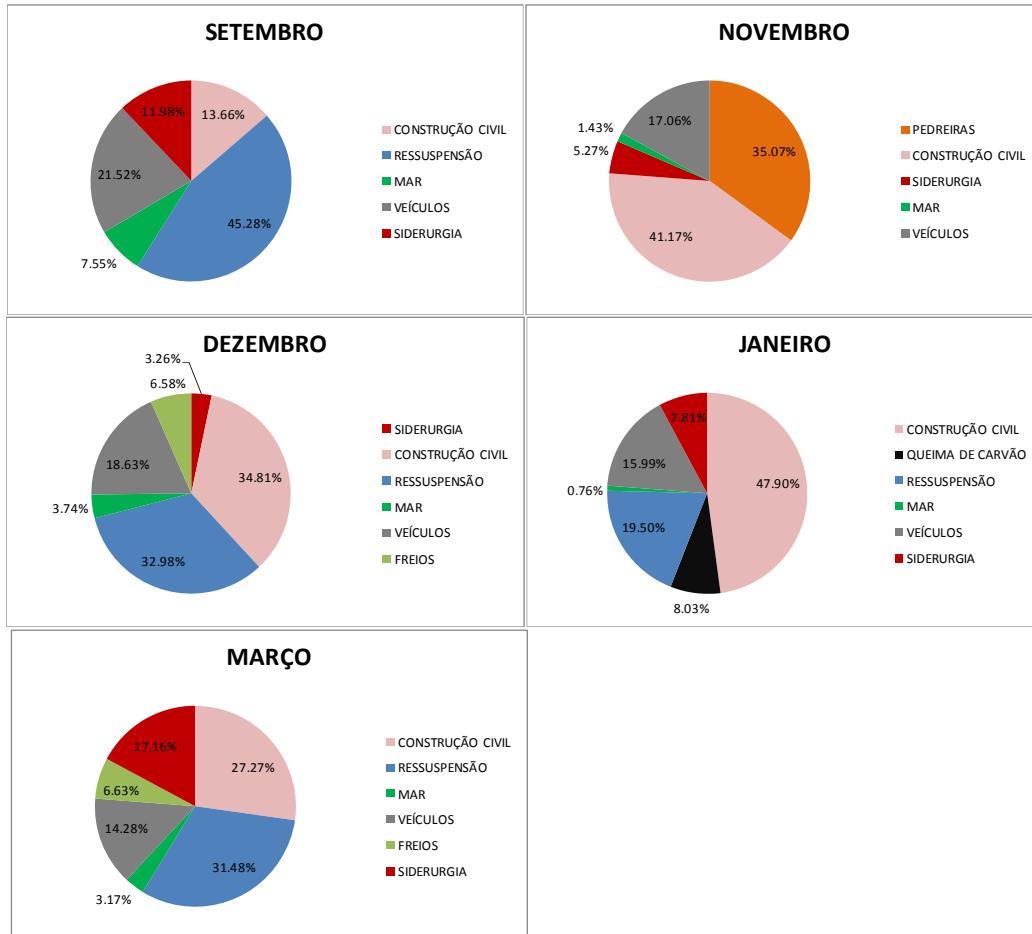


Figura 6-9 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Jd. Camburi.

O intenso crescimento na área de construção civil, impulsionado pelo aquecimento da economia no estado faz da região de Jd. Camburi um dos principais canteiros de obra da RGV com inúmeras obras de edifícios residenciais, lojas comerciais, hotéis, etc. Tal fato, reflete nos resultados obtidos pelo modelo CMB8.2, apontando o perfil Construção Civil como o principal contribuinte nas emissões de PS em quase todos os meses analisados. Os perfis relacionados ao tráfego de veículos, notadamente ressuspensão de vias, veículos e freios, quando analisados em conjunto, representam cerca de 50% das contribuições na região. As outras fontes respondem por 19% das contribuições. Embora esteja localizado bem próximo

ões dos perfis relacionados as atividades siderúrgicas e contribuições. Isso se deve ao fato da localização geográfica do ponto de monitoramento em relação à fonte emissora e direção predominante dos ventos, conforme apresentado na Figura 6-10. O bairro localiza-se a oeste do parque industrial, recebendo maiores contribuições mais significativas quando ocorrem ventos provenientes de leste que não são muito frequentes na RGV.

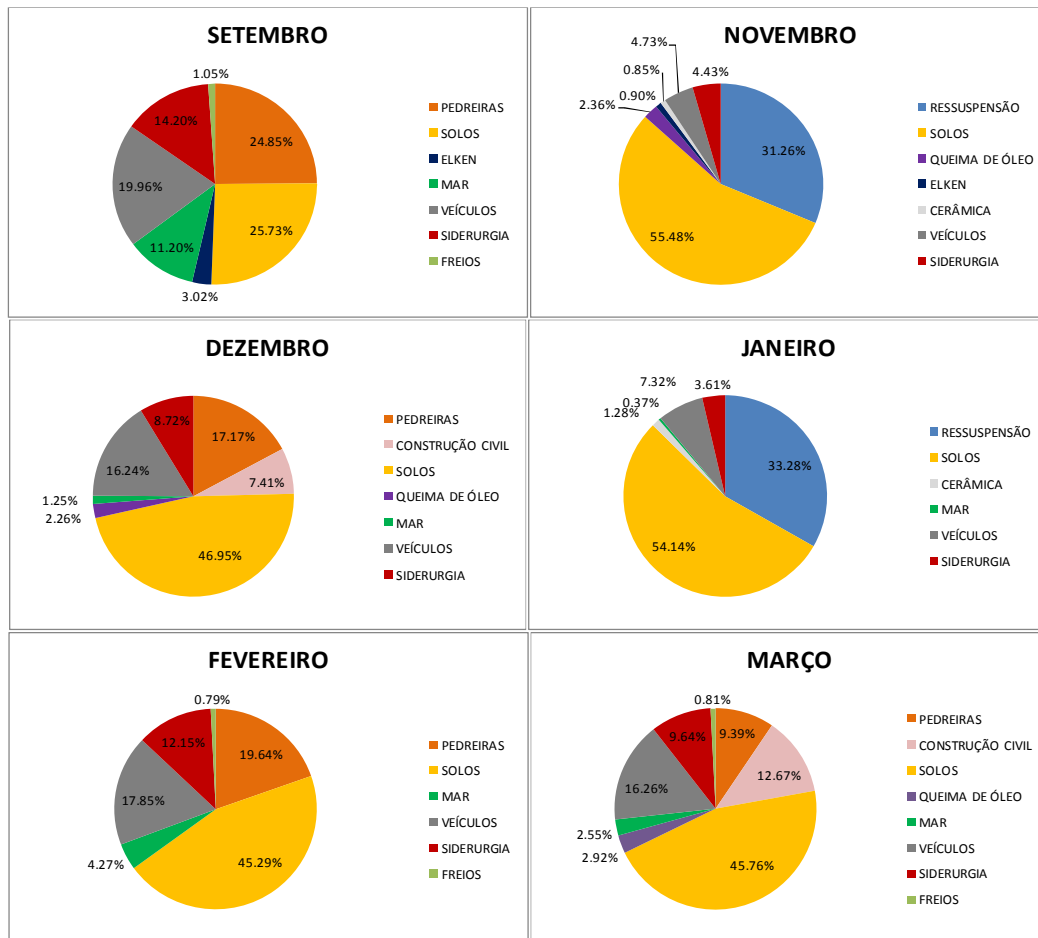


Figura 6-10 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Laranjeiras.

Na estação Laranjeiras, as maiores contribuições relacionadas à deposição de PS são decorrentes do perfil solos, com 33% das contribuições ao longo dos meses analisados. Quando analisamos o grupo de fontes naturais essas contribuições respondem a 36% das contribuições médias observadas. O grupo de fontes relacionado ao tráfego de veículos é responsável por 33% dos acréscimos no ponto receptor. Desses, 10% são decorrentes das emissões veiculares, 22% da ressuspensão de vias e 1% do desgaste de freios. As pedreiras e as obras de construção civil são responsáveis por 21% das contribuições no ponto de

respondem por 4% das contribuições, são elas: queima

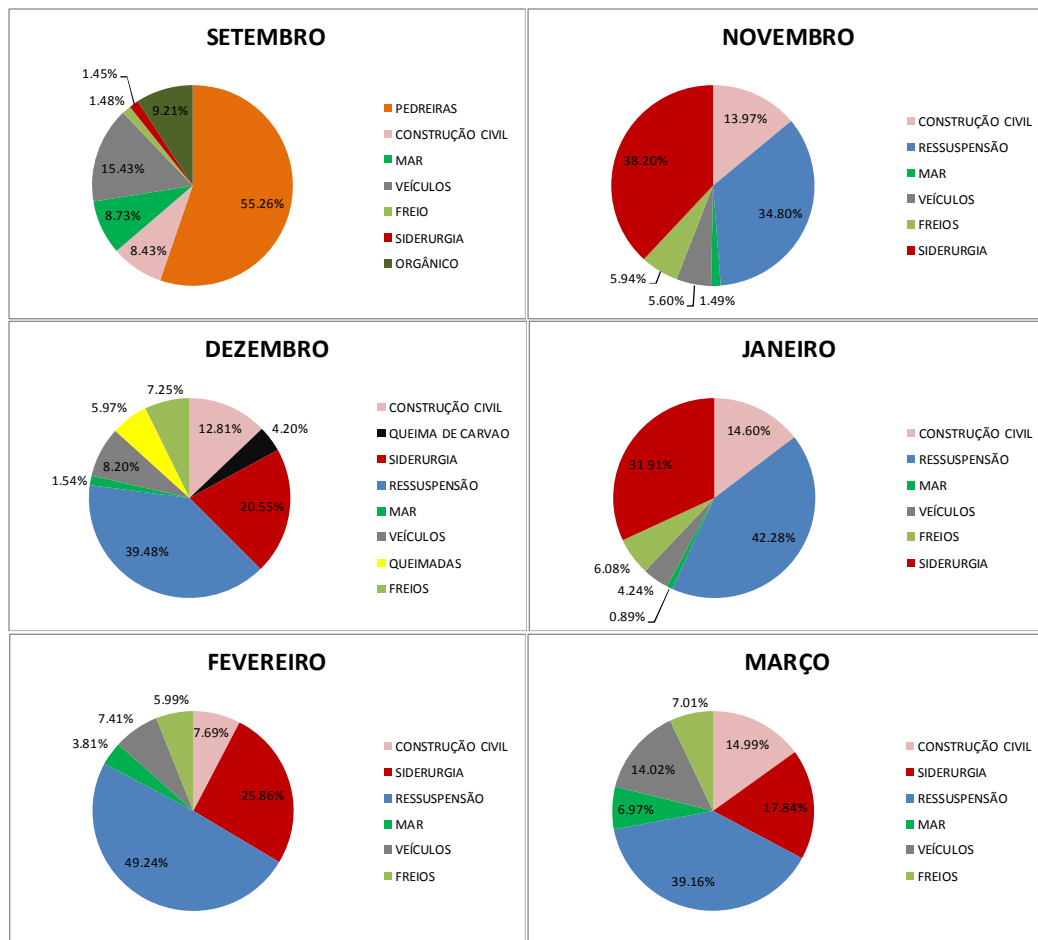


Figura 6-11 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Ibes.

Nos meses analisados o perfil que apresentou maiores contribuições foi a ressuspensão, exceto no mês de setembro, no qual as pedreiras representam as maiores contribuições com 55% dos acréscimos de PS e a ressuspensão com contribuição nula. Contudo, isso se deve ao fato do mês de setembro apresentar direção predominante do vento sudoeste, promovendo o transporte de material particulado da pedreira Rydiem para o ponto de monitoramento. De novembro a março a direção predominante passa a ser nordeste, impossibilitando o transporte de material particulado da pedreira para o ponto de monitoramento. A completa ausência de contribuições das pedreiras nos meses posteriores a setembro pode ser justificada pela dificuldade apresentada pelo modelo CMB em trabalhar com fontes similares quanto à composição química, como é o caso da similaridade entre os perfis pedreiras e construção civil. O perfil siderurgia apresentou contribuições importantes durante os meses analisados com média de 14%. A baixa contribuição do perfil no mês de setembro/2009 está justificada

no ano de 2009 que ocasionou reduções na produção de novembro as contribuições crescem satisfatoriamente. Os perfis relacionados ao tráfego urbano de veículos, notadamente: ressuspensão, freios e veículos respondem por 37% das contribuições no período analisado. A principal via de contribuição para essa estação é a Rodovia Carlos Lindemberg, localizada próxima a estação e com fluxo intenso de veículos. As outras fontes são responsáveis por 6% das contribuições no ponto receptor.

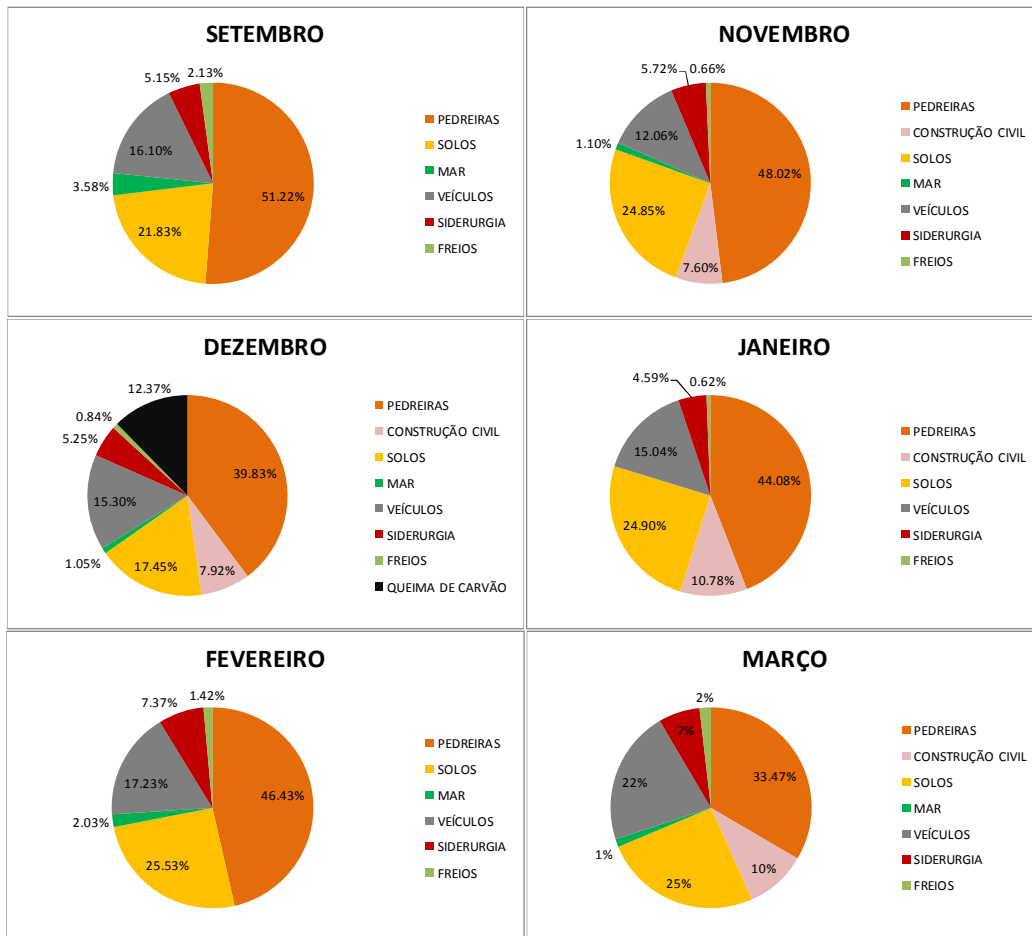


Figura 6-12 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Cariacica.

