

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

**BRÍGIDA GUSSO MAIOLI**

**QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL  
PARTICULADO FINO (MP<sub>2,5</sub>) NA REGIÃO  
METROPOLITANA DA GRANDE VITÓRIA-ES**

**Vitória**

**2011**

BRÍGIDA GUSSO MAIOLI

**QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL  
PARTICULADO FINO (MP<sub>2,5</sub>) NA REGIÃO METROPOLITANA DA  
GRANDE VITÓRIA-ES**

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

Orientador: Prof. Dr. Neyval Costa Reis Junior

VITÓRIA

2011

# **QUANTIFICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO FINO (MP<sub>2,5</sub>) NA REGIÃO METROPOLITANA DA GRANDE VITÓRIA-ES**

**BRÍGIDA GUSSO MAIOLI**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada em 31/08/2011 por:

---

Prof. Dr. Neyval Costa Reis Júnior – Orientador, UFES

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Taciana Toledo de Almeida Albuquerque – Co-orientadora, UFES

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Jane Méri Santos, UFES

---

Prof.<sup>a</sup> Dra. Maria de Fátima Andrade, USP

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO**  
**Vitória, Agosto de 2011**

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

---

M227q Maioli, Brígida Gusso, 1985-  
Quantificação e caracterização do material particulado fino  
(MP<sub>2,5</sub>) na Região Metropolitana da Grande Vitória-ES (ES) /  
Brígida Gusso Maioli. – 2011.  
118 f. : il.

Orientador: Neyval Costa Reis Júnior.

Coorientadora: Taciana Toledo de Almeida Albuquerque.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) –  
Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Ar - Poluição - Vitória, Região Metropolitana de (ES).
2. Material particulado fino. I. Reis Júnior, Neyval Costa.  
II. Albuquerque, Taciana Toledo de Almeida. III. Universidade  
Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. IV. Título.

CDU: 628

---

*“Uma vida sem desafios não vale a pena ser vivida”*  
Sócrates

## AGRADECIMENTOS

Ao Orientador e Prof. Neyval pela orientação, ensinamentos, motivação e confiança depositada em mim e no desenvolvimento deste trabalho;

À Co-Orientadora e Prof<sup>a</sup>. Taciana pela colaboração e atenção despendida neste trabalho;

À Examinadora Interna e Prof<sup>a</sup>. Jane pelos ensinamentos transmitidos em sala de aula e contribuições favorecendo o enriquecimento desta pesquisa;

À Examinadora Externa e Prof<sup>a</sup>. Maria de Fátima Andrade pela oportunidade, colaboração e contribuições favorecendo o enriquecimento desta pesquisa;

À Prof<sup>a</sup> Sandra pela contribuição no acondicionamento das amostras;

Ao colega Maxsuel pela colaboração e auxílio na aquisição e utilização do amostrador e demais críticas e sugestões;

Aos colegas Rodney e Pedro pela contribuição nas coletas, acondicionamento e pesagem das amostras;

Ao IEMA, em especial Alexander, Larissa e Íris, pela colaboração no acesso às Estações da RAMQAr e acesso aos dados das mesmas;

Ao grupo do LAPAt, em especial à Rosana, pela realização das análises químicas;

Ao LABPETRO pela utilização da balança analítica para a análise gravimétrica;

À Melina pela colaboração no trabalho através das análises no MEV;

Ao meu namorado Serginho pelo companheirismo, paciência e colaboração nas coletas das amostras;

Aos colegas do grupo NQualiar: Melina, Larissa, Israel, Mayana, Alexandre, Edilson, Augusto, Samira, Antônio, Nadir, Andler, Aires, Fernanda, Érica, Sartin, Enilene, Leovegildo, Rita, Leandro, Harerton e demais, pela companhia, discussões e aprendizado;

Aos amigos e colegas de trabalho do IEMA, amigos da UFES, e demais pela amizade companhia;

Ao PPGEA-UFES em especial à Rose e Regina Keller;

Com carinho especial, ao meu pai José Luiz, minha mãe Creusa, meus irmãos Otávio e Raul, avós, tios, primos, e demais familiares por todo amor e alegria de fazerem parte da minha vida...

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	<b>18</b>
3.1	MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO .....	18
3.1.1	<i>Propriedades físicas do material particulado</i> .....	19
3.1.2	<i>Propriedades químicas do material particulado</i> .....	21
3.1.3	<i>Morfologia do material particulado</i> .....	22
3.1.4	<i>Efeitos sobre à saúde humana</i> .....	23
3.2	LEGISLAÇÃO INTERNACIONAL SOBRE MP <sub>2,5</sub> .....	26
3.3	TRABALHOS CORRELATOS .....	27
<b>4</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE ESTUDO</b> .....	<b>35</b>
4.1	RELEVO E CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS .....	35
4.2	FONTES DE EMISSÃO E QUALIDADE DO AR .....	40
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	<b>44</b>
5.1	LOCAIS DE AMOSTRAGEM E CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS .....	45
5.2	AMOSTRADOR DE PARTICULADO FINO .....	48
5.3	ANÁLISE GRAVIMÉTRICA .....	50
5.4	ANÁLISE DE REFLETÂNCIA .....	52
5.5	ANÁLISE ELEMENTAR POR FLUORÊSCENCIA DE RAIOS-X .....	53
5.6	ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA A FLUORÊSCENCIA DE RAIOS-X .....	54
5.7	IDENTIFICAÇÃO DA ORIGEM DO MP <sub>2,5</sub> .....	55
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>62</b>
6.1	QUANTIFICAÇÃO DO MP <sub>2,5</sub> .....	62
6.2	COMPOSIÇÃO QUÍMICA E BLACK CARBON DO MP <sub>2,5</sub> .....	71
6.3	MORFOLOGIA DO MP <sub>2,5</sub> .....	75
6.4	IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE CONTRIBUIÇÃO DO MP <sub>2,5</sub> .....	79
6.4.1	<i>Perfis das fontes consideradas</i> .....	79
6.4.2	<i>Resultados obtidos pelo modelo receptor CMB</i> .....	84
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES</b> .....	<b>90</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>92</b>
	<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>103</b>
	<b>APÊNDICE B</b> .....	<b>108</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 3-1:</b> Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. São indicados as principais faixas, as fontes e os mecanismos de formação e remoção das partículas (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). .....	20
<b>Figura 3-2:</b> Curvas de penetração das partículas em função do diâmetro. $MP_{10}$ e $MP_{2,5}$ representam o material particulado menor que $10\mu m$ e $2,5\mu m$ , respectivamente. MPI, MPT e MPR representam as curvas de Material Particulado Inalável, Torácico e Respirável, respectivamente, estabelecidos pela <i>American Conference of Governmental Industrial Hygienists</i> (ACGIH) (USEPA, 2004a). .....	24
<b>Figura 4-1:</b> Região Metropolitana da Grande Vitória - RMGV identificando os municípios que compõem.....	35
<b>Figura 4-2:</b> Variação da temperatura ( $^{\circ}C$ ) ao longo dos meses do ano com dados de média de 10 anos (2001-2010) medidas na Estação de Carapina do IEMA. ....	36
<b>Figura 4-3:</b> Variação da pluviosidade (mm) ao longo dos meses do ano com dados de média de 10 anos (2001-2010) medidas na Estação de Carapina do IEMA. ....	37
<b>Figura 4-4:</b> Rosas dos ventos na estação do Aeroporto de Vitória da REDEMET para a média dos meses e média anual de 2010. ....	38
<b>Figura 5-1:</b> Locais de amostragem do $MP_{2,5}$ (ícones em azul) e principais fontes de emissão industrial de $MP_{2,5}$ (ícones em vermelho) na RMGV.....	45
<b>Figura 5-2:</b> Médias mensais de $MP_{10}$ para o período de 2005 a 2010. ....	46
<b>Figura 5-3:</b> Rosas dos ventos na estação do Aeroporto de Vitória da REDEMET para a média dos meses de maio/11 e junho/11. ....	47
<b>Figura 5-4:</b> Amostrador de material particulado fino $MP_{2,5}$ Minivol instalado na (a) Ilha do Boi e (b) Enseada do Suá.....	48
<b>Figura 5-5:</b> Balança analítica Mettler Toledo do LABPETRO-UFES utilizada para análise gravimétrica. ....	50
<b>Figura 5-6:</b> Comparação entre filtros amostrados com diferentes concentrações de $MP_{2,5}$ ....	51
<b>Figura 5-7:</b> Refletômetro usado para a quantificação do BC. ....	52
<b>Figura 5-8:</b> (a) EDX utilizado para quantificação elementar das amostras, (b) disco onde as amostras são colocadas para análise elementar. ....	54
<b>Figura 6-1:</b> Concentrações médias (colunas), máximos (barra superior) e mínimos (barra inferior) diários de $MP_{10}$ e $MP_{2,5}$ em $\mu g/m^3$ em oito locais da RMGV. ....	63
<b>Figura 6-2:</b> Concentrações máximas de 24 horas de $MP_{2,5}$ em $\mu g/m^3$ em oito locais da RMGV. São indicados os padrões de referência adotados pela OMS e USEPA. ....	65
<b>Figura 6-3:</b> Concentrações diárias de $MP_{10}$ e $MP_{2,5}$ em $\mu g/m^3$ medidas na Enseada do Suá. .	66



<b>Figura 6-4:</b> Relação percentual entre as concentrações de $MP_{2,5}$ e $MP_{10}$ medidas na Enseada do Suá. ....	67
<b>Figura 6-5:</b> Gráfico <i>box plot</i> comparando as concentrações de $MP_{10}$ em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nos diferentes dias da semana na Enseada do Suá. ....	69
<b>Figura 6-6:</b> Gráfico <i>box plot</i> comparando as concentrações de $MP_{2,5}$ em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nos diferentes dias da semana na Enseada do Suá. ....	70
<b>Figura 6-7:</b> Gráfico <i>box plot</i> comparando os percentuais de concentrações de $MP_{2,5}$ no $MP_{10}$ em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nos diferentes dias da semana na Enseada do Suá. ....	70
<b>Figura 6-8:</b> Concentrações diárias de $MP_{2,5}$ e <i>black carbon</i> (BC) em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ medidas na Enseada do Suá. ....	71
<b>Figura 6-9:</b> Concentrações diárias médias em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ do BC (a) e dos elementos químicos majoritários (b) quantificados no $MP_{2,5}$ coletados em oito localidades da RMGV. ....	72
<b>Figura 6-10:</b> Concentrações diárias médias em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dos elementos químicos minoritários quantificados no $MP_{2,5}$ coletados em oito localidades da RMGV. ....	73
<b>Figura 6-11:</b> Fração mássica dos elementos químicos e BC presentes nas amostras de $MP_{2,5}$ da Enseada do Suá durante a semana (segunda a sábado) e final de semana (domingo). ....	75
<b>Figura 6-12:</b> Microscopia eletrônica das partículas encontradas nos filtros de $MP_{2,5}$ . (a) e (b) apresentam as morfologias das partículas de fuligem de Carbono; (c) e (d) representam partículas contendo Fe; (e) e (f) representam partículas contendo majoritariamente Ca; (g) partícula de aerossol marinho; (h), (i) e (j) apresentam partículas tipicamente compostas de Al e outros constituintes traços. ....	76
<b>Figura 6-13:</b> Perfis das fontes consideradas neste estudo e ajustadas pelo CMB. ....	81
<b>Figura 6-14:</b> Percentual de contribuição das fontes estimadas pelo CMB para amostras coletadas na RMGV: (a) Laranjeiras; (b) Jardim Camburi; (c) Ilha do Boi; (d) Enseada do Suá; (e) Vitória Centro; (f) Vila Velha Centro; (g) Vila Velha IBES e (h) Cariacica. ....	87
<b>Figura 6-15:</b> Comparação dos percentuais de contribuição das fontes estimadas pelo CMB para amostradas coletadas em oito locais na RMGV. ....	89

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 3-1:</b> Padrões de qualidade do ar para $MP_{2,5}$ em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ adotado pelos países da União Européia, Canadá, Estados Unidos, México e pela OMS. ....	26
<b>Tabela 4-1:</b> Taxas médias de emissão de $MP_{2,5}$ em kg/h para as atividades inventariadas na RMGV (IEMA e ECOSOFT, 2011). ....	41
<b>Tabela 6-1:</b> Estatística descritiva das concentrações médias de 24 horas de $MP_{10}$ e $MP_{2,5}$ em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . ....	63
<b>Tabela 6-2:</b> Lista das fontes consideradas neste estudo e ajustadas pelo CMB. ....	80
<b>Tabela A-1:</b> Concentrações de $MP_{2,5}$ em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ obtidas da análise gravimétrica e $MP_{10}$ em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ das Estações da RAMQAR pelo IEMA. ....	104
<b>Tabela A-2:</b> Concentrações elementares e de BC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) obtidas pelos métodos ED-XRF e refletância, respectivamente. IC representam as incertezas das medidas obtidas pelos métodos. ....	106
<b>Tabela B-1:</b> Dados de entrada do CMB (dados do receptor). Concentração média total, dos elementos químicos e BC nas oito localidades estudadas. IC representam as incertezas consideradas para a modelagem. Valores de incerteza foram considerados como sendo 10% da medida para todas as localidades, exceto para a Enseada do Suá que a incerteza foi considerada como o erro padrão das medidas. ....	109
<b>Tabela B-2:</b> Dados de entrada do CMB (dados do perfil das fontes). Percentual em massa dos elementos químicos e BC das fontes avaliadas. IC representam as incertezas. ....	110

## LISTA DE ABREVIATURAS

AF	Análise de Fatores
ACP	Análise de Componentes Principais
BC	Black Carbon
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo
CMB	Chemical Mass Balance
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
EDX	Energy Dispersive X-Ray Fluorescence
EUA	Estados Unidos
IAG	Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
IEMA	Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Espírito Santo
ICP	Inductive Coupled Plasma
LABPETRO	Laboratório da Petrobras
LAPAt	Laboratório de Análises e Processos Atmosféricos
LFE	Laminar Flow Element
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MP <sub>2,5</sub>	Material Particulado Fino menor que 2,5µm
MP <sub>2,5-10</sub>	Material Particulado Grosso menor que 10µm e maior que 2,5µm
MP <sub>10</sub>	Material Particulado Grosso menor que 10µm
MPT	Material Particulado Total
OMS	Organização Mundial de Saúde
PIXE	Particle Induced X-Ray Emission
PMF	Positive Matrix Factorization
PTS	Partículas Totais em Suspensão
REDEMET	Rede de Meteorologia do Comando da Aeronáutica
RAMQAr	Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar
RMGV	Região Metropolitana da Grande Vitória
UFES	Universidade Federal do Espírito Santo
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
USP	Universidade Federal de São Paulo
WinQXAS	Windows X-Ray Analysis

## RESUMO

Material particulado fino, com diâmetro aerodinâmico inferior a  $2,5\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ), tem sido recentemente considerado como um poluente atmosférico amplamente associado à problemas de saúde uma vez que apresenta maior probabilidade de penetração no sistema respiratório que as partículas grossas. O objetivo deste trabalho foi coletar e analisar o  $\text{MP}_{2,5}$  na Região Metropolitana da Grande Vitória (RMGV), Estado do Espírito Santo, por meio de análises gravimétricas e caracterização da composição química, além de identificação das características morfológicas. As amostras de  $\text{MP}_{2,5}$  foram coletadas a cada 24h, entre 01 de maio a 23 de junho de 2011, em oito pontos na RMGV, usando amostrador Minivol com filtros de quartzo, os quais foram submetidos a análise gravimétrica para obtenção da massa de  $\text{MP}_{2,5}$ , refletância para determinação da concentração de *black carbon* (BC) e analisados por Fluorescência de Raio-X de Energia Dispersiva de (EDX) para identificação e quantificação da composição química elementar das amostras. Por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada ao EDX foi possível identificar as características morfológicas das partículas. O modelo receptor *Chemical Mass Balance* (CMB) da Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA) foi utilizado para identificar e quantificar as contribuições a partir de fontes de emissão para cada local de amostragem. Os perfis de fontes foram selecionados com base no Inventário de Fontes de  $\text{MP}_{2,5}$  da RMGV e construídos utilizando-se dados da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), do banco de dados da USEPA (*Speciate*) e através de análises químicas das amostras coletadas em fontes industriais específicas. As concentrações de  $\text{MP}_{2,5}$  médias durante o período variaram entre  $6,50\mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $21,47\mu\text{g}/\text{m}^3$  nas oito localidades avaliadas, sendo a concentração máxima de 24 horas registrada na localidade de Cariacica, de  $37,18\mu\text{g}/\text{m}^3$ , e a mínima na localidade da Enseada do Suá, de  $1,99\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Imagens obtidas durante este estudo para partículas presentes no  $\text{MP}_{2,5}$  indicaram que a maior parte das partículas coletadas são inferiores a  $1,0\mu\text{m}$ . Os resultados de caracterização do  $\text{MP}_{2,5}$  possibilitaram a utilização do CMB que identificou as contribuições para os sete grupos de fontes ajustados, sendo de maior contribuição os veículos, seguido das fontes derivadas do solo/pedreiras/construção/ressuspensão, carvão/coque/coqueria e minério/pelotas/aciaria/alto forno e, em menor escala, as fontes de queima de óleo combustível, sinterização e mar.

Palavras-chave:  $\text{MP}_{2,5}$ , modelo receptor, distribuição de fontes.

## ABSTRACT

Atmospheric fine particles with diameter smaller than  $2.5\mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2.5}$ ) have been recently considered an atmospheric pollutant widely associated with health problem. The objective of this work is to collect and characterize  $\text{PM}_{2.5}$  particles in an urban region, by mass concentrations, its chemical composition and morphological characteristics. Eight  $\text{PM}_{2.5}$  sampling sites were located in the Metropolitan Region of Vitória (MRV), Espírito Santo State, Brazil. Daily measurements were carried out from 01 May to 26 June 2011, using a portable air sampler, MiniVol with quartz filters. In addition to the gravimetric determination of  $\text{PM}_{2.5}$  concentrations, the samples were analyzed by Reflectance to determine black carbon (BC), Energy Dispersive X-Ray Fluorescence (EDX) to identify and quantify chemical elemental composition and Scanning Electron Microscope coupled to Energy Dispersive Spectroscopy (SEM/EDS) to identify the morphological characteristics of the particles. The chemical mass balance (CMB) receptor model was used to identify and quantify the contributions from emission sources at each sampling site. The chemical profiles were selected based in  $\text{PM}_{2.5}$  Emission Inventory for the region and constructed by using São Paulo Environmental Protection Agency (CETESB) and USEPA Speciate databases, as well as chemical analysed samples collected from some specific industries sources. Average  $\text{PM}_{2.5}$  concentrations during the sampling period were between  $6,50\mu\text{g}/\text{m}^3$  and  $21,47\mu\text{g}/\text{m}^3$  at the eight sampling sites.  $\text{PM}_{2.5}$  daily maximum concentrations was recorded at Cariacica site with  $37,18\mu\text{g}/\text{m}^3$ , and  $\text{PM}_{2.5}$  daily minimum concentrations was recorded at Enseada do Suá site with  $1,99\mu\text{g}/\text{m}^3$ .  $\text{PM}_{2.5}$  particles images obtained during this study by SEM/EDS indicated the particles majority were collected in a range lower than  $1,0\mu\text{m}$ . The source apportionment study identified groups of seven sources, with the highest contribution from the vehicles, following by sources derived from soil/sandstone/construction/road paved dust, coal/coke/coke furnace and iron ore/pellets/steel furnace and to a lesser extent, the sources oil combustion, sintering and marine aerosol.

Key Words:  $\text{PM}_{2.5}$ , receptor model, source apportionment.

## 1 INTRODUÇÃO

Um poluente atmosférico pode ser considerado como qualquer substância presente no ar que pela sua concentração possa torná-lo impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e à flora ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Assim, o material particulado pode ser considerado um poluente atmosférico uma vez que este pode causar danos à saúde de humanos (WHO, 2006) e de outros animais além de causar injúrias em vegetais, afetar o clima em escala regional e global e potencial incômodo por sua deposição em materiais e edificações (COLLS, 2002; JACOBSON, 2002).

O material particulado é constituído por partículas sólidas ou líquidas em suspensão na atmosfera, cujo diâmetro varia de alguns nanômetros a dezenas de micrômetros, sendo formados por uma mistura de partículas de origem primária e secundária. Partículas em suspensão na atmosfera, especialmente as finas, estão associadas com problemas de saúde (HOLGATE et al., 1999; POPE et al. 2002; WHO, 2006; LEWTAS et al. 2007). O material particulado fino, constituído de partículas atmosféricas com diâmetro aerodinâmico menor que  $2,5\mu\text{m}$  ( $\text{MP}_{2,5}$ ), tem maior probabilidade de se alojar nos bronquíolos, fato que não ocorre com o material particulado grosso, constituído de partículas grossas, que possuem diâmetro aerodinâmico entre  $2,5\mu\text{m}$  e  $10\mu\text{m}$ , uma vez que estas ficam retidas no nariz e nasofaringe, e posteriormente são eliminadas do sistema respiratório para a atmosfera pelos mecanismos de defesa (GODISH, 1997).

As fontes de partículas finas ( $\text{MP}_{2,5}$ ) estão intimamente relacionadas com processo de combustão, entre as principais têm-se: indústrias, queima de combustíveis em veículos e queima da biomassa. Entre as espécies mais abundantes encontradas nessa fração incluem-se nitratos, sulfatos, metais pesados, compostos orgânicos e carbono elementar (HOPKE, 1991).

A legislação ambiental em vigor no Brasil (CONAMA N° 003/1990) determina os parâmetros de qualidade do ar que devem ser monitorados apresentando padrões de qualidade do ar para  $\text{MP}_{10}$  (material particulado de diâmetro aerodinâmico inferior a  $10\mu\text{m}$ ) e PTS (partículas totais em suspensão), mas não apresenta padrão para  $\text{MP}_{2,5}$ . Entretanto, a Organização

Mundial da Saúde recomenda o padrão de qualidade do ar para  $MP_{2,5}$  com base nos efeitos à saúde conhecidos, tanto de curto quanto de longo prazo (WHO, 2006). Além disso, muitos países têm inserido o parâmetro  $MP_{2,5}$  como padrão de qualidade do ar em suas legislações ambientais, tais como Estados Unidos, países da União Européia, Canadá, México, dentre outros (LEE, 2010).

Muitos estudos de caracterização do  $MP_{2,5}$  foram realizados em regiões urbanas do Brasil como São Paulo (ORSINI, 1986; ANDRADE, 1993; ANDRADE et al., 1994; CASTANHO e ARTAXO, 2001; MIRANDA et al., 2002; YNOUE e ANDRADE, 2004; ALBUQUERQUE, 2005; MIRANDA e ANDRADE, 2005; OLIVEIRA, 2007; OYAMA, 2010), Belo Horizonte e Porto Alegre (BRUM, 2010), Rio de Janeiro (GODOY et al., 2009), Campinas (MIRANDA e TOMAZ, 2008) e Porto Alegre (BRAGA et al., 2005; DALLAROSA et al., 2007), bem como em regiões urbanas de outros países como Santiago (ARTAXO et al., 1999) no Chile; Amsterdam na Holanda, Erfurt na Alemanha e Helsink na Finlândia (VALLIUS et al., 2005); Suíça (HUEGLIN et al., 2005); Guangzhou (WANG et al., 2006), Beijing (SONG et al., 2007) e Shangai (FENG et al., 2009) na China; Genova (MAZZEI et al. 2008) na Itália; Espanha (QUEROL et al., 2008); New York (QIN et al., 2006), Alabama, Centreville, Georgia, Yorkville (LEE et al., 2008), Califórnia (NA e COCKER, 2009), Los Angeles (CHEUNG et al., 2011), nos EUA; Hanoi (COHEN et al., 2010); Conakry (WEINSTEIN et al., 2010) na Guiné; Hyderabad (GUMMENENI et al., 2011) na Índia; dentre outros.

Apesar do grande número de estudos em várias cidades do mundo, um estudo sobre caracterização do  $MP_{2,5}$  foi encontrado na literatura para a Região Metropolitana da Grande Vitória/ES – RMGV, datado da década de 80 realizado por Orsini et al. (1986). Este estudo foi realizado em cinco capitais brasileiras (Vitória, Salvador, Porto Alegre, São Paulo e Belo Horizonte) características de emissões urbano-industriais. Os resultados de concentração média de  $MP_{2,5}$  encontrados para Vitória foi a menor das capitais ( $10,8\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Quanto à composição química elementar do  $MP_{2,5}$ , Vitória apresentou os maiores níveis de Na, Cl e Fe presentes no  $MP_{2,5}$  que outras capitais, além de outros elementos como Mg, Si, S, K e Ca. As principais fontes prováveis de emissão de  $MP_{2,5}$  apontadas por este estudo na região de Vitória foram aerossol marinho, solo e siderurgia, porém este estudo encontra-se defasado devido ao tempo decorrido (25 anos), justificando assim a necessidade de atualização do conhecimento dos níveis e composição química do  $MP_{2,5}$  na RMGV.

Portanto, este estudo objetiva contribuir no conhecimento dos atuais níveis de  $MP_{2,5}$  e sua composição química, bem como na identificação das principais fontes deste poluente para a RMGV utilizando o modelo receptor CMB (*Chemical Mass Balance*) da USEPA (2004b). Como contribuição adicional, foi também avaliada a morfologia do  $MP_{2,5}$  coletado na região.

Esta dissertação está dividida em sete capítulos além desta introdução. O Capítulo 2 descreve os objetivos desse estudo. O Capítulo 3 apresenta uma revisão da literatura sobre o material particulado, suas propriedades físico-químicas e seus efeitos à saúde, bem como relaciona trabalhos correlatos de estudos de identificação de fontes de  $MP_{2,5}$ .

O Capítulo 4 apresenta a região de estudo. O Capítulo 5 descreve a metodologia aplicada nesta pesquisa. O Capítulo 6 apresenta os resultados e os discute. O Capítulo 7 apresenta as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.



## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho objetiva quantificar e caracterizar o material particulado fino ( $MP_{2,5}$ ) na Região Metropolitana da Grande Vitória – RMGV, Espírito Santo, Brasil.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Quantificar os níveis de  $MP_{2,5}$  na RMGV;
- Caracterizar quimicamente o  $MP_{2,5}$  coletado na RMGV;
- Identificar a morfologia do  $MP_{2,5}$  coletado na RMGV;
- Correlacionar fonte-receptor utilizando o modelo receptor CMB da USEPA a fim de identificar as fontes de contribuição de  $MP_{2,5}$  na RMGV.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Segundo Seinfeld e Pandis (2006), o material particulado, também conhecido como aerossol, é constituído por partículas sólidas ou líquidas em suspensão emitidas diretamente como partículas primárias ou formadas na atmosfera por processos de conversão gás-partícula, chamadas de partículas secundárias. Assim, o material particulado na atmosfera é produzido por diversas fontes de emissão e consiste em um conglomerado de partículas de tamanhos variados, com propriedades físico-químicas diferenciadas e apresentando diferentes graus de toxicidade.

O material particulado é caracterizado pela distribuição de tamanho das partículas e composição química das mesmas (JACOBSON, 2002). Uma distribuição de tamanho pode ser explicada como uma variação da concentração (em número, área superficial, volume ou massa de partículas por unidade de volume de ar) com o tamanho das partículas. A composição química do material particulado apresenta uma grande variedade de substâncias devido, principalmente, às partículas finas que se associam com poluentes gasosos secundários (GODISH, 1997).

As partículas são classificadas em geral pelas suas propriedades aerodinâmicas, uma vez que essas propriedades determinam os processos de transporte e remoção no ar, penetração e deposição no trato respiratório. O diâmetro das partículas na atmosfera, usualmente, varia de 0,002 $\mu\text{m}$  a maiores que 100 $\mu\text{m}$  (COLLS, 2002). Partículas menores que 2,5 $\mu\text{m}$  de diâmetro são geralmente chamadas de “finas” e aquelas maiores que 2,5 $\mu\text{m}$  de diâmetro como “grossas” (SEINFELD e PANDIS, 2006). As partículas grossas e finas, em geral, originam-se separadamente, são removidas da atmosfera por diferentes mecanismos, necessitam de diferentes técnicas de remoção nas fontes, têm diferentes composições químicas e propriedades óticas e também diferem significativamente nos padrões de deposição no trato respiratório.

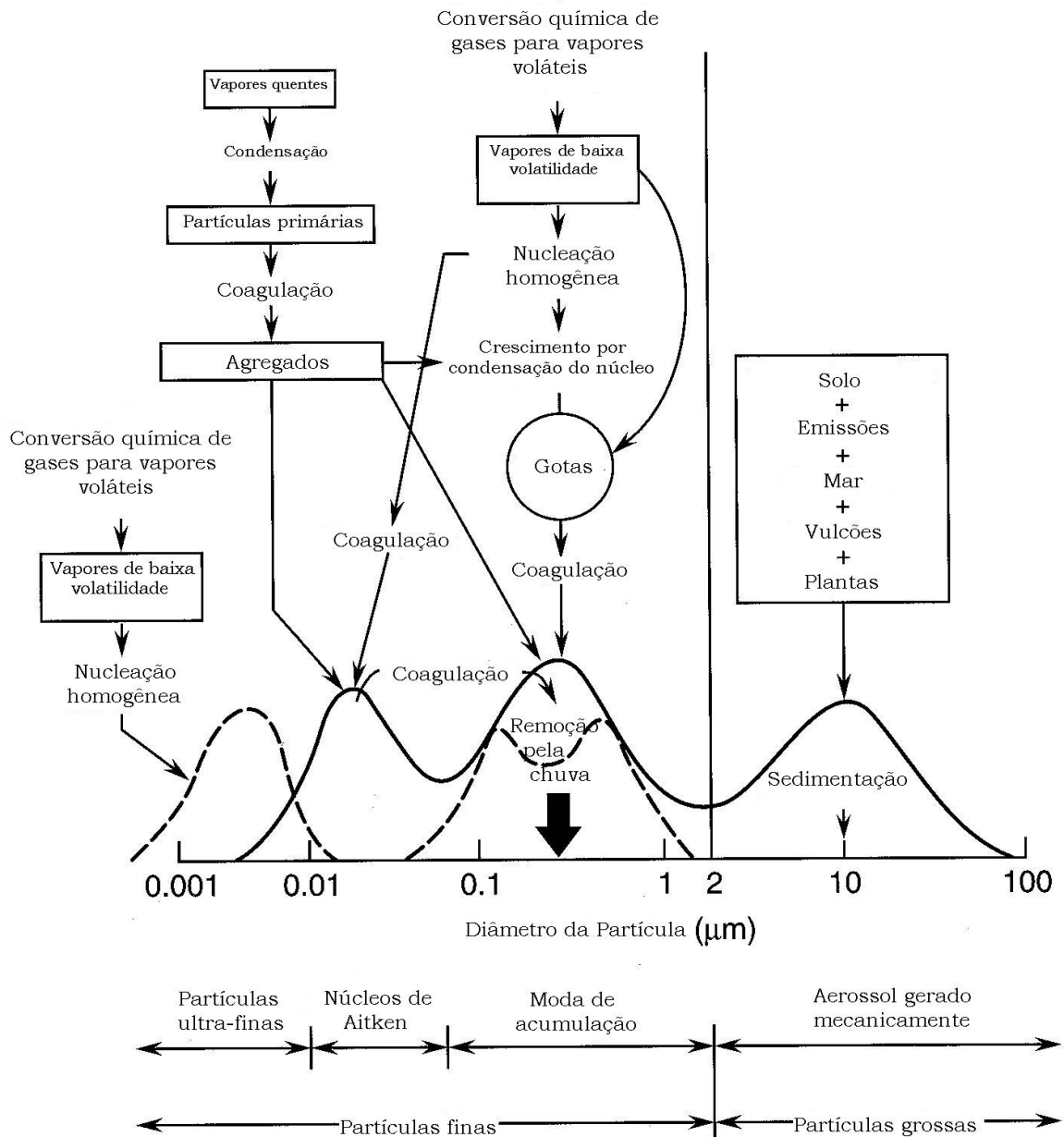
As fontes de emissão de partículas na atmosfera podem ser naturais ou antropogênicas. A fração grossa pode ser originada por uma diversidade de fontes como partículas de

ressuspensão do solo, cinzas, fuligem, pólen, entre outros. Os principais elementos encontrados nessa fração são de origem mineral, como a sílica, o alumínio, ferro, potássio, cálcio, entre outros metais alcalinos. Em parcela menor pode-se encontrar carbonatos e compostos orgânicos (GODISH, 1997). A fração fina tem em sua composição concentrações significativas de íons como o sulfato, nitrato e amônio, carbono elementar, compostos orgânicos condensados e uma variedade de metais. Ambas as formas dos carbonos, elementar e orgânico, são comuns em partículas finas de ambiente urbanos e rurais. Carbono orgânico inclui hidrocarbonetos primários emitidos em combustões, vapores condensados associados com líquidos voláteis e produtos secundários produzidos por reações fotoquímicas. Os metais tais como cádmio, níquel, vanádio, zinco, cromo, ferro e mercúrio aparecem em maior magnitude em áreas urbanas que áreas rurais (GODISH, 1997). Além disso, as partículas finas também são produzidas por processos de nucleação e condensação de substâncias na atmosfera COLLIS (2002).

Partículas ultrafinas, que representam o material particulado de diâmetro aerodinâmico menor que 10nm estão recentemente atraindo atenção de cientistas visto as evidências dos efeitos toxicológicos destas partículas na saúde humana (WHO, 2006).

### *3.1.1 Propriedades físicas do material particulado*

O tamanho das partículas caracterizado por meio da análise do diâmetro é um importante parâmetro físico na determinação das propriedades, efeitos e destino dessas partículas. Existem diversas classificações de tamanho para as partículas que geralmente são divididas em modas, baseada nas distribuições de tamanho das partículas e seus mecanismos de formação, as quais são regiões do espectro de tamanho no qual ocorrem picos distintos de concentração. Jacobson (2002) classifica a distribuição das partículas com 1, 2, 3 ou 4 modas. Essas modas incluem os mecanismos de formação como a moda nucleação, duas modas de acumulação e a moda grossa.



**Figura 3-1:** Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. São indicados as principais faixas, as fontes e os mecanismos de formação e remoção das partículas (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

Finlayson-Pitts e Pitts (2000) apresentam um esquema do fenômeno que influencia o tamanho das partículas, idealizado por Whitby e Cantrell em 1972, como pode ser observado na Figura 3-1 que retrata a distribuição típica do aerossol atmosférico. Partículas podem ser divididas freqüentemente em modas. A moda nucleação compreende partículas com diâmetro de até 10nm, compreendendo as partículas ultra-finas. A moda dos núcleos de Aitken compreende a faixa de diâmetros que varia de 10nm a 100nm. Nestas duas modas prevalecem as partículas em número, por causa do seu pequeno tamanho essas partículas representam poucos

percentuais do total em massa das partículas em suspensão. Partículas da moda nucleação são formadas a partir da condensação de vapor quente durante processos de combustão e a partir da nucleação de espécies químicas para formar partículas. Elas são perdidas principalmente pela coagulação com partículas maiores. As partículas pertencentes à moda dos núcleos de Aitken têm curto tempo de residência devido à sua alta reatividade química e física, sendo os componentes desta moda incorporados em partículas da moda acumulação. A moda acumulação, compreendendo as partículas com diâmetro entre  $0,1\mu\text{m}$  e  $2,5\mu\text{m}$ , usualmente compõe uma substancial parte do aerossol em massa. A fonte de partículas na moda acumulação é a coagulação de partículas da moda nucleação e dos núcleos de Aitken, bem como da condensação dos vapores em partículas pré-existentes, causando o crescimento desta faixa de tamanho. Partículas da moda dos núcleos de Aitken e acumulação juntas compreendem as partículas finas que também incorporam as partículas da moda ultra-fina. A moda grossa, de diâmetros maiores que  $2,5\mu\text{m}$ , é formada por processos mecânicos que freqüentemente tem grandes velocidades de sedimentação ficando retidas por um período curto na atmosfera.

Devido aos mecanismos de remoção serem eficientes para pequenas e grandes partículas, e ineficiente para a faixa de acumulação, as partículas da moda acumulação tem um tempo de residência maior do que as partículas da moda nucleação e grossa (SEINFELD e PANDIS, 2006).

### *3.1.2 Propriedades químicas do material particulado*

O material particulado atmosférico contém centenas de espécies químicas diferentes devido à diversidade de fontes de partículas primárias emitidas para a atmosfera e também devido aos processos de transformação química que ocorrem na atmosfera formando as partículas secundárias.

As partículas grossas presentes no material particulado atmosférico são geralmente constituídas por partículas primárias, produzidas a partir de processos mecânicos como ressuspensão de poeira de solo por ventos, erosão, sal marinho, cinzas de combustão e emissões biogênicas naturais. Estas partículas são compostas de sódio, cloro, silício, magnésio, alumínio, ferro e metais traço, além das partículas orgânicas (como pólen ou

fragmentos de plantas), frações carbonáceas (tanto o carbono elementar como o orgânico), elementos da crosta e água. As partículas finas são preferencialmente emitidas por processos de combustão, indústrias, veículos e partículas secundárias compostas de material carbonáceo, metais, compostos orgânicos e íons sulfatos, nitratos e amônios (SEINFELD e PANDIS, 2006).

Os sulfatos presentes no material particulado são geralmente produzidos por reações químicas na atmosfera, a partir de gases precursores, sendo os principais o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) devido à queima de combustíveis fósseis. A oxidação do dióxido de enxofre a sulfato ( $\text{SO}_4^{-2}$ ) pode ocorrer tanto na fase gasosa, como em nuvens (ou gotas de nevoeiro), ou sobre partículas pré-existent (YNOUE e ANDRADE, 2004).

De acordo com Raes et al. (2000), apud Brum (2010), o *black carbon* (BC) consiste de partículas emitidas predominantemente por queima incompleta de biomassa e combustíveis fósseis, cujos diâmetros variam entre 5nm a 20nm. Ao serem formadas, elas coagulam rapidamente, formando estruturas mais compactas e atingindo diâmetros de dezenas de nanômetros. O BC pode ser entendido como a parte do material constituído por carbono que absorve a luz, referência ao método de medição e não à sua composição química. Por ter uma estrutura muito complexa, há ainda incerteza se existe apenas o carbono elementar em sua composição, ou talvez contenha também o carbono orgânico. O carbono orgânico pode ser emitido diretamente por fontes (carbono primário) ou se originar na atmosfera por transformações químicas dos compostos orgânicos voláteis (carbono secundário). Estudos realizados em São Paulo apontaram que as concentrações de BC e carbono orgânico respondem por cerca de 60% da massa das partículas finas (ALBUQUERQUE, 2010) sendo que cerca de 40% são de compostos orgânicos (CASTANHO e ARTAXO, 2001).

### 3.1.3 Morfologia do material particulado

A morfologia e formato das partículas no material particulado atmosférico variam de acordo com a composição química (JACOBSON, 2002). Se a partícula de aerossol é higroscópica, ela absorve água em umidade relativa alta e se torna esférica. Se íons estão presentes e a umidade relativa diminui, cristais sólidos podem se formar dentro da partícula. Algumas

partículas de aerossóis são lisas, outras são globulares, outras contêm camadas e outras ainda são fibrosas.

A morfologia e forma das partículas de fuligem, contendo BC e carbono orgânico, possuem um interesse particular. A maior parte da fuligem emitida é originária da queima de combustíveis fósseis, sendo o restante da queima de biomassa. Partículas de fuligem são emitidas de forma irregular e a maior parte é sólida, apresentando-se como agregados de grafite com orientação aleatória pela colisão durante a combustão (KATRLNAK et al., 1993 apud JACOBSON, 2002). Devido às partículas de fuligem serem porosas, tendo assim grande área superficial, estas partículas pode coagular e crescer.

Através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) equipada com detectores de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) é possível visualizar as partículas individualmente, permitindo fornecer informações sobre a forma das partículas, tamanho, textura, agregação, composição química e outras propriedades. Esta técnica ainda é bastante recente para estudos de caracterização de material particulado atmosférico. Estudos recentes têm abordado a morfologia do material particulado, principalmente relacionada à fração fina, utilizando a técnica MEV-EDX. Estes estudos verificaram a morfologia e composição química das partículas em atmosferas urbanas de cidades do Brasil (MIRANDA et al., 2002), China (XIE et al., 2005), China (WANG et al., 2008), México (CAMPOS-RAMOS et al., 2009 ) e Índia (PIPAL et al., 2011).

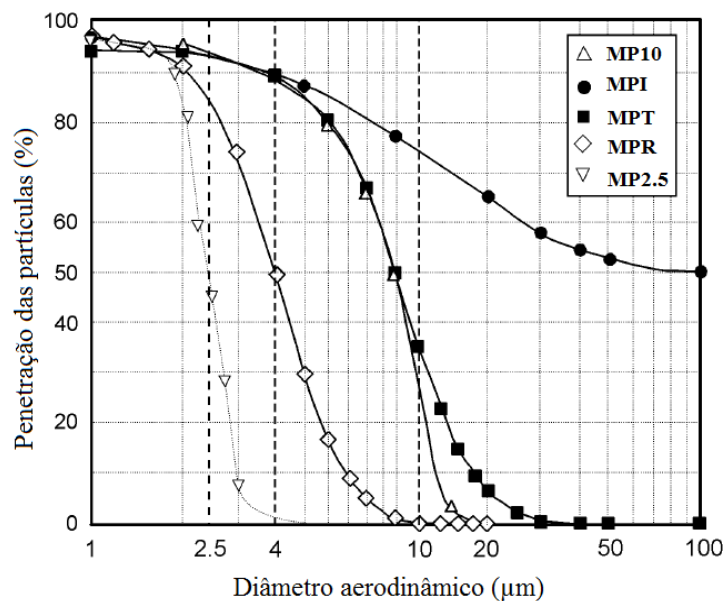
#### *3.1.4 Efeitos sobre à saúde humana*

No cenário atual, a poluição atmosférica tem um peso significativo tanto nas doenças do trato respiratório como nas mortes prematuras. Segundo a Organização Mundial de Saúde (WHO, 2006) mais de 2 milhões de pessoas morrem anualmente devido aos efeitos da poluição do ar.

O material particulado é o poluente atmosférico mais consistentemente associado a efeitos adversos à saúde humana (WHO, 2006). Estudos recentes mostram que os efeitos adversos da poluição do ar, principalmente em relação ao material particulado, acontecem mesmo para baixas concentrações dos poluentes. A toxicidade do material particulado está fortemente relacionada ao tamanho e composição química das partículas. Em geral, os mecanismos de

defesa são adequados para remover as partículas inaladas maiores que  $10\mu\text{m}$ . As partículas menores que  $2,5\mu\text{m}$  de diâmetro ( $\text{MP}_{2,5}$ ) causam sérios danos à saúde de humanos e animais, uma vez que podem se alojar nos bronquíolos. Essas partículas são denominadas de respiráveis, pois elas entram no sistema respiratório e se depositam no tecido pulmonar (GODISH, 1997).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA, 2004a), a *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) definiu frações de tamanho em termos de sua entrada em vários compartimentos do sistema respiratório. Esta convenção classifica partículas em inalável, torácica e partículas respiráveis de acordo com seu tamanho. Partículas inaláveis entram no trato respiratório pelas vias aéreas. Partículas torácicas entram passando pela laringe atingindo as vias aéreas pulmonares. Partículas respiráveis são subconjunto das partículas torácicas que são mais propensas a atingir a região de troca gasosa do pulmão, os alvéolos. A Figura 3-2 ilustra essa particularidade do  $\text{MP}_{2,5}$ , em que sua curva de penetração das partículas se aproxima da curva de penetração das partículas respiráveis.



**Figura 3-2:** Curvas de penetração das partículas em função do diâmetro.  $\text{MP}_{10}$  e  $\text{MP}_{2,5}$  representam o material particulado menor que  $10\mu\text{m}$  e  $2,5\mu\text{m}$ , respectivamente. MPI, MPT e MPR representam as curvas de Material Particulado Inalável, Torácico e Respirável, respectivamente, estabelecidos pela *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* (ACGIH) (USEPA, 2004a).



A composição química das partículas revela a presença de espécies químicas com potencial para a promoção de agravos à saúde humana. Este ponto merece uma reflexão, visto que a legislação ambiental brasileira e internacional estabelecem padrões de qualidade do ar somente em termos da concentração em massa do material particulado. No entanto, há que se considerar que partículas de emissões de veículos diesel, por exemplo, apresentam potencial tóxico significativamente maior do que a mesma massa de aerossol marinho (MARTINS et al., 2010).

Martins et al. (2010) avaliaram os efeitos adversos na saúde causados pelas variações na composição química do material particulado, em curtos períodos de tempo, na cidade de São Paulo. Foram utilizados os dados de BC, massa e composição elementar do  $MP_{2,5}$  além de testes toxicológicos. Foi constatado que há diferenças na composição elementar e na toxicidade do  $MP_{2,5}$  coletado em diferentes períodos do dia, sendo que o  $MP_{2,5}$  noturno é mais tóxico que  $MP_{2,5}$  coletado durante o dia.

Diversos grupos de todo o mundo têm demonstrado associações entre variações de níveis de material particulado e mortalidade (SALDIVA et al., 1994, 1995; SCHWARTZ et al., 1991, 1994, 1999; POPE et al., 1995, 2002; LEWTAS et al., 2007). As publicações citadas parecem apontar para alguns pontos comuns na relação entre material particulado, morbidade e mortalidade. Os grupos populacionais mais significativamente afetados pelo material particulado são fetos, crianças abaixo dos 5 anos de vida e idosos. Algumas doenças predisõem a uma maior suscetibilidade aos efeitos adversos do material particulado como asma, doença pulmonar obstrutiva crônica, pneumonias, infecções do trato respiratório, arritmias cardíacas e quadros isquêmicos coronarianos. Os estudos demonstram também que fatores sócio-econômicos influenciam a suscetibilidade ao material particulado, dado que o seu impacto em termos de mortalidade será tanto maior quanto menor o índice de desenvolvimento social e econômico da população exposta.

A Organização Mundial de Saúde em suas recomendações publicadas em 2006 sugere a utilização da concentração do  $MP_{2,5}$  como marcador para estimar o risco de exposição ambiental para material particulado (WHO, 2006), justificando assim a importância de quantificar e caracterizar este poluente em uma determinada região de interesse.

### 3.2 LEGISLAÇÃO INTERNACIONAL SOBRE MP<sub>2,5</sub>

A legislação brasileira que estipula os padrões de qualidade do ar nacionais encontra-se defasada em relação aos demais países. Datada da década de 90, a Resolução CONAMA N° 03/90 que define os padrões de qualidade do ar nacionais, regulamenta os parâmetros fumaça, MP<sub>10</sub> e PTS para o material particulado atmosférico.

Como se pode notar, a legislação brasileira não estipula padrões de qualidade do ar para MP<sub>2,5</sub>. Entretanto, a Organização Mundial da Saúde recomenda o padrão de qualidade do ar para MP<sub>2,5</sub> com base nos efeitos à saúde conhecidos, tanto de curto quanto de longo prazo (WHO, 2006). Além disso, muitos países têm inserido o parâmetro MP<sub>2,5</sub> como padrão de qualidade do ar em suas legislações ambientais, tais como Estados Unidos, países da União Européia, Canadá, México, dentre outros (LEE, 2010). A Tabela 3-1 apresenta os padrões de qualidade do ar para o MP<sub>2,5</sub> adotados por alguns países e pela OMS.

**Tabela 3-1:** Padrões de qualidade do ar para MP<sub>2,5</sub> em µg/m<sup>3</sup> adotado pelos países da União Européia, Canadá, Estados Unidos, México e pela OMS.

País	Média	Padrão (µg/m <sup>3</sup> )	Referência
Canadá	24h	30	Lee (2010)
União Européia	Anual	25 (a partir de 2010)	Directive
	Anual	20 (a partir de 2015)	2008/50/CE (2008)
Estados Unidos	24h	35	USEPA (2006)
	Anual	15	
México	24h	65	Lee (2010)
	Anual	15	
OMS	24h	25	WHO (2006)
	Anual	10	

### 3.3 TRABALHOS CORRELATOS

Os primeiros trabalhos de estudos sobre quantificação e composição química do  $MP_{2,5}$  datam da década de 80, mas somente a partir da década de 90 estes estudos foram impulsionados (WINCHESTER et al., 1984; ORSINI et al., 1986; EHRMAN et al., 1992; CHIH-SHAN et al., 1993; CHOW et al., 1994; CAHILL et al., 1996; CHAN et al., 1997; ARTAXO et al., 1999). Desde então, milhares de trabalhos foram publicados utilizando as mais diversas técnicas de análise para diferentes regiões do mundo. Na última década é possível encontrar um número bastante significativo de trabalhos publicados, incluindo técnicas mais complexas e acuradas de medição, caracterização química e morfológica, bem como de identificação de origem. Devido ao elevado número de trabalhos pesquisados na literatura, esta revisão abordará trabalhos realizados desde 2005 considerados mais relevantes para esta pesquisa e de forma a apresentar um levantamento das diferentes metodologias utilizadas para caracterização do material particulado atmosférico e identificação das suas principais fontes de emissão.

Vallius et al. (2005) estudaram a distribuição das fontes de partículas finas ( $MP_{2,5}$ ) na Europa, coletadas entre 1998-1999, em Amsterdam (Holanda), Erfurt (Alemanha) e Helsinque (Finlândia), usando Análise dos Componentes Principais (ACP). As amostras de  $MP_{2,5}$  foram analisadas utilizando Fluorescência de Raio-X (EDX). Seis categorias de fontes de  $MP_{2,5}$  foram identificados sendo as médias de contribuição entre 32-50% de partículas secundárias, 23-36% de tráfego de veículos, 5-21% de ressuspensão do solo, 10-13% de queima de óleo, 8-9% de processos industriais e incineração e 2-7% de sal marinho.

Liu et al. (2005) utilizaram o modelo receptor PMF (*Positive Matrix Factorization*) para inferir sobre as fontes de  $MP_{2,5}$  amostrados em quatro locais do estado da Geórgia e Alabama nos EUA, sendo dois urbanos e dois rurais. Oito fatores foram resolvidos para as áreas urbanas e sete fatores foram resolvidos para áreas rurais. Fatores comuns incluem: (1) sulfato secundário dominadas por altas concentrações de sulfato de amônio e com forte variação sazonal e pico no verão; (2) nitrato e amônio associado com máxima no inverno; (3) combustão de carvão, fator com presença de sulfato, carbono orgânico e elementar, e Se; (4) ressuspensão do solo representado por Al, Ca, Fe, K, Si e Ti; (5) queima de madeira com as altas concentrações de carbono orgânico e elementar e K. O fator de veículos apresentou altas concentrações de carbono orgânico e elementar e presença de alguns componentes de poeira

do solo, sendo encontrados em áreas urbanas e raramente em áreas rurais. Dois fatores semelhantes da indústria foram encontrados nos quatro locais avaliados.

Wang et al. (2005) identificaram a distribuição de fontes de partículas finas e grossas em uma área urbana na cidade de Auckland na Nova Zelândia. Partículas finas ( $MP_{2,5}$ ) e partículas grossas ( $MP_{2,5-10}$ ) foram coletadas utilizando amostradores de baixo volume diariamente em um período de dois meses do verão e dois meses do inverno, totalizando 48 amostras coletadas. As amostras foram caracterizadas para íons solúveis, BC e outros elementos químicos. O modelo PMF foi utilizado para determinar a distribuição de fontes. Os resultados mostraram que fontes naturais têm significativas contribuições nas partículas grossas e fontes antropogênicas dominam as contribuições nas partículas finas, especialmente no inverno. Significativas mudanças sazonais das distribuições de fontes foram observadas, o que pode ser explicado pelas variações nas condições meteorológicas e químicas da atmosfera. Contribuições de sal marinho e ressuspensão de solo foram mais significantes no verão em contraste com o inverno em que as emissões de veículos, poeira de vias, indústrias e incineradores foram mais significantes.