A estação Cariacica apresenta maior contribuição do conjunto de fontes pedreiras/construção civil com média de 52% das contribuições de PS no período de amostragem. Nos meses de setembro/2009 e fevereiro/2010 não foi possível ajustar o perfil construção civil, porém nos meses em que o ajuste foi possível, as contribuições não apresentaram grandes desvios. As fontes naturais solos e mar contribuem com 20% e 2% das contribuições médias, respectivamente, e estão presentes em todos os meses analisados, indicando que se trata de fontes locais com contribuições significativas. O tráfego urbano é responsável por 17% das

proximidade com a BR-101. Além disso, o local no qual é influenciado pela movimentação de veículos leves e pesados envolvidos nas atividades internas da CEASA. O perfil siderurgia aparece com contribuição em torno de 6%.

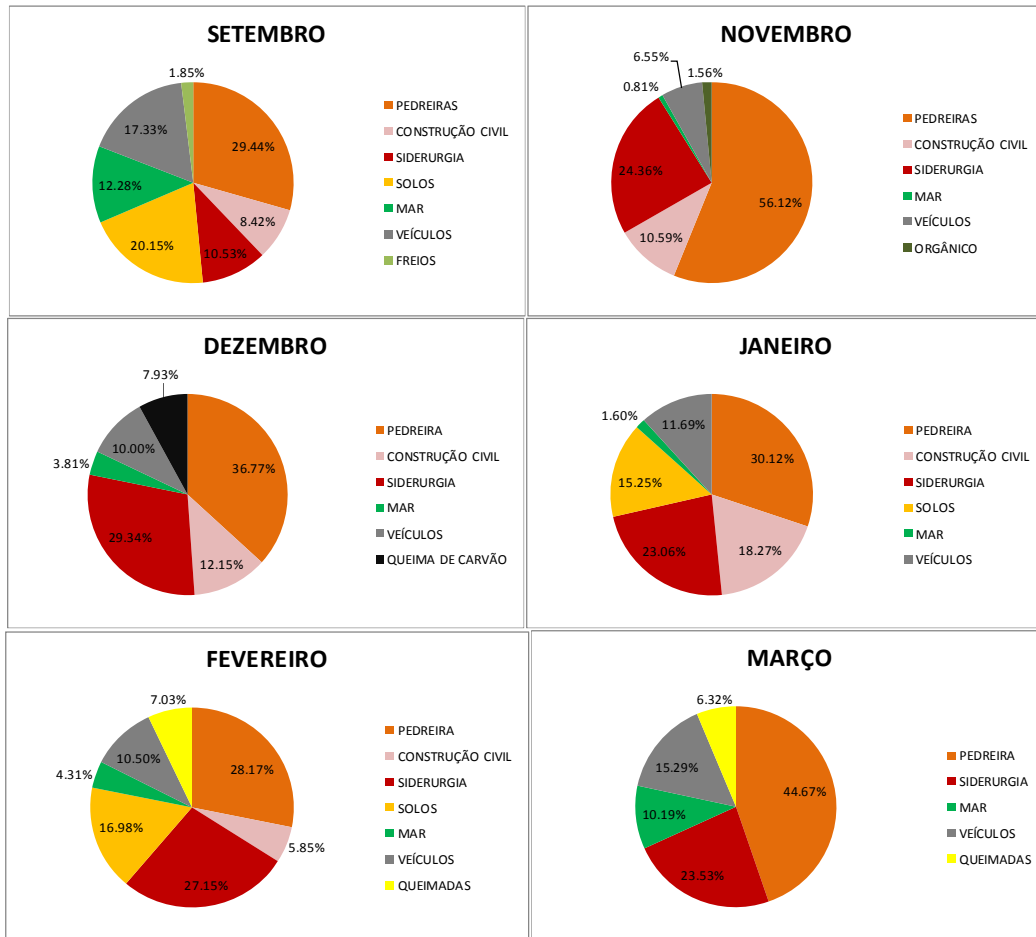


Figura 6-13 ó Contribuição percentual dos perfis nos acréscimos de PS na estação Vila Velha Centro.

O grupo de fontes pedreiras e construção civil representam 39% das contribuições na estação Vila Velha Centro. O perfil construção civil não foi ajustado no mês de março/2010. O conjunto de fontes siderurgia responde por 19% das contribuições no ponto receptor e apresenta o mesmo comportamento observado nos outros pontos de monitoramento, ou seja, no mês de setembro as contribuições foram menores devido à recessão mundial que ocasionou redução na produção industrial. À medida que a capacidade produtiva foi sendo retomada, a contribuição do perfil aumenta nos pontos receptores. As fontes naturais, solos e mar, representam 18% das contribuições de PS nos meses analisados. Não foi possível ajustar a fonte solos nos meses de novembro/2009, dezembro/2009 e março/2010, pois quando a fonte era inserida nas execuções as medidas de desempenho não eram atendidas. A fonte mar está

dados. O tráfego urbano é responsável por 11% das amostragem e está representado na Figura 6-13 por veículos e desgaste de freios. As outras fontes representam 13% das contribuições.

A Tabela 6-6 apresenta os valores das variáveis de performance do modelo nos meses analisados para cada um dos pontos de monitoramento apresentados acima. Pode-se perceber que em todas as amostras os valores de R^2 estão acima de 0,93. Isso mostra que as concentrações das espécies calculadas pelo modelo estão próximas das concentrações das espécies medidas.

Os valores de F também avaliam a diferença entre os valores medidos e calculados. Observa-se que os valores F estão dentro dos limites aceitáveis em quase todas as amostras, menores que 2, com exceção das amostras de setembro na estação SENAC, fevereiro na estação Enseada do Suá, dezembro e março na estação Laranjeiras e setembro na estação Jd. Camburi. Entretanto, esses valores podem ser considerados aceitáveis, pois os valores críticos de F são acima de 4.

Os valores de porcentagem de massa (% massa) foram considerados satisfatórios para os ajustes obtidos. Quase todas as amostras obtiveram valores dentro dos limites aceitáveis de 80 a 120%, exceto para as amostras de fevereiro na estação Enseada do Suá e fevereiro na estação Vitória Centro, ambas com 122,9%, porém esse valor pode ser considerado aceitável devido o bom ajuste do modelo para todos os outros parâmetros.

Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features

...ce do modelo CMB para as execuções das amostras da

ESTAÇÃO	AMOSTRAS	R ²	²	% MASSA	DF	ESTAÇÃO	AMOSTRAS	R ²	²	% MASSA	DF
SENAC	SETEMBRO	0.94	2.54	101.70	11	LARANJEIRAS	SETEMBRO	0.97	1.96	84.50	14
	NOVEMBRO	0.96	0.83	118.20	14		NOVEMBRO	0.96	1.78	90.40	16
	DEZEMBRO	0.95	1.55	117.70	12		DEZEMBRO	0.96	2.03	100.20	19
	JANEIRO	0.98	0.55	115.10	13		JANEIRO	0.97	1.80	94.80	13
	FEVEREIRO	0.98	0.85	114.70	9		FEVEREIRO	0.98	1.15	107.90	12
ENSEADA DO SUÁ	MARÇO	0.99	0.29	112.70	11	MARÇO	0.97	2.16	102.10	9	
	SETEMBRO	0.96	1.89	106.40	14	SETEMBRO	0.96	2.18	96.80	15	
	NOVEMBRO	0.98	0.83	112.80	13	NOVEMBRO	0.96	1.30	97.40	19	
	DEZEMBRO	0.97	1.23	109.30	12	DEZEMBRO	0.97	1.44	111.90	13	
	JANEIRO	0.98	0.74	119.80	13	JANEIRO	0.97	1.10	111.10	14	
V. VELHA CENTRO	FEVEREIRO	0.98	0.89	122.90	13	FEVEREIRO	-	-	-	-	
	MARÇO	0.98	0.95	117.90	13	MARÇO	0.97	1.94	118.50	9	
	SETEMBRO	0.98	1.38	100.60	11	SETEMBRO	0.97	1.87	94.40	10	
	NOVEMBRO	0.99	0.63	103.90	13	NOVEMBRO	0.99	0.79	115.20	9	
	DEZEMBRO	0.98	1.03	103.90	12	DEZEMBRO	0.98	1.31	119.10	10	
CARIACICA	JANEIRO	0.98	1.10	108.00	12	JANEIRO	0.99	0.97	116.30	11	
	FEVEREIRO	0.99	0.55	116.60	9	FEVEREIRO	0.98	0.68	111.50	11	
	MARÇO	0.98	0.77	97.60	13	MARÇO	0.96	1.84	117.70	10	
	SETEMBRO	0.98	1.17	92.60	14	SETEMBRO	0.97	1.89	107.20	15	
	NOVEMBRO	0.99	0.72	86.20	14	NOVEMBRO	0.96	1.80	98.10	14	
VITÓRIA CENTRO	DEZEMBRO	0.99	0.70	97.50	10	DEZEMBRO	0.97	1.21	98.50	11	
	JANEIRO	0.98	1.11	94.60	13	JANEIRO	0.98	1.10	100.30	14	
	FEVEREIRO	0.98	1.05	83.60	12	FEVEREIRO	0.97	1.56	122.90	12	
	MARÇO	0.98	1.44	96.00	11	MARÇO	*	*	*	*	

para os Receptores de PTS

Para analisar as contribuições das fontes emissoras de PTS na Estação Enseada do Suá e verificar a adequação dos resultados obtidos pelo modelo FMP foi utilizado o programa EPA CMB8.2. Alguma diferença é esperada entre os resultados do modelo BQM e FMP, pois os métodos teóricos para resolução são diferentes. Diversos autores (VIANA et al., 2008; RIZZO & SCHEF, 2007) recomendam a utilização dos modelos em conjunto para resolver as limitações de cada modelo. Primeiramente deve-se aplicar o modelo FMP para identificar as fontes que estão presentes nas contribuições do ponto receptor, e posteriormente selecionar essas fontes no modelo BQM.

Inicialmente, foi realizada uma análise dos dados para determinar as amostras mais interessantes na análise. A seleção foi baseada, novamente, na direção dos ventos. Optou-se por períodos em que as direções eram provenientes do mesmo quadrante, ou seja, eventos específicos em que somente foram observadas, nenhuma ou pouquíssimas mudanças nas direções dos ventos. Essa análise em conjunto com o conhecimento das fontes contribuintes no ponto receptor obtidas dos modelos FMP para os dados de PTS e BQM para os dados de PS, possibilitaram resultados mais realísticos para o modelo BQM quando aplicado aos dados de PTS.

No mês de setembro foram selecionadas amostras dos dias 16, 17, 22, 23, 28 e 30 nos intervalos de amostragem em que as direções foram favoráveis a análise, como discutido acima. Para o mês de outubro foram selecionadas amostras dos dias 1, 4, 5, 6, 7 e 20.

O ajuste de fontes e elementos químicos nas execuções do modelo BQM para os dados de PTS foi baseado nos perfis obtidos pelo modelo FMP. Portanto, os perfis utilizados nos ajustes foram somente: minério, sinterização, pelotas, alto-forno, ressuspensão, freios, veículos, construção civil e pedreiras. É bom lembrar que foram identificados 5 fatores pelo modelo FMP relacionados as seguintes atividades:

- Siderurgia: perfis indicativos de sinterização, minérios ou pelotas;
- Tráfego Urbano: perfil relacionado possivelmente ao escapamento de veículos e desgaste de pneus, porém os elementos presentes podem ser relacionados também ao desgaste de pastilhas de freios;

: o perfil obtido pelo FMP apresenta elementos e alumínio, elementos característicos dessas fontes.

Os resultados estão apresentados da seguinte maneira: as contribuições das fontes ajustadas para cada execução estão em forma de Gráfico de pizza aliados as rosas dos ventos correspondentes aos períodos analisados. Os títulos das Figuras estão apresentados com a data e hora de início das amostragens (intervalos de 4 horas). A Figura 6-14 apresenta as contribuições das fontes identificadas para as amostras de setembro. A Figura 6-15 apresenta as contribuições das fontes identificadas para as amostras de outubro. Os parâmetros de desempenho do modelo foram atendidos para todas as amostras analisadas e estão apresentados na Tabela 6-7 ao término das análises das execuções do modelo.

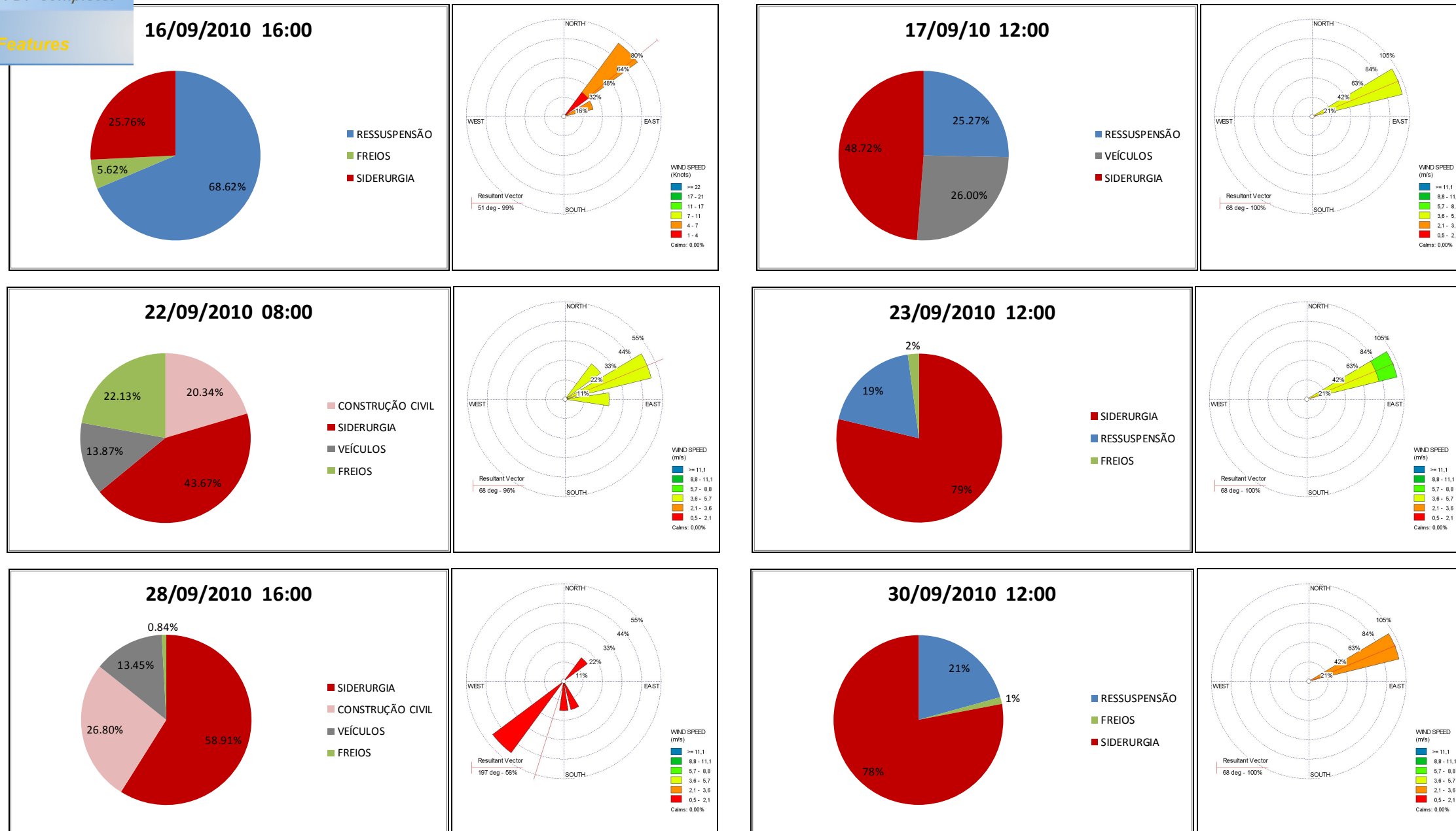


Figura 6-14 ó Contribuições das fontes identificadas nos dias selecionados do mês de setembro e rosa dos ventos referente ao período de amostragem.

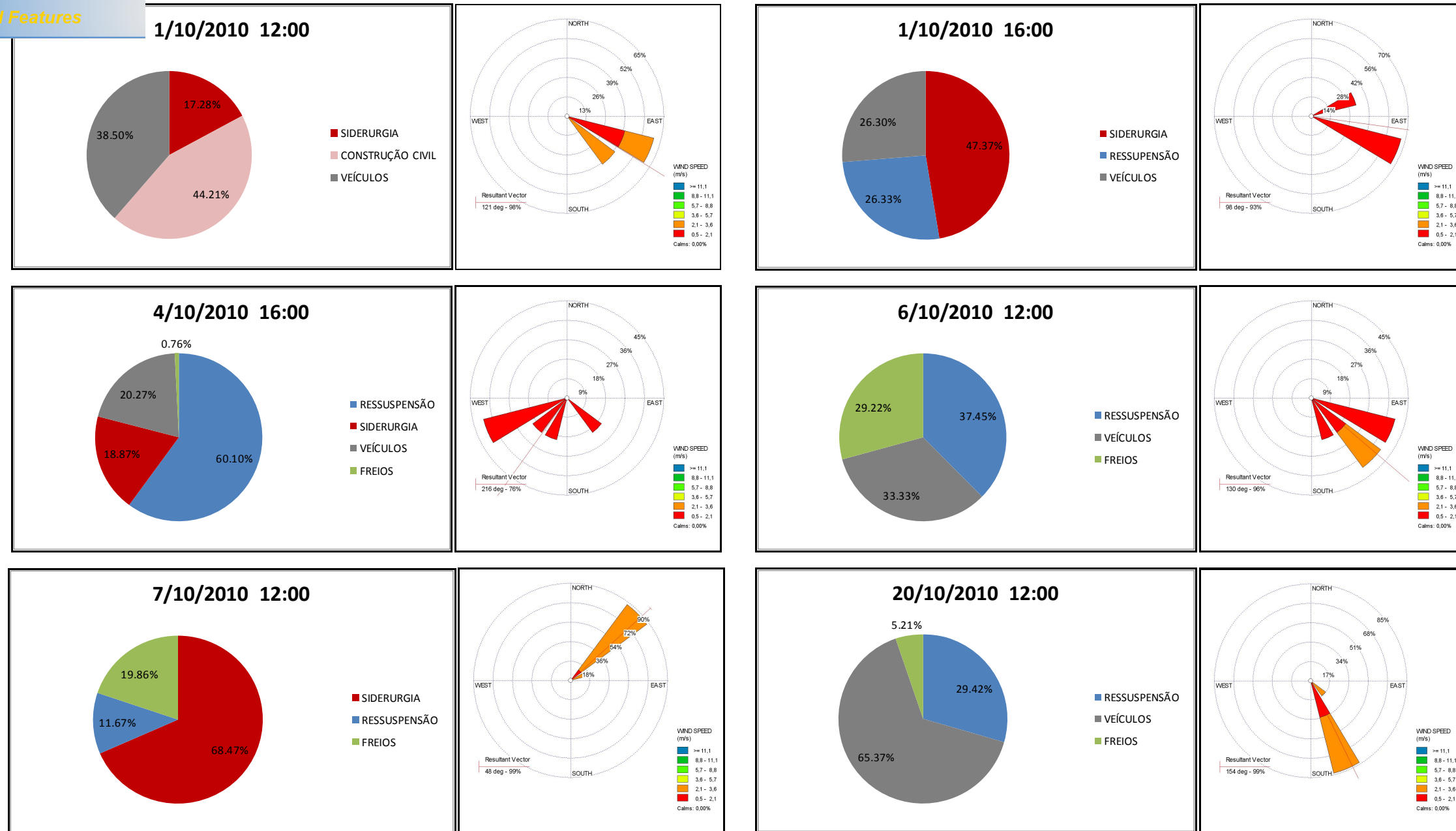


Figura 6-15 ó Contribuições das fontes identificadas nos dias seleccionados do mês de outubro e rosa dos ventos referente ao período de amostragem.

Amostragem selecionada teve amostragem com início as 16:00 hs e término as 20:00 horas. A direção predominante do vento foi NE com baixa intensidade. As fontes ajustadas pelo modelo que contribuíram para os acréscimos de PTS no ponto receptor foram ressuspensão com 68,62% das contribuições seguida dos perfis relacionados à siderurgia com 25,76% das contribuições. O perfil freios, relacionado ao tráfego de veículos, contribuiu com pouco mais de 5% no intervalo de amostragem. A maior contribuição da fonte ressuspensão pode ser explicada pelo aumento do tráfego entre os horários de 18:00 horas e 20:00 horas, notadamente horários de maior fluxo de veículos.

No dia 17/09/2010 a amostra selecionada teve início as 12:00 horas e término as 16:00 horas. Nesse período a direção predominante dos ventos foi NE com intensidade moderada, possibilitando maiores contribuições do perfil siderurgia. A diferença no percentual de contribuição em relação a Figura 6-14 (16/09) deve-se, principalmente, a velocidade do vento de maior intensidade no dia 17/09. As contribuições da siderurgia chegam próximas de 49% no período analisado. O conjunto de fontes veículos e ressuspensão somam 51% das contribuições de PTS.

No dia 22/09/2010 a amostra selecionada teve início as 08:00 horas da manhã e término as 12:00 horas. A predominância dos ventos oriundos de NE é evidente, mas são vistos ventos provenientes de leste. A principal diferença no ajuste da amostra selecionada foi a presença da fonte construção civil com uma significativa contribuição de 20,34%. Essa contribuição se deve a ocorrência de vento de leste, que no período de amostragem foi responsável pelo transporte de PTS da obra de reforma do estacionamento do Shopping Vitória, presente durante todo o período de amostragem e está evidenciada na Figura 6-16. A maior contribuição é do perfil siderurgia com, aproximadamente, 44% das contribuições. O conjunto de fontes veículos e freios representam 36% das contribuições.



Figura 6-16 ó Detalhe da obra que ocorreu no Shopping Vitória durante o período de amostragem.

No dia 23/09/2010 a amostra selecionada teve amostragem com início as 12:00 horas e término as 16:00 horas. Mais uma vez a direção e velocidade do vento influenciaram nas contribuições no ponto receptor. Ventos NE de maiores intensidades resultaram no aumento das contribuições do perfil siderurgia no período analisado. As contribuições do perfil, nesse dia, chegaram a 79%. O conjunto de fontes ressuspensão e freios responderam por 21% das contribuições.

No dia 28/09/2010 das 16:00 horas as 20:00 horas a predominância de ventos foi da direção SW com baixas intensidades. As contribuições do perfil siderurgia responderam por 59% das PTS nesse período de amostragem. A construção civil respondeu por 27% das contribuições e o conjunto de fontes veículos e freios foi responsável por, aproximadamente, 14% das contribuições.

No dia 30/09/2010 a amostra selecionada para análise teve amostragem com início as 12:00 e término as 16:00 hs. Os ventos, no período analisado, foram exclusivamente NE com baixa intensidade, justificando a maior contribuição do perfil siderurgia. O conjunto de fontes relacionado ao tráfego urbano, veículos e freios, respondem por 22% das contribuições no período analisado.

amostra baseada nos resultados de duas amostragens do dia 04/10/2010. A amostra obtida as 12:00 hs que não foram observados ventos da direção NE, somente ventos de SE ocasionando, conforme discutido anteriormente, o aumento das contribuições da fonte construção civil devido a obra no estacionamento do Shopping Vitória. O perfil construção civil responde por 44,21% das contribuições nesse curto período. O perfil veículos apresentou contribuição bastante significativa com 38,50 % dos acréscimos de PTS. O perfil siderurgia apareceu com menor grau de importância, representando cerca de 18% das contribuições. A partir das 16 horas começam ocorrências de ventos NE aumentando as contribuições do perfil siderurgia, o qual passa a responder por 47% das contribuições. O perfil construção civil não se ajustou na amostra das 16:00 hs, porém apresenta certo grau de colinearidade com a fonte ressuspensão. A colinearidade presente em alguns dos perfis pode conduzir a resultados não realísticos. Entretanto, por serem fontes comprovadamente presentes no local de monitoramento, não se pode afirmar que seja uma fonte ou outra.

No dia 04/10/2010 a amostra selecionada teve amostragem com início as 16 horas e término as 20 horas. Não foi observada a presença de ventos NE, somente ventos oriundos de SW e SE. Devido essas ocorrências, as contribuições do perfil siderurgia são menores em relação aos dias de ocorrência de ventos NE. Porém, as contribuições da AMT Cariacica podem chegar no ponto de monitoramento gerando incrementos de PTS. A principal contribuição observada é do perfil ressuspensão que em conjunto com o perfil veículos e freios, representam, aproximadamente, 81% das contribuições.

No dia 06/10/2010 as maiores contribuições observadas são do perfil ressuspensão com 37,5% dos incrementos de PTS, seguido de veículos e freios com, respectivamente, 33% e 29%. O perfil siderurgia apresentou contribuição nula nesse período, pois não foi observada a ocorrência de ventos favoráveis ao transporte de material particulado oriundo dessas fontes, como os ventos NE e SW.

No dia 07/10/2010 as ocorrências dos ventos foram exclusivamente da direção NE com baixa intensidade. O perfil siderurgia apresentou as maiores contribuições do período de análise com 68,5% dos incrementos de PTS. O conjunto de fontes relacionadas ao tráfego de veículos representou 31,5% das contribuições no ponto de monitoramento.

os ventos foram exclusivamente da direção SE com baixa contribuição nula, assim como na análise feita no dia 06/10/2010 às 12 horas. O perfil veículos apresentou maior contribuição no período de análise com 65,4% dos incrementos de PTS. O perfil ressuspensão respondeu por 29,4% das contribuições no período analisado. O perfil freios contribuiu com 5,2% dos incrementos de PTS.

A Tabela 6-7 apresenta os valores das variáveis de performance do modelo nas amostras analisadas. Pode-se perceber que em todas as amostras os valores de R^2 estão acima de 0,98, chegando a 1. Isso mostra que as concentrações das espécies calculadas pelo modelo estão próximas das concentrações das espécies medidas. Os valores de χ^2 estão bem próximos de zero indicando excelente ajuste do modelo. O percentual em massa está dentro do limite de tolerância de 80% a 120%, exceto para as amostras dos dias 23/09/2010 e 30/09/2010 com , respectivamente, 122,6% e 122,1%. Os graus de liberdade (DF) estão sempre acima de 5 como sugerido pelo manual do modelo (U.S.EPA, 2008).

Tabela 6-7 ó Variáveis de performance do modelo BQM para as execuções das amostras de PTS

AMOSTRAS	R^2	χ^2	% MASSA	DF	AMOSTRAS	R^2	χ^2	% MASSA	DF
16/09/2010 16:00 hs	1	0.06	82.60	8	01/10/2010 12:00 hs	1	0.02	102.10	6
17/09/2010 12:00 hs	0.98	0.47	81.10	9	01/10/2010 16:00 hs	1	0.04	88.40	7
22/09/2010 08:00 hs	0.99	0.3	91.30	6	04/10/2010 16:00 hs	1	0.02	104.50	7
23/09/2010 12:00 hs	0.98	0.6	122.60	6	06/10/2010 12:00 hs	0.99	0.5	99.90	13
28/09/2010 16:00 hs	1	0.07	106.30	7	07/10/2010 12:00 hs	0.99	0.26	96.10	6
30/09/2010 12:00 hs	1	0.03	122.10	5	20/10/2010 12:00 hs	1	0.13	110.10	6

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

As conclusões resultantes das análises dos resultados são exibidas em tópicos específicos para cada análise realizada.

Sobre as concentrações de PTS no período de monitoramento 14/09/2010 a 04/10/2010:

- Não ocorreram ultrapassagens do padrão primário preconizado pela resolução CONAMA 03/90 no período de 14/09/2010 a 04/10/2010.
- As concentrações observadas com o HandiVol foram sempre maiores que as concentrações observadas com o TEOM, pois o ponto de corte do TEOM restringe partículas com diâmetros específicos.
- A correlação entre os métodos apresentou valor satisfatório de R^2 igual a 0,91, indicando bons ajustes entre os dados.

Sobre a taxa de deposição de PS no período de monitoramento:

- Os maiores valores médios anuais da taxa de deposição mensal foram encontrados na estação Enseada (13,1 g/m²/mês), seguida por Vitória Centro (10,2 g/m²/mês) e Cariacica (10,1 g/m²/mês). Todas as outras estações apresentaram valores superiores a 7 g/m²/mês, exceto Carapina.
- A estação Carapina apresentou a menor média mensal (com baixa variabilidade), entretanto, esta estação está localizada em uma clareira (com vegetação no entorno, a uma distância de cerca de 20 m) no interior da Arcelor Mittal Tubarão. A localização da estação justifica a baixa taxa de deposição, pois o material particulado suspenso no ar tende a se depositar nas folhas das árvores.
- A taxa de deposição de PS é bastante significativa na RGV, justificando as reclamações da população quanto à sujidade encontrada nas residências, principalmente na Enseada do Suá.

Sobre a concentração dos elementos químicos em função da análise de direção dos ventos:

- A direção mais frequente de ventos no período analisado foi NE. Esses ventos são de intensidades maiores e responsáveis pelo transporte de grande carga de elementos.
- Os elementos Ag, Fe, Pb, Mn, Cd e Hg apresentam grande relação com a direção predominante do vento (NE) e são elementos relacionados às atividades siderúrgicas do complexo industrial existente, localizado à nordeste da estação de monitoramento.

característicos de tráfego urbano como, por exemplo, o escapamentos de veículos. As vias de tráfego próximas ao ponto de monitoramento são bastante movimentadas, portanto a presença de elementos característicos de perfis como o desgaste de pneus, desgaste de freios, exaustores de veículos a gasolina e diesel é plausível.

- A presença de elementos como Mg e Al que são correlacionáveis dá indícios de que sejam emitidos pela mesma fonte emissora. Além disso, outros elementos apresentaram correlações significativas como o Ti e os elementos Cu, Zn, St, Mo e Ba. Esses elementos estão relacionados às emissões dos escapamentos veiculares, indicando que o Ti possa estar também associado a tais emissões. Os elementos Cu e Zn, St e Mo, Zn e Mo são correlacionáveis entre si confirmando a hipótese de serem elementos emitidos pela mesma fonte (escapamento de veículos).
- O elemento K apresenta um comportamento peculiar: não se relaciona com nenhum outro elemento, indicando emissão por fonte específica não relacionada aos outros elementos.

Sobre os resultados obtidos pelo modelo FMP:

- O modelo identificou 5 perfis. O fator 1 é característico de desgaste de pneus, notado pela grande quantidade desses elementos, os quais estão reportados em perfis similares no *Speciate*. O fator 2 apresenta predominância de Cu e Zn e foi identificado como fonte relacionada ao escapamento de veículos devido à presença de elementos como o Cu, identificado em diversos estudos como marcado de emissões veiculares. O fator 3 está associado as emissões do parque industrial e deve ser relacionado à unidade sinterização pela elevada quantidade do elemento K, porém outros elementos fundamentais para definição do perfil não estão presentes como o Cl, por exemplo. O fator 4 está associado as emissões industriais com elevadas quantidades de Fe, Mn e Pb, elementos comuns em perfis relacionados à produção de aço. O fator 5 foi identificado como um perfil característico de material geológico, ou seja, pode representar fontes como: solos, pedreiras, construção civil, porém com o conhecimento obtido na região de estudo e pela composição do perfil com a presença dos elemento Al, Mg e Fe é bem provável que se trate do perfil construção civil.
- A técnica de análise química por ICP/MS comprometeu os resultados, pois elementos químicos importantes como Na, Si, Cl, S, OC, EC, entre outros não foram determinados.

a lacuna importante, pois informações são perdidas com foram bem ajustadas.