Um estudo realizado por Park e Kim (2005), em uma área urbana em Seul na Coreia, utilizou o modelo receptor CMB (*Chemical Mass Balance*) para identificar as fontes de contribuição de  $MP_{2,5}$ , em que os perfis de fontes foram gerados a partir de dados do receptor utilizando a técnica de ACP. Amostras de 12 horas foram coletadas, determinados os elementos químicos e gerados os perfis de fontes, através da ACP. Outras amostras de 24 horas foram coletadas, determinados os elementos químicos, íons e espécies carbonáceas, gerando os perfis dos receptores. Assim, o modelo CMB foi utilizado com os dados dos perfis dos receptores obtidos da caracterização e os perfis de fontes obtidos da ACP, bem como outros perfis da literatura. Os resultados para as fontes de contribuição médias de  $MP_{2,5}$  foram estimados e a fonte principal foi a veicular (26%), seguida pelo sulfato (23%) e nitrato (16%) secundário, incineração de lixo (15%), ressuspensão (13%), queimadas (4%), queima de óleo (2,7%) e aerossol marinho (1,3%).

Na China, Wang et al. (2006), Song et al. (2007) e Yongjie et al. (2009) estudaram a distribuição de fontes de material particulado fino ( $MP_{2,5}$ ) em várias cidades urbanas. Os elementos químicos mais frequentemente presentes no  $MP_{2,5}$  em cidades da China são Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Mn, Ti, Zn e Pb, além de carbono orgânico e elementar, que correspondem

a cerca de 70-90% da massa total. As fontes associadas são na maioria de processos de combustão, como veiculares, queima de carvão e biomassa. Aerossol secundário também contribui de maneira significativa e, em menores proporções, ressuspensão de solo e aerossol marinho.

Qin et al. (2006) estudaram as séries temporais de concentração e espécies químicas em amostras de  $MP_{2,5}$  em quatro localidades da região metropolitana de Nova York e uma região afastada para medidas do *background*. Foram determinadas as concentrações dos elementos químicos, dos íons e do carbono orgânico e elementar. Concentrações e composições químicas do  $MP_{2,5}$  medidas na área metropolitana de Nova York foram semelhantes, sendo as concentrações médias de  $MP_{2,5}$  entre  $13,16\mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $15,48\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Aproximadamente 69-82% da massa de  $MP_{2,5}$  são de fontes veiculares. Os componentes mais importantes do  $MP_{2,5}$  foram  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$  correspondendo a 54-67% da massa total. O modelo PMF foi aplicado para identificar e estimar as fontes de origem de  $MP_{2,5}$ . Fontes comuns para todos os cinco locais avaliados incluíram sulfato e nitrato secundário, solo e sal marinho. Combustão de óleo foi identificada em todas as localidades, sendo que em um deles essa fonte parece mostrar uma influência de emissões dos navios. Uma novidade deste estudo, que ainda não tinha sido encontrada em outros, é que o PMF conseguiu determinar perfis de fontes veiculares separados entre duas tipologias de tecnologias, motor a compressão ou ignição, e outras duas pelo tipo de combustível, gasolina e diesel.

Viana et al. (2008a) realizaram uma revisão dos métodos e resultados de estudos realizados entre 1987 e 2007 sobre distribuição de fontes de material particulado na Europa e identificaram quatro principais tipos de fontes de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$ : fontes emissão veicular (Carbono/Fe/Ba/Zn/Cu), fontes de solos (Al/Si/Ca/Fe), fontes de aerossol marinho (Na/Cl/Mg) e uma mistura de fontes de combustão industrial/combustível (V/Ni/ $\text{SO}_4^{2-}$ ) e aerossol secundário ( $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ ). As contribuições das fontes na concentração de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  variaram para os diferentes locais de monitoramento. Os autores também evidenciaram algumas lacunas ainda existentes nos estudos envolvendo modelos receptores como: (a) cálculo da estimativa das incertezas; (b) quantificação da contribuição de fontes naturais; (c) distribuição das fontes de emissão antropogênicas específicas; (d) diferenciação entre fontes contendo sulfato; (e) identificação de fontes de combustão de biomassa; e (f) identificação de compostos contendo nitrato.

Estes mesmos autores realizaram um estudo comparando três modelos receptores mais utilizados, são eles o CMB, PMF e ACP (Viana et al., 2008b). Este estudo foi aplicado a um único conjunto de dados de  $MP_{10}$ , sendo 328 amostras entre 2002-2005, obtidas em uma área industrial na Espanha. Resultados evidenciaram um bom desempenho dos três modelos com concordância na identificação das fontes de contribuição e altas correlações entre os perfis de fontes de entrada do CMB e saída do ACP e PMF. Os autores sugerem o uso combinado ACP e PMF para identificar as fontes de emissão e obter uma primeira quantificação das contribuições em massa e, na seqüência, a aplicação do CMB.

Mazzei et al. (2008) realizaram medições diárias de material particulado grosso ( $MP_{10}$ ) e fino ( $MP_{2,5}$ ) em quatro diferentes áreas urbanas da cidade de Genova na Itália, a fim de caracterizar os elementos químicos bem como identificar as fontes de contribuição. O período avaliado foi de maio de 2002 a julho de 2005, totalizando 780 amostras. Concentrações elementares do Na ao Pb foram obtidos através da técnica Fluorescência de Raio-x (EDX) e as contribuições das fontes identificadas através do modelo receptor PMF. O modelo PMF produziu resultados satisfatórios para os perfis e distribuição de fontes e rendeu informações importantes sobre fontes antropogênicas, mesmo limitado somente aos elementos químicos detectados pelo EDX, ou seja, sem dado sobre compostos orgânicos, íons e carbono. As fontes encontradas foram: solo (Al e Si), mar (Na, Cl e Br), veículos (Cu, Zn e Pb), queima de óleo (V e Ni) e secundário (S). A fonte mar foi encontrada em todos os locais para o  $MP_{10}$ , mas apenas em um dos quatro locais avaliados para a fração  $MP_{2,5}$ , sugerindo que esta fonte esta relacionada a fração grossa.

Yin et al. (2009) identificaram a distribuição de fontes de  $MP_{2,5}$  uma área urbana e outra rural do Reino Unido. Amostras de  $MP_{2,5}$  foram coletadas durante 12 meses diariamente, durante 5 dias (de segunda a sexta-feira). Amostradores de alto volume foram usados para coletar amostras para caracterização química para determinar as espécies marcadoras orgânicas, elementos químicos, carbono orgânico e elementar, bem como a maioria dos ânions. A distribuição de fontes foi conduzida utilizando o modelo CMB da USEPA, sendo que os perfis de fontes foram extraídos de trabalhos realizados nos EUA e China, considerando como fontes a combustão do carvão, as de veículos com motores a diesel e gasolina, detritos vegetais, combustão do gás natural, queima de madeira/biomassa e poeira de solo. Os compostos dominantes no  $MP_{2,5}$  foram os inorgânicos secundários (sulfato e nitrato) e partículas carbonáceas. Resultados do CMB identificaram as fontes de emissões veiculares

como principais, especialmente em áreas urbanas. Porém os pesquisadores ressaltam que estes resultados podem não ser realistas, pois existem diferenças nos modelos automotivos e nos combustíveis utilizados nos EUA, uma vez que o perfil de fontes para veículos foi extraído dos estudos nos EUA.

Cohen et al. (2010) caracterizaram e identificaram as fontes de contribuição de  $MP_{2,5}$  na cidade de Hanoi no Vietnã, no período de 2001 a 2008, sendo que as coletas foram conduzidas aos domingos e quartas-feiras. Um total de 780 amostras foram analisadas e caracterizadas 21 espécies químicas diferentes. Este estudo foi o mais completo já desenvolvido nesta região e indicou níveis de concentração de  $MP_{2,5}$  relativamente altos resultando em uma média de  $54 \pm 33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . O modelo PMF foi utilizado para identificar as principais fontes de contribuições de  $MP_{2,5}$  sendo as emissões veiculares a mais significativa ( $40 \pm 10\%$ ), em seguida indústrias de metais ferrosos e cimento ( $19 \pm 8\%$ ), combustão de carvão ( $17 \pm 7\%$ ), queima da biomassa ( $13 \pm 6\%$ ), ressuspensão de solo ( $3,4 \pm 2\%$ ) e sulfatos secundários ( $7,8 \pm 10\%$ ).

Gummeneni et al. (2011) investigaram a distribuição das fontes de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  para a cidade de Hyderabad na Índia usando o modelo receptor CMB. As amostras foram coletas em períodos de 24 horas de junho de 2004 a março de 2005, totalizando 168 amostras. A caracterização química elementar das amostras de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  foi realizada por plasma induzido ICP (*Inductive Coupled Plasma*). O CMB foi executado separadamente para o  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$ , sendo a média aritmética e o desvio padrão das amostras utilizados como dados de entrada do receptor. O perfil de fontes utilizado foi do banco de dados Speciate da USEPA. Foram selecionadas seis fontes para o ajuste sendo que os resultados foram, para o  $MP_{10}$ , ressuspensão (40%), seguido por veículos (22%), combustão (12%), industrial (9%) e queima de lixo (7%). Para o  $MP_{2,5}$ , as contribuições das fontes foram veicular (31%), ressuspensão (26%), combustão (9%), industrial (7%) e queima do lixo (6%).

No Brasil foram realizados alguns estudos, principalmente nas capitais, envolvendo quantificação e caracterização do material particulado fino, bem como identificação de origem. A seguir são apresentados os principais aspectos e resultados destes estudos.

Dentre os estudos realizados em cidades brasileiras, São Paulo é o que apresenta a maior quantidade deles sendo que estes trabalhos foram desenvolvidos para a caracterização do

material particulado fino, desde processos em que participam como núcleo de condensação, os quais interagem com a radiação solar (absorção e espalhamento) até a composição química e distribuição de tamanho. Os trabalhos que realizaram a identificação das fontes de material particulado fino aplicaram estatísticas multivariadas, mais especificamente, Análise de Componentes Principais (ACP) e Análise de Fatores (AF), como por exemplo, os estudos desenvolvidos por Orsini et al. (1986), Andrade (1993), Andrade et al. (1994), Castanho e Artaxo (2001), Miranda et al. (2002), Sanchez-Ccoyllo e Andrade (2002) e Albuquerque (2005). Mais tarde, Oyama (2010) utilizou uma técnica estatística diferente das utilizadas anteriormente que foi o modelo receptor PMF. A seguir são apresentados alguns resultados obtidos nesses estudos.

Em 1989 foram realizadas amostragens de aerossóis em São Paulo e determinadas as concentrações elementares das amostras através do método PIXE (*Particle Induced X-ray Emission*), sendo discutidas por Andrade et al. (1994). Esses resultados identificaram três fontes de contribuição a industrial, a queima de óleo e a ressuspensão de solo, sendo que Mg e Cu não foram associados a uma fonte específica de emissão. Em outro experimento realizado em 1994, Sanchez-Ccoyllo e Andrade (2002) apresentaram novos resultados identificando grupos de fontes de contribuição: veículos leves e incineradores, solo e vegetação, e queima de óleo combustível, sendo que desta vez o Cu foi associado ao primeiro grupo. Entre 1997 e 1998 foram realizadas duas campanhas, uma no inverno de 1997 e outra no verão de 1998, sendo que foram ajustadas cinco fontes de contribuição: solo, veicular, industrial, queima de óleo e sulfatos (Castanho e Artaxo, 2001).

Com intuito de uma melhor identificação das fontes veiculares na participação do MP<sub>2,5</sub>, um novo estudo foi realizado por Albuquerque (2005) em que as amostragens foram realizadas próximo ao centro de São Paulo durante o inverno de 2003 em períodos diurno e noturno. Os resultados obtidos mostraram que a massa das partículas finas é composta principalmente de *black carbon* (BC), seguida dos compostos solúveis e insolúveis, durante os períodos diurno e noturno. No período noturno a concentração de material particulado fino foi maior que no período diurno, possivelmente porque o aumento da umidade relativa durante a noite favorece a conversão gás-partícula aumentando assim a concentração na moda de acumulação. A concentração média do material particulado fino coletado pelo amostrador Minivol foi de  $31 \pm 13 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e as composições químicas apresentaram poucas diferenças entre os dois períodos. Através da Análise de Fatores (AF) a emissão veicular foi identificada como



principal fonte das partículas finas na região correspondendo a 30% do total da massa seguida de ressuspensão de poeira do solo (22%), queima de combustíveis (19%) e, como fonte menos significativa, as industriais com menos de 1%.

Oyama (2010) identificou as principais fontes emissoras do material particulado fino na atmosfera urbana de São Paulo. Foram realizadas amostragens de 24 horas próximas a uma avenida de intenso tráfego veicular no período de junho de 2007 a agosto de 2008. A caracterização química elementar foi realizada por Fluorescência de Raio-X (EDX) e a de BC por refletância. A identificação das possíveis fontes foi realizada por AF e também por PMF, um modelo receptor que ainda não havia sido aplicado no estudo do material particulado em São Paulo. O número de fontes identificadas por essas duas ferramentas não foi o mesmo: na AF foram extraídos 4 fatores (solo, queima de óleo combustível e dois fatores que se dividiram, identificando a emissão de veículos leves e pesados – não diferenciados), enquanto que o PMF identificou 6, as mesmas fontes identificadas pela AF, com a diferenciação da emissão veicular (leves e pesados) e ainda a queima de biomassa. Houve concordância entre as duas análises que a maior participação para formação de material particulado fino é da emissão por veículos. A comparação entre os modelos mostrou que os resultados obtidos pelo PMF apresentaram uma melhor divisão das fontes, principalmente na identificação das frotas veiculares.

Braga et al. (2005) realizaram um estudo de composição elementar do  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  em três áreas urbanas do Rio Grande do Sul, de outubro de 2001 a dezembro de 2002. A área de estudo foi escolhida de acordo com as diversas fontes industriais existentes que contribuem para os níveis de material particulado, dentre elas, uma refinaria, duas plantas siderúrgicas, um complexo petroquímico e duas termoelétricas a carvão. Foram determinadas as concentrações em massa e as concentrações elementares usando a técnica do PIXE. Os elementos químicos de maiores concentrações foram S, K e Fe, e em menor escala Cl, Ca, Ti, Mn Cu e Zn. A Análise de Fatores (AF) foi aplicada a fim de identificar as fontes de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$ . Atividades industriais existentes na região foram identificadas como principais fontes  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$ . Mais tarde, Dallarosa et al. (2007) estudaram, além dos elementos químicos, os HPAs (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) associados às partículas de  $MP_{10-2,5}$  e  $MP_{2,5}$ , coletados nesta mesma região entre 2002 e 2005. As concentrações dos elementos também foram determinadas pelo PIXE enquanto as concentrações de HPAs foram determinados através de cromatografia acoplada a espectrômetro de massa. Os resultados mostraram que

elementos de origem antrópica (V, Zn, Cr, Ni, Cu e S) foram associados principalmente ao  $MP_{2,5}$ , enquanto a poeira do solo (Si, Al, Ti e Fe) foram encontrados principalmente no  $MP_{10-2,5}$ . Através da técnica ACP e utilizando os dados de composição elementar e HPAs foi possível avaliar as fontes de emissão destas partículas na área em estudo, sendo as fontes principais os veículos, indústrias (siderúrgicas e termelétrica a carvão), poeira, aerossol marinho e queimadas.

Godoy et al. (2009) estudaram as contribuições das fontes de aerossol grosso e fino no Rio de Janeiro de setembro de 2003 a dezembro de 2005, em dez locais da região metropolitana, com amostragens de 24 horas. Por meio de análises gravimétricas e medidas de refletância forneceram a massa do aerossol e as concentrações de BC, respectivamente. A região de Jacarepaguá apresentou a maior média para concentração de  $MP_{2,5}$ , alcançando  $11,4\mu\text{g}/\text{m}^3$ . As altas porcentagens da fração do BC (18% a 31%) indicaram significativa contribuição do tráfego no aerossol fino. Modelos receptores do tipo Análise de Fatores e Análise de Cluster foram utilizados para identificar as contribuições das fontes. Na fração grossa predominaram elementos do spray marinho (Na, Cl e Mg) e ressuspensão do solo (Al e Fe) enquanto que na fração fina se destacaram elementos voláteis (As, Cd, Sb e Pb). No geral, os dez locais de amostragem da Região Metropolitana do Rio de Janeiro não apresentaram níveis altos de poluição por material particulado. Na fração grossa do particulado, a ressuspensão do solo foi responsável por cerca de 22-72% da concentração enquanto que para a fração fina ( $MP_{2,5}$ ) as fontes veiculares e queima de óleo combustível representaram 52-72% do total.

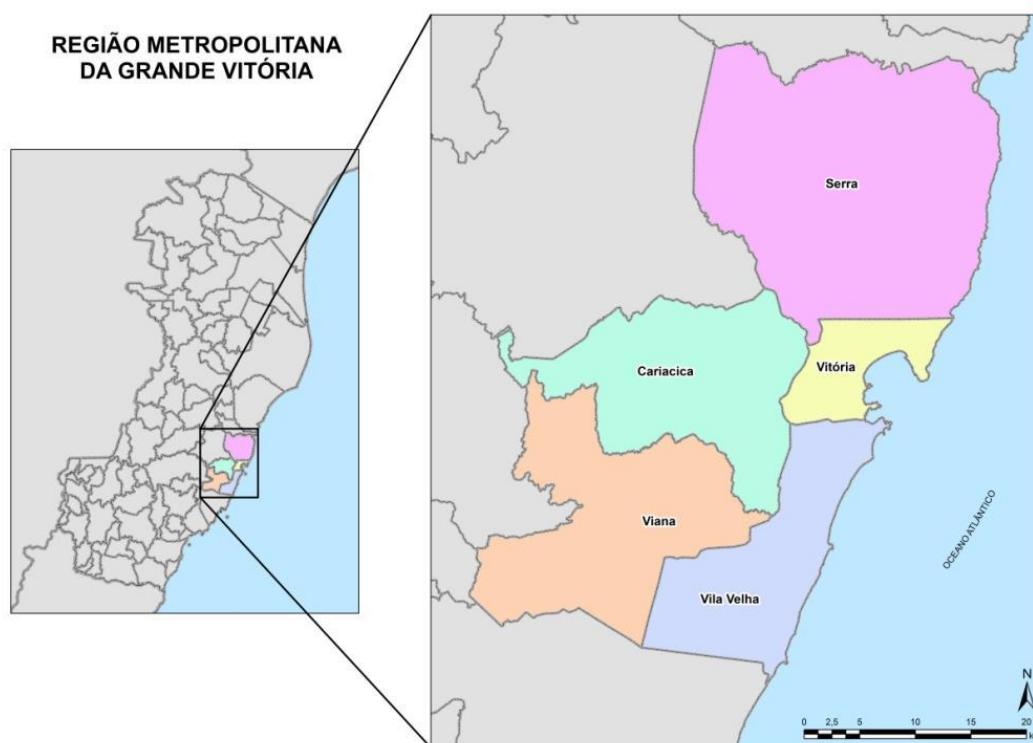
Dentro desse contexto, esse trabalho pretende identificar as fontes de contribuição de  $MP_{2,5}$  na Região Metropolitana da Grande Vitória/ES, através de amostragens dos receptores a fim de quantificar e caracterizar quimicamente o  $MP_{2,5}$  nesta região. Para identificar as fontes de contribuição de  $MP_{2,5}$ , será utilizado o modelo receptor CMB da USEPA (2004b) com perfil de fontes do banco de dados Speciate (USEPA, 2008) e também com dados de perfil de fontes medidos na região, quando aplicáveis.

## 4 CARACTERIZAÇÃO DA REGIÃO DE ESTUDO

Neste capítulo serão abordados a região de estudo, suas características físicas e geográficas, condições meteorológicas, fontes de emissão de  $MP_{2,5}$  e uma descrição do monitoramento da qualidade do ar existentes na região.

### 4.1 RELEVO E CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS

A Região Metropolitana da Grande Vitória (RMGV) abrange uma área de 1.461 km<sup>2</sup> e é um dos principais pólos de desenvolvimento urbano e industrial do Estado, comportando uma população de 1,5 milhões de habitantes (IBGE, 2010), o equivalente a cerca de 50% da população do Estado, apesar de ocupar apenas 5% do território capixaba (IJSN, 2008). A Figura 4-1 apresenta a Região Metropolitana da Grande Vitória - RMGV identificando os municípios que fazem parte desta: Serra, Cariacica, Vitória, Viana e Vila Velha.

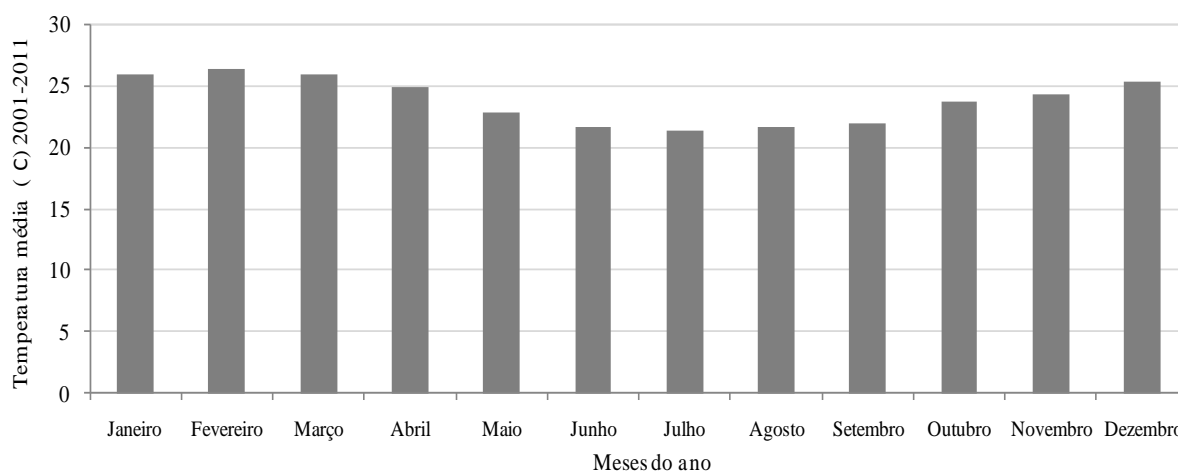


**Figura 4-1:** Região Metropolitana da Grande Vitória - RMGV identificando os municípios que compõem.

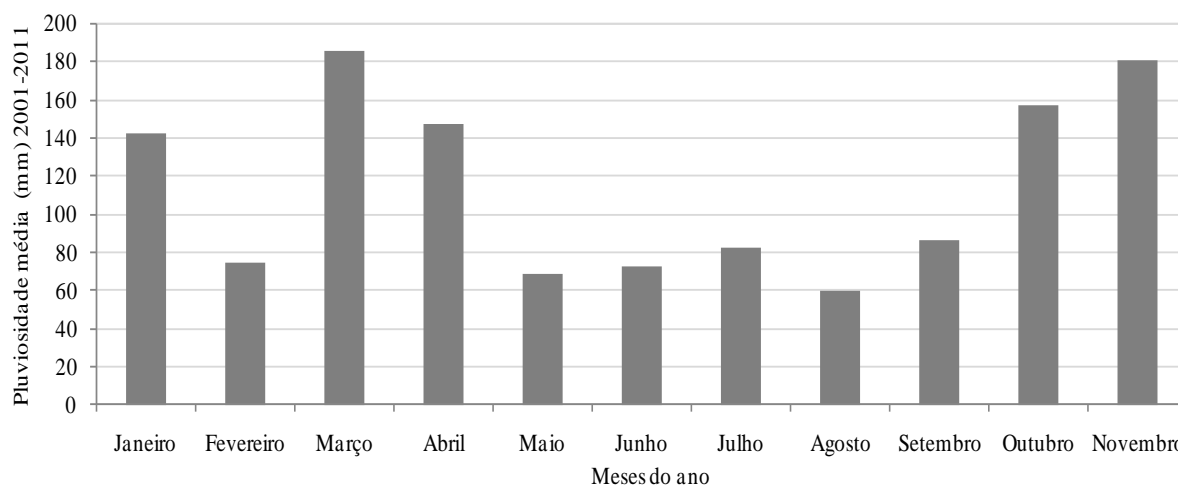
Fonte: IJSN (2008).

Conforme relatado por Santiago (2009), a RMGV compreende uma área formada por uma topografia complexa, onde seu relevo varia desde uma planície litorânea à colinas. A ocupação do solo é variada, desde extensas áreas com cobertura vegetal variada até a grande presença de pavimentação nas cidades e alguns entornos. A sua proximidade com o oceano, bem como a sua topografia controlam as condições meteorológicas e a circulação atmosférica, onde os efeitos de mesoescala são bem representados (brisa marinha e terrestre, formação de chuva, ilhas de calor entre outros), o que favorece a dispersão de poluentes na região.

A RMGV possui, quanto ao comportamento térmico e de umidade, clima tropical quente e úmido. Este tipo climático se caracteriza pelo inverno ameno, onde a sensação de frio somente se verifica em forma de frentes frias esporádicas por ocasião das invasões do anticiclone polar, e pelo verão climático sempre quente e longo, aproximadamente de outubro a abril (SANTIAGO, 2009). As Figuras 4-2 e 4-3 ilustram, respectivamente, a variação da temperatura e pluviosidade ao longo dos meses do ano com dados de média de 10 anos (2001-2010) medidas na Estação de Carapina do IEMA (Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos).

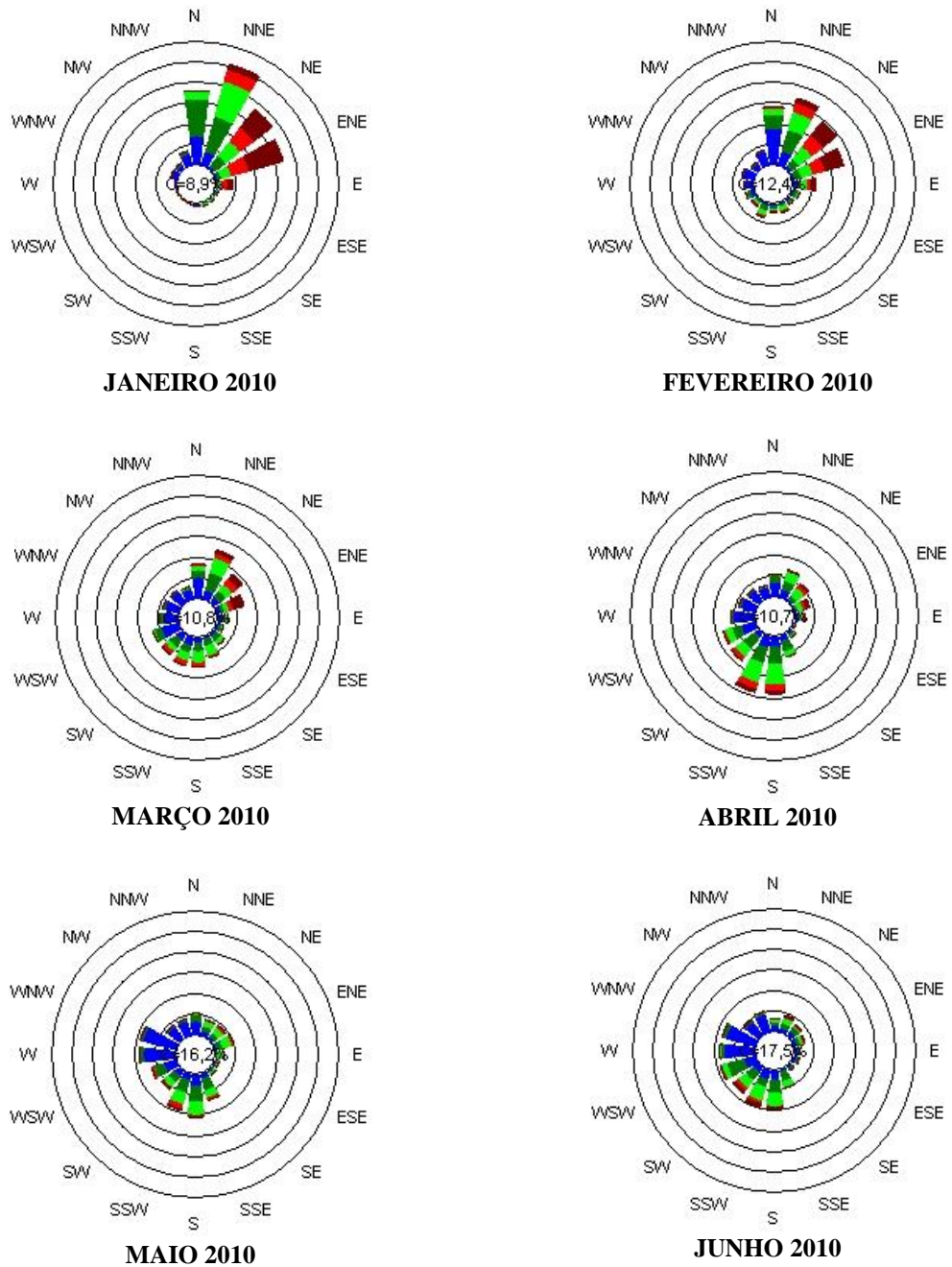


**Figura 4-2:** Variação da temperatura (°C) ao longo dos meses do ano com dados de média de 10 anos (2001-2010) medidas na Estação de Carapina do IEMA.



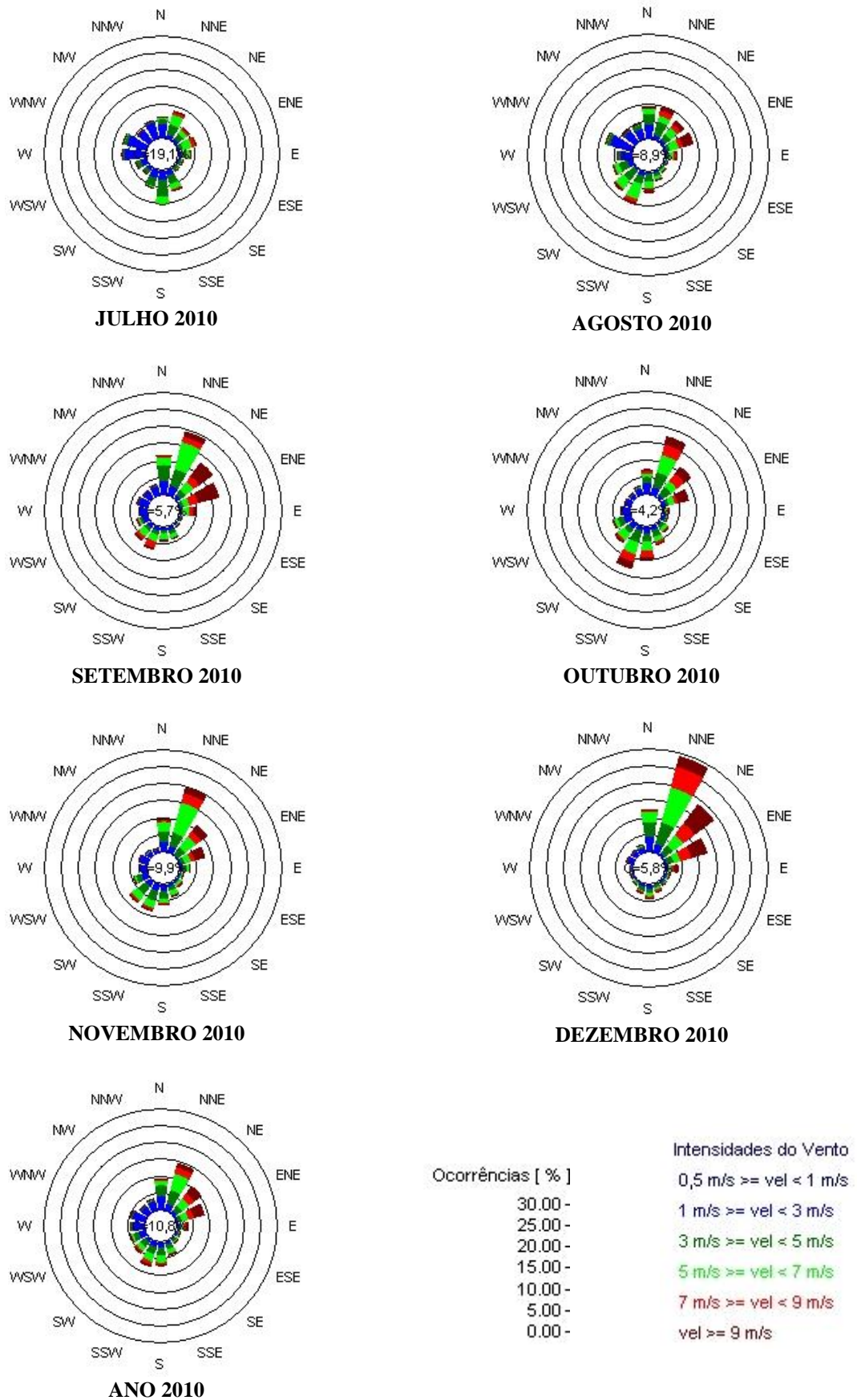
**Figura 4-3:** Variação da pluviosidade (mm) ao longo dos meses do ano com dados de média de 10 anos (2001-2010) medidas na Estação de Carapina do IEMA.

A Figura 4-4 apresenta as rosas dos ventos obtidas a partir dos dados meteorológicos da estação localizada no Aeroporto de Vitória da REDEMET (Rede de Meteorologia do Comando da Aeronáutica) para os meses de janeiro a dezembro de 2010 e também do ano de 2010. Pode-se notar a predominância dos ventos norte e nordeste nos meses de janeiro, fevereiro e março e o início de mudança da direção dos ventos dominantes no mês de abril quando se iniciam ventos sul e oeste. A partir do mês de setembro, a direção predominante do vento passa novamente para o norte e nordeste, onde se mantém novamente até março. Para o período avaliado, a intensidade dos ventos média horária esteve em torno de 4,0m/s chegando a no máximo 17,0m/s, sendo que os períodos de calmaria variaram entre 4% e 19%. Avaliando a rosa dos ventos do ano de 2010, a direção dos ventos predominante foi a do quadrante nordeste.



Ocorrências [ % ]	Intensidades do Vento
30.00 -	0,5 m/s >= vel < 1 m/s
25.00 -	1 m/s >= vel < 3 m/s
20.00 -	3 m/s >= vel < 5 m/s
15.00 -	5 m/s >= vel < 7 m/s
10.00 -	7 m/s >= vel < 9 m/s
5.00 -	9 m/s >= vel < 12 m/s
0.00 -	vel >= 12 m/s

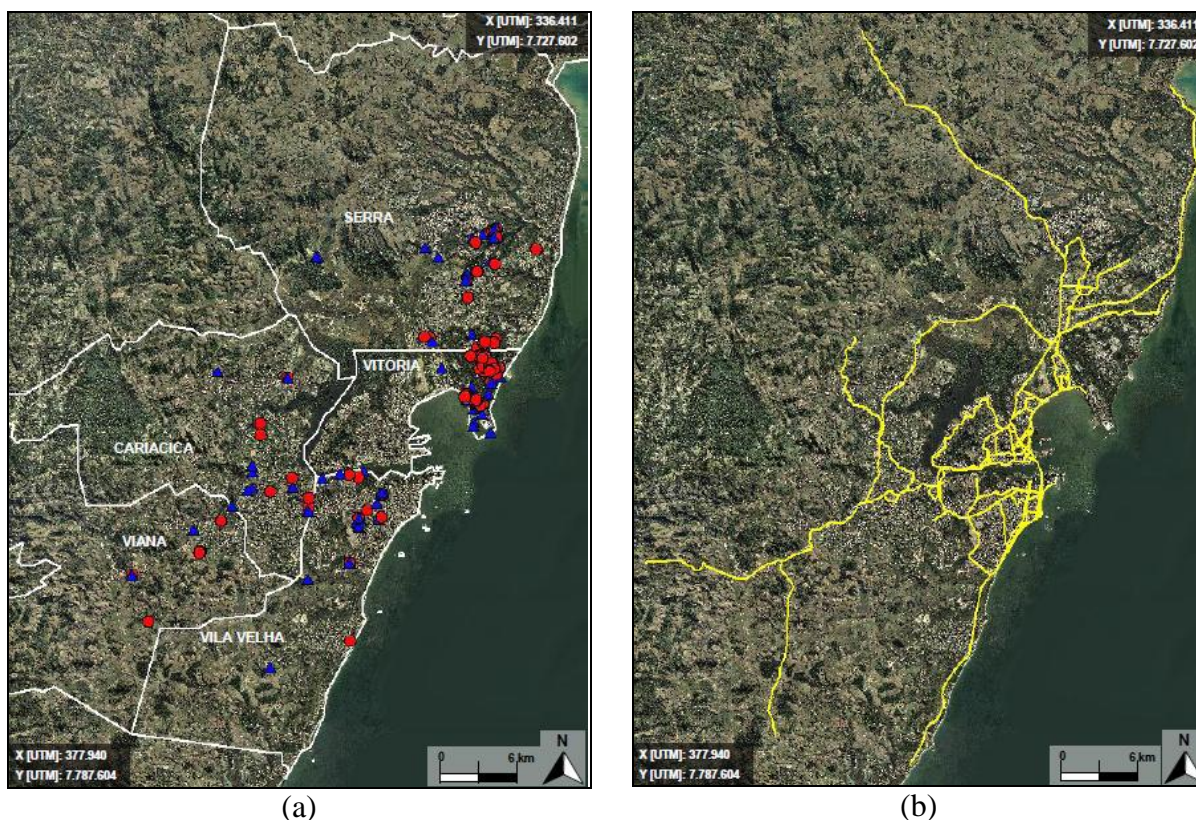
**Figura 4-4:** Rosas dos ventos na estação do Aeroporto de Vitória da REDEMET para a média dos meses e média anual de 2010.



**Figura 4-4:** Rosas dos ventos na estação do Aeroporto de Vitória da REDEMET para a média dos meses e média anual de 2010. (continuação)

## 4.2 FONTES DE EMISSÃO E QUALIDADE DO AR

A qualidade do ar na RMGV é determinada por um conjunto de fatores tais como as condições meteorológicas e as fontes de emissões atmosféricas diversas. Em sua área de abrangência existem fontes emissoras de poluentes atmosféricos de diferentes tipologias, tais como as vias de tráfego, indústrias de diversos seguimentos, portos, aeroportos, emissões residenciais e comerciais, dentre outras. A Figura 4-5 apresenta dois mapas da RMGV identificando (a) as principais fontes de emissões fixas e (b) principais vias de tráfego de veículos.



**Figura 4-5:** Mapas da Região Metropolitana da Grande Vitória - RMGV identificando (a) as principais fontes de emissões fixas (pontos em vermelho e azul) e (b) principais vias de tráfego de veículos.

Fonte: IEMA e ECOSOFT (2011).

Em 2011 foi divulgado o mais recente Inventário de Fontes de Emissão da RMGV pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (IEMA), tendo como ano base 2009. A Tabela 4-1 apresenta as taxas médias de emissão de  $MP_{2,5}$  para as atividades

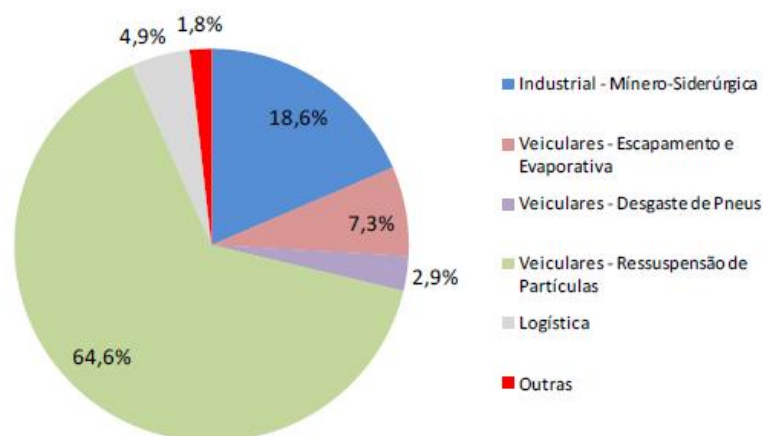


inventariadas na RMGV (IEMA e ECOSOFT, 2011). Estão incluídas nesta tabela indústrias com taxa média de emissão de até 3,0kg/h.

**Tabela 4-1:** Taxas médias de emissão de MP<sub>2,5</sub> em kg/h para as atividades inventariadas na RMGV (IEMA e ECOSOFT, 2011).

<b>FONTE DE EMISSÃO ACIMA DE 3,0 kg/h</b>	<b>LOCALIDADE</b>	<b>MP<sub>2,5</sub> (kg/h)</b>
Total Vale	Serra/Vitória	<b>150,80</b>
- Chaminés Usinas 1 a 7	Serra/Vitória	108,32
- Minério (Pátio, Píer e Transferências)	Serra/Vitória	20,38
- Pelotas (Pátio, Píer e Transferências)	Serra/Vitória	7,26
- Carvão (Pátio, Píer e Transferências)	Serra/Vitória	3,07
- Outras	Serra/Vitória	11,77
Total Arcelor Mittal Tubarão	Serra/Vitória	<b>88,34</b>
- Chaminés 1 e 2 da Sinterização	Serra/Vitória	30,6
- Chaminés 1 e 2 da Coqueria	Serra/Vitória	20,4
- Chaminé das Centrais Termelétricas 1, 2, 3 e 4	Serra/Vitória	9,99
- Chaminé dos AF1, AF2 e AF3 (Regeneradores e Casas corrida)	Serra/Vitória	5,36
- Chaminés F. Mangas Secundário 1, 2, 3 e 4 da Aciaria	Serra/Vitória	3,68
- Outras	Serra/Vitória	18,31
Emissões de Navios do Porto de Tubarão	Serra/Vitória	<b>30,45</b>
Sol Coqueria (Chaminé, Desenformamento e Torre a úmido)	Serra/Vitória	<b>25,06</b>
Emissões de Navios do Porto de Produtos Siderúrgicos	Serra/Vitória	<b>18,12</b>
Emissões de Navios do Terminal de Vila Velha (TVV)	Vila Velha	<b>11,47</b>
Emissões de Navios do Porto de Vitória (CODESA)	Vitória	<b>9,47</b>
Emissões de Navios do Porto de Capuaba	Vila Velha	<b>8,08</b>
Emissões de Navios do Porto de Praia Mole	Serra/Vitória	<b>7,35</b>
Arcelor Mittal Cariacica (Chaminé Aciaria, Pátios, Transferências)	Cariacica	<b>7,09</b>
Biancogrês Cerâmica (Chaminés Turbina a GN e Pilhas)	Serra	<b>4,38</b>
Emissões de Navios do Porto de Peiú	Vila Velha	<b>3,77</b>
Emissões de Navios da Companhia Portuária de Vila Velha (CPVV)	Vila Velha	<b>3,44</b>
Elken Carboderivados (Chaminés e Pilhas)	Serra	<b>3,40</b>
Mizu Cimenteira (Chaminés e Pilhas)	Serra	<b>3,07</b>
Outras 88 indústrias	RMGV	<b>19,7</b>
<b>TOTAL EMISSÕES INDUSTRIAIS</b>	<b>RMGV</b>	<b>393,99</b>
Veiculares - Escapamento e evaporativas	RMGV	<b>107,00</b>
Veiculares - Desgaste pneus	RMGV	<b>41,90</b>
Veiculares - Ressuspensão de partículas	RMGV	<b>944,20</b>
<b>TOTAL EMISSÕES VEICULARES</b>	<b>RMGV</b>	<b>1.093,10</b>
<b>TOTAL EMISSÕES RMGV</b>	<b>RMGV</b>	<b>1.487,09</b>

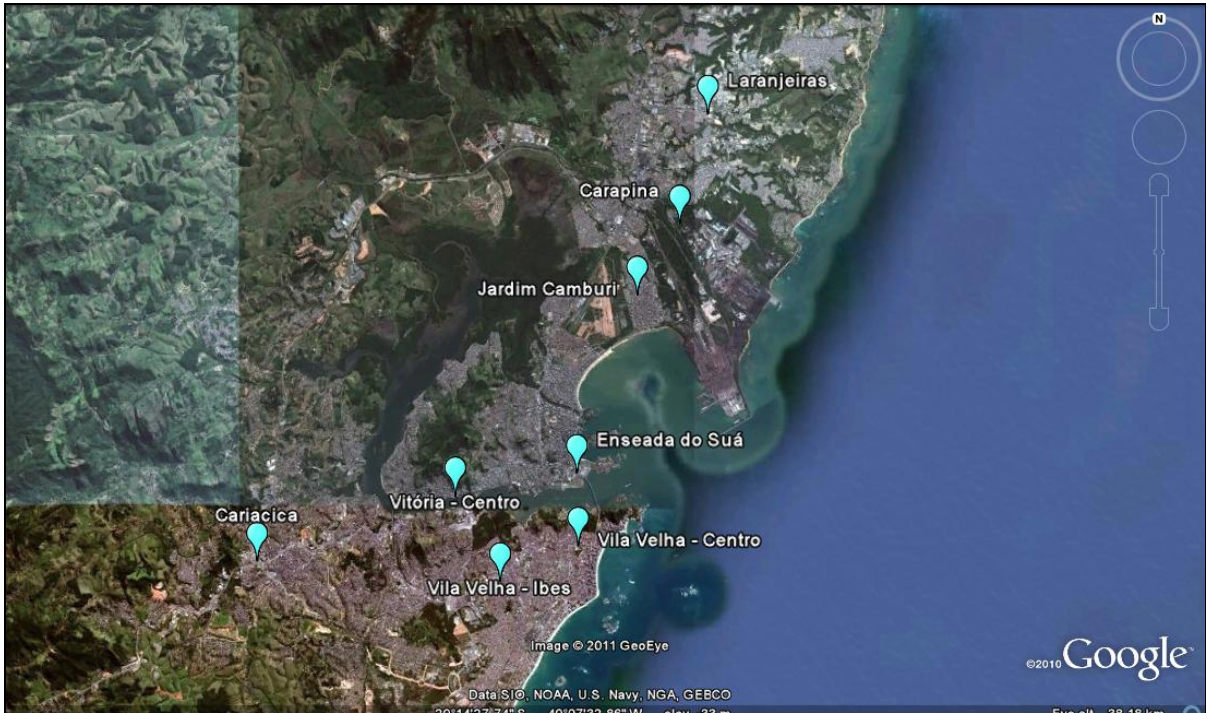
De acordo com o Inventário de Emissões da RMGV, as emissões de MP<sub>2,5</sub> representam 36% das emissões de material particulado da região. Como pode ser observado na Figura 4-6, as maiores fontes de emissão de MP<sub>2,5</sub> são veiculares – ressuspensão de partículas (64,6%), industrial minero-siderúrgica (18,6%), veiculares – escapamento (7,3%) e logística – portos e aeroportos (4,9%)



**Figura 4-6:** Percentual das emissões de  $MP_{2,5}$  na RMGV (ECOSOFT e IEMA, 2011).

A RMGV conta com uma Rede Automática de Monitoramento da Qualidade do Ar – RAMQAR, operada pelo Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos – IEMA desde 2000, que quantificam o comportamento dos seguintes poluentes atmosféricos: PTS;  $MP_{10}$ ; Ozônio ( $O_3$ ); Óxidos de Nitrogênio ( $NO_x$ ); Óxidos de Enxofre ( $SO_x$ ); Monóxido de Carbono (CO) e Hidrocarbonetos (HC). Para viabilizar a análise da qualidade do ar realiza-se ainda o monitoramento dos seguintes parâmetros meteorológicos: direção e velocidade dos ventos; precipitação pluviométrica; umidade relativa do ar; temperatura; pressão atmosférica e radiação solar. A RAMQAR atualmente é composta por oito estações em funcionamento, sendo estas: Estação Laranjeiras, Carapina, Jardim Camburi, Enseada do Suá, Vitória Centro, Vila Velha Ibes, Vila Velha Centro e Cariacica. A Figura 4-7 identifica as Estações de Monitoramento da RAMQAR na RMGV, área de estudo.

De acordo com o último relatório apresentado pelo IEMA (2007), o resultado do monitoramento das regiões de abrangência das estações da RAMQAR apresentou qualidade do ar na maior parte do tempo inserido na categoria “boa” com algumas situações de condição “regular”, segundo a referência estabelecida pelos padrões legais da Resolução CONAMA N° 03/1990. PTS,  $MP_{10}$  e Ozônio apresentaram as concentrações relativas mais altas, mesmo estando sempre abaixo dos padrões primários de qualidade do ar.



**Figura 4-7:** Localização da Região Metropolitana da Grande Vitória – RMGV identificando as oito Estações de Monitoramento da RAMQAR.

Fonte: GOOGLE EARTH, 2011; IEMA, 2007.

## 5 METODOLOGIA

Para alcançar os objetivos definidos no Capítulo 2, foram definidas quatro atividades principais. A primeira atividade foi a quantificação do  $MP_{2,5}$  coletado na região de estudo. Para isso foram adquiridos dois amostradores para coleta do  $MP_{2,5}$  em oito locais selecionados de forma a abranger toda a RMGV. Estes foram instalados em dois locais inicialmente, sendo um permanente na Enseada do Suá e o outro rotativo entre os outros sete locais avaliados (Laranjeiras, Carapina, Jardim Camburi, Enseada do Suá, Vitória Centro, Vila Velha Ibes, Vila Velha Centro, Cariacica e Ilha do Boi). Foram coletadas amostras diárias de  $MP_{2,5}$  sendo estes dados comparados com dados de  $MP_{10}$  monitorados pela Rede de Monitoramento da região e submetidos a tratamentos estatísticos.

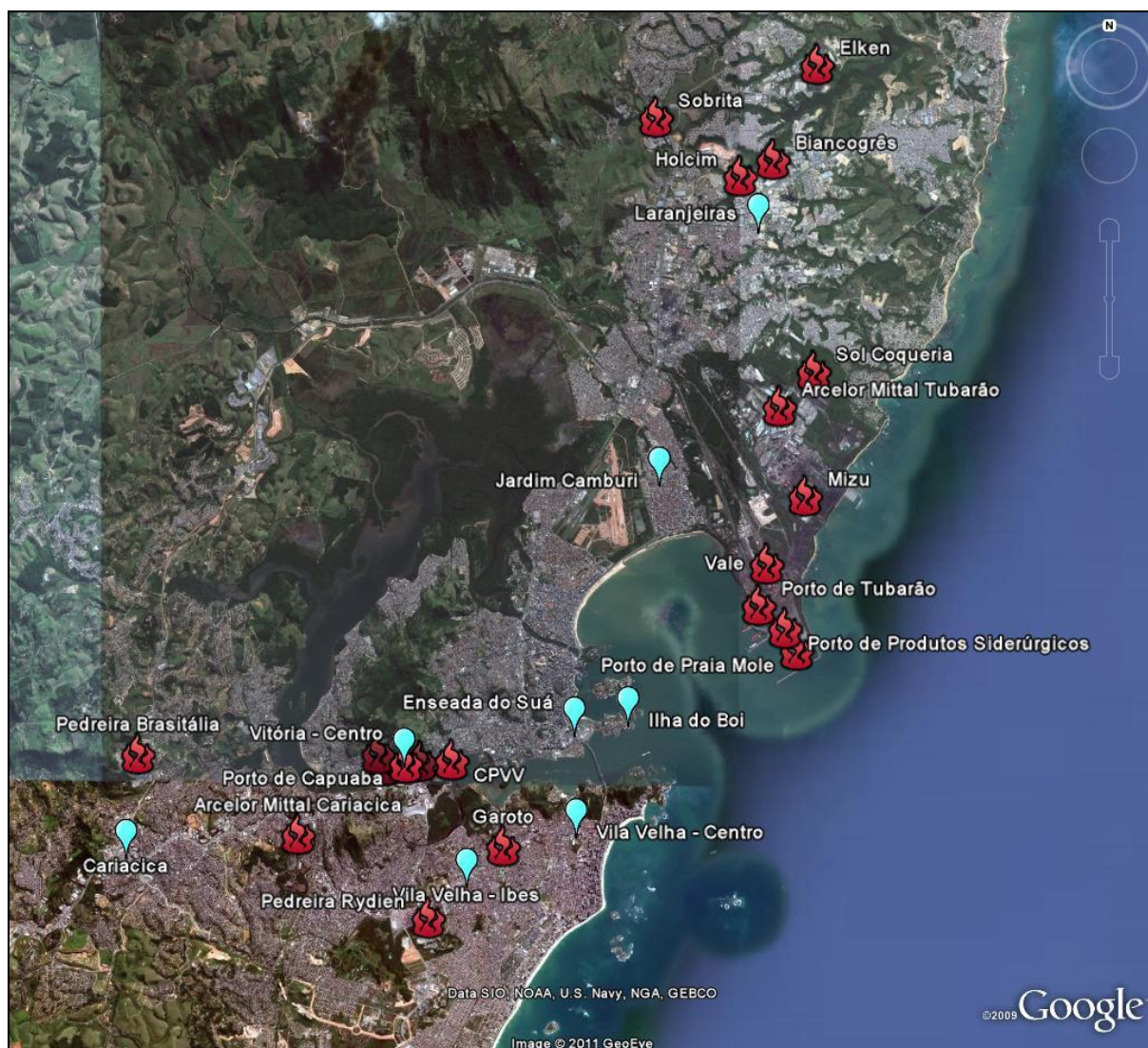
A segunda atividade se refere à caracterização do  $MP_{2,5}$  para determinação dos elementos químicos, através da técnica de Fluorescência de Raio-X por Dispersão de Energia (EDX), e de *black carbon* (BC), através da análise de refletância. Estes dados permitiram o conhecimento da composição química do material particulado fino na região bem como possibilitaram a utilização de um modelo receptor.