- A identificação das fontes no modelo FMP requer elevado conhecimento sobre as composições das fontes locais. Deve-se conhecer as espécies marcadoras características de cada fonte poluidora.
- O modelo se mostrou apto para reproduzir os dados do receptor com ajustes aceitáveis e dentro dos resultados esperados baseado no inventário de fontes utilizado na elaboração do trabalho.

Sobre os resultados do modelo BQM para a RCPS:

- Na estação Enseada do Suá as maiores contribuições são dos perfis siderurgia e ressuspensão, sempre presentes nos ajustes obtidos.
- Na estação SENAC o perfil predominante nas contribuições de PS é a siderurgia, em média, com 62% das contribuições.
- Na estação Centro de Vitória as maiores contribuições de PS são decorrentes de ressuspensão de vias e construção civil.
- A estação Jd. Camburi, embora muito próxima do parque industrial, não apresenta contribuições tão significativas do perfil siderurgia como as estações SENAC e Enseada. O principal contribuinte na estação são as fontes relacionadas à construção civil.
- Na estação Laranjeiras o perfil solo representa, em média, 30% das contribuições de PS, sendo o principal contribuinte para os acréscimos na deposição de partículas sedimentáveis.
- Na estação Ibes, devido á proximidade com a Rodovia Carlos Lindemberg, as maiores contribuições são do conjunto de fontes ligados ao tráfego de veículos (ressuspensão, veículos e freios).
- Na estação Cariacica, o grupo de fontes pedreiras e construção civil representam 52% das contribuições de PS.
- Na estação Vila Velha Centro, 39% das contribuições são provenientes do conjunto de fontes pedreiras e construção civil. O tráfego urbano é responsável por 11% das contribuições no período analisado.

para os dados de PTS:

em similares aos resultados obtidos com o modelo FMP para os dados de PTS e, também, para o próprio modelo BQM quando executado com os dados da RCPS.

- As principais fontes que atuam nas contribuições de PTS na Enseada do Suá são: siderurgia, ressuspensão, veículos e construção civil.
- A análise de direção dos ventos auxiliou no ajuste do modelo produzindo resultados mais realísticos e confiáveis, pois evita a inserção de fontes em eventos não favoráveis ao transporte de poluentes de fontes específicas para o ponto receptor.
- A principal limitação do modelo BQM é a utilização de fontes similares. Em inúmeras execuções foi constatado que o modelo suprime algumas fontes contribuintes no ponto receptor e atribui toda a contribuição à fonte que obteve o melhor ajuste, mascarando as contribuições das outras.

ros:

- Utilizar um modelo de evolução de aerossol para simular as reações que ocorrem na atmosfera da fonte ao receptor e em seguida esse novo perfil ser testado no modelo BQM. Atualmente sabe-se que partículas secundárias estão presentes em grandes quantidades na atmosfera, sendo, portanto, seus precursores importantes marcadores para a identificação de fontes.
- Aumentar o período de amostragem para obtenção de mais dados. Além disso, a possibilidade de obter dados em intervalos mais curtos (horários, por exemplo) auxiliaria nas análises a serem realizadas.
- Analisar as contribuições de fontes no modelo BQM quando é utilizado os perfis de fontes obtidos pelo modelo FMP. Nenhum trabalho publicado na literatura adotou essa metodologia.
- Melhorar os critérios para determinação do número de fontes no modelo FMP. Esses critérios ainda são muito subjetivos sendo factíveis de erros pela interpretação do operador.
- Utilizar a técnica de análise de componentes principais para determinar os elementos mais importantes para ajuste dos modelos. Alguns trabalhos reportam a utilização dos modelos BQM e FMP em conjunto com o ACP. Essa metodologia permite identificar as espécies marcadoras para grupos específicos de fontes, reduzindo a possibilidade de erros na determinação do número de fatores.

ção da Poeira sedimentável. 1991.

AMUNDSEN, A. H.; KLÆBOE, R.; FYHRI, A. Annoyance from vehicular air pollution: Exposure-response relationships for Norway. *Atmospheric Environment*. v. 42, 2008. p.76796-7688.

ARYA, S.P. *Atmospheric Pollution Meteorology and Dispersion*. USA, New York, Oxford University Press, 1999.

ATKINSON, R.W.; ANDERSON, H.R.; SUNYER, J.; AYRES, J.; BACCINI, M.; VONK, J.M. et al. Acute effects of particulate air pollution on respiratory admission: results from APHEA 2 project. *Air pollution and health: a European Approach*. *Am J Respir Crit Care*;164(10 Pt 1):1860-6, 2001.

BRAGA, A.L.F.; CONCEIÇÃO, G.M.S.; PEREIRA, L.A.A.; KISHI, H.S.; PEREIRA, J.C.R.; ANDRADE M.F. et al. Air pollution and pediatric respiratory hospital admissions in São Paulo, Brazil. *J Environ Med*;1:95-102, 1999.

BRAGA, A.L.F.; SALDIVA, P.H.N.; PEREIRA, L.A.A.; MENEZES, J.J.C.; CONCEIÇÃO, G.M.S.; LIN C.A. et al. Health effects of air pollution exposure on children and adolescents in São Paulo, Brazil. *Pediatr Pulmonol*;31:106-13, 2001.

BRITT, H.I.; LUECKE, R.H. The estimation of parameters in nonlinear, implicit models. *Technometrics*, **15**(2): 233-247, 1973.

BROWN, S.G.; HAFNER, H.R. **Multivariate Receptor Modeling Workbook**. U.S. Environmental Protection Agency, Research triangle Park, NC. September, 2005. Disponível em: <http://www.sonomatechdata.com/sti_workbooks/#MVRMWBi>, Acesso em: 5 de Jun. de 2008.

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

CHAN, Y.; COHEN, D. D.; HAWAS, O.; STELCER, E.; SIMPSON, R.; DENISON, L.; WONG, N.; HODGE, M.; COMINO, E.; CARSWELL, S. Apportionment of sources of fine and coarse particles in four major Australian cities by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment*, v. 42, p. 374-389, 2008.

CHOW, J.C.; WATSON, J.G.; FRAZIER, C.A.; EGAMI, R.T.; GOODRICH, A.; RALPH, C. Spatial and temporal source contributions to PM₁₀ and PM_{2.5} in Reno, NV. In *Transactions, PM₁₀: Implementation of Standards*, C.V. Mathai and D.H. Stonefield, Eds. Air Pollution Control Association, Pittsburgh, PA, pp. 438-457, 1988.

CHOW, J.C. Measurements methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles. *Journal of the Air & Waste Management Association* 58 (45), 1995, p. 3206382.

CHRISTENSEN, W. F. Chemical mass balance analysis of air quality data when unknown pollution sources are present. *Atmospheric Environment*, v. 38, p. 4305-4317, 2004.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

C. ; SANTOS, J. M. ; SCANDIAN, C. ; SILVA, F. J. ;
orphological characterization of dustfall (dry deposition)

in Vitória-ES Brazil. In: European Aerosol Conference, 2009, Karlsruhe - Alemanha.
proceedings of the 2009 European Aerosol Conference. Karlsruhe - Alemanha :

GESELLSCHAFT FÜR AEROSOLFORSCHUNG e.V., 2009.

COOPER, J.A. AND J.G. WATSON. Receptor oriented methods of air particulate source
apportionment. *JAPCA* **30**: 1116-25, 1980.

deCESAR, R.T. AND J.A. COOPER. Evaluation of multivariate and chemical mass balance
approaches to aerosol source apportionments using synthetic data and an expanded PACS
data set. In *Receptor Models Applied to Contemporary Pollution Problems*, P.K. Hopke and
S.L. Dattner, Eds. Air Pollution Control Association, Pittsburgh, PA, pp. 127-140, 1982.

deCESAR, R.T., S.A. EDGERTON, M.A.K. KHALIL AND R.A. RASMUSSEN. Sensitivity
analysis of mass emission inventory for the Southern California Air Quality Study. Prepared
for Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, 1985a.

deCESAR, R.T., S.A. EDGERTON, M.A.K. KHALIL AND R.A. RASMUSSEN. Sensitivity
analysis of mass balance receptor modeling: methyl chloride as an indicator of wood smoke.
Chemosphere, **14**(10): 1495-1501, 1985b.

deCESAR, R.T., S.A. EDGERTON, M.A.K. KHALIL AND R.A. RASMUSSEN. A tool for
designing receptor model studies to apportion source impacts with specified precisions. In
*Transactions, Receptor Methods for Source Apportionment: Real World Issues and
Applications*, T.G. Pace, Ed. Air Pollution Control Association, Pittsburgh, PA, pp. 56-
67, 1986.

EBNER, P.; MOULLEC, Y.L.; WEILL, A. *Pollution par les particules atmosphériques: état
des connaissances et perspectives de recherche*. Paris: Primequal-Predit, 2005.

FAXVOG, F.R.; ROESSLER, D.M. Carbon aerosol visibility versus particle size distribution,
Applied Optics, 17 (16), p. 2612-2616, 1978.

FOWLER, D., PILEGAARD, K., SUTTON, M.A., AMBUS, P., RAIVONEN, M.,
DUYZER, J., SIMPSON, D., FAGERLI, H., SCHJOERRING, J.K., NEFTEL, A.,
BURKHARDT, J., DAEMMGEN, U., NEIRYNCK, J., PERSONNE, E., WICHINK-KRUIT,
R., BUTTERBACH-BAHL, K., FLECHARD, C., TUOVINEN, J.P., COYLE, M., FUZZI, S.,
GEROSA, G., GRANIER, C., LOUBET, B., ALTIMIR, N., GRUENHAGE, L., AMMANN,
C., CIESLIK, S., PAOLETTI, E., MIKKELSEN, T.N., RO-POULSEN, H., CELLIER, P.,
CAPE, J.N., ISAKSEN, I.S.A., HORVA´ TH, L., LORETO, F., NIINEMETS, U´ .,
PALMER, P.I., RINNE, J., LAJ, P., MAIONE, M., MISZTAL, P., MONKS, P., NEMITZ, E.,
NILSSON, D., PRYOR, S., GALLAGHER, M.W., VESALA, T., SKIBA, U.,
BRU´EGGEMANN, N., ZECHMEISTER- BOLTENSTERN, S., WILLIAMS, J., O´DOWD,
C., FACCHINI, M.C., DE LEEUW, G., FLOSSMAN, A., CHAUMERLIAC, N., ERISMAN,
J.W. Atmospheric composition change: ecosystems ó Atmosphere interactions 43, 5193ó
5267.2009.

ment balances and identification of air pollution sources.
3

FRIEDLANDER, S.K. Looking Backward: Chemical Mass Balance and the Invention of Receptor Modeling. *Journal Aerosol Sci*, v.31, p.102-103, 2000.

GODISH, T. *Air Quality*. 2 ed., Lewis Pub., Chelsea, MI, 1991.

GODISH, T. *Air quality*. Boca Raton: CRC Press, LLC, 1997.

GORDON, G.E. Receptor models. **Environmental Science and Technology**, v.14, p. 792-800, 1980.

GORDON, G.E.; ZOLLER, W.H.; KOWALCZYK, G.S.; RHEINGROVER, S.W. Composition of source components needed for aerosol receptor models. In *Atmospheric Aerosol: Source Air/Quality Relationships*, E.S. Macias and P.K. Hopke, Eds. American Chemical Society, Washington, D.C, pp. 51-74, 1981.

GORDON, G.E. Receptor models. **Environmental Science and Technology**, v. 22 (10), p.1132-1142, 1988.

GOUVEIA, N. Health effects of ambient air pollution. 2nd Conference of the Brazilian Association for Aerosol Research, BAAR, Rio de Janeiro, 2011.

GUPTA, A.K.; KARAR, K.; SRIVASTAVA, A. Chemical mass balance source apportionment of PM₁₀ and TSP in residential and industrial sites of an urban region of Kolkata, India. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 279-287, 2007.

HEIDAM, N.Z., WAHLIN, P., CHRISTENSEN, J.H. Tropospheric gases and aerosols in Northeast Greenland. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 56, p. 2616-278, 1999.

HENRY, R.C. Stability analysis of receptor models that use least squares fitting. In *Proceedings: Receptor Models Applied to Contemporary Air Pollution Problems*, P.K. Hopke and S.L. Dattner, Eds. Air Pollution Control Association, Pittsburgh, PA, pp. 141-162, 1982.

HENRY, R. C. Current factor analysis models are ill-posed. **Atmospheric Environment**, v.21, p. 1815-1820, 1987.

HENRY, R.C. Dealing with near collinearity in chemical mass balance receptor models. *Atmos. Environ.*, **26A**(5): 933-938, 1992.

HIDY, G.M. and FRIEDLANDER, S.K. The nature of the Los Angeles aerosol. In *Proceedings of the Second International Clean Air Congress*, H.M. Englund and W.T. Beery, Eds. Academic Press, New York, pp. 391 - 404, 1971.

HIDY, G.M. & VENKATARAMAN, C. The chemical mass balance method for estimating atmospheric particle sources in Southern California. **Chem. Eng. Comm**, v. 151, p. 187-209, 1996.

HOBBS, P.V. *Aerosol ó Cloud ó Climate Interactions*. USA: California: Academic Press, Inc., 1993.

HOPKE, P.K. **An Introduction to receptor Modeling**. In: HOPKE, P. K. (Ed.) *Receptor Modeling for Air Quality Management*. USA, New York: Elsevier, 1991.

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

HOPKE, P.K. **Receptor Modeling in Environmental Chemistry**, USA. New York: John Wiley, 1985.

HOPKE, P. K.; ITO, K.; MAR, T.; CHRISTENSEN, W. F.; EATOUGH, D. J.; HENRY, R. C.; KIM, E.; LADEN, F.; LALL, R.; LARSON, T. V.; LIU, H.; NEAS, L. PINTO, J.; STOLZEL, M.; SUH, H.; PAATERO, P.; THURSTON, G. D. PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results. **Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology**, v.16, p. 275-286, 2006.

HU, T.; LI, X.; DONG, J.; RONG, B.; SHEN, Z.; CAO, J. LEE, S.; CHOW, J.C.; WATSON, J.G.. *Morphology and elemental composition of dustfall particles inside emperor Qin's Terra Cota Warriors and Horse Museum*. China Particology. v. 4, n. 6, 2006. p. 346-351.

HYSLOP, N.P. Impaired visibility: the air pollution people see. *Atmospheric Environment*. v. 43, 2009. p. 182-195.

INMET. Instituto Nacional de Meteorologia ó Normais Climatológicas. Disponível em: <<http://www.inmet.gov.br/html/clima/>>. Acesso em 06/04/2011.

JACOBSON, M.Z. *Atmospheric Pollution ó History, science and regulation*. Cambridge University Press. 2002.

JOLLIFFE, I.T. **Principal Component Analysis**. USA, New York: Springer, 2002.

JOHNSON, R. A; WICHERN, D. W. **Applied Multivariate Statistical Analysis**, USA: Prentice Hall, 2007.

LIU, K.N., *An Introduction to Atmospheric Radiation*, 2 ed, Academic Press, Amsterdam, 2002.

KERMINEN, V.M.; PIRJOLA, L.; BOY, M.; ESKOLA, A.; TEINILÄ, K.; LAAKSO, L.; ASMI, A.; HIENOLA, A.; LAURI, A. ; VAINIO, V. ; LEHTINEN, K. ; KULMALA, M. *Interaction between SO₂ and submicron atmosphere particles, Finland*. Atmospheric Research, v. 54, p. 41-57, 2000.

KIM, B.M.; HENRY, R. C. Analysis of multicollinearity indicators and influential species for chemical mass balance receptor model. In *Transactions, Receptor Models in Air Resources*

& Waste Management Association, Pittsburgh, PA, pp.