Na terceira etapa, foram coletados filtros de  $MP_{2,5}$ , em um período de três dias, nas localidades da Enseada do Suá e Ilha do Boi. OS filtros foram submetidos a Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectrometria de Energia Dispersiva de Raio-X para identificação da morfologia dos principais compostos presentes no  $MP_{2,5}$  da região.

A última atividade foi utilizar os dados de caracterização dos elementos químicos e BC no modelo receptor CMB da USEPA (2004b) para identificação das fontes de contribuição de  $MP_{2,5}$  na região. Para isso foi levantado os perfis de fontes medidos na região e contrastados com os perfis do banco de dados Speciate da USEPA (2008), uma vez que o perfil de fontes medido foi realizado para material particulado total e no banco Speciate buscou-se obter os perfis de fontes para  $MP_{2,5}$ .

## 5.1 LOCAIS DE AMOSTRAGEM E CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS

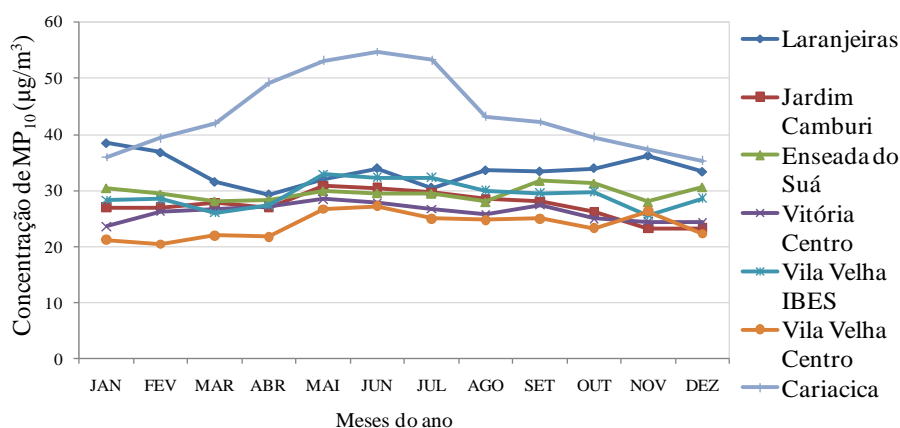
Os locais de amostragem selecionados foram os mesmos locais das estações da atual rede de monitoramento da RMGV à exceção da estação de Carapina. Adicionalmente, outro local foi selecionado, a Ilha do Boi, sendo representativo das principais fontes minero-siderúrgicas da região. Para escolha destes locais foram observados requisitos como representatividade da região de estudo, existência de monitoramento das concentrações de  $MP_{10}$ , bem como infraestrutura e segurança para acondicionamento do amostrador e coleta dos filtros. A Figura 5-1 apresenta as oito localidades de amostragem do  $MP_{2,5}$  selecionados para este estudo na Região Metropolitana da Grande Vitória/ES.



**Figura 5-1:** Locais de amostragem do  $MP_{2,5}$  (ícones em azul) e principais fontes de emissão industrial de  $MP_{2,5}$  (ícones em vermelho) na RMGV.

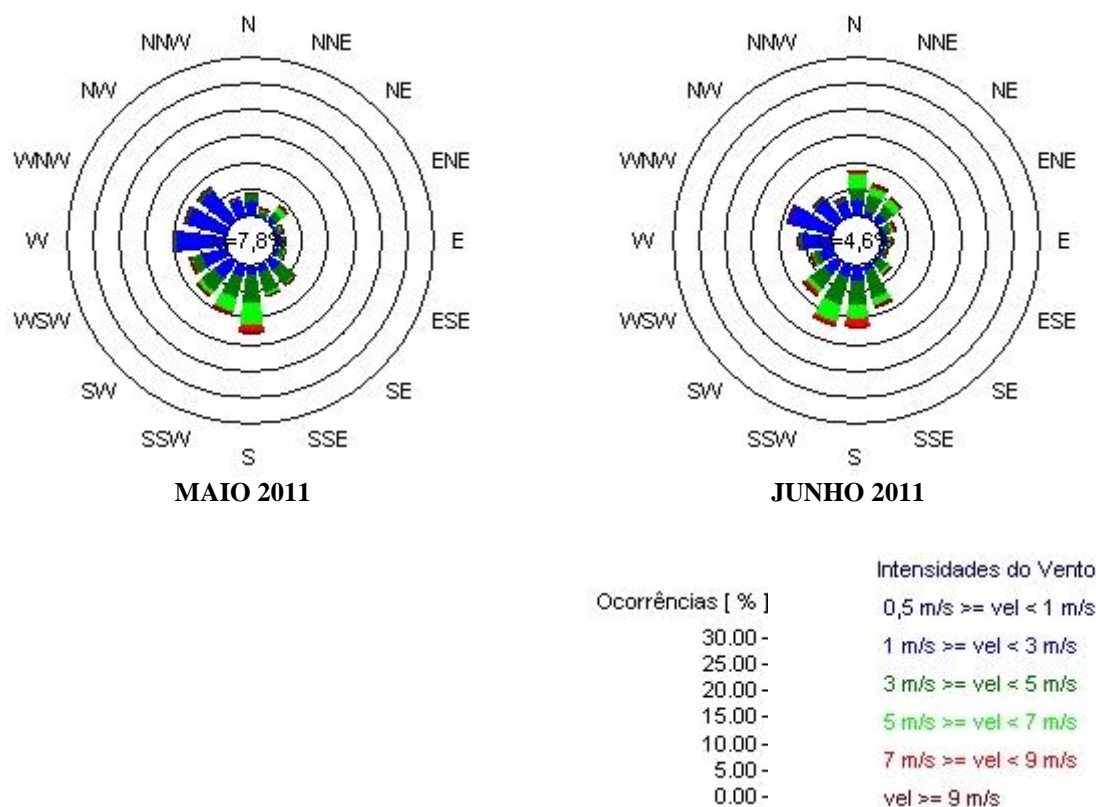
O ponto primário de monitoramento foi a Enseada do Suá, localizada em uma posição quase que central na região de estudo e sujeita às influências de fontes industriais e veiculares. Neste ponto, as concentrações de  $MP_{2,5}$  foram amostradas diariamente, cujo amostrador ficou instalado durante todo o período de amostragem. Com o objetivo de avaliar os níveis de  $MP_{2,5}$ , bem como sua composição química e origem, em outros pontos da região, foi realizado um experimento exploratório no qual foi realizada uma amostragem por semana em cada ponto de monitoramento. Assim, as oito localidades eram percorridas a cada semana de amostragem sendo que, na semana seguinte, variavam-se os dias da semana objetivando obter ao mínimo um dado de cada dia da semana em cada localidade. Na Ilha do Boi, como não existe monitoramento de  $MP_{10}$  pela atual rede de monitoramento, amostras de  $MP_{10}$  também foram coletadas utilizando a mesma metodologia de amostragem do  $MP_{2,5}$ . O período de amostragem foi de 01 de maio de 2011 a 23 de junho de 2011, totalizando 63 amostras, sendo 40 apenas da Enseada do Suá e as 23 restantes distribuídas entre as demais localidades.

O período amostrado, maio e junho de 2011, corresponde a meses representativos para medições de material particulado, pois são característicos de inverno em que os mecanismos de dispersão são reduzidos devido as condições meteorológicas desfavoráveis. A Figura 5-2 mostra as médias mensais de  $MP_{10}$  para o período de 2005 a 2010. Pode-se notar que para os meses de maio e junho, as concentrações de  $MP_{10}$  tendem a ser relativamente mais altas que outros meses do ano, com algumas exceções. Cariacica se destaca na maior parte do tempo com os níveis mais elevados de  $MP_{10}$ . Isto pode estar relacionado à influência das emissões veiculares tanto de escapamento quanto de ressuspensão do solo, principalmente de veículos pesados que circulam diariamente dentro da Central de Abastecimento do Espírito Santo (CEASA-ES), onde se encontra instalada a Estação, e também devido à proximidade de rodovias de intenso tráfego veicular como, por exemplo, a Rodovia do Contorno e BR-262.



**Figura 5-2:** Médias mensais de  $MP_{10}$  para o período de 2005 a 2010.

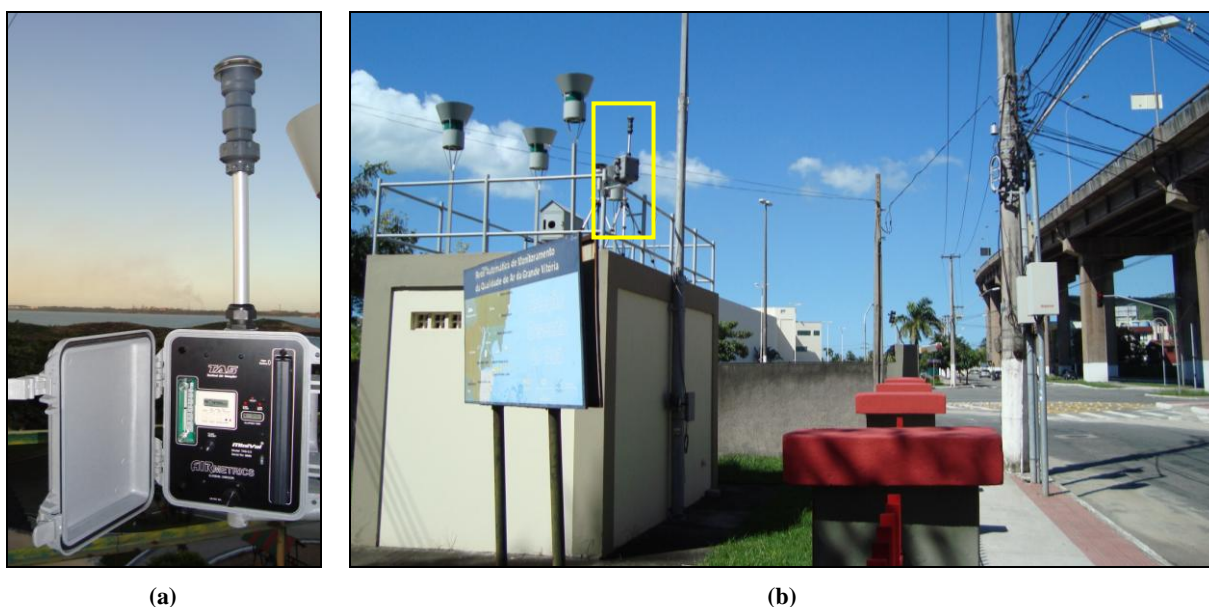
Neste período, as condições meteorológicas foram características do período de transição outono-inverno. As temperaturas médias de maio/11 e junho/11 foram de 22°C e 23°C, respectivamente, sendo temperaturas pouco abaixo da média anual (24°C). A pluviosidade acumulada do mês de maio/11 foi de 74mm e do mês de junho/11 foi de 56mm, sendo considerados períodos secos, de baixa precipitação pluviométrica. A Figura 5.3 ilustra as rosas dos ventos obtidas a partir de dados de direção e velocidade do vento da Enseada do Suá. No período amostrado (Maio/11 e Junho/11), os ventos predominantes foram bastante parecidos entre os dois meses, tendo como principais os ventos do quadrante sul, sudoeste e oeste. Os ventos W, SW e S estão presentes em todos os meses do ano, como pode ser visualizado na Figura 4-4, porém de maior intensidade e frequência de abril a agosto. Os ventos do quadrante nordeste, direção predominante do vento ao longo do ano, apresentaram-se em menos de 18% do tempo.



**Figura 5-3:** Rosas dos ventos na estação do Aeroporto de Vitória da REDEMET para a média dos meses de maio/11 e junho/11.

## 5.2 AMOSTRADOR DE PARTICULADO FINO

O equipamento utilizado para coleta do  $MP_{2,5}$  foi o amostrador portátil de partículas de baixo volume, Minivol, fabricado pela *Airmetrics*. Este amostrador funciona com bateria recarregável permitindo coletar, separadamente, tanto o  $MP_{2,5}$  como também o  $PTS$  e o  $MP_{10}$ . Para este estudo, o amostrador foi configurado de modo a efetuar a separação das partículas coletando apenas o  $MP_{2,5}$ , e na localidade de Ilha do Boi ele também foi ajustado para coleta do  $MP_{10}$ . A Figura 5-4 ilustra o amostrador Minivol instalado nas localidades da Ilha do Boi e Enseada do Suá.



**Figura 5-4:** Amostrador de material particulado fino  $MP_{2,5}$  Minivol instalado na (a) Ilha do Boi e (b) Enseada do Suá.

O Minivol é calibrado para as condições padrão e ajustado para operar com uma vazão de 5,0L/min nessas condições. Condição padrão é definida como uma pressão atmosférica de 760mmHg e uma temperatura de 298°K. Em outras localidades, o Minivol deve ser ajustado para contabilizar as diferentes temperatura ambiente e pressão atmosférica. No procedimento de calibração usado pela *Airmetrics*, o medidor de vazão (rotâmetro) é calibrado usando um dispositivo medidor de vazão certificado NIST (*National Institute of Standards and Technology*), gerando-se uma curva de regressão para calibração do equipamento para diferentes vazões (AIRMETRICS, 2011):



$$Q_{@std} = m_{vol} \times Q_{ind} + b_{vol} \quad (5.1)$$

Onde  $Q_{@std}$  é a vazão nas condições padrão indicada no medidor de fluxo padrão (L/min),  $Q_{ind}$  é vazão indicada pelo rotâmetro do amostrador (L/min),  $m_{vol}$  é declividade da curva de regressão linear e  $b_{vol}$  é a interseção da curva de regressão linear.

A entrada do amostrador é composta de um impactador que separa as partículas pelo tamanho sendo a eficiência de coleta das partículas de tamanho definido, dependente da velocidade com que o fluxo de ar passa pela placa de impactação. O impactador é projetado para diâmetros de cortes de 10 $\mu$ m ou 2,5 $\mu$ m a uma vazão de 5,0L/min. Para manter esses diâmetros de corte, a vazão do amostrador deve ser ajustada para as condições de temperatura e pressão local, de modo que a vazão que passa pelo impactador seja mantida em 5,0L/min. A vazão de ajuste é calculada pela Equação 5.2 (AIRMETRICS, 2011):

$$I_{sp} = \frac{5,0 \times \left( \sqrt{\frac{P_{act}}{P_{std}} \times \frac{T_{std}}{T_{act}}} \right) - b_{vol}}{m_{vol}} \quad (5.2)$$

Onde  $I_{sp}$  é a vazão de ajuste para as condições locais (L/min),  $P_{std}$  é a pressão na condição padrão (760mmHg),  $T_{std}$  é a temperatura na condição padrão (298°K),  $P_{act}$  é a pressão na condição de amostragem (mmHg) e  $T_{act}$  é a temperatura na condição de amostragem (°K).

Neste estudo, para as condições de amostragem de temperatura ambiente de 297°K e pressão atmosférica de 754mmHg, obtidas para a média do período de amostragem (maio e junho de 2011) das medições da Estação de Carapina da RAMQAR, a vazão de amostragem calculada foi de 4,75L/min.

Vale ressaltar que o amostrador Minivol tem sido recentemente utilizado em estudos para determinação dos níveis de MP<sub>2,5</sub> e caracterização de partículas tanto em pesquisas no Brasil (OLIVEIRA, 2007; ALBUQUERQUE, 2005) quanto em outras países do mundo (WANG et al., 2006; WEINSTEIN et al., 2010).

O MP<sub>2,5</sub> foi coletado em filtros de quartzo da *Whatman* de 47mm de diâmetro com eficiência de 99,95% de retenção para partículas de até 0,3µm. A sessão a seguir traz detalhes sobre o acondicionamento dos filtros durante o período de amostragem bem como da análise gravimétrica.

### 5.3 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

Os filtros de quartzo foram submetidos à análise gravimétrica semanalmente, a qual consiste na pesagem por diferença, ou seja, pesam-se os filtros antes e depois de amostrados. Neste procedimento os filtros foram acondicionados em placas de petri, em um dessecador apropriado, com temperatura aproximada entre 20°C a 23°C e umidade relativa entre 30% a 40%, conforme orientações da norma de monitoramento para MP<sub>2,5</sub> da Agência de Proteção Ambiental Americana (USEPA, 1998).

Para esta pesagem foi utilizada balança analítica Mettler Toledo com precisão de seis casas decimais (µg) no LABPETRO-UFES, Laboratório da Petrobras no Departamento de Química da UFES. A Figura 5-5 ilustra a balança analítica Mettler Toledo do LABPETRO-UFES.



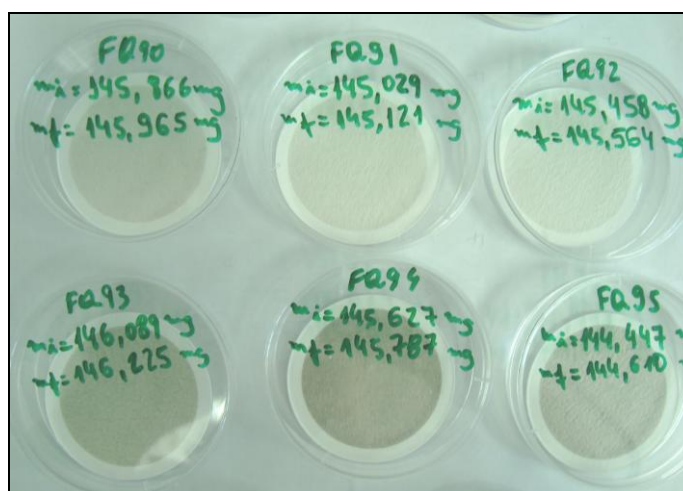
**Figura 5-5:** Balança analítica Mettler Toledo do LABPETRO-UFES utilizada para análise gravimétrica.

Foram realizados pesagens de filtros “brancos de campo” e filtros “brancos de laboratório”. Filtros chamados brancos de campo são filtros não amostrados, que foram levados até os locais de amostragem e retornados para as condições de acondicionamento, utilizados para determinar uma possível contaminação ou perda de material durante os processos de

transporte/manuseio dos filtros. Seguindo os critérios da USEPA (1998), a cada 7 amostragens, um branco de campo foi realizado. Filtros brancos de campo com variação superior a  $30,0\mu\text{g}$ , geram incertezas muito altas e, desta forma, todos os filtros amostrados durante aquela semana foram descartados. Filtros chamados brancos de laboratório são filtros também não amostrados que foram mantidos em acondicionamento durante o período de amostragem e utilizados para determinar uma possível contaminação ou perda de material durante o processo de acondicionamento dos filtros. De acordo com os critérios da USEPA (1998), os brancos de laboratório foram realizados a cada pesagem que, neste caso, foi realizada uma vez por semana. Da mesma forma que os filtros brancos de campo, os filtros brancos de laboratório com variação superior a  $15,0\mu\text{g}$  também geram incertezas muito altas e, desta forma, todos os filtros amostrados durante aquela semana foram descartados.

Uma vez determinadas as massas e conhecido o volume total amostrado, foram calculadas as concentrações em massa de  $\text{MP}_{2,5}$  depositadas nos filtros. Os filtros “branco de campo” e “branco de laboratório” foram utilizados para o cálculo da incerteza do método. Assim, a cada semana, foram pesados um filtro “branco de campo” e um filtro “branco de laboratório”, aquele que gerou a maior incerteza foi utilizado como a incerteza das medidas de todas as amostras daquela semana.

Como pode ser observado na Figura 5-6, após a amostragem os filtros adquirem diferentes tipos de tonalidades, devido à deposição do material particulado. Filtros com maiores concentrações de material particulado tendem a apresentar tonalidade escura, enquanto que menores concentrações apresentam-se em tons mais claros.



**Figura 5-6:** Comparação entre filtros amostrados com diferentes concentrações de  $\text{MP}_{2,5}$ .

#### 5.4 ANÁLISE DE REFLETÂNCIA

Para medir a concentração de *black carbon* (BC) presente em cada amostra, o método empregado consistiu na determinação da refletância. Para isso, foi utilizado o Refletômetro, marca “Diffusion Systems Ltd.” modelo “Smoke Stain Reflectometer-Model 43” do LAPAT (Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos) no IAG (Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas) na Universidade de São Paulo – USP, ilustrado na Figura 5-7.



**Figura 5-7:** Refletômetro usado para a quantificação do BC.

A técnica de refletância consiste na incidência de luz de uma lâmpada de tungstênio no filtro amostrado, o qual reflete uma intensidade inversamente proporcional à quantidade de BC presente. Como as partículas de BC são boas absorvedoras de luz, quanto maior a concentração no filtro, menor a intensidade de luz refletida pelo filtro e, conseqüentemente, menor a detectada pelo fotosensor. A curva de calibração da luz refletida pela quantidade de BC adsorvida empiricamente para o equipamento utilizado segue a utilizada por Castanho e Artaxo (2001), Sanchez-Ccyollo e Andrade (2002), Albuquerque (2005), Brum (2010) e Oyama (2010). A Equação 5.3 indica como, a partir da refletância medida, é possível determinar a concentração de BC presente na amostra.

$$BC = \{81,953 - [71,832 \log(R) + 15,43 \log^2(R)]\} \frac{A}{V} \quad (5.3)$$

Onde  $BC$  é a concentração de *black carbon* ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ),  $R$  é a refletância (%),  $A$  é a área do filtro ( $\text{cm}^2$ ) e  $V$  é o volume de ar amostrado ( $\text{m}^3$ ).

## 5.5 ANÁLISE ELEMENTAR POR FLUORÊSCENCIA DE RAIOS-X

Para a determinação da análise química elementar foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raios-X, que vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação simultânea da concentração de vários elementos, sem a destruição da amostra, ou seja, não necessitando de nenhum tratamento químico prévio.

O princípio básico desta técnica pode ser descrito da seguinte forma: os raios-X emitidos por uma fonte excitam os elétrons dos elementos que tendem a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos e, como consequência, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição constitui uma perda de energia sendo esta emitida na forma de um fóton de raios-X, de energia característica e bem definida para cada elemento, cujas intensidades estão relacionadas com a concentração dos mesmos na amostra. De forma resumida, a análise por fluorescência de raios-X consiste de três fases: excitação dos elétrons dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios-X característicos emitidos pela amostra e detecção destes (FILHO, 1999).

A determinação da composição elementar do material particulado coletado em filtros requer a análise de um filtro não exposto (filtro branco), cujo resultado é utilizado para se obter os valores dos elementos constituintes do filtro. Os valores dos brancos são descontados dos valores encontrados nas amostras. Os resultados da análise de fluorescência de raios-X são representados através da média do percentual de cada elemento em relação à área total varrida para todos os filtros analisados (FILHO, 1999).

Neste trabalho foi utilizado o modelo EDX 700 HS “Energy Dispersive X-Ray Spectrometer” da Shimadzu no LAPAT/IAG/USP, ilustrado na Figura 5-8. Esta análise permite quantificar os elementos de número atômico de 11 a 82 (do Na ao Pb) da tabela periódica. Os resultados obtidos dessa análise foram convertidos às concentrações de cada elemento identificado pelo programa WinQXAS (Windows Quantitative X-ray Analysis System), por meio de ajuste de linhas espectrais.



**Figura 5-8:** (a) EDX utilizado para quantificação elemental das amostras, (b) disco onde as amostras são colocadas para análise elemental.

Ao todo foram analisadas 50 amostras de  $MP_{2,5}$  coletado na RMGV. Os elementos identificados nessas análises foram: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br e Pb, contudo o Si foi eliminado dos resultados, pois os filtros de quartzo são composto basicamente de Si, que interferiu na quantificação deste elemento.

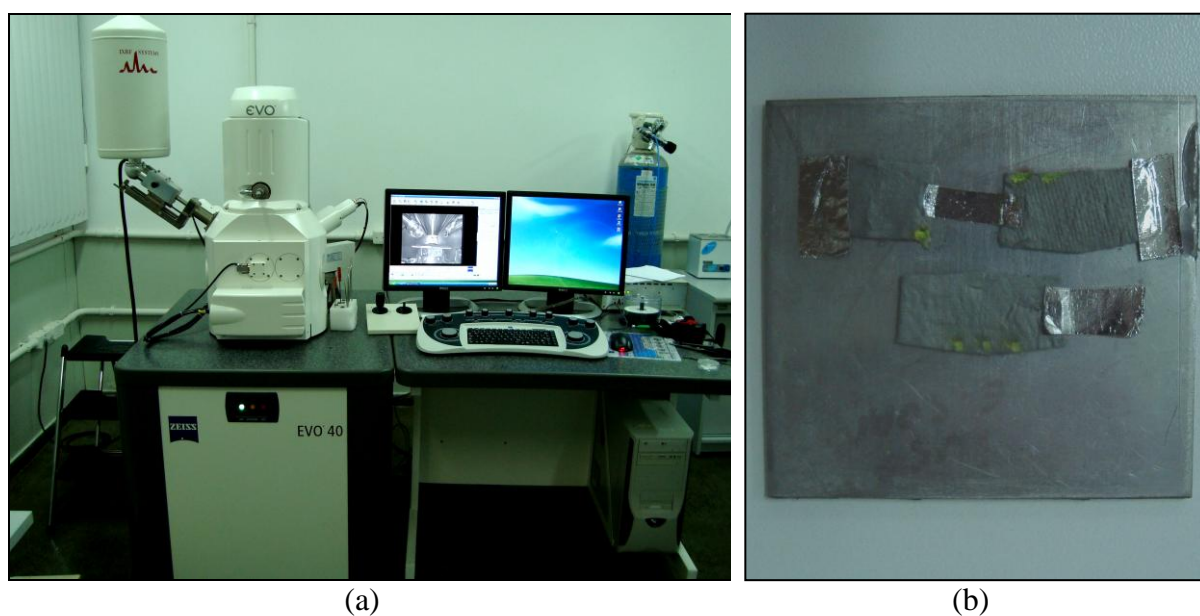
## 5.6 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA A FLUORÊSCÊNCIA DE RAIOS-X

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite que um feixe de elétrons focalizado seja varrido em toda a amostra. A interação do feixe de elétrons com a amostra produz vários efeitos que podem ser monitorados com detectores apropriados. Os sinais resultantes que incluem, entre outros, secundários e de elétrons retroespalhados juntamente com raios-X característicos, podem ser coletados em sincronização com a posição do feixe fornecendo informações altamente detalhadas da morfologia e composição química (CASUCCIO, 1983).