KIM, M.; DESHPANDE, S.R.; CRIST, K.C. Source apportionment of fine particulate matter (PM_{2.5}) at a rural Ohio River Valley site. **Atmospheric Environment** **41**, 9231-9243 (doi: 10.1016/j.atmosenv.2007.07.061), 2007.

KNEIP, T.J.; KLEINMAN, M.T.; EISENBUD, M. Relative contribution of emission sources to the total airborne particulates in New York City. In *3rd IUAPPA Clean Air Congress*, 1972.

KONDRATYEV, K.Y.; IVLEV, L.S.; KRAPIVIN, V.F.; VAROTOS, C.A. *Atmospheric Aerosol Properties: formation, process and impacts*. New York: Springer, 2006.

KOWALCZYK, G.S.; CHOQUETTE, C.E.; GORDON, G.E. Chemical element balances and identification of air pollution sources in Washington, DC. **Atmospheric Environment**, v.12, p. 1143-1153, 1978.

LAJ, P.; KLAUSEN, J.; BILDE, M.; DUELMER, C.P.; PAPPALARDO, G.; CLERBAUX, C.; BALTENSPERGER, U.; HJORTH, J.; SIMPSON, D.; REIMANN, S.; COHEUR, P.-F.; RICHTER, A.; DE MAZIÈRE, M.; RUDICH, Y.; MCFIGGANS, G.; TORSETH, K.; WIEDENSOHLER, A.; MORIN, S.; SCHULZ, M.; ALLAN, J.D. *Measuring Atmospheric Composition Change*. **Atmospheric Environment**, v.43, p. 5351-5414, 2009.

LATHA, K. M.; BADARINATH, K. V. S. Shortwave radiative forcing efficiency of urban aerosols - a case study using ground based measurements. **Chemosphere**, v. 58, p. 217-220, 2005.

LEE, E.; CHAN, C.K.; PAATERO, P. Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, v.33, p. 3201-3212, 1999.

MARTINS, L.C.; LATORRE, M.R.D.O.; CARDOSO, M.R.A.; GONÇALVES, F.L.T.; SALDIVA, P.H.N.; BRAGA, A.L.F. Poluição atmosférica e atendimentos por pneumonia e gripe em São Paulo, Brasil. *Rev Saúde Pública*;36:88-94, 2002.

MASCLET, P.; CACHIER, H. L'aérosol atmosphérique. Caractéristiques physico-chimiques: air quality = Atmospheric particles. Physicochemical characteristics. *Analisis Magazine* 26, n. 9, 1998.

MASON, B. *Principles of Geochemistry*. John Wiley & Sons Inc., 3^a ed, Dez, 1967.

MONTGOMERY, D.C.; PECK, E. A.; VINING, G. G. **Introduction to Linear Regression Analysis**, USA: Wiley & Interscience Publication, 2001.

NORRIS, G.; VEDANTHAM, R.; DUVALL, R.; HENRY, R. C. EPA **Unmix 6.0 Fundamentals and User Guide**. U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, 2007.

..., C. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0
Environmental Protection Agency, Office of Research and

OYAMA, B.S. **Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo**. Dissertação de mestrado, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 2010.

PAATERO, P.; TAPPER, U. Analysis of different modes of factor analysis as least square fit problems. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.18, p. 183-194, 1993.

PAATERO, P; TAPPER, U. Positive Matrix Factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. **Environmetrics**, v.5, p.111-126, 1994.

PAATERO, P. The Multilinear Engine: a Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the N-Way Parallel Factor Analysis Model; **J. Computat. Graph. Stat**, v. 8, p.854-888, 1999.

PÉLASSY, P. La composition chimique de l'aérosol atmosphérique de Yaounde (Cameroun) et la recherche de ses sources. **Atmospheric Environment**, 18, n. 10, 2245-2259, 1984.

RAES, F.; DINGENEN, R.V.; VIGNATI, E.; WILSON, J.; PUTAUD, J.P.; SEINFELD, J.H.; ADAMS, P. Formation and cycling of aerosol in the global troposphere, *Atmospheric Environment*, v. 34, p. 4215-4240, 2000.

RAHN, K.A. The Chemical Composition of the Atmospheric Aerosol. Kingston, Rhode Island: Graduate School of Oceanography, University of Rhode Island, 1976.

RAMADAN, Z.; EICKHOUT, B.; SONG, X.-H.; BUYDENS, L.M.C.; HOPKE, P.K. Comparison of Positive Matrix Factorization and Multilinear Engine for the source apportionment of particulate pollutants. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 66, p. 15-28, 2003.

REIS JUNIOR, N. C. ; SANTOS, J. M. ; RIGO, M. ; SOUZA, A. L. G. P. O. ; MENEGUSSI, L. R. Source apportionment study for dustfall (dry deposition) in Vitória-ES Brazil. In: European Aerosol Conference, 2009, Karlsruhe - Alemanha. Proceedings of the 2009 European Aerosol Conference. Karlsruhe - Alemanha : GESELLSCHAFT FÜR AEROSOLFORSCHUNG e.V., 2009.

REFF, A.; EBERLY, S.I.; BHAVE, P.V. Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods. **J. Air & Waste Manage. Assoc.**, v. 57, p. 146-154, 2007.

SALDIVA, P.H.N.; FREITAS, C.; BREMNER, S.A.; GOUVEIA, N.; PEREIRA, L.A.A. Interações e órbitas e sua relação com a poluição atmosférica em São Paulo, 1993 a 1997. *Rev. Saúde Pública*; 38(6): 751-7, 2004.

SAMARA, C. Chemical mass balance source apportionment of TSP in a lignite-burning area of Western Macedonia, Greece. **Atmospheric Environment**, v.39, p. 6430-6443, 2005.

- TRINDADE, M.F., The influence of meteorological conditions on particulate matter concentration in São Paulo, Brazil. *Environmental Pollution*, 116, 2008.
- SANCHEZ-CCOYLLO, O.R., YNOUE, Y.R., MARTINS, D.L., ASTOLFO, MIRANDA, M.R., FREITAS, D.E., BORGES, S.A., FORNARO, A., MOREIRA, A., MARIA F. ANDRADE, F.M. *Vehicular particulate matter emissions from Road tunnels in São Paulo city, Brazil. Environmental Monitoring and Assessment*. DOI 10.1007/s10661-008-0198-5, 2008.
- SANTOS, J. M.; REIS, N. C. **Caracterização e quantificação de partículas sedimentadas na Região da Grande Vitória**. 2011.
- SAXENA, V. K.; SAHOCAL, YU.; ANDERSON, J. Impact of stratospheric volcanic aerosols on climate: evidence for aerosol shortwave and longwave forcing in the southeastern U.S., *Atmospheric Environment* Vol. 31, No. 24, pp. 4211-4221, 1997.
- SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D.W. Particulate air pollution and daily mortality in Steubenville, Ohio. *Am J Epidemiol*;135;12-9, 1992.
- SEINFELD, J.H; PANDIS, S.N. *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. Wiley Interscience, 2ª ed, 2006.
- SHEPHERD, J. M.; BURIAN, S. J. Detection of Urban-Induced Rainfall Anomalies in Major Coastal City, *Earth Interactions*, 1, nº 6, 1-17, 2003.
- SHEPHERD, M. Perspective for managing PM. Disponível em: <<http://www.naersto.org/section.src?SID=6>>, acesso em março de 2009.
- SRIVASTAVA, A.; JAIN, V.K. Seasonal trends in coarse and fine particles sources in Delhi by the chemical mass balance receptor model. *Journal of Hazardous Material*, v. 144, p. 283-291, 2007.
- STERN, A.C. *Air Pollution*, 3ª ed. Academic Press, New York. 1976-86
- STERN, A.C.; BOUBEL, R.W.; TURNER, D.B.; FOX, D.L. *Fundamentals of Air Pollution*. 2ª ed., Academic Press, San Diego, 1984.
- STOCK, J.H; WATSON, M.W. *Econometria*. Addison Wesley, São Paulo, 2004.
- SWIETLICKI, E.; KEMP, K.; WAHLIN, P.; BARTNICKI, J.; JALKANEN, L.; KREJCI, R. Source-receptor relationships for heavy metals in the European atmosphere. *Nuclear Instruments and Methods B*, v. 150, p. 3226331, 1999.
- TANG, I. N.; WONG, W. T.; & MUNKELWITZ. The relative importance of atmospheric sulphates and nitrates on visibility reduction. *Atmospheric Environment*, 12, 246362471, 1981.
- TRINDADE, C. C. **Avaliação do uso de diferentes modelos receptores com dados de PM_{2,5}: balanço químico de massa (BQM) e fatoração de matriz positiva (FMP)**.

ma de Pós-graduação em Engenharia Ambiental,
to, 2009.

TRIPATHI, B.D.; TRIPATHI, A.; MISRA, K. Atmospheric dustfall deposits in Varanasi City. *Atmospheric Environment*. v. 25B, n. 1, 1991. p. 109-112.

U.S.EPA. Environmental Protection Agency of the United States. **EPA-CMB8.2 Users Manual**. Research Triangle Park, NC 27711, 2004

U.S.EPA. Environmental Protection Agency of the United States. **SPECIATE version 4.2**. United States, 2008. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/software/speciate/>>

U.S.EPA. Environmental Protection Agency of the United States. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/scram/receptorindex.htm/>> . Acesso em 4 de março de 2010.

U.S.EPA. Environmental Protection Agency of the United States. Disponível em: <<http://www.epa.gov/eogapt1/bces/module3/category/category.htm#total>>. Acesso em: 4 de março de 2010.

VALLACK, H. W.; SHILLITO, D. E. *Atmospheric Environment*. v. 32, (1989). p. 2737-2744.

VANDARAJAN, C. **Development of a Source-Meteorology-Receptor (SMR) Approach using Fine Particulate Intermittent Monitored Concentration Data for Urban Areas in Ohio**. Pd. D, Dissertation, University of Toledo, 2007.

VIANA, V.; KUHNBUSCH, T.A.J.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; HARRISON, R.M.; HOPKE, P.K.; WINIWARTER, W.; VALLIUS, M.; SZIDAT, S.; PRÉVÔT, A.S.H.; HUEGLIN, C.; BLOEMEN, H.; WAHLIN, P.; VECCHI, R.; MIRANDA, A.I.; KASPERGIEBL, A.; MAENHAUT, W.; HITZENBERGER, R. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. **Journal of Aerosol Science**, v. 42, p. 3820-3832, 2008.

WATSON, J.G. **Chemical element balance receptor model methodology for assessing the sources of fine and total suspended particulate matter in Portland, Oregon**. Ph.D. Dissertation, Oregon Graduate Center, Beaverton, OR, Beaverton, OR, 1979.

WATSON, J.G. Overview of receptor model principles. *JAPCA* **34**: 619-23, 1984.

WATSON, J.G., COOPER, J.A. AND J.J. HUNTZICKER. The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model. **Atmospheric Environment**, v.18, p. 1347-55, 1984.

WATSON, J.G., N.F. ROBINSON, J.C. CHOW, R.C. HENRY, B.M. KIM, T.G. PACE, E.L. MEYER AND Q. NGUYEN. The USEPA/DRI chemical mass balance receptor model, CMB 7.0. *Environmental Software*, v. 5, p. 38-49, 1990.

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**, v.49, p.1093-1136, 2002.

- or model with a physical approach. Proceedings of the Arctic Air Chemistry, Copenhagen, 8610 September 1992;
- WAHLIN, P. A receptor model applied to aerosol data from Northeastern Greenland. Proceedings of the Fifth International Symposium on Arctic Air Chemistry, Copenhagen, 8610 September 1992; NERI Technical Report n° 70, 1993b.
- WAHLIN, P. One year's continuous aerosol sampling at Summit in Central Greenland. Chemical Exchange Between the Atmosphere and Polar Snow. NATO ASI Series, Vol. I 43. Springer, Berlin, Heidelberg, 1996.
- WAHLIN, P., PALMGREN, F., VAN DINGENEN, R. Experimental studies of ultrafine particles in streets and the relationship to traffic. **Atmospheric Environment**, v. 35, p. S636-S69, 2001.
- WAHLIN, P. COPREM ó A multivariate receptor model with a physical approach. **Atmospheric Environment**, v. 37, p. 4861-4867, 2003.
- WAHLIN, P.; BERKOWICZ, R.; PALMGREN, F. Characterisation of traffic-generated particulate matter in Copenhagen. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 2151-2159, 2006.
- WHITBY, K. T., CANTRELL, B. Fine particles, *Proc. Int. Confe. Environmental Sensing and Assessment*, Las Vegas, NV, Institute of Electrical and Electronic Engineers, 1976.
- WHITE, W.H. AND E.S. MACIAS. Chemical mass balancing with ill defined sources: Regional apportionment in the California desert. **Atmospheric Environment**, **25A**(8): 1547-1557, 1991.
- WHO ó WORLD HEALTH ORGANIZATION. **WHO Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide. Global Update 2005. Summary of Risk Assessment.** Geneva, 2006. Disponível em <<http://www.who.int/phe/air/aqg2006execsum.pdf>>. Acesso em 16 mar. 2009.
- WINCHESTER, J.W.; NIFONG, G.D. WWater pollution in Lake Michigan by trace elements from aerosol fallout. *Water Air and Soil Pollution*, **1**: 50-64, 1971.
- YATES, F. The analysis of replicated experiments when the field results are incomplete. *The Empire Journal of Experimental Agriculture*, v. 1, p. 129, 1933.
- YATKIN, S.; BAYRAM, A. TSP, PM depositions, and trace elements in the vicinity of a cement plant and their source apportionments using chemical mass balance model in Izmir, Turkey. **Environ Monit Asses**, v. 167, p. 167-125, 2009.
- YNOUE, R.Y., *Modelagem Numérica da Formação, crescimento e Transporte das Partículas Inorgânicas Secundárias Constituintes do Aerossol Urbano na Região Metropolitana de São Paulo*. Tese de doutorado do Instituto de Astronomia Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, 2004.
- ZHANG, X.X.; SHI, P.J.; LIU, L.Y.; TANG, Y.; CAO, H.W.; ZHANG, X.N.; HU, X.; GUO, L.L.; LUE, Y.L.; QU, Z.Q.; JIA, Z.J.; YANG, Y.Y. Ambient TSP concentration and dustfall



PDF
Complete

*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

distribution and temporal variability. **Atmospheric**
mosenv.2010.01.035.