O sinal de elétrons secundários produz uma imagem com uma perspectiva tridimensional. Os sinais de elétrons retroespalhados geram uma imagem contendo informações da composição química, pois este é dependente do número atômico da partícula a ser examinada. Elementos de maior número atômico geram mais elétrons retroespalhados que elementos de menor número atômico. Isto resulta em variações de intensidade em que elementos de maior número

atômico aparecem mais brilhantes do que os elementos de baixo número atômico. Dados da composição química da amostra podem ser obtidos usando espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX), técnica pela qual a energia e intensidade de raios-X são emitidas pela amostra sendo processadas e registradas como um espectro (CASUCCIO, 1983).

A Figura 5-9 ilustra o Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado ao Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raio-X (MEV-EDX), utilizado neste estudo, pertence ao Departamento de Engenharia Mecânica da UFES, modelo SEM EVO 40 da ZEISS. Dois filtros coletados durante três dias consecutivos contendo amostras de  $MP_{2,5}$  da Ilha do Boi e Enseada do Suá foram analisadas no MEV-EDX.



**Figura 5-9:** (a) MEV-EDX utilizado para identificar a morfologia e composição química das partículas presentes no  $MP_{2,5}$  (b) placa de cobre metalizada com ouro e platina onde amostras da Ilha do Boi e Enseada do Suá foram preparadas e utilizadas no MEV-EDX.

### 5.7 IDENTIFICAÇÃO DA ORIGEM DO $MP_{2,5}$

Os modelos receptores constituem importantes ferramentas para identificar as fontes que mais contribuem para um tipo de poluente em uma região. Esta classe de modelos permite atuar mais efetivamente no controle das fontes significativas, de maiores contribuição, avaliando as possíveis práticas de gerenciamento ambiental para garantir a qualidade do ar (WATSON, et

al. 2002). Estes modelos vêm sendo empregados globalmente o mundo em problemas de poluição do ar desde a década de 80 (HOPKE, 1991).

Segundo a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos - USEPA (2004b), modelos receptores são procedimentos matemáticos ou estatísticos para identificar e quantificar as fontes de poluentes do ar em um dado receptor (local). Ao contrário dos modelos de dispersão e fotoquímicos de qualidade do ar, os modelos receptores não utilizam as taxas de emissão de poluentes, dados meteorológicos e os mecanismos de transformação química para estimar a contribuição das fontes nas concentrações dos receptores. Em vez disso, os modelos receptores usam as características químicas e físicas de gases e partículas medidas na fonte e no receptor tanto para identificar a presença quanto para quantificar as fontes de contribuições nas concentrações dos receptores. Estes modelos são, portanto, um complemento para outros modelos de qualidade do ar e são usados para identificar as fontes que contribuem para problemas de qualidade do ar. Segundo Trindade (2009), são dois os modelos receptores mais citados na literatura científica: o modelo de balanço químico de massa CMB (*Chemical Mass Balance*) e o modelo de fatoração de matriz positiva PMF (*Positive Matrix Factorization*). A diferença entre os dois modelos é basicamente porque o CMB distribui as concentrações nos receptores aos tipos de fontes quimicamente distintas e depende do perfil de fontes determinado, enquanto o PMF gera internamente perfis de fontes a partir dos dados do receptor.

O modelo receptor CMB relaciona as características químicas dos contaminantes medidas nas fontes e nos receptores, dessa forma quantifica as contribuições das fontes no receptor. Para isso, o CMB faz uso de dois conjuntos de dados: a composição química do material particulado de interesse e a composição química do poluente emitido pelas principais fontes pré-conhecidas da região, denominado perfil de fontes (USEPA, 2004b).

A base fundamental do modelo CMB utiliza o princípio da conservação da massa para identificar e quantificar as contribuições das fontes de poluição. O balanço de massa, conforme Hopke (1991), consiste na igualdade entre a massa dos elementos químicos em um dado receptor e a soma das contribuições de fontes independentes que emitem os poluentes, conforme Equação 5.4. Para dados de poluição do ar, comumente é utilizado a unidade de concentração e não massa.



$$x_{ij} = \sum_{p=1}^P g_{ip} f_{pj} + \varepsilon_{ij} \quad (5.4)$$

Sendo,  $x_{ij}$  a concentração ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) das espécies  $j$  ( $j=1, 2, \dots, m$ ) na amostra  $i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ),  $m$  o número de espécies,  $n$  o número de amostras,  $f_{pj}$  é a fração mássica ( $\mu\text{g}/\mu\text{g}$ ) das espécies  $j$  emitidas pela fonte  $p$  (perfil de fontes),  $P$  é o número de fontes,  $g_{ip}$  é a contribuição da fonte  $p$  para a  $i$ -ésima amostra ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e  $\varepsilon_{ij}$  é o erro aleatório do modelo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Entende-se a palavra espécies como elementos químicos ou compostos químicos.

O modelo receptor CMB teve sua formulação estabelecida independentemente por Hidy e Friedlander em 1971, Winchester e Nifong em 1971 e Kneip et al. em 1972 (USEPA, 2004c). Todavia, somente a partir da década de 80 é que o CMB teve grande aceitação e começou a ser amplamente investigado cientificamente.

O CMB é um método de solução da Equação 5.4 para uma única amostra (Equação 5.5), no qual já se conhece os perfis das fontes e o objetivo é determinar as contribuições das fontes,  $g_p$ , por mínimos quadrados ponderados.

$$x_j = \sum_{p=1}^P f_{jp} g_p + \varepsilon_j \quad j = 1, 2, \dots, m \quad (5.5)$$

O CMB além de utilizar como dado de entrada os perfis das fontes ( $f_{jp}$ ) e as concentrações no receptor ( $x_j$ ) usa também as incertezas (fator de ponderação) de medições da concentração no receptor ( $\sigma_j$ ) e na fonte ( $\sigma_{jp}$ ) sendo que o fator de ponderação é maior quanto menor for a incerteza. O método que utiliza ambas as incertezas, da concentração no receptor e da composição das fontes, em soluções de mínimos quadrados, é chamado de variância efetiva, desenvolvido em 1973 por Britt e Luecke e aplicado nos cálculos do CMB por Watson et al. (1984). Assim, a Equação 5.5 é resolvida por mínimos quadrados ponderados, no qual o objetivo é minimizar o erro do modelo, derivando a Equação 5.6 em função do parâmetro  $g_p$  e igualando o resultado a zero. Para isso, o CMB admite que os erros ( $\varepsilon_j$ ) são aleatórios, não correlacionados e distribuídos normalmente com média zero.

$$\varepsilon_j^2 = \sum_{j=1}^m \left[ \frac{1}{\sigma_j^2 + \sum_{p=1}^P \sigma_{jp}^2 \times g_p^2} \left( x_j - \sum_{p=1}^P f_{jp} g_p \right)^2 \right] \quad (5.6)$$

Deste modo, a equação final para determinar as contribuições das fontes,  $g_p$ , pode ser escrita como:

$$\vec{g} = [F^T V F]^{-1} F^T V \vec{x} \quad (5.7)$$

Sendo,  $F$  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 ( $g_1, g_2, g_3, \dots, g_P$ ) de cada fonte para a concentração no receptor e  $V$  é a matriz diagonal  $m \times m$  de fatores de ponderação  $v_{jj} = 1 / \left( \sigma_j^2 + \sum_{p=1}^P \sigma_{jp}^2 \times g_p^2 \right)$ .

A solução da Equação 5.7 é um procedimento iterativo, pois  $v_{jj}$  depende de  $g_p$ . O primeiro passo para essa solução é assumir que  $\sigma_{ij} = 0$  e calcular a primeira aproximação de  $g_j$ . Então, o valor de  $g_j$  calculado no passo anterior é utilizado para cálculo de  $v_{jj}$  e a segunda aproximação é encontrada, repetindo-se o procedimento até a convergência.

Algumas medidas de desempenho, testes estatísticos e informações adicionais de ajuste são usados para avaliar se o resultado obtido pelo modelo para a contribuição das fontes se ajustam bem. O programa disponibilizado na página eletrônica da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos, EPA-CMB v.8.2, para resolver o modelo CMB faz uso de diversas medidas de desempenho, sendo que as mais úteis são: erro padrão do estimador ( $\sigma_{gp}$ ), estatística-t, R-quadrado ( $R^2$ ), chi-quadrado ( $\chi^2$ ), porcentagem da massa total explicada e razão entre as concentrações das espécies estimadas pelo modelo e as medidas (C/M).

O erro padrão do estimador ( $\sigma_{gp}$ ) é um indicador de precisão ou certeza de cada contribuição de fonte sendo calculado por propagação da incerteza dos dados do receptor e perfil das fontes.  $\sigma_{gp}$  é função da incerteza dos dados de entrada e a da colinearidade (grau de

similaridade) entre os perfis de fontes, Equação 5.8. É desejável que este valor seja menor que o valor estimado da contribuição das fontes ( $\sigma_{gp} < g_p$ ) (USEPA, 2004c).

$$\sigma_{gp}^2 = \left[ F^T (V)^{-1} F \right]^{-1} \quad (5.8)$$

O teste de hipótese  $t$  aplicado testa a hipótese do parâmetro ser zero ou, em outras palavras, é a razão da contribuição das fontes estimadas e o desvio-padrão ( $gp / \sigma_{gp}$ ). É aconselhável adotar o nível de significância maior que 95% ( $t > 2$ ), pois acima deste valor a fonte escolhida tem contribuição significativa. Já valores de  $t$  abaixo de 2 ( $t < 2$ ) indicam que a contribuição da fonte escolhida tem elevado desvio padrão e assim o nível de significância diminui (USEPA, 2004c).

R-quadrado ( $R^2$ ) é o coeficiente de determinação do ajuste entre os resultados das concentrações das espécies calculadas pelo modelo (somente as ponderadas) e as concentrações das espécies medidas no receptor, segundo a Equação 5.9:

$$R^2 = 1 - \frac{\left[ (m - P) \chi^2 \right]}{\left( \sum_{j=1}^m x_j^2 \right)} \quad (5.9)$$

V

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 da fonte estimada não explica muito bem os dados observados com perfil de fonte e/ou espécies escolhidas (USEPA, 2004c).

Estatística Chi-quadrado ( $\chi^2$ ) é similar ao  $R^2$ , definido como a soma dos quadrados da diferença entre a concentração medida e calculada e dividido pelas incertezas ao quadrado (da amostra no receptor e perfis das fontes) e o grau de liberdade ( $m - P$ ):

$$\chi^2 = \frac{1}{m-P} \sum_{j=1}^m \left( \frac{x_j - \sum_{p=1}^P f_{jp} g_p}{V} \right)^2 \quad (5.10)$$

Idealmente, se não existir diferença entre o calculado e o medido,  $\chi^2$  será igual a zero, todavia esse fato dificilmente ocorre, por isso valores menores que 4 ( $\chi^2 < 4$ ) são aceitáveis indicando um bom ajuste. Valores de  $\chi^2$  maiores que 4 indicam que uma ou mais espécies não estão sendo explicadas pelas contribuições de fontes estimadas. Os valores de  $\chi^2$  e  $R^2$  fora dos aceitáveis ocorrem quando: (i) a contribuição de uma ou mais fontes importantes foram omitidas do cálculo; (ii) um ou mais perfis de fontes foi incluído no cálculo e não representa o tipo de contribuição de fonte; (iii) precisões nos dados da incerteza do receptor e dos perfis das fontes estão subestimadas; e/ou (iv) há algum problema nos dados das fontes ou do receptor, que possam ter erros de medições (USEPA, 2004c).

Outra medida de desempenho importante consiste da porcentagem da massa (ou concentração) total explicada que 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 (Equação 5.11), com valores aceitáveis entre 80% a 120% (USEPA, 2004c).

$$\% \text{Massa} = \frac{100 \left( \sum_{p=1}^P g_p \right)}{x_t} \quad (5.11)$$

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. (USEPA, 2004c).

As principais suposições do CMB são (USEPA, 2004c): (i) as composições das fontes de emissão são constantes; (ii) as espécies incluídas não são reativas; (iii) todas as fontes que contribuem significativamente no receptor devem ser incluídas nos cálculos; (iv) as composições das fontes são linearmente independentes; (v) o número de fontes é menor ou

igual ao número de espécies; (vi) e as incertezas das medidas são aleatórias, não relacionadas e normalmente distribuídas.

A maior dificuldade desse modelo é determinar o perfil das fontes. Quando não existem dados característicos locais, é comum utilizar o banco de dados disponibilizado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos em sua página eletrônica, conhecido como Speciate (USEPA, 2008), que contém diversos tipos de fontes. O banco de dados reúne estudos de diversos autores sobre os perfis de fontes de muitas regiões, principalmente nos Estados Unidos, a última atualização do programa foi feita em 2008.

De maneira geral, segundo Watson et al. (2002), a modelagem do CMB requer: (1) identificação dos tipos de fontes contribuintes; (2) seleção das espécies químicas a serem incluídas no modelo; (3) estimativa da fração de cada espécie química contida em cada tipo de fonte (perfil de fontes); (4) estimativa das incertezas nas concentrações dos receptores e de perfil de fontes; (5) solução das equações no CMB para determinação das contribuições das fontes nos receptores.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo apresenta os resultados obtidos através da metodologia utilizada bem como uma discussão acerca dos mesmos. Na seção 6.1 são apresentados os resultados de quantificação dos níveis de  $MP_{2,5}$  medidos nos oito pontos da RMGV. Estes resultados foram comparados com dados de  $MP_{10}$  medidos pela rede de monitoramento do IEMA nos mesmos locais, cujo amostradores de  $MP_{10}$  são automático. Ainda nesta seção, são apresentados os resultados para a Enseada do Suá separadamente, pois nesta localidade foi obtido um conjunto significativo de amostras possibilitando realizar análises estatísticas com mais consistência. A seção 6.2 discorre sobre os resultados da caracterização química do  $MP_{2,5}$  coletado nos oito pontos da RMGV. A seção 6.3 apresenta os resultados da microscopia eletrônica de varredura para identificação da morfologia e composição química das partículas individualmente, para a Enseada do Suá e Ilha do Boi. Finalmente, seção 6.4 apresenta os resultados das contribuições das fontes de  $MP_{2,5}$ , amostrados em oito localidades da RMGV.

É importante ressaltar que os dados obtidos por este estudo foram amostrados em período de transição outono-inverno caracterizados por baixa taxa de precipitação e conseqüente diminuição da eficiência dos processos de remoção úmida. Além disso, o período avaliado foi caracterizado por ventos com velocidades médias variando entre 1,0m/s e 3,0m/s, classificados segundo a Escala de Beaufort como Aragem (velocidades entre 0,3m/s e 1,5 m/s) e Brisa Leve (velocidade entre 1,6m/s e 3,3m/s), possuindo uma maior freqüência nos quadrantes W, SW e S, diferente do quadrante predominante na região que é o NE.

### 6.1 QUANTIFICAÇÃO DO $MP_{2,5}$

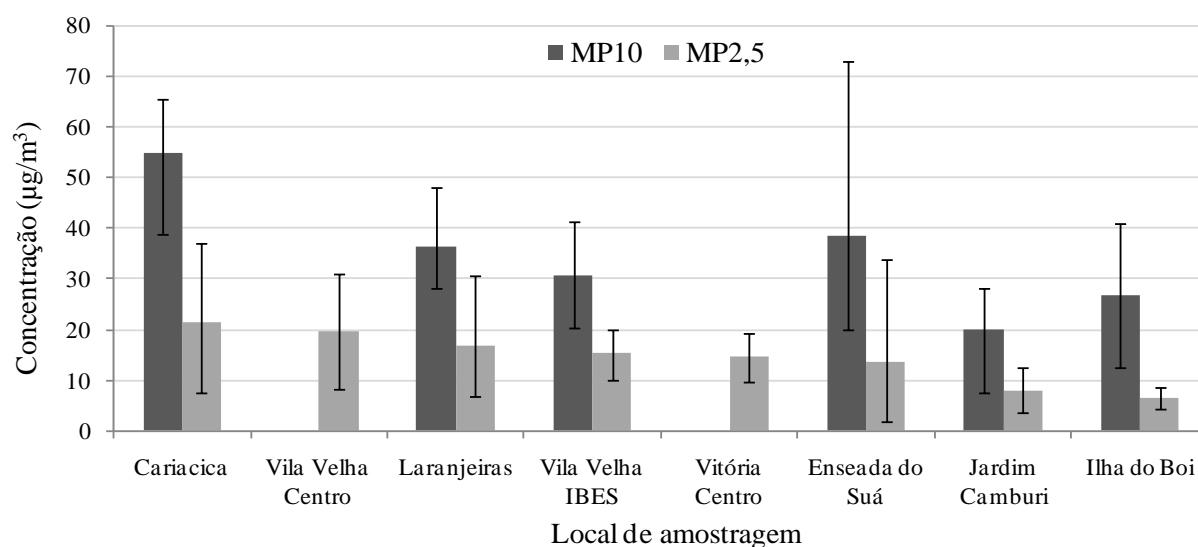
Inicialmente, são apresentados na Tabela 6-1 os resultados de concentrações médias de 24 horas de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$ , acompanhados de um estatística descritiva, das amostras realizadas no período de amostragem em cada uma das oito localidades amostradas. Conforme relatado no capítulo anterior, as amostragens foram primariamente realizadas na Enseada do Suá e nas demais localidades foi realizado um estudo exploratório tendo, assim, poucos dados naquelas localidades. Na Figura 6-1 são apresentados os resultados das concentrações médias de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  no período de amostragem em cada um dos oito pontos amostrados. As barras

superiores e inferiores representam os valores de concentração de 24 horas máximos e mínimos, respectivamente.

**Tabela 6-1:** Estatística descritiva das concentrações médias de 24 horas de MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Localidade	Nº de Amostras	MP <sub>2,5</sub>				MP <sub>10</sub>				Relação % MP <sub>2,5</sub> /MP <sub>10</sub>
		Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo	
Enseada do Suá	40	13,8	7,0	33,8	2,0	38,5	11,8	73,0	20,1	35,9%
Cariacica	4	21,5	12,2	37,2	7,6	54,9	11,9	65,6	38,7	36,9%
Vila Velha Centro	3	19,6	11,4	31,1	8,3	*	*	*	*	*
Laranjeiras	4	16,9	10,6	30,7	6,9	36,2	10,4	48,0	28,0	49,5%
Vila Velha IBES	3	15,3	4,9	20,0	10,1	30,8	10,5	41,3	20,3	52,8%
Vitória Centro	3	14,5	4,8	19,1	9,6	*	*	*	*	*
Jardim Camburi	4	7,8	4,5	12,6	3,7	20,1	9,2	28,1	7,7	43,0%
Ilha do Boi	2	6,5	3,2	8,9	4,2	26,8	20,1	41,1	12,6	27,3%

\* Indisponibilidade de dados da Estação da RAMQAR



**Figura 6-1:** Concentrações médias (colunas), máximos (barra superior) e mínimos (barra inferior) diários de MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  em oito locais da RMGV.

Pela análise da Tabela 6-1 e da Figura 6-1 é possível notar que Cariacica apresentou a maior concentração média de MP<sub>2,5</sub>, seguida de Vila Velha Centro, Laranjeiras, Vila Velha IBES, Vitória Centro, Enseada do Suá, Jardim Camburi e Ilha do Boi. A concentração máxima de MP<sub>2,5</sub> registrada no período foi em Cariacica de  $37,2\mu\text{g}/\text{m}^3$  e a mínima na Enseada do Suá de  $2,0\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Para o MP<sub>10</sub> nota-se que Cariacica apresentou a maior concentração média seguido

da Enseada do Suá, Laranjeiras, Vila Velha IBES, Ilha do Boi e Jardim Camburi. A concentração máxima de  $MP_{10}$  registrada foi na Enseada do Suá de  $73,0\mu\text{g}/\text{m}^3$  e a mínima em Jardim Camburi de  $7,7\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

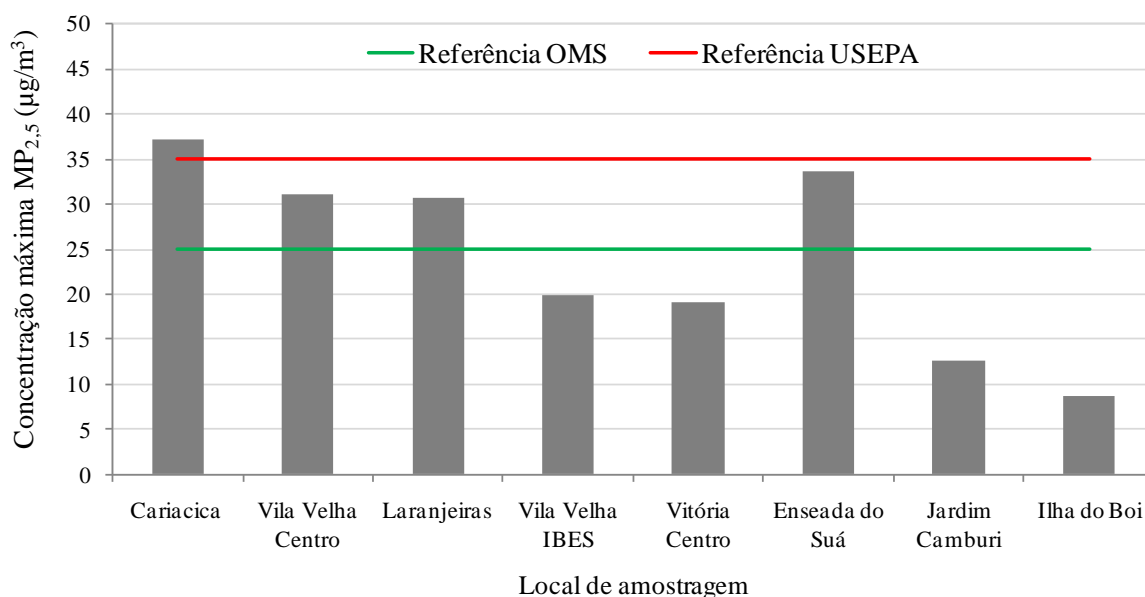
Analisando as concentrações médias de  $MP_{2,5}$  para Vitória Centro ( $14,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e Ilha do Boi ( $6,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e comparando com dados obtidos em estudo anterior, realizado por Orsini et al. (1986), que encontrou concentrações médias para estes mesmos locais de  $13,2\mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $10,1\mu\text{g}/\text{m}^3$ , respectivamente, pode-se perceber que os resultados aqui apresentados corroboram com o estudo anterior, considerando os desvios. Entretanto, é necessário cuidado ao analisar os resultados para a Ilha do Boi, devido ao número reduzido de amostras.

Estudos nacionais similares realizados por outros autores apresentam concentrações médias de  $MP_{2,5}$  semelhantes às obtidas por este estudo. Godoy et al. (2009), para a Região Metropolitana do Rio de Janeiro, obtiveram concentração média para  $MP_{2,5}$  de  $11,4\mu\text{g}/\text{m}^3$ , enquanto Brum (2010) obteve  $14,9\mu\text{g}/\text{m}^3$  para Belo Horizonte e de  $14,6\mu\text{g}/\text{m}^3$  para Porto Alegre. Já para São Paulo, Oyama (2010) obteve média de  $28,4\mu\text{g}/\text{m}^3$ , apresentando-se como a mais elevada das capitais.

A Tabela 6-1 apresenta também a relação percentual do  $MP_{2,5}$  no  $MP_{10}$  em cada localidade avaliada calculada para o período amostrado. A menor relação  $MP_{2,5}/MP_{10}$  obtida foi na Ilha do Boi de 27,3% e a maior em Vila Velha IBES de 52,8%. Estes dados se apresentaram abaixo dos resultados obtidos por outros autores para regiões urbanas. Chow et al. (1996) obtiveram relação  $MP_{2,5}$  no  $MP_{10}$  para Los Angeles (74%) e Califórnia (66%) nos EUA, enquanto Wang et al. (2006) obtiveram em Guangzhou (68%) na China. Brook et al. (1997) obtiveram relação  $MP_{2,5}$  no  $MP_{10}$  para Montreal (53%), Toronto (60%) e Vancouver (60%) no Canadá.

A Figura 6-2 apresenta os resultados de máximas concentrações de 24 horas de  $MP_{2,5}$  para cada local avaliado. É possível notar que as concentrações de  $MP_{2,5}$  se mantiveram, na maioria das localidades, abaixo do padrão de qualidade do ar dos EUA de  $35\mu\text{g}/\text{m}^3$  (USEPA, 2006), exceto em Cariacica que atingiu  $37,2\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Avaliando o limite recomendado pela OMS, para média de 24 horas de  $25\mu\text{g}/\text{m}^3$ , metade dos locais avaliados ultrapassaram esse valor de referência, sendo estes Cariacica, Vila Velha Centro, Laranjeiras e Enseada do Suá.