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Anexos



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Anexo - A

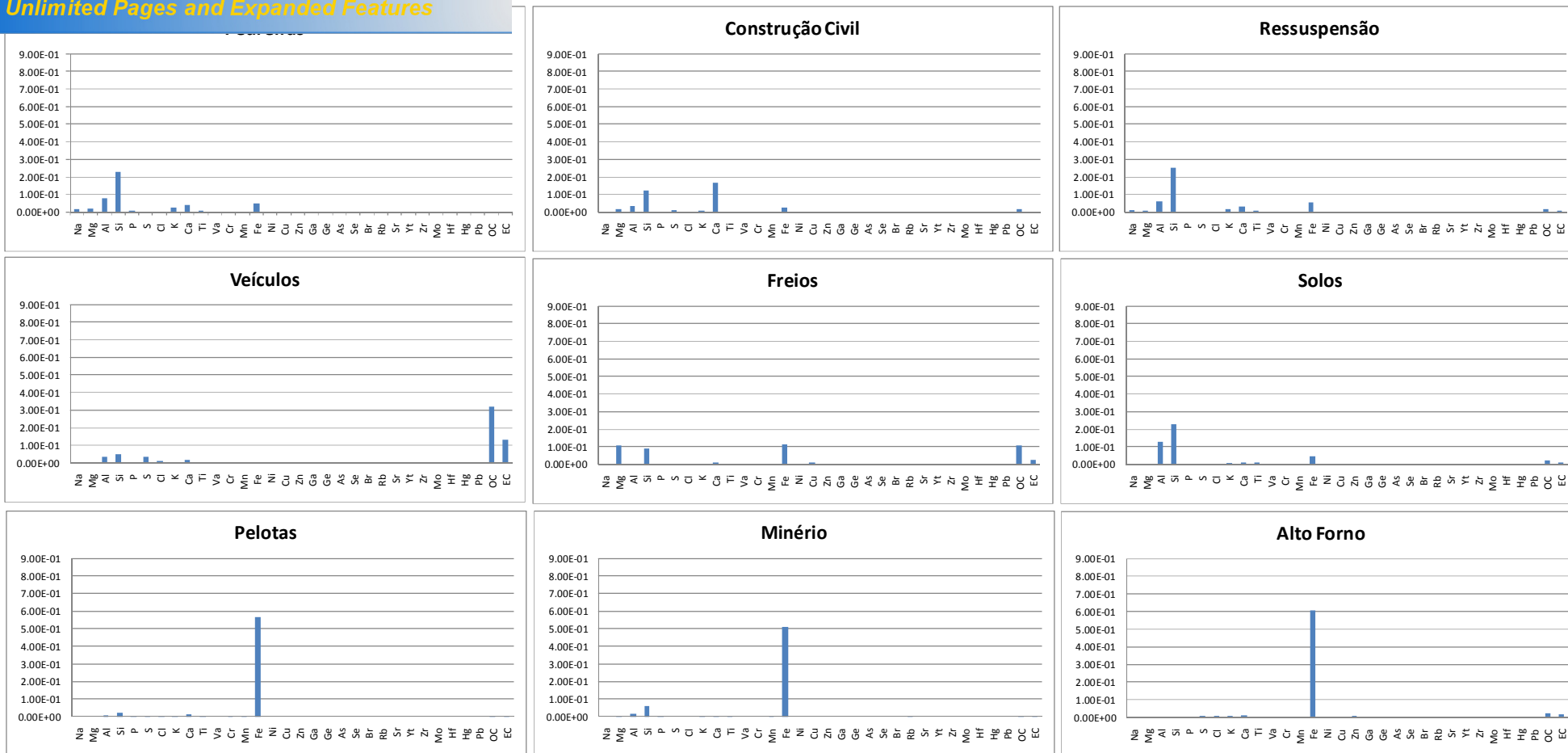


Figura A1 ó Representação gráfica dos perfis das fontes utilizadas como dados de entrada para o modelo BQM.

(Continuação)

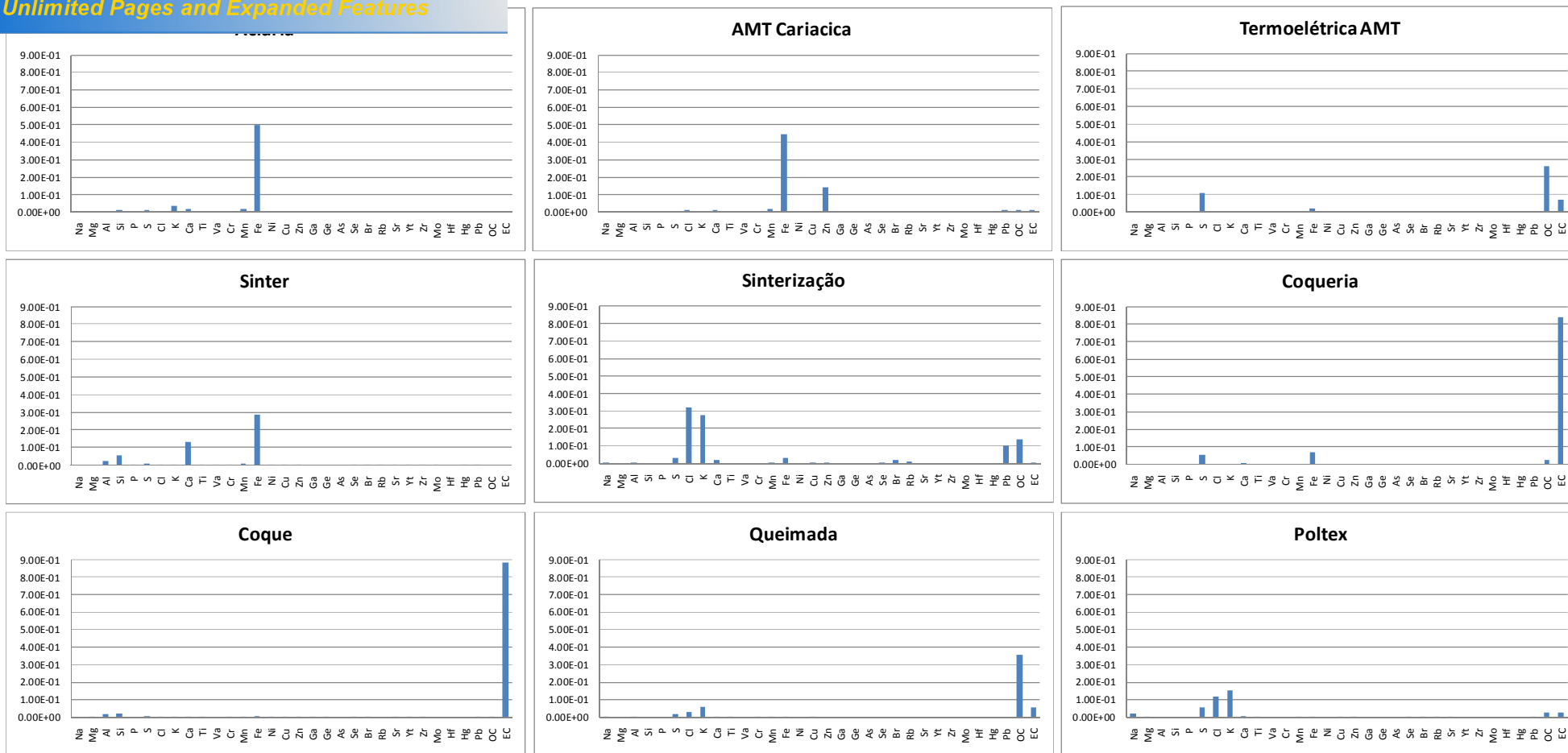


Figura A1 ó Representação gráfica dos perfis das fontes utilizadas como dados de entrada para o modelo BQM.

(Continuação)

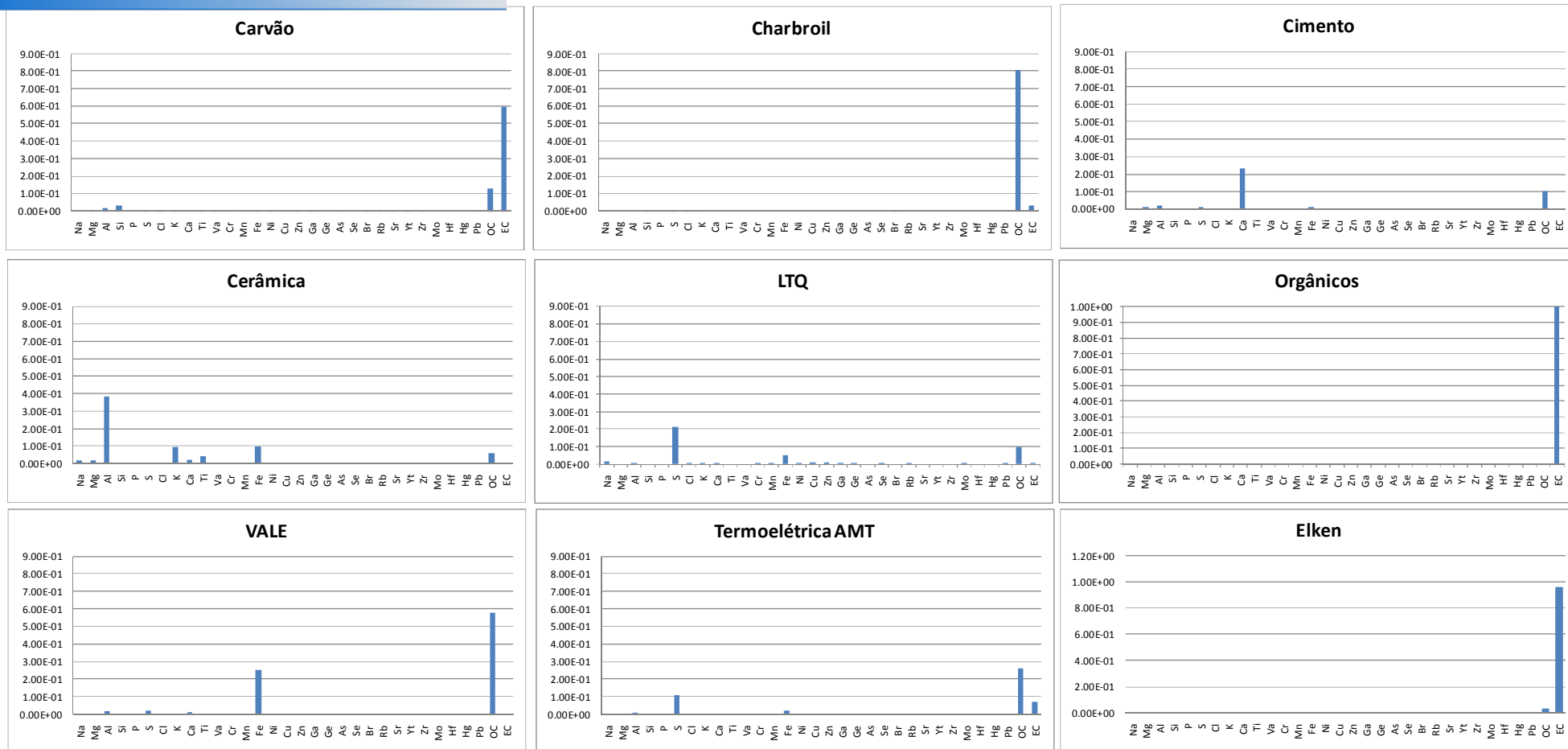


Figura A1 ó Representação gráfica dos perfis das fontes utilizadas como dados de entrada para o modelo BQM. (Conclusão)

AI. Dados das estações de monitoramento de partículas sedimentáveis.

Nome da estação	Endereço	Coordenada s UTM sul	Coordenadas UTM oeste	Nível do mar
R01 Laranjeiras	Hospital Dório Silva Av. CIVIT s/n Laranjeiras 29.165-240 Serra ES	795.593.275	-20.446.253.878	26
R02 Carapina	Companhia Siderúrgica de Tubarão Arcelor Mittal Av Brigadeiro Eduardo Gomes, 930 29.163-970 Serra ES	791.692.213 -40.256409 S 7.762.824	-20.355.206.755 -20.22769 W 368.755	35
R03 Jardim Camburi	Unidade de Saúde Jardim Camburi Rua Belmiro Teixeira Pimenta s/n Jardim Camburi 29.090-600 Vitória ES	788.070.025	-20.270.275.193	5
R04 Enseada	Corpo de Bombeiros Rua Ten. Mario Francisco de Brito, 100 Enseada do Suá 29.050-555 Vitória ES	780.611.804	-20.119.411.538	0
R05 Vitória Centro	Ministério da Fazenda Av. Jerônimo Monteiro, 96 Centro 29010-002 Vitória ES	781.651.228	-20.113.961.357	8
Vitória-Centro (Banca)	Banca de Jornais Em frente a estação R05 Esquina da Av. Jerônimo Monteiro c/ Rua Pientrângelo Biasi Centro Vitória ES	781.647.030	-20.113.862.557	7
R06 Ibes	4º Batalhão da Polícia Militar Av Nossa Senhora da Penha, 118 Ibes 29.108-330 Vila Velha ES	777.955.042	-20.031.938.954	4
R07 VV Centro	Colégio Marista Nossa Senhora da Penha Av. Champagnat, 925 Centro 29100-012 Vila Velha ES	777.813.419	-20.032.593.189	5
R08 Cariacica	CEASA Coordenadoria da Defesa Agropecuária Rod BR. 262 KM 6,5 s/n Vila Capixaba 29.145-906 Cariacica ES	783.240.315	-20.135.100.881	18
36SENAC	Hotel SENAC Ilha do Boi Rua Bráulio Macedo, 417 Ilha do Boi 29.052-640 Vitória ES	781.338.121	-20.114.793.660	36
Chube Italo	Chube Italo Brasileiro do Espírito Santo Rua Renato N Daher Carneiro, 1036 29.052-730 Vitória ES	781.230.362	-20.112.780.586	5



Figura A1. Estação Enseada do Suá



Figura A2. Estação Cariacica



Figura A3. Estação Ibes



Figura A4. Estação Jardim Camburi



Figura A5. Estação Vitória-Centro (banca)




Figura A6. Estação Vitória-Centro (Ministério)



Figura A7. Estação Vila Velha-Centro



Figura A8. Estação Laranjeiras



Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

Anexo - B



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

14/9/10 2:30	19
14/9/10 3:30	18
14/9/10 4:30	19
14/9/10 5:30	20
14/9/10 6:30	27
14/9/10 7:30	36
14/9/10 8:30	29
14/9/10 9:30	26
14/9/10 10:30	34
14/9/10 11:30	183
14/9/10 12:30	142
14/9/10 13:30	102
14/9/10 14:30	136
14/9/10 15:30	88
14/9/10 16:30	89
14/9/10 17:30	49
14/9/10 18:30	31
14/9/10 19:30	23
14/9/10 20:30	17
14/9/10 21:30	20
14/9/10 22:30	23
14/9/10 23:30	21
15/9/10 0:30	19
15/9/10 1:30	21
15/9/10 2:30	20
15/9/10 3:30	18
15/9/10 4:30	16
15/9/10 5:30	13
15/9/10 6:30	18
15/9/10 8:30	25
15/9/10 9:30	16
15/9/10 10:30	21
15/9/10 11:30	22
15/9/10 12:30	123
15/9/10 13:30	126
15/9/10 14:30	110
15/9/10 15:30	95
15/9/10 16:30	74
15/9/10 17:30	54
15/9/10 18:30	25
15/9/10 19:30	25
15/9/10 20:30	24
15/9/10 21:30	23
15/9/10 22:30	20
15/9/10 23:30	14
16/9/10 0:30	16
16/9/10 1:30	22
16/9/10 2:30	16
16/9/10 3:30	12

Dia	Conc. µg/m ³
15/9/10 4:30	15
15/9/10 5:30	18
16/9/10 6:30	26
16/9/10 7:30	28
16/9/10 8:30	29
16/9/10 9:30	31
16/9/10 10:30	82
16/9/10 11:30	86
16/9/10 12:30	72
16/9/10 13:30	64
16/9/10 14:30	78
16/9/10 15:30	63
16/9/10 16:30	44
16/9/10 17:30	65
16/9/10 18:30	36
16/9/10 19:30	29
16/9/10 20:30	29
16/9/10 21:30	23
16/9/10 22:30	21
16/9/10 23:30	18
17/9/10 0:30	18
17/9/10 1:30	21
17/9/10 2:30	17
17/9/10 3:30	12
17/9/10 4:30	12
17/9/10 5:30	13
17/9/10 6:30	18
17/9/10 7:30	21
17/9/10 8:30	22
17/9/10 9:30	16
17/9/10 10:30	16
17/9/10 11:30	145
17/9/10 12:30	165
17/9/10 13:30	132
17/9/10 14:30	128
17/9/10 15:30	110
17/9/10 16:30	61
17/9/10 17:30	45
17/9/10 18:30	35
17/9/10 19:30	23
17/9/10 20:30	25
17/9/10 21:30	23
17/9/10 22:30	16
17/9/10 23:30	12
18/9/10 0:30	15
18/9/10 1:30	12
18/9/10 2:30	12
18/9/10 3:30	15
18/9/10 4:30	15
18/9/10 5:30	21
18/9/10 6:30	38
18/9/10 7:30	58