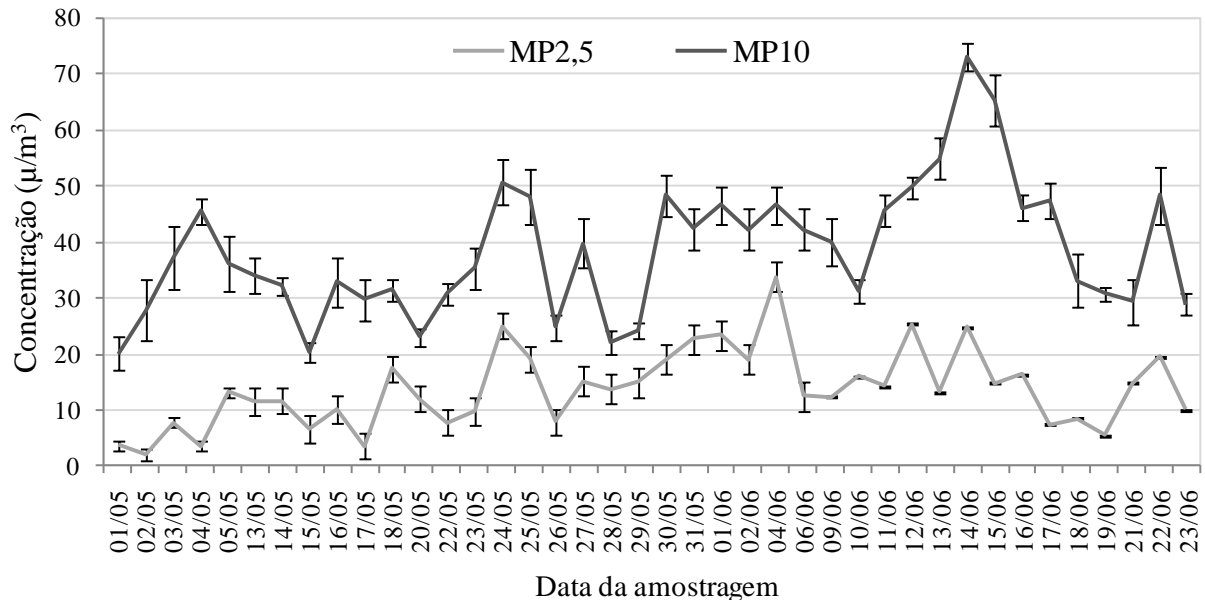


**Figura 6-2:** Concentrações máximas de 24 horas de MP<sub>2,5</sub> em μg/m<sup>3</sup> em oito locais da RMGV. São indicados os padrões de referência adotados pela OMS e USEPA.

Para a Enseada do Suá o monitoramento se estendeu durante todo o período de amostragem (01/05/11 a 23/06/11), totalizando 40 amostras. Desta forma foi possível verificar a evolução temporal dos níveis de MP<sub>2,5</sub> medidos. Além disso, foi possível realizar uma análise destes níveis nos dias de semana e nos finais de semana.

A Figura 6-3 mostra a evolução das concentrações de 24 horas para o MP<sub>10</sub> e MP<sub>2,5</sub> obtidas na Enseada do Suá. As barras superiores e inferiores representam as incertezas de cada amostra, que para o MP<sub>2,5</sub> foram calculadas utilizando-se os resultados das amostras dos brancos de campo e para o MP<sub>10</sub> foi utilizado o erro padrão das medições horárias. A partir deste gráfico pode-se perceber que na maior parte do tempo quando há aumento na concentração de MP<sub>10</sub>, há também acréscimo na concentração de MP<sub>2,5</sub>, o que era de se esperar já que o MP<sub>10</sub> engloba também a fração fina. Também é possível notar que o valor de referência da OMS foi ultrapassado em 6 das 40 amostras, ou 15% do tempo, considerando as incertezas. Em comparação com o padrão da USEPA, este foi excedido apenas um dia na Enseada no período avaliado, quando a concentração atingiu 33,4μg/m<sup>3</sup> com incerteza em 2,8μg/m<sup>3</sup>. A concentração mínima de MP<sub>2,5</sub> obtida no período foi de 2,0±1,0μg/m<sup>3</sup> e ocorreu no dia 02/05/11, correspondente ao feriado estadual de Nossa Senhora da Penha. Para o MP<sub>10</sub> a concentração mínima foi de 20,1±3,0μg/m<sup>3</sup> e ocorreu no dia 01/05/11, feriado nacional e

domingo. O feriado pode ter sido a causa para a ocorrência destas concentrações baixas de  $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$ , quando o tráfego de veículos é reduzido significativamente.



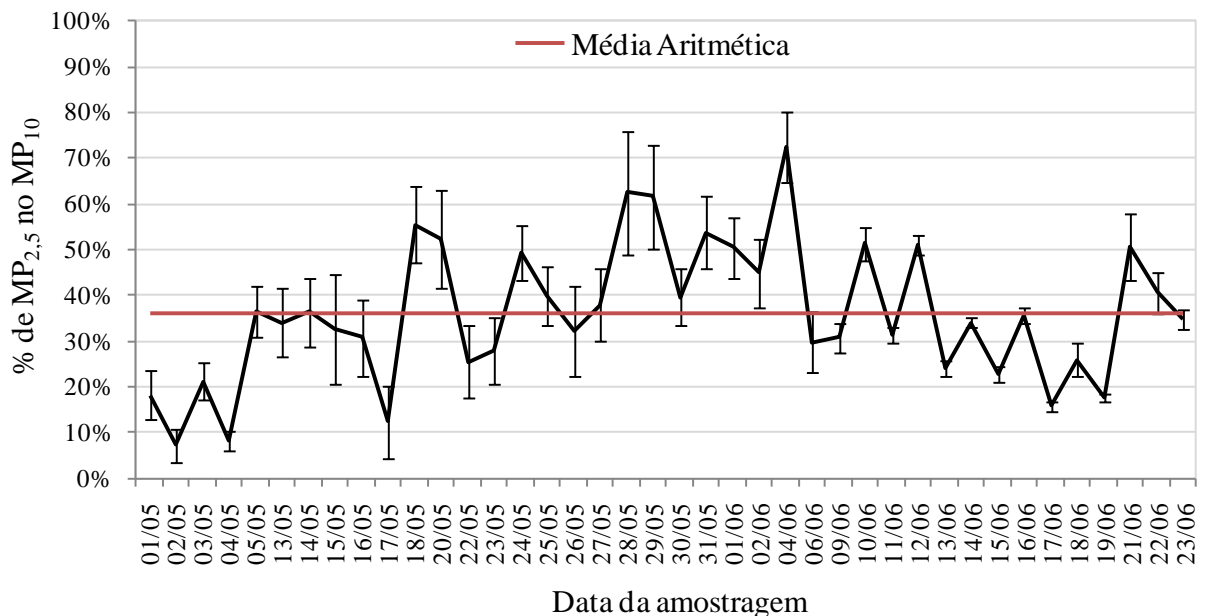
**Figura 6-3:** Concentrações diárias de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  medidas na Enseada do Suá.

Da Figura 6-3 pode-se ainda relacionar concentrações altas e baixas de  $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$  através das influências variadas nas condições meteorológicas. Nos dias 20/05, 10/06 e 23/06, houve ocorrência de chuva e pode-se notar que as concentrações de  $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$  foram menores que os dias antecedentes, isso porque houve atuação do mecanismo de remoção úmida. Em geral, períodos em que a velocidade do vento aumentou houve aumento das concentrações de  $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$ , porém com algumas exceções uma vez que a atuação da velocidade do vento pode contribuir favorecendo a dispersão dos particulados, e conseqüentemente diminuindo sua concentração, como também com o arraste eólico favorecendo sua emissão e conseqüente aumento da concentração na atmosfera. Dias apresentando calmaria acima de 15% do tempo foram responsáveis por alguns picos na concentração de  $MP_{2,5}$  como, por exemplo, em 03/05, 05/05, 31/05, 04/06, 12/06, 16/06 e 22/06. A direção do vento NE, com maior predominância no mês de junho em relação ao mês de maio, contribuiu para a ocorrência de picos na concentração de  $MP_{2,5}$ .

Considerando os estudos realizados em outras regiões do país, Oyama (2010) obteve em São Paulo concentrações acima do padrão da USEPA na maior parte do tempo para período de inverno, em que a concentração máxima de  $MP_{2,5}$  atingiu  $75\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Enquanto Brum (2010)

em monitoramento realizado ao longo de um ano em Porto Alegre e Belo Horizonte, verificou oito e quatro picos de concentração no período de inverno, respectivamente, acima do padrão da USEPA. Como estes estudos foram realizados com no mínimo um ano de dados, não é possível estabelecer comparação a respeito dos picos de concentração encontrados na Enseada do Suá. Seria necessário obter uma série maior de dados para uma comparação mais consistente.

A Figura 6-4 apresenta a relação percentual entre as concentrações de  $MP_{2,5}$  e de  $MP_{10}$  durante o período de amostragem. Uma ampla faixa de variação na relação  $MP_{2,5}/MP_{10}$  pode ser observada na Figura 6-4. Levando-se em conta as incertezas, as concentrações de  $MP_{2,5}$  responderam por uma faixa de 3% a 80% das concentrações de  $MP_{10}$  no período de estudo. Analisando a Figura 6-4 percebe-se que o menor valor da relação  $MP_{2,5}/MP_{10}$  ocorreu no dia 02/05 que, conforme comentado anteriormente, foi feriado local, enquanto que o maior valor verificado foi no mesmo dia em que a concentração de  $MP_{2,5}$  foi a máxima do período. Na média, a relação  $MP_{2,5}/MP_{10}$  foi de aproximadamente 36%.

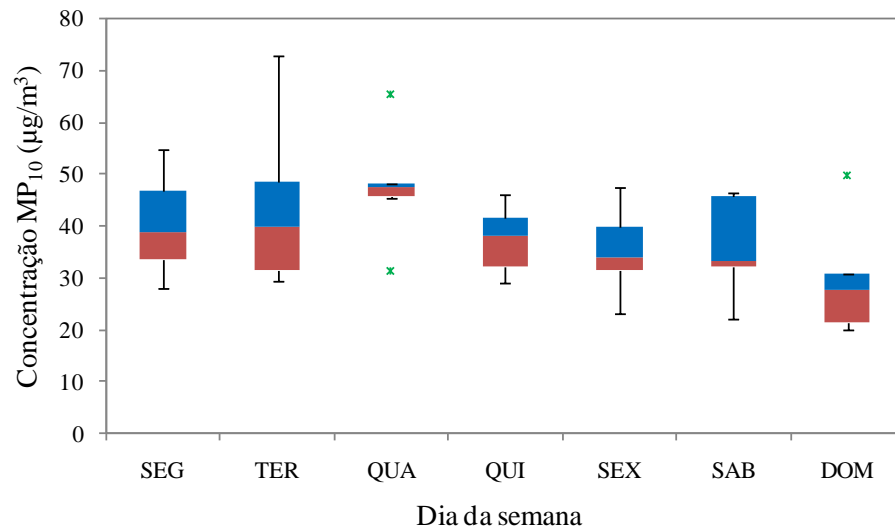


**Figura 6-4:** Relação percentual entre as concentrações de  $MP_{2,5}$  e  $MP_{10}$  medidas na Enseada do Suá.

O procedimento utilizado na análise dos dados de  $MP_{10}$  e  $MP_{2,5}$  obtidos na Enseada do Suá foi através do gráfico *box plot*, ou gráfico de caixas, uma ferramenta que permite analisar a dispersão dos dados obtidos. Com o uso do *box plot* identifica-se possíveis *outliers*, ou seja,

valores discrepantes que difiram excessivamente do conjunto ao qual pertencem. As concentrações inconsistentes podem ser causadas por erros de medição ou devido à variabilidade inerente às concentrações dos poluentes bem como aos fatores meteorológicos. Uma vantagem desse tipo de ferramenta em relação às médias simples é permitir uma observação geral do conjunto de dados e não apenas de um valor que represente todos os dados. Para a confecção do gráfico, utilizam-se os quartis do conjunto de dados amostrais. Desenha-se um retângulo cuja base superior é dada pelo terceiro quartil ( $Q_3$ ) e a base inferior pelo primeiro quartil ( $Q_1$ ). A mediana, ou segundo quartil ( $Q_2$ ), divide o retângulo. São considerados *outliers* os valores acima de  $Q_3 + 1,5(Q_3 - Q_1)$  ou abaixo de  $Q_3 - 1,5(Q_3 - Q_1)$ . Hastes, também chamadas de *whikers*, representadas por barras de erro, são traçadas a partir de  $Q_1$  e  $Q_3$  até o menor e maior valor do conjunto de dados, respectivamente, desde que não sejam considerados *outliers* (BUSSAB e MORETTIN, 2006).

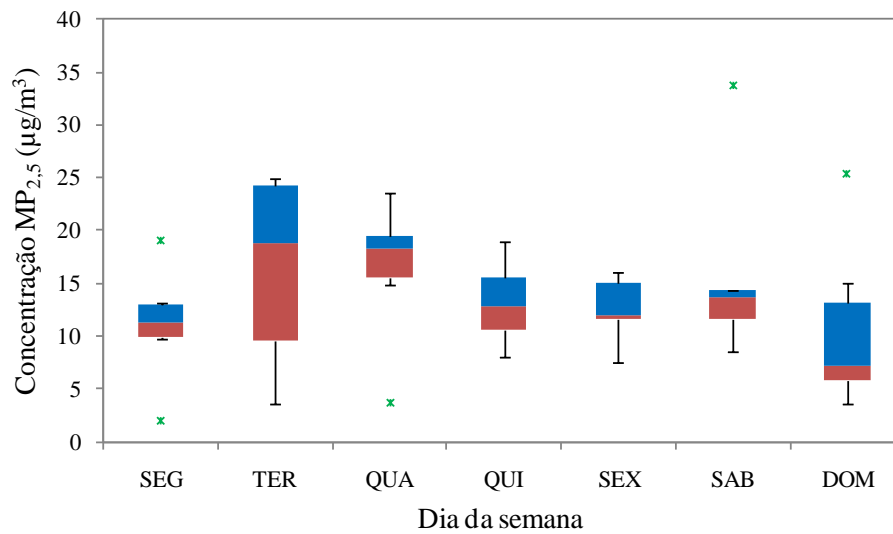
A Figura 6-5 ilustra o gráfico *box plot* das concentrações diárias de  $MP_{10}$  por dia da semana na Enseada do Suá. Os conjuntos de dados representados pelos dias quarta-feira e domingo apresentaram concentrações *outliers*. O conjunto de medições de quarta-feira apresentou a maior mediana, assim, as concentrações de  $MP_{10}$  neste dias da semana tendem a ser superiores em relação aos demais dias. Da análise da Figura 6-5 também é possível constatar que as concentrações no domingo tendem a ser menores que nos demais dias da semana, isto está associado ao efeito da diminuição do tráfego de veículos neste dia. Segunda-feira, terça-feira e sábado apresentaram as maiores dispersão de valores de concentração em que o intervalo interquartil foi muito superior ao dos outros dias da semana, mostrando que as concentrações variam mais neste dia da semana.



**Figura 6-5:** Gráfico *box plot* comparando as concentrações de MP<sub>10</sub> em µg/m<sup>3</sup> nos diferentes dias da semana na Enseada do Suá.

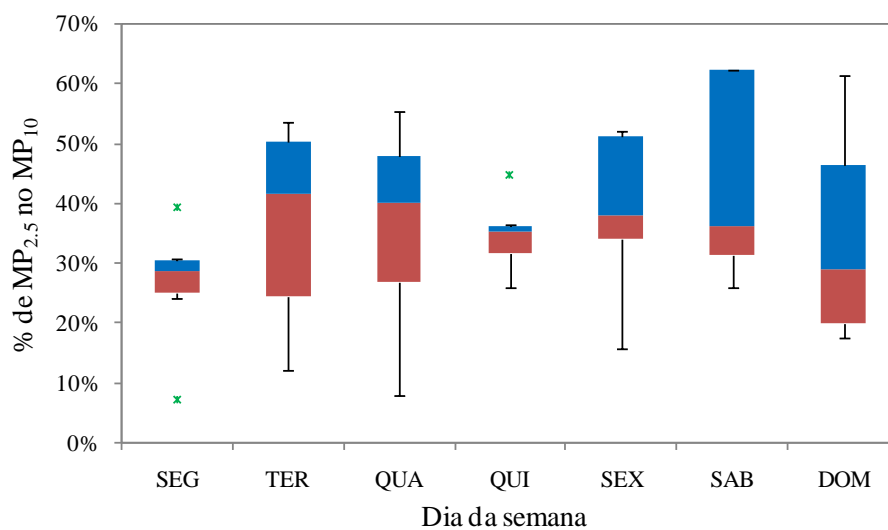
A Figura 6-6 ilustra o gráfico *box plot* das concentrações diárias de MP<sub>2,5</sub> por dia da semana na Enseada do Suá. Os conjuntos de dados representados pelos dias segunda-feira, quarta-feira, sábado e domingo apresentaram concentrações *outliers*. O conjunto de medições de terça-feira e quarta-feira apresentaram as maiores medianas, assim, as concentrações de MP<sub>2,5</sub> nestes dias da semana tendem a ser superiores em relação aos demais dias. Essa análise corrobora com a mesma análise do MP<sub>10</sub> para a quarta-feira.

Da análise da Figura 6-6 também é possível constatar que as concentrações no domingo tendem a ser menores que nos demais dias da semana, isto está associado ao efeito da diminuição do tráfego de veículos neste dia, assim como pode ser constatado para o MP<sub>10</sub>. O dia que apresentou a maior dispersão de valores de concentração foi a terça-feira, em que o intervalo interquartil foi muito superior ao dos outros dias da semana, mostrando que as concentrações variam mais neste dia da semana, embora a mediana da quarta-feira tenha um valor próximo ao da terça.



**Figura 6-6:** Gráfico *box plot* comparando as concentrações de  $MP_{2,5}$  em  $\mu g/m^3$  nos diferentes dias da semana na Enseada do Suá.

A Figura 6-7 apresenta o gráfico *box plot* comparando os percentuais de concentrações de  $MP_{2,5}$  no  $MP_{10}$  nos diferentes dias da semana na Enseada do Suá. Da análise da Figura 6-7 nota-se que o dia da semana com maior variação do percentual de  $MP_{2,5}$  no  $MP_{10}$  foi o sábado, seguido de terça e domingo. As maiores medianas encontradas foram para a terça e quarta-feira de respectivamente, 41,7% e 40,2%. As menores medianas foram na segunda e domingo, de respectivamente, 28,7% e 29,1%. Estes dados também se apresentaram abaixo dos resultados obtidos por outros autores para regiões urbanas, conforme citado anteriormente.

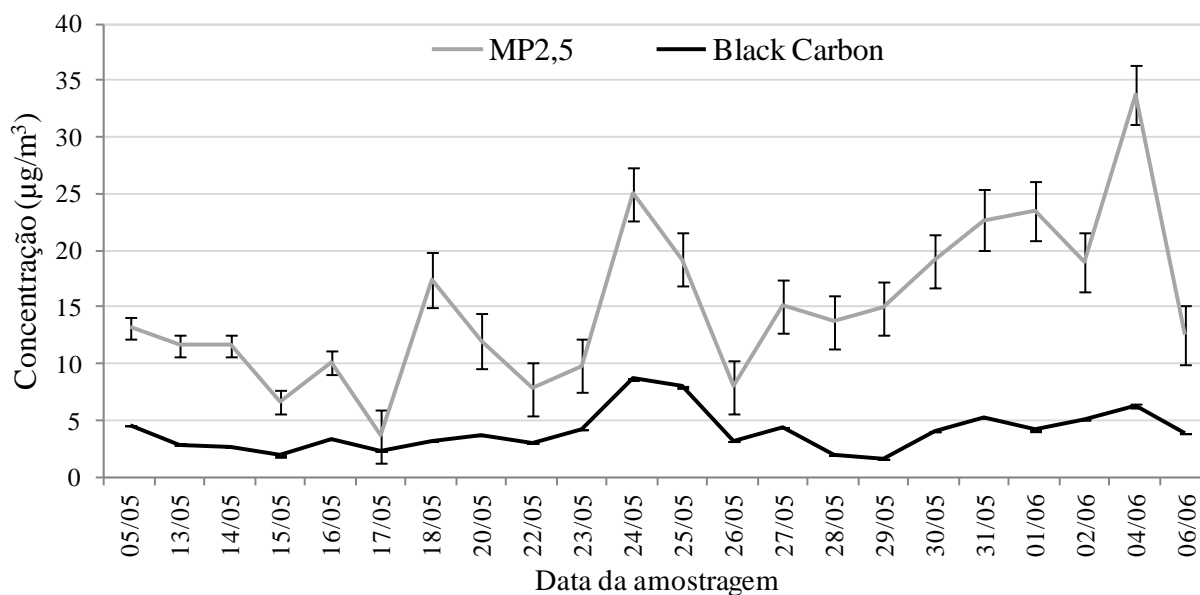


**Figura 6-7:** Gráfico *box plot* comparando os percentuais de concentrações de  $MP_{2,5}$  no  $MP_{10}$  em  $\mu g/m^3$  nos diferentes dias da semana na Enseada do Suá.

Como dito anteriormente, as condições de direção dos ventos do período foram diferentes do quadrante predominante na região que é o NE. Considerando que o principal complexo industrial da Grande Vitória está situado à NE do amostrador instalado na Enseada do Suá, é de se esperar que tais empreendimentos tenham tido sua influência reduzida nas concentrações de  $MP_{2,5}$  durante o período estudado.

## 6.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E BLACK CARBON DO $MP_{2,5}$

A partir das coletas obtidas pelo amostrador de particulado fino e análise por refletância, foram determinadas as concentrações de *black carbon* (BC). A Figura 6-8 apresenta os resultados obtidos para as concentrações diárias de  $MP_{2,5}$ , obtidas na Enseada do Suá, juntamente com os dados de BC. Nesta figura nota-se que as concentrações de BC acompanharam as concentrações de  $MP_{2,5}$ . A fração mássica no BC no  $MP_{2,5}$  variou de 10% a 63% no período amostrado apresentando média de 26,7%. O BC é emitido majoritariamente nos processos de combustão, em especial durante a queima de combustíveis fósseis.



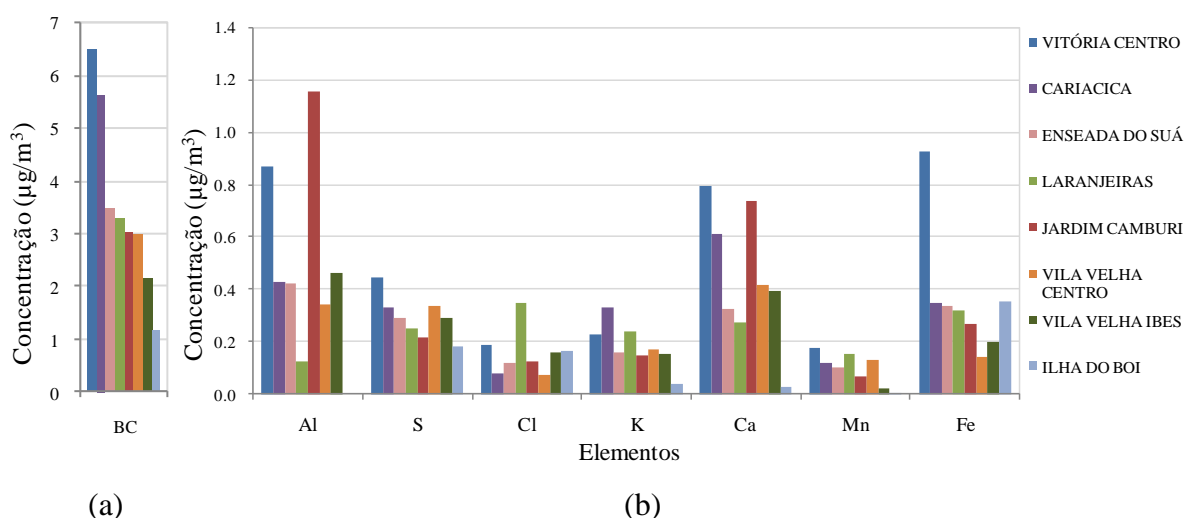
**Figura 6-8:** Concentrações diárias de  $MP_{2,5}$  e *black carbon* (BC) em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  medidas na Enseada do Suá.

A partir das coletas obtidas pelo amostrador de particulado fino e análise por Fluorescência de Raio-X (EDX) foi possível identificar os elementos presentes na amostra através do espectro de energia permitindo a identificação dos elementos presentes na amostra. Após esse

procedimento e cálculos de quantificação foram obtidas as concentrações elementares médias para os locais estudados. De um total de 63 amostras coletadas, somente 50 foram analisadas quimicamente pelo EDX e por refletância.

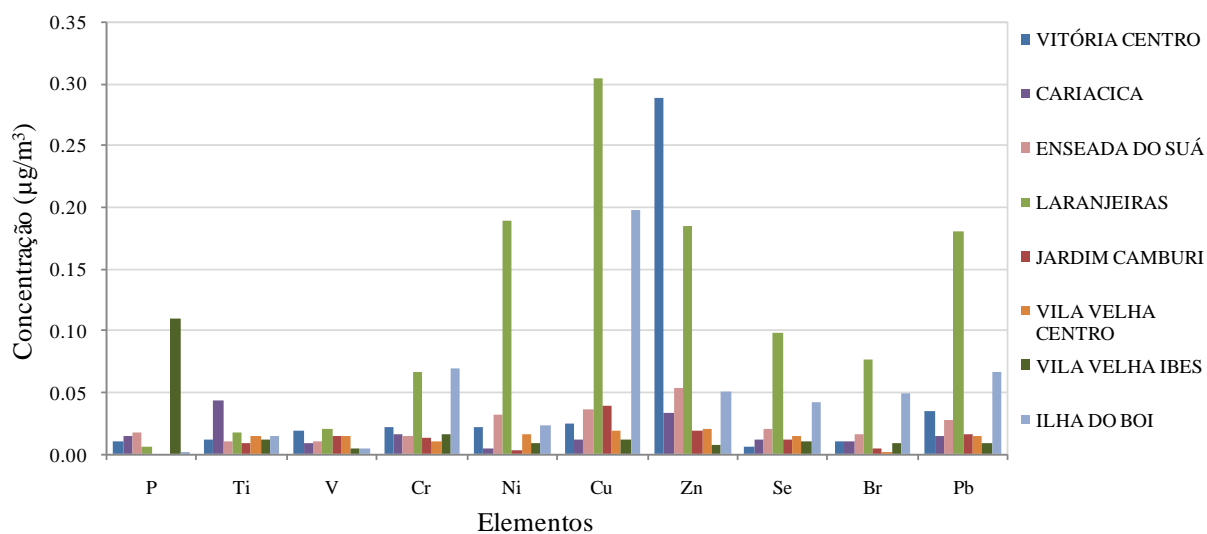
Os dados de composição química foram apresentados em termos de concentração média das amostras analisadas para as localidades estudadas. Dentre os elementos químicos, destacam-se os de maior concentração o Al, S, Cl, K, Ca, Mn e Fe como pode ser visualizado na Figura 6-9. Na Figura 6-9 também são apresentados os dados de BC obtidas na análise de refletância para os locais estudados. A Figura 6-10 apresenta os resultados dos locais estudados para concentrações traços dos elementos P, Ti, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Se Br e Pb. O Si não foi considerado nesta análise, pois os filtros utilizados foram de quartzo, composto de Si basicamente, interferindo na quantificação do Si.