Dia	Conc. µg/m ³
18/9/10 8:30	83
18/9/10 9:30	79
18/9/10 10:30	84
18/9/10 11:30	82
18/9/10 12:30	51
18/9/10 13:30	61
18/9/10 14:30	59
18/9/10 15:30	51
18/9/10 16:30	48
18/9/10 17:30	42
18/9/10 18:30	39
18/9/10 19:30	45
18/9/10 20:30	37
18/9/10 21:30	21
18/9/10 22:30	24
18/9/10 23:30	16
19/9/10 0:30	12
19/9/10 1:30	6
19/9/10 2:30	55
19/9/10 3:30	10
19/9/10 4:30	3
19/9/10 5:30	12
19/9/10 7:30	27
19/9/10 8:30	34
19/9/10 9:30	29
19/9/10 10:30	29
19/9/10 11:30	35
19/9/10 12:30	50
19/9/10 13:30	38
19/9/10 14:30	42
19/9/10 15:30	47
19/9/10 16:30	31
19/9/10 17:30	26
19/9/10 18:30	45
19/9/10 19:30	30
19/9/10 20:30	36
19/9/10 21:30	34
19/9/10 22:30	33
19/9/10 23:30	35
20/9/10 0:30	28
20/9/10 1:30	38
20/9/10 2:30	11
20/9/10 3:30	9
20/9/10 4:30	11
20/9/10 5:30	20
20/9/10 6:30	22
20/9/10 7:30	51
20/9/10 8:30	84
20/9/10 9:30	67
20/9/10 10:30	76
20/9/10 11:30	63
20/9/10 12:30	56

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

20/9/10 16:30	46	22/9/10 21:30	22	24/9/10 23:30	27
20/9/10 17:30	36	22/9/10 22:30	20	25/9/10 0:30	28
20/9/10 18:30	37	22/9/10 23:30	18	25/9/10 1:30	26
20/9/10 19:30	38	23/9/10 0:30	13	25/9/10 2:30	24
20/9/10 20:30	27	23/9/10 1:30	12	25/9/10 3:30	20
20/9/10 21:30	23	23/9/10 2:30	13	25/9/10 4:30	20
20/9/10 22:30	33	23/9/10 3:30	12	25/9/10 8:30	23
20/9/10 23:30	32	23/9/10 4:30	12	25/9/10 9:30	19
21/9/10 0:30	44	23/9/10 5:30	15	25/9/10 10:30	15
21/9/10 1:30	28	23/9/10 6:30	20	25/9/10 11:30	99
21/9/10 2:30	32	23/9/10 7:30	29	25/9/10 12:30	128
21/9/10 3:30	33	23/9/10 8:30	33	25/9/10 13:30	90
21/9/10 4:30	35	23/9/10 9:30	15	25/9/10 14:30	93
21/9/10 5:30	42	23/9/10 10:30	23	25/9/10 15:30	87
21/9/10 6:30	47	23/9/10 11:30	168	25/9/10 16:30	84
21/9/10 7:30	45	23/9/10 12:30	151	25/9/10 17:30	91
21/9/10 8:30	55	23/9/10 13:30	127	25/9/10 18:30	44
21/9/10 9:30	69	23/9/10 14:30	147	25/9/10 19:30	31
21/9/10 10:30	58	23/9/10 15:30	107	25/9/10 20:30	29
21/9/10 11:30	55	23/9/10 16:30	115	25/9/10 21:30	27
21/9/10 12:30	49	23/9/10 17:30	81	25/9/10 22:30	22
21/9/10 13:30	61	23/9/10 18:30	38	25/9/10 23:30	20
21/9/10 14:30	54	23/9/10 19:30	26	26/9/10 0:30	22
21/9/10 15:30	50	23/9/10 20:30	24	26/9/10 1:30	15
21/9/10 16:30	33	23/9/10 21:30	19	26/9/10 2:30	17
21/9/10 17:30	38	23/9/10 22:30	20	26/9/10 3:30	22
21/9/10 18:30	43	23/9/10 23:30	21	26/9/10 4:30	14
21/9/10 19:30	44	24/9/10 0:30	22	26/9/10 5:30	16
21/9/10 20:30	46	24/9/10 1:30	17	26/9/10 6:30	23
21/9/10 21:30	44	24/9/10 2:30	15	26/9/10 7:30	23
21/9/10 22:30	41	24/9/10 3:30	15	26/9/10 8:30	16
21/9/10 23:30	31	24/9/10 4:30	13	26/9/10 9:30	11
22/9/10 0:30	18	24/9/10 5:30	15	26/9/10 10:30	74
22/9/10 1:30	7	24/9/10 6:30	25	26/9/10 11:30	130
22/9/10 2:30	8	24/9/10 7:30	27	26/9/10 12:30	136
22/9/10 3:30	11	24/9/10 8:30	22	26/9/10 13:30	100
22/9/10 4:30	10	24/9/10 9:30	29	26/9/10 14:30	107
22/9/10 5:30	17	24/9/10 10:30	40	26/9/10 15:30	83
22/9/10 6:30	21	24/9/10 11:30	110	26/9/10 16:30	88
22/9/10 7:30	18	24/9/10 12:30	172	26/9/10 17:30	66
22/9/10 8:30	17	24/9/10 13:30	132	26/9/10 18:30	35
22/9/10 9:30	13	24/9/10 14:30	152	26/9/10 19:30	31
22/9/10 10:30	54	24/9/10 15:30	135	26/9/10 20:30	32
22/9/10 11:30	138	24/9/10 16:30	87	26/9/10 21:30	27
22/9/10 12:30	117	24/9/10 17:30	44	26/9/10 22:30	25
22/9/10 13:30	118	24/9/10 18:30	38	26/9/10 23:30	10
22/9/10 14:30	134	24/9/10 19:30	29	27/9/10 0:30	4
22/9/10 15:30	131	24/9/10 20:30	25	27/9/10 1:30	13
22/9/10 16:30	125	24/9/10 21:30	28	27/9/10 2:30	3
22/9/10 17:30	103	24/9/10 22:30	21	27/9/10 3:30	11
				27/9/10 4:30	14
				27/9/10 5:30	16
				27/9/10 6:30	17

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

27/9/10 10:30	21	29/9/10 14:30	173	1/10/10 19:30	93
27/9/10 11:30	132	29/9/10 15:30	154	1/10/10 20:30	110
27/9/10 12:30	126	29/9/10 16:30	162	1/10/10 21:30	130
27/9/10 13:30	127	29/9/10 17:30	163	1/10/10 22:30	86
27/9/10 14:30	141	29/9/10 18:30	95	1/10/10 23:30	116
27/9/10 15:30	124	29/9/10 19:30	91	2/10/10 0:30	53
27/9/10 16:30	78	29/9/10 20:30	95	2/10/10 1:30	33
27/9/10 17:30	54	29/9/10 21:30	78	2/10/10 2:30	17
27/9/10 18:30	30	29/9/10 22:30	98	2/10/10 3:30	7
27/9/10 19:30	28	29/9/10 23:30	77	2/10/10 4:30	20
27/9/10 20:30	26	30/9/10 0:30	54	2/10/10 5:30	26
27/9/10 21:30	23	30/9/10 1:30	71	2/10/10 6:30	40
27/9/10 22:30	18	30/9/10 2:30	75	2/10/10 7:30	20
27/9/10 23:30	8	30/9/10 3:30	68	2/10/10 8:30	13
28/9/10 0:30	7	30/9/10 4:30	89	2/10/10 9:30	10
28/9/10 1:30	2	30/9/10 5:30	84	2/10/10 10:30	18
28/9/10 2:30	8	30/9/10 6:30	97	2/10/10 11:30	19
28/9/10 3:30	11	30/9/10 7:30	87	2/10/10 12:30	19
28/9/10 4:30	15	30/9/10 8:30	155	2/10/10 13:30	18
28/9/10 5:30	16	30/9/10 9:30	137	2/10/10 14:30	23
28/9/10 6:30	13	30/9/10 10:30	232	2/10/10 15:30	142
28/9/10 7:30	21	30/9/10 11:30	307	2/10/10 16:30	177
28/9/10 8:30	29	30/9/10 12:30	219	2/10/10 17:30	202
28/9/10 9:30	51	30/9/10 13:30	114	2/10/10 18:30	98
28/9/10 10:30	75	30/9/10 14:30	65	2/10/10 19:30	44
28/9/10 11:30	76	30/9/10 15:30	99	2/10/10 20:30	42
28/9/10 12:30	80	30/9/10 16:30	125	2/10/10 21:30	43
28/9/10 13:30	86	30/9/10 17:30	103	2/10/10 22:30	51
28/9/10 14:30	88	30/9/10 18:30	73	2/10/10 23:30	44
28/9/10 16:30	153	30/9/10 19:30	142	3/10/10 0:30	38
28/9/10 17:30	89	30/9/10 20:30	62	3/10/10 1:30	58
28/9/10 18:30	113	30/9/10 21:30	125	3/10/10 2:30	85
28/9/10 19:30	142	30/9/10 22:30	49	3/10/10 3:30	48
28/9/10 20:30	77	30/9/10 23:30	57	3/10/10 4:30	23
28/9/10 21:30	56	1/10/10 0:30	92	3/10/10 5:30	20
28/9/10 22:30	55	1/10/10 1:30	62	3/10/10 6:30	23
28/9/10 23:30	45	1/10/10 2:30	83	3/10/10 7:30	25
29/9/10 0:30	39	1/10/10 3:30	68	3/10/10 8:30	25
29/9/10 1:30	42	1/10/10 4:30	49	3/10/10 9:30	28
29/9/10 2:30	42	1/10/10 5:30	66	3/10/10 10:30	106
29/9/10 3:30	46	1/10/10 6:30	80	3/10/10 11:30	170
29/9/10 4:30	47	1/10/10 7:30	76	3/10/10 12:30	229
29/9/10 5:30	52	1/10/10 8:30	104	3/10/10 13:30	120
29/9/10 6:30	54	1/10/10 9:30	117	3/10/10 14:30	51
29/9/10 7:30	55	1/10/10 10:30	153	3/10/10 15:30	57
29/9/10 9:30	71	1/10/10 11:30	104	3/10/10 16:30	37
29/9/10 10:30	152	1/10/10 12:30	68	3/10/10 17:30	29
29/9/10 11:30	206	1/10/10 13:30	65	3/10/10 18:30	25
29/9/10 12:30	199	1/10/10 14:30	70	3/10/10 19:30	24
29/9/10 13:30	176	1/10/10 15:30	66	3/10/10 20:30	22
		1/10/10 16:30	62	3/10/10 21:30	19
		1/10/10 17:30	68	3/10/10 22:30	18
		1/10/10 18:30	74	3/10/10 23:30	18

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

4/10/10 3:30	22	6/10/10 5:30	133	8/10/10 10:30	33
4/10/10 4:30	22	6/10/10 6:30	146	8/10/10 11:30	93
4/10/10 5:30	28	6/10/10 7:30	138	8/10/10 12:30	123
4/10/10 6:30	36	6/10/10 8:30	101	8/10/10 13:30	158
4/10/10 7:30	64	6/10/10 9:30	106	8/10/10 14:30	73
4/10/10 8:30	49	6/10/10 10:30	72	8/10/10 15:30	44
4/10/10 9:30	50	6/10/10 11:30	47	8/10/10 16:30	61
4/10/10 10:30	44	6/10/10 12:30	53	8/10/10 17:30	45
4/10/10 11:30	48	6/10/10 13:30	51	8/10/10 18:30	44
4/10/10 12:30	45	6/10/10 14:30	45	8/10/10 19:30	61
4/10/10 13:30	53	6/10/10 15:30	52	8/10/10 20:30	109
4/10/10 14:30	64	6/10/10 16:30	41	8/10/10 21:30	64
4/10/10 15:30	70	6/10/10 17:30	48	8/10/10 22:30	76
4/10/10 16:30	63	6/10/10 18:30	56	8/10/10 23:30	87
4/10/10 17:30	63	6/10/10 19:30	57	9/10/10 0:30	19
4/10/10 18:30	49	6/10/10 20:30	45	9/10/10 1:30	27
4/10/10 19:30	47	6/10/10 21:30	44	9/10/10 3:30	16
4/10/10 20:30	58	6/10/10 22:30	32	9/10/10 4:30	20
4/10/10 21:30	67	6/10/10 23:30	22	9/10/10 5:30	13
4/10/10 22:30	49	7/10/10 0:30	19	9/10/10 6:30	32
4/10/10 23:30	30	7/10/10 1:30	16	9/10/10 7:30	53
5/10/10 0:30	18	7/10/10 2:30	20	9/10/10 8:30	50
5/10/10 1:30	12	7/10/10 3:30	22	9/10/10 9:30	45
5/10/10 2:30	15	7/10/10 4:30	24	9/10/10 10:30	45
5/10/10 3:30	14	7/10/10 5:30	30	9/10/10 11:30	40
5/10/10 4:30	17	7/10/10 6:30	29	9/10/10 12:30	70
5/10/10 5:30	20	7/10/10 7:30	28	9/10/10 13:30	62
5/10/10 6:30	22	7/10/10 8:30	22	9/10/10 14:30	89
5/10/10 7:30	29	7/10/10 9:30	21	9/10/10 15:30	59
5/10/10 8:30	40	7/10/10 10:30	32	9/10/10 16:30	51
5/10/10 9:30	37	7/10/10 11:30	32	9/10/10 17:30	60
5/10/10 10:30	56	7/10/10 12:30	22	9/10/10 18:30	61
5/10/10 11:30	98	7/10/10 13:30	32	9/10/10 19:30	58
5/10/10 12:30	110	7/10/10 14:30	66	9/10/10 20:30	55
5/10/10 13:30	97	7/10/10 15:30	182	9/10/10 21:30	64
5/10/10 14:30	101	7/10/10 16:30	79	9/10/10 22:30	32
5/10/10 15:30	92	7/10/10 17:30	86	9/10/10 23:30	21
5/10/10 16:30	54	7/10/10 18:30	39	10/10/10 0:30	16
5/10/10 17:30	38	7/10/10 19:30	34	10/10/10 1:30	16
5/10/10 18:30	33	7/10/10 20:30	30	10/10/10 2:30	17
5/10/10 19:30	33	7/10/10 21:30	26	10/10/10 3:30	15
5/10/10 20:30	37	7/10/10 22:30	25	10/10/10 4:30	17
5/10/10 21:30	35	7/10/10 23:30	20	10/10/10 5:30	16
5/10/10 22:30	34	8/10/10 0:30	22	10/10/10 6:30	19
5/10/10 23:30	38	8/10/10 1:30	19	10/10/10 7:30	18
6/10/10 0:30	34	8/10/10 2:30	15	10/10/10 8:30	28
6/10/10 1:30	46	8/10/10 3:30	16	10/10/10 9:30	30
6/10/10 2:30	49	8/10/10 4:30	19	10/10/10 10:30	32
6/10/10 3:30	81	8/10/10 5:30	26	10/10/10 11:30	36
6/10/10 4:30	143	8/10/10 6:30	41	10/10/10 12:30	30
		8/10/10 7:30	33	10/10/10 14:30	30
		8/10/10 8:30	50	10/10/10 15:30	34
		8/10/10 9:30	47	10/10/10 16:30	41

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

10/10/10 20:30	38	10/10/10 22:30	29	15/10/10 3:30	22
10/10/10 21:30	46	10/10/10 23:30	21	15/10/10 4:30	19
10/10/10 22:30	24	11/10/10 0:30	20	15/10/10 5:30	19
10/10/10 23:30	21	11/10/10 1:30	12	15/10/10 6:30	18
11/10/10 0:30	20	11/10/10 2:30	15	15/10/10 7:30	28
11/10/10 1:30	12	11/10/10 3:30	14	15/10/10 8:30	27
11/10/10 2:30	15	11/10/10 4:30	24	15/10/10 9:30	26
11/10/10 3:30	14	11/10/10 5:30	23	15/10/10 10:30	24
11/10/10 4:30	24	11/10/10 6:30	30	15/10/10 11:30	22
11/10/10 5:30	23	11/10/10 7:30	43	15/10/10 12:30	54
11/10/10 6:30	30	11/10/10 8:30	49	15/10/10 13:30	87
11/10/10 7:30	43	11/10/10 9:30	52	15/10/10 14:30	70
11/10/10 8:30	49	11/10/10 10:30	52	15/10/10 15:30	75
11/10/10 9:30	52	11/10/10 11:30	37	15/10/10 16:30	38
11/10/10 10:30	52	11/10/10 12:30	38	15/10/10 17:30	23
11/10/10 11:30	37	11/10/10 13:30	39	15/10/10 18:30	34
11/10/10 12:30	38	11/10/10 14:30	52	15/10/10 19:30	29
11/10/10 13:30	39	11/10/10 15:30	46	15/10/10 20:30	29
11/10/10 14:30	52	11/10/10 16:30	39	15/10/10 21:30	26
11/10/10 15:30	46	11/10/10 17:30	43	15/10/10 22:30	20
11/10/10 16:30	39	11/10/10 18:30	46	15/10/10 23:30	19
11/10/10 17:30	43	11/10/10 19:30	55	16/10/10 0:30	20
11/10/10 18:30	46	11/10/10 20:30	44	16/10/10 1:30	23
11/10/10 19:30	55	11/10/10 21:30	33	16/10/10 2:30	9
11/10/10 20:30	44	11/10/10 22:30	27	16/10/10 3:30	13
11/10/10 21:30	33	11/10/10 23:30	15	16/10/10 4:30	7
11/10/10 22:30	27	12/10/10 0:30	12	16/10/10 5:30	8
11/10/10 23:30	15	12/10/10 1:30	8	16/10/10 6:30	10
12/10/10 0:30	12	12/10/10 2:30	10	16/10/10 7:30	13
12/10/10 1:30	8	12/10/10 3:30	8	16/10/10 8:30	14
12/10/10 2:30	10	12/10/10 4:30	9	16/10/10 9:30	16
12/10/10 3:30	8	12/10/10 5:30	10	16/10/10 10:30	23
12/10/10 4:30	9	12/10/10 6:30	12	16/10/10 11:30	95
12/10/10 5:30	10	12/10/10 7:30	27	16/10/10 12:30	107
12/10/10 6:30	12	12/10/10 8:30	35	16/10/10 13:30	107
12/10/10 7:30	27	12/10/10 9:30	28	16/10/10 14:30	125
12/10/10 8:30	35	12/10/10 10:30	27	16/10/10 15:30	97
12/10/10 9:30	28	12/10/10 11:30	36	16/10/10 16:30	82
12/10/10 10:30	27	12/10/10 12:30	41	16/10/10 17:30	83
12/10/10 11:30	36	12/10/10 13:30	41	16/10/10 18:30	54
12/10/10 12:30	41	12/10/10 14:30	76	16/10/10 19:30	26
12/10/10 13:30	41	12/10/10 15:30	58	16/10/10 20:30	27
12/10/10 14:30	76	12/10/10 16:30	97	16/10/10 21:30	25
12/10/10 15:30	58	12/10/10 17:30	70	16/10/10 22:30	21
12/10/10 16:30	97	12/10/10 18:30	61	16/10/10 23:30	17
12/10/10 17:30	70	12/10/10 19:30	60	17/10/10 0:30	15
12/10/10 18:30	61	12/10/10 20:30	49	17/10/10 1:30	14
12/10/10 19:30	60	12/10/10 21:30	53	17/10/10 2:30	16
12/10/10 20:30	49	13/10/10 1:30	16	17/10/10 3:30	18
12/10/10 21:30	53	13/10/10 2:30	15	17/10/10 4:30	17
		13/10/10 3:30	16	17/10/10 5:30	20
		13/10/10 4:30	16	17/10/10 6:30	23
		13/10/10 5:30	19	17/10/10 7:30	20
		13/10/10 6:30	36		
		13/10/10 7:30	57		
		13/10/10 8:30	60		
		13/10/10 9:30	56		
		13/10/10 10:30	52		
		13/10/10 11:30	40		
		13/10/10 12:30	46		
		13/10/10 13:30	58		
		13/10/10 14:30	61		
		13/10/10 15:30	54		
		13/10/10 16:30	83		
		13/10/10 17:30	82		
		13/10/10 18:30	103		
		13/10/10 19:30	90		
		13/10/10 20:30	81		
		13/10/10 21:30	103		
		13/10/10 22:30	91		
		13/10/10 23:30	51		
		14/10/10 0:30	36		
		14/10/10 1:30	22		
		14/10/10 2:30	27		
		14/10/10 3:30	26		
		14/10/10 4:30	19		
		14/10/10 5:30	33		
		14/10/10 6:30	40		
		14/10/10 7:30	48		
		14/10/10 8:30	53		
		14/10/10 9:30	63		
		14/10/10 10:30	47		
		14/10/10 11:30	64		
		14/10/10 12:30	60		
		14/10/10 13:30	64		
		14/10/10 14:30	71		
		14/10/10 15:30	72		
		14/10/10 16:30	33		
		14/10/10 17:30	39		
		14/10/10 18:30	43		
		14/10/10 19:30	49		
		14/10/10 20:30	29		
		14/10/10 21:30	26		
		14/10/10 22:30	27		
		14/10/10 23:30	24		
		15/10/10 0:30	23		
		15/10/10 1:30	22		
		15/10/10 2:30	25		

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

17/10/10 11:30	150	19/10/10 13:30	63	21/10/10 18:30	41
17/10/10 12:30	151	19/10/10 14:30	59	21/10/10 19:30	33
17/10/10 13:30	141	19/10/10 15:30	62	21/10/10 20:30	36
17/10/10 14:30	131	19/10/10 16:30	52	21/10/10 21:30	35
17/10/10 15:30	113	19/10/10 17:30	55	21/10/10 22:30	26
17/10/10 16:30	111	19/10/10 18:30	64	21/10/10 23:30	18
17/10/10 17:30	66	19/10/10 19:30	48	22/10/10 0:30	17
17/10/10 18:30	44	19/10/10 20:30	45	22/10/10 1:30	16
17/10/10 19:30	30	19/10/10 21:30	40	22/10/10 2:30	16
17/10/10 20:30	27	19/10/10 22:30	31	22/10/10 3:30	16
17/10/10 21:30	24	19/10/10 23:30	29	22/10/10 4:30	22
17/10/10 22:30	23	20/10/10 0:30	29	22/10/10 5:30	23
17/10/10 23:30	22	20/10/10 1:30	21	22/10/10 6:30	27
18/10/10 0:30	21	20/10/10 2:30	20	22/10/10 7:30	25
18/10/10 1:30	18	20/10/10 3:30	20	22/10/10 8:30	39
18/10/10 2:30	25	20/10/10 4:30	25	22/10/10 9:30	55
18/10/10 3:30	13	20/10/10 5:30	49	22/10/10 10:30	54
18/10/10 4:30	25	20/10/10 6:30	60	22/10/10 11:30	58
18/10/10 5:30	23	20/10/10 7:30	83	22/10/10 12:30	39
18/10/10 6:30	30	20/10/10 8:30	92	22/10/10 13:30	37
18/10/10 7:30	40	20/10/10 9:30	100	22/10/10 14:30	48
18/10/10 8:30	46	20/10/10 10:30	61	22/10/10 15:30	33
18/10/10 9:30	44	20/10/10 11:30	60	22/10/10 16:30	27
18/10/10 10:30	32	20/10/10 12:30	56	22/10/10 17:30	28
18/10/10 11:30	31	20/10/10 13:30	55	22/10/10 18:30	34
18/10/10 12:30	35	20/10/10 14:30	50	22/10/10 19:30	36
18/10/10 13:30	33	20/10/10 15:30	40	22/10/10 20:30	29
18/10/10 14:30	231	20/10/10 16:30	51	22/10/10 21:30	27
18/10/10 15:30	132	20/10/10 17:30	55	22/10/10 22:30	17
18/10/10 16:30	67	20/10/10 18:30	50	22/10/10 23:30	18
18/10/10 17:30	49	20/10/10 19:30	56	23/10/10 0:30	20
18/10/10 18:30	55	20/10/10 20:30	53	23/10/10 1:30	19
18/10/10 19:30	64	20/10/10 21:30	59	23/10/10 2:30	13
18/10/10 20:30	20	20/10/10 22:30	55	23/10/10 3:30	13
18/10/10 21:30	15	20/10/10 23:30	42	23/10/10 4:30	19
18/10/10 22:30	6	21/10/10 0:30	36	23/10/10 5:30	19
18/10/10 23:30	2	21/10/10 1:30	41	23/10/10 6:30	16
19/10/10 0:30	3	21/10/10 2:30	37	23/10/10 7:30	18
19/10/10 1:30	2	21/10/10 3:30	49	23/10/10 8:30	22
19/10/10 2:30	5	21/10/10 4:30	44	23/10/10 9:30	20
19/10/10 3:30	8	21/10/10 5:30	42	23/10/10 10:30	20
19/10/10 4:30	19	21/10/10 6:30	68	23/10/10 11:30	126
19/10/10 5:30	27	21/10/10 7:30	72	23/10/10 12:30	205
19/10/10 6:30	76	21/10/10 8:30	64	23/10/10 13:30	180
19/10/10 7:30	87	21/10/10 9:30	57	23/10/10 14:30	145
19/10/10 8:30	92	21/10/10 10:30	61	23/10/10 15:30	123
19/10/10 9:30	73	21/10/10 11:30	55	23/10/10 16:30	98
19/10/10 10:30	60	21/10/10 12:30	47	23/10/10 17:30	81
19/10/10 11:30	54	21/10/10 13:30	47	23/10/10 18:30	27
19/10/10 12:30	62	21/10/10 14:30	44	23/10/10 19:30	29
		21/10/10 15:30	33	23/10/10 20:30	24
		21/10/10 16:30	31	23/10/10 21:30	20
		21/10/10 17:30	40	23/10/10 22:30	20

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

24/10/10 2:30	16	26/10/10 7:30	40	28/10/10 9:30	62
24/10/10 3:30	17	26/10/10 8:30	42	28/10/10 10:30	52
24/10/10 4:30	13	26/10/10 9:30	69	28/10/10 11:30	45
24/10/10 5:30	12	26/10/10 10:30	74	28/10/10 12:30	49
24/10/10 6:30	18	26/10/10 11:30	53	28/10/10 13:30	49
24/10/10 7:30	20	26/10/10 12:30	74	28/10/10 14:30	52
24/10/10 8:30	17	26/10/10 13:30	44	28/10/10 15:30	48
24/10/10 9:30	21	26/10/10 14:30	36	28/10/10 16:30	56
24/10/10 10:30	17	26/10/10 15:30	20	28/10/10 17:30	46
24/10/10 11:30	20	26/10/10 16:30	17	28/10/10 18:30	38
24/10/10 12:30	22	26/10/10 17:30	9	28/10/10 19:30	42
24/10/10 13:30	51	26/10/10 18:30	16	28/10/10 20:30	32
24/10/10 14:30	145	26/10/10 19:30	14	28/10/10 21:30	26
24/10/10 15:30	54	26/10/10 20:30	40	28/10/10 22:30	34
24/10/10 16:30	143	26/10/10 21:30	31	28/10/10 23:30	29
24/10/10 17:30	59	26/10/10 22:30	19	29/10/10 0:30	23
24/10/10 18:30	24	26/10/10 23:30	11	29/10/10 1:30	20
24/10/10 19:30	29	27/10/10 0:30	4	29/10/10 2:30	17
24/10/10 20:30	27	27/10/10 1:30	10	29/10/10 3:30	14
24/10/10 21:30	31	27/10/10 2:30	12	29/10/10 4:30	13
24/10/10 22:30	28	27/10/10 3:30	12	29/10/10 5:30	19
24/10/10 23:30	23	27/10/10 4:30	9	29/10/10 6:30	24
25/10/10 0:30	17	27/10/10 5:30	13	29/10/10 7:30	42
25/10/10 1:30	24	27/10/10 6:30	33	29/10/10 8:30	50
25/10/10 2:30	36	27/10/10 7:30	48	29/10/10 9:30	49
25/10/10 3:30	11	27/10/10 8:30	124	29/10/10 10:30	26
25/10/10 4:30	14	27/10/10 9:30	100	29/10/10 11:30	47
25/10/10 5:30	14	27/10/10 10:30	55	29/10/10 12:30	112
25/10/10 6:30	32	27/10/10 11:30	56	29/10/10 13:30	83
25/10/10 7:30	39	27/10/10 12:30	57	29/10/10 14:30	69
25/10/10 8:30	53	27/10/10 13:30	70	29/10/10 15:30	70
25/10/10 9:30	83	27/10/10 14:30	81	29/10/10 16:30	65
25/10/10 10:30	60	27/10/10 15:30	55	29/10/10 17:30	58
25/10/10 11:30	46	27/10/10 16:30	57	29/10/10 18:30	56
25/10/10 12:30	46	27/10/10 17:30	65	29/10/10 19:30	39
25/10/10 13:30	33	27/10/10 18:30	57	29/10/10 20:30	23
25/10/10 14:30	41	27/10/10 19:30	43	29/10/10 21:30	20
25/10/10 15:30	41	27/10/10 20:30	58	29/10/10 22:30	19
25/10/10 16:30	46	27/10/10 21:30	58	29/10/10 23:30	15
25/10/10 17:30	44	27/10/10 22:30	52	30/10/10 0:30	13
25/10/10 18:30	43	27/10/10 23:30	34	30/10/10 1:30	15
25/10/10 19:30	35	28/10/10 0:30	28	30/10/10 2:30	14
25/10/10 20:30	39	28/10/10 1:30	26	30/10/10 3:30	18
25/10/10 21:30	37	28/10/10 2:30	23	30/10/10 4:30	16
25/10/10 22:30	37	28/10/10 3:30	22	30/10/10 5:30	12
25/10/10 23:30	22	28/10/10 4:30	24	30/10/10 6:30	15
26/10/10 0:30	22	28/10/10 5:30	37	30/10/10 7:30	18
26/10/10 1:30	29	28/10/10 6:30	57	30/10/10 8:30	14
26/10/10 2:30	23	28/10/10 7:30	76	30/10/10 9:30	15
26/10/10 3:30	24	28/10/10 8:30	86	30/10/10 10:30	13
				30/10/10 11:30	22
				30/10/10 12:30	23
				30/10/10 13:30	216



Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

30/10/10 17:30	92
30/10/10 18:30	57
30/10/10 19:30	61
30/10/10 20:30	29
30/10/10 21:30	19
30/10/10 22:30	23
30/10/10 23:30	20
31/10/10 0:30	32
31/10/10 1:30	50
31/10/10 2:30	46
31/10/10 3:30	72
31/10/10 4:30	81
31/10/10 5:30	112
31/10/10 6:30	31
31/10/10 7:30	18
31/10/10 8:30	20
31/10/10 9:30	24
31/10/10 10:30	31
31/10/10 11:30	132
31/10/10 12:30	187



Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)

31/10/10 15:30	114
31/10/10 16:30	70
31/10/10 17:30	44
31/10/10 18:30	43
31/10/10 19:30	47
31/10/10 20:30	46
31/10/10 21:30	45
31/10/10 22:30	34
1/11/10 1:30	22
1/11/10 2:30	18
1/11/10 3:30	11
1/11/10 4:30	18
1/11/10 5:30	16
1/11/10 6:30	54
1/11/10 7:30	53
1/11/10 8:30	54
1/11/10 9:30	78
4/11/10 16:30	1
4/11/10 17:30	2
4/11/10 18:30	7
4/11/10 19:30	25
4/11/10 20:30	9
4/11/10 21:30	12
4/11/10 22:30	12
4/11/10 23:30	20



*Your complimentary
use period has ended.
Thank you for using
PDF Complete.*

[Click Here to upgrade to
Unlimited Pages and Expanded Features](#)