A Tabela A-2, constante no Apêndice A, apresenta todos os resultados obtidos da análise do EDX, inclusive com os resultados das incertezas das medidas. Nota-se que além dos elementos químicos apresentados nas Figuras 6-9 e 6-10, também foram encontrados os elementos Na e Mg, porém, há que se ressaltar que os elementos Na e Mg, por serem muito leves, não são elementos facilmente detectados pelo EDX. Assim, estes elementos apresentaram incertezas significativamente altas em relação aos demais elementos. Na maior parte das amostras a incerteza do Na e Mg foi maior que a medida. Desta forma, os elementos Na e Mg foram desconsiderados da análise elementar.



**Figura 6-9:** Concentrações diárias médias em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  do BC (a) e dos elementos químicos majoritários (b) quantificados no  $\text{MP}_{2.5}$  coletados em oito localidades da RMGV.





**Figura 6-10:** Concentrações diárias médias em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dos elementos químicos minoritários quantificados no  $\text{MP}_{2,5}$  coletados em oito localidades da RMGV.

Da análise da Figura 6-9, nota-se que a concentração de BC é significativamente maior que a concentração dos elementos químicos. As concentrações de BC mais elevadas ocorreram nos locais de intenso tráfego veicular, por exemplo, Cariacica e Vitória Centro. Pode-se notar, porém, que o BC também foi detectado em local com pouca influência veicular e maior interferência das indústrias minero-siderúrgicas, como é o caso da Ilha do Boi.

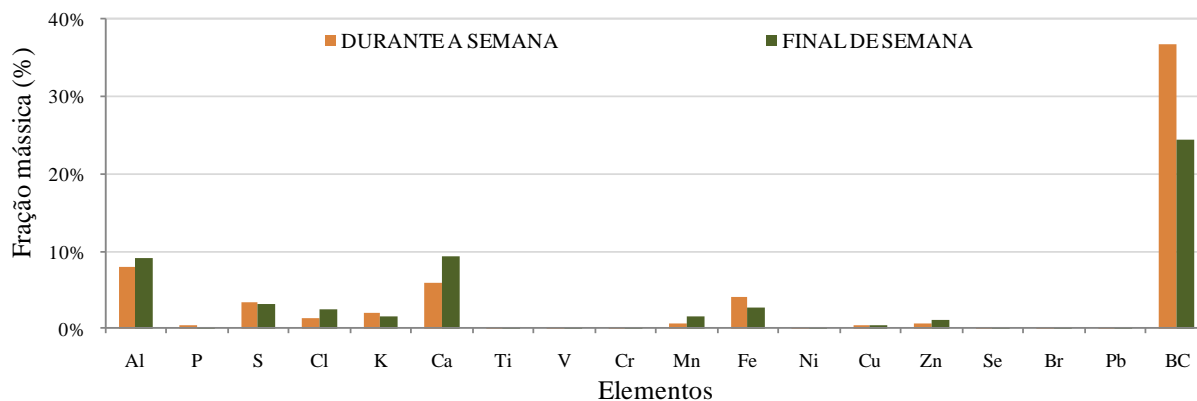
Da Figura 6-9(b) nota-se que os elementos químicos majoritários são o Al, S, Cl, K, Ca, Mn e Fe. Diversos autores como Vallius et al. (2005), Liu et al. (2005), Braga et al. (2005) e Viana et al. (2008a) relacionaram os elementos Al, Ca, Fe e K presentes no  $\text{MP}_{2,5}$  como contribuição de emissões do solo. Dentre as fontes de contribuição provenientes do solo incluem emissões de pedreiras, construção civil e ressuspensão de partículas do solo de vias pavimentadas ou não. Segundo Oyama (2010), o S está relacionado às emissões da queima de óleo combustível e aerossol secundário, porém estudos realizados na China (Wang et al., 2006; Song et al., 2007; Yongjie et al., 2009), país que utiliza carvão em grande escala, demonstraram que o S também está associado as emissões provenientes da combustão do carvão. O Cl está relacionado às emissões veiculares (OYAMA, 2010; SANCHEZ-CCOYLLO et al., 2008) e também as emissões provenientes do aerossol marinho (VIANA et al. 2008a). Segundo Braga et al. (2005), as emissões de material particulado fino provenientes de plantas siderúrgicas são compostas basicamente por S, Cr, Mn, Fe e Ni. Estudo anterior realizado por Orsini et al. (1986) na RMGV constataram alta presença de Fe em amostras

coletadas na região que foram relacionadas às fontes industriais minero-siderúrgica presentes na região.

Pela Figura 6-10 é possível notar que a localidade de Laranjeiras e Ilha do Boi apresentaram concentrações relativamente elevadas em relação as demais localidades dos elementos Cr, Ni, Cu, Se, Br e Pb. Isto pode ter sido relacionado à proximidade destes locais às fontes de emissões industriais da região. O Ti e o V estiveram presentes em todos os locais de amostragem, porém a concentração de Ti foi relativamente maior em Cariacica. Segundo Oyama (2010) o V está relacionado às emissões por veículos pesados e queima de óleo combustível e o Ti relacionado também a veículos pesados e ressuspensão do solo. Segundo inúmeros autores, a exemplo de Sanchez-Ccoyllo et al. (2008) e Viana et al. (2008a), o Zn está relacionado às fontes veiculares. Assim, pode-se observar que a concentração de Zn foi maior em Vitória Centro, localidade esta que é diretamente afetada pelas vias de tráfego do centro de Vitória.

Para a Enseada do Suá foi analisado um conjunto maior de amostras, permitindo considerar um agrupamento das amostras durante a semana e finais de semana de forma a verificar a influência veicular destes agrupamentos. Para isso, foi verificada a influência diária no tráfego de veículos na Terceira Ponte, via de tráfego muito próxima à localização do amostrador da Enseada do Suá. O Inventário de Emissões da RMGV de 2009 (IEMA e ECOSOFT, 2011) demonstra que o trânsito de veículos leves e pesados na Terceira Ponte é maior aos sábados que nas sextas. Por isso, para analisar a influência veicular dos dias da semana, foi considerado segunda a sábado como “durante a semana” e domingo como “final de semana”.

A Figura 6-11 apresenta a fração mássica dos elementos químicos e BC presentes nas amostras de  $MP_{2,5}$  da Enseada do Suá durante a semana (segunda a sábado) e final de semana (domingo). Pode-se observar que na média a fração mássica de BC foi mais baixa nos finais de semana, o que pode ser explicado pela menor circulação de veículos no domingo. Mesmo considerando esta redução do BC no domingo, ainda permanece considerável concentração de BC (aproximadamente 25% da massa de  $MP_{2,5}$ ). Isto pode ser explicado porque na RMGV há contribuições de fontes de carvão que apresentam o carbono elementar como principal elemento marcador. De acordo com Raes et al. (2000), apud Brum (2010), o BC possui o carbono elementar em sua composição, assim, é possível sugerir que além dos veículos, a fonte de carvão também contribui com o BC presente no  $MP_{2,5}$  na RMGV.

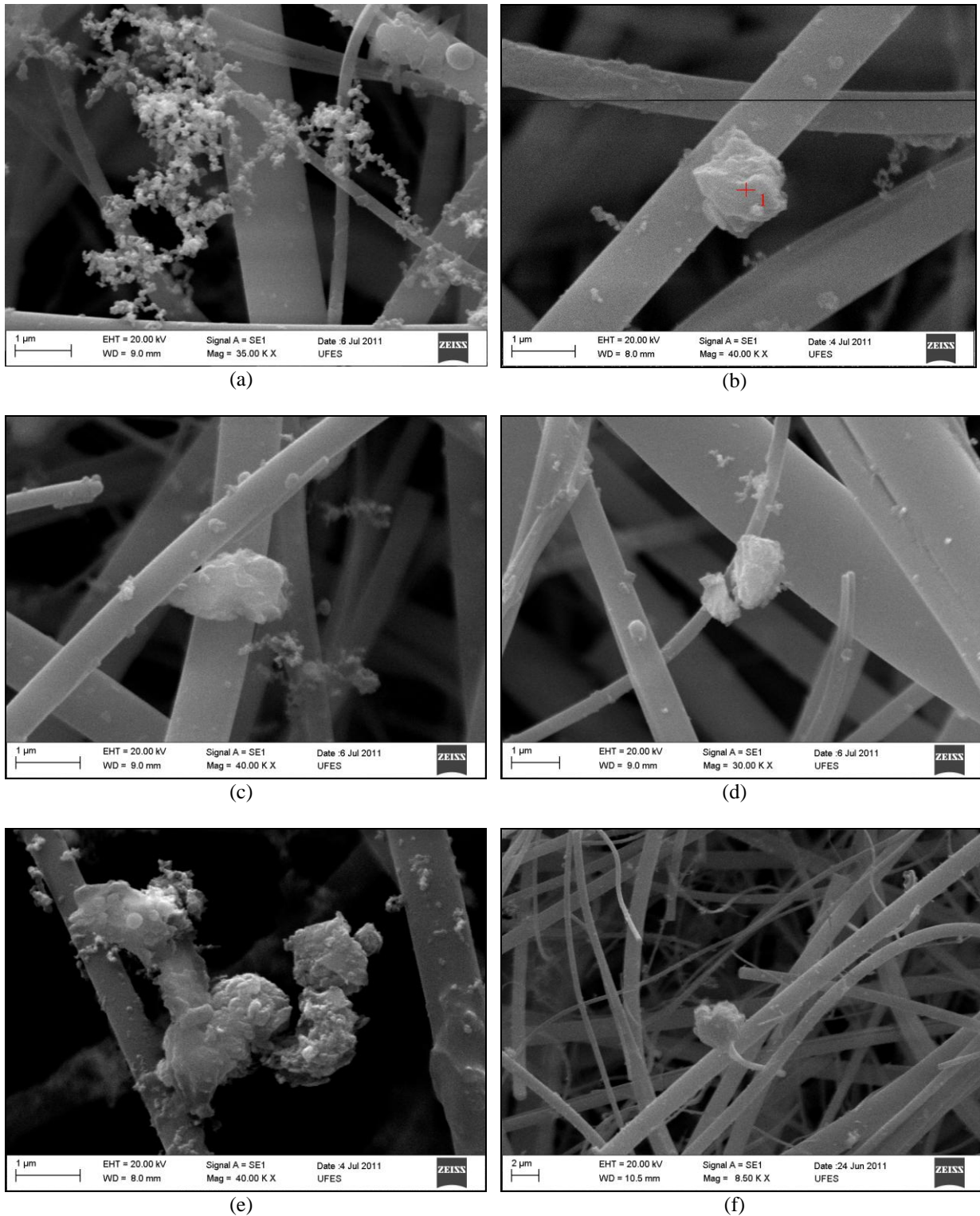


**Figura 6-11:** Fração mássica dos elementos químicos e BC presentes nas amostras de  $MP_{2,5}$  da Enseada do Suá durante a semana (segunda a sábado) e final de semana (domingo).

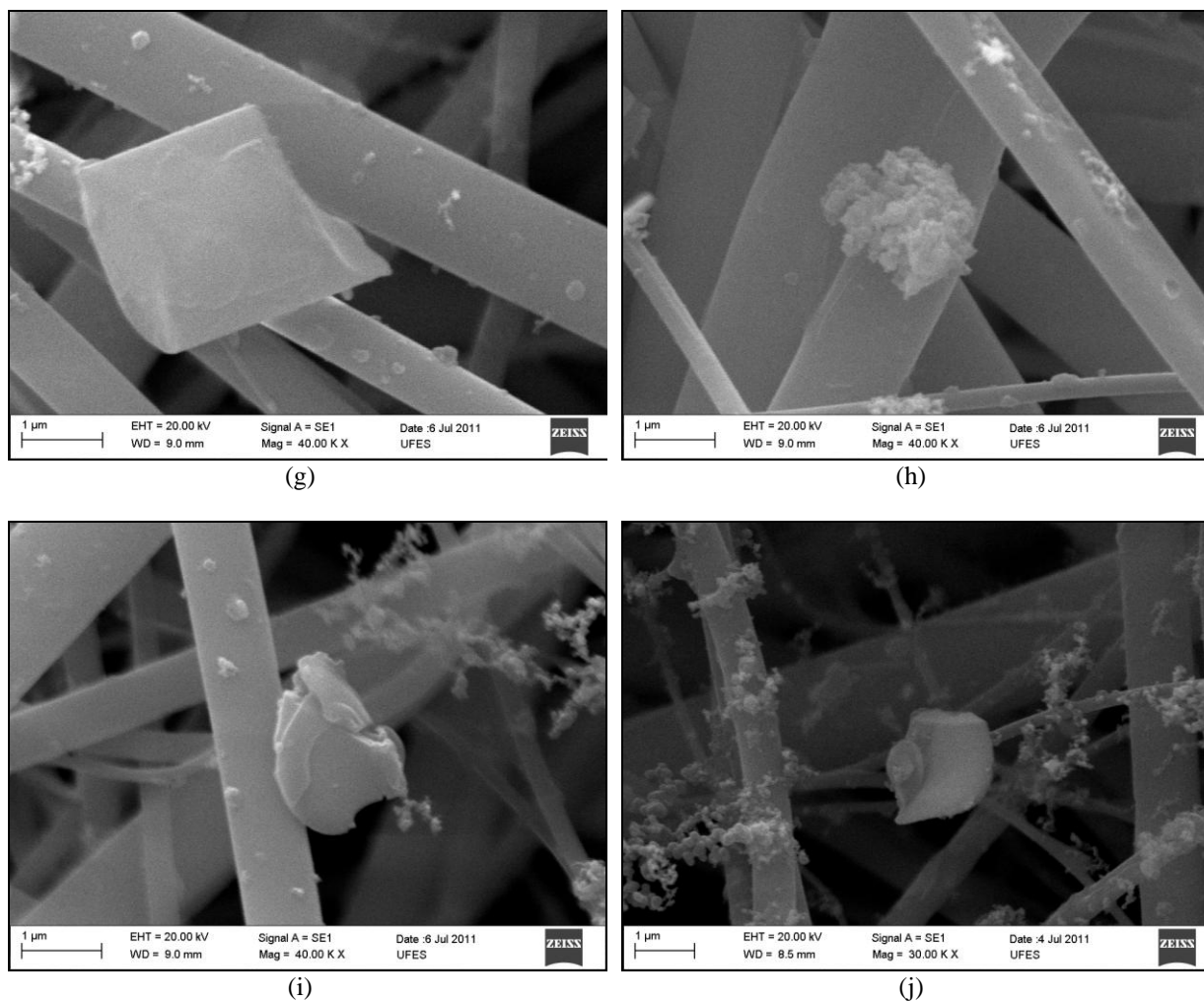
Nota-se pela Figura 6-11 que o percentual em massa dos elementos Al, Cl, Ca, Mn e Zn são maiores nos finais de semana enquanto que S, K e Fe são maiores nos dias semana. Os demais elementos pouco diferem entre os dias de semana e os finais de semana, isto pode ser explicado pelo fato destes elementos estarem associados em sua maioria às fontes industriais que operam ininterruptamente, enquanto que o BC está bastante associado às emissões veiculares, que variam significativamente entre o final de semana e durante a semana.

### 6.3 MORFOLOGIA DO $MP_{2,5}$

Para a análise morfológica, foram coletados dois filtros com  $MP_{2,5}$ , um na Enseada do Suá e outro na Ilha de Boi, durante três dias consecutivos, no intuito de coletar uma quantidade grande de massa de forma a facilitar a detecção pelo método. A partir das coletas obtidas pelo amostrador de particulado fino e análise realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura foi possível estudar a morfologia das diferentes partículas presentes no material particulado fino. Além disso, utilizando a mesma técnica para identificação das concentrações elementares descritas na sessão anterior, de Fluorescência de Raio-X, foi possível identificar a composição química das partículas avaliadas. A Figura 6-12 apresenta a microscopia eletrônica das partículas analisadas no MEV.



**Figura 6-12:** Microscopia eletrônica das partículas encontradas nos filtros de  $MP_{2,5}$ . (a) e (b) apresentam as morfologias das partículas de fuligem de Carbono; (c) e (d) representam partículas contendo Fe; (e) e (f) representam partículas contendo majoritariamente Ca; (g) partícula de aerossol marinho; (h), (i) e (j) apresentam partículas tipicamente compostas de Al e outros constituintes traços.



**Figura 6-12:** Microscopia eletrônica das partículas encontradas nos filtros de MP<sub>2,5</sub>. (a) e (b) apresentam as morfologias das partículas de fuligem de Carbono; (b) e (c) representam partículas contendo Fe; (e) e (f) representam partículas contendo majoritariamente Ca; (g) partícula de aerossol marinho; (h), (i) e (j) apresentam partículas tipicamente compostas de Al e outros constituintes traços. (Continuação)

A Figura 6-12(a) apresenta a morfologia das partículas de fuligem de Carbono, que são emitidas primordialmente pela queima de combustíveis fósseis. As partículas de fuligem contêm BC e carbono orgânico, conforme dito anteriormente no Capítulo 2, e constituem-se de partículas muito pequenas (abaixo de 0,25µm) apresentando-se em aglomerados de 1µm a 2µm, como pode ser visualizado na figura. A Figura 6-12(b) também apresenta uma partícula com carbono em sua composição química. Porém, esta partícula apresenta-se morfologicamente diferente da fuligem, podendo ser uma partícula emitida diretamente de uma fonte de carbono não necessariamente de combustão. Estas morfologias de partículas

também foram verificadas por Xie et al. (2005) em estudo realizado na China e Pipal et al. (2011) na Índia.

As Figuras 6-12(c) e 6-12(d) representam partículas contendo Fe em sua composição química, apresentando características morfológicas semelhantes entre si, apresentando-se individualmente (c) ou associadas a outras partículas (d), de aproximadamente 1 $\mu$ m de tamanho. Estudos na literatura apontam também características morfológicas para as partículas de Fe como de forma esférica (XIE et al., 2005; WANG et al., 2008; CAMPOS-RAMOS et al., 2009). A fonte de Fe na RMGV pode estar muito relacionada às industriais minero-siderúrgica da região, como também, em menor proporção, de solos e ressuspensão de vias pavimentadas.

As Figuras 6-12(e) e 6-12(f) representam partículas contendo majoritariamente Ca, mas também C em sua composição química. Partículas de Ca apresentaram-se aglomeradas (e) ou individuais (f), e estiveram associadas a partículas de tamanho maior (aproximadamente 2 $\mu$ m). Estas morfologias de partículas também foram verificadas por Xie et al. (2005). As fontes de Ca são provenientes do solo e podem incluir emissões de pedreiras, construção civil e ressuspensão de partículas do solo de vias pavimentadas ou não.

Na Figura 6-12(g) pode-se notar que se trata de uma partícula de aerossol marinho que possui formato cúbico, devido a estrutura cristalina cúbica do sal Cloreto de Sódio (NaCl). Campos-Ramos et al. (2009) identificou partículas de sal marinho presentes no aerossol atmosférico no México com tamanho entre 5 $\mu$ m e 10 $\mu$ m. Porém, o presente estudo identificou partículas com aproximadamente 2 $\mu$ m de tamanho.

As Figuras 6-12(h), 6-12(i) e 6-12(j) apresentam-se como partículas tipicamente compostas de Al, mas também outros constituintes traços. Por não apresentarem composição química e formato definidos, estas partículas possivelmente são partículas provenientes de ressuspensão de vias, uma vez que apresentam constituintes variados com predominância do Al. Não foi possível verificar a presença de partículas de Si uma vez que todas elas apresentavam Si na composição química, devido às interferências do filtro de quartzo, composto basicamente de Si e O. Partículas de Si e Al características de solos foram identificadas em todos os trabalhos aqui citados. Estes estudos apresentam a morfologia destas partículas de diversos formatos

irregulares e não definidos (MIRANDA et al., 2002; XIE et al., 2005; WANG et al., 2008; CAMPOS-RAMOS et al., 2009; PIPAL et al., 2011).

Pode-se perceber que as partículas menores que  $2,5\mu\text{m}$  apresentam morfologias e tamanhos diferenciados. Além disso, foi possível observar grandes quantidades em número de partículas ultra-finas, menores que  $1\mu\text{m}$ , no  $\text{MP}_{2,5}$  coletado na RMGV.

#### 6.4 IDENTIFICAÇÃO DAS FONTES DE CONTRIBUIÇÃO DO $\text{MP}_{2,5}$

##### 6.4.1 Perfis das fontes consideradas

Foram extraídas as principais fontes de emissão de  $\text{MP}_{2,5}$  sendo selecionadas as fontes de emissão industriais superior a 1% da emissão total das indústrias (ver Tabela 4-1) de acordo com o Inventário de Fontes da RMGV (IEMA e ECOSOFT, 2011). Além das fontes industriais, foram consideradas também como fontes significativas: os veículos automotores, a construção civil, solo, mar e ressuspensão de poeira em ruas. Considerando estas fontes principais, foram estudados os perfis de fontes (composição química das partículas emitidas nas fontes) medidos nas fontes de emissão da RMGV. Porém, estes perfis medidos referem-se aos perfis de material particulado total emitido. Assim, na busca de perfis mais específicos para o  $\text{MP}_{2,5}$ , foram utilizados os perfis destas mesmas fontes no banco dados *Speciate* versão 4.2 da USEPA (2008).

Alguns perfis de fontes industriais específicas não são apresentados pelo banco de dados *Speciate* da USEPA (2008) e outros estavam incompletos. Desta forma, foram utilizados os perfis *Speciate* para o  $\text{MP}_{2,5}$  e, quando necessário, os perfis medidos para MPT (material particulado total). Assim, os perfis das fontes mar, solos, ressuspensão de vias pavimentadas, pedreiras, construção civil, sinterização e queima de óleo combustível foram extraídos do banco de dados *Speciate* da USEPA (2008), específicos para  $\text{MP}_{2,5}$ , juntamente com as respectivas incertezas. Os perfis das fontes minério, pelotas, aciaria, alto forno, carvão, coque e coqueria foram aqueles medidos para MPT nas respectivas fontes de emissão presentes na RMGV (SANTOS e REIS, 2011). O perfil de fontes veiculares foi obtido do perfil medido

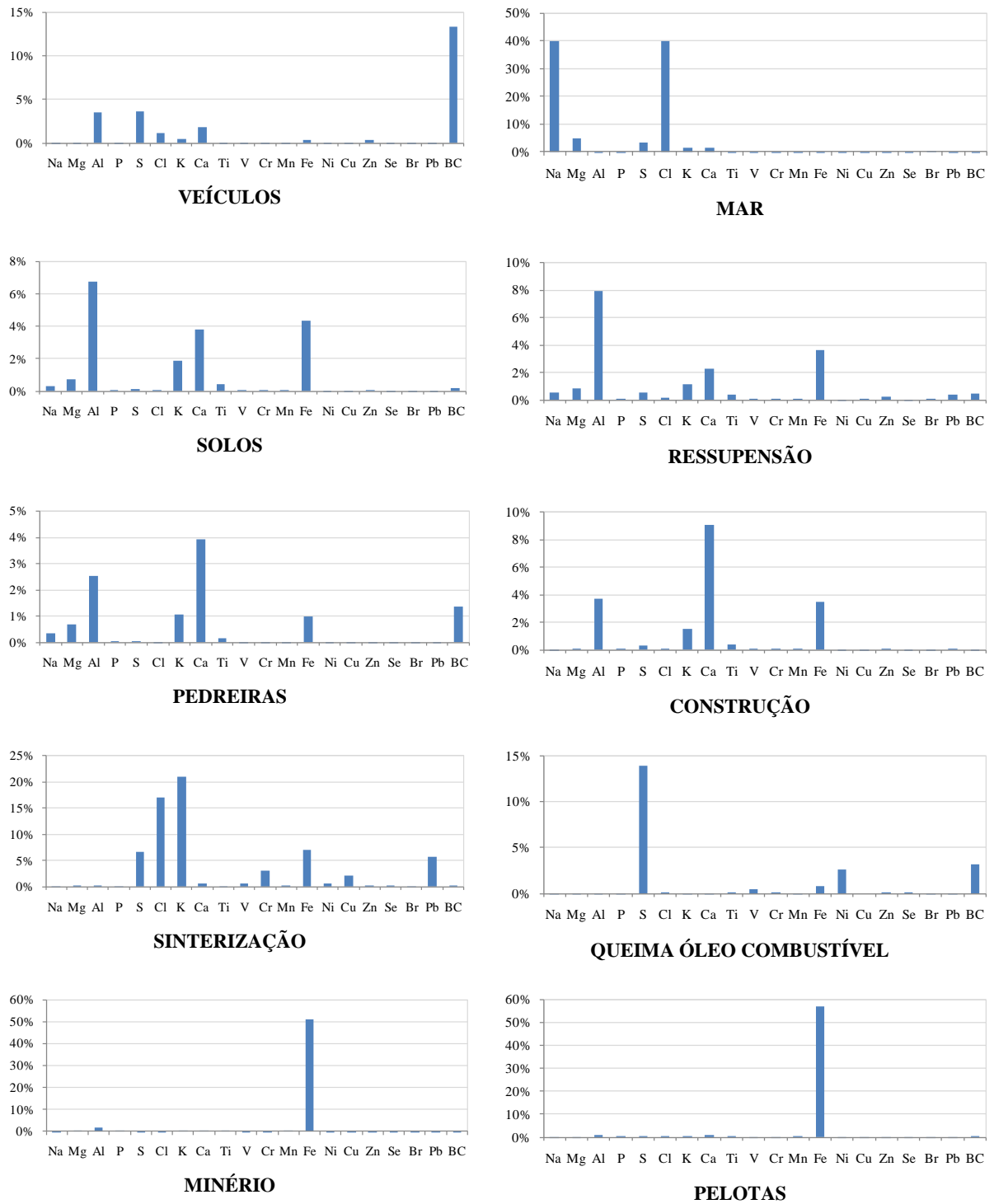
pela CETESB. A Tabela 6-2 apresenta a lista de fontes consideradas neste estudo e ajustadas pelo modelo receptor CMB.

**Tabela 6-2:** Lista das fontes consideradas neste estudo e ajustadas pelo CMB.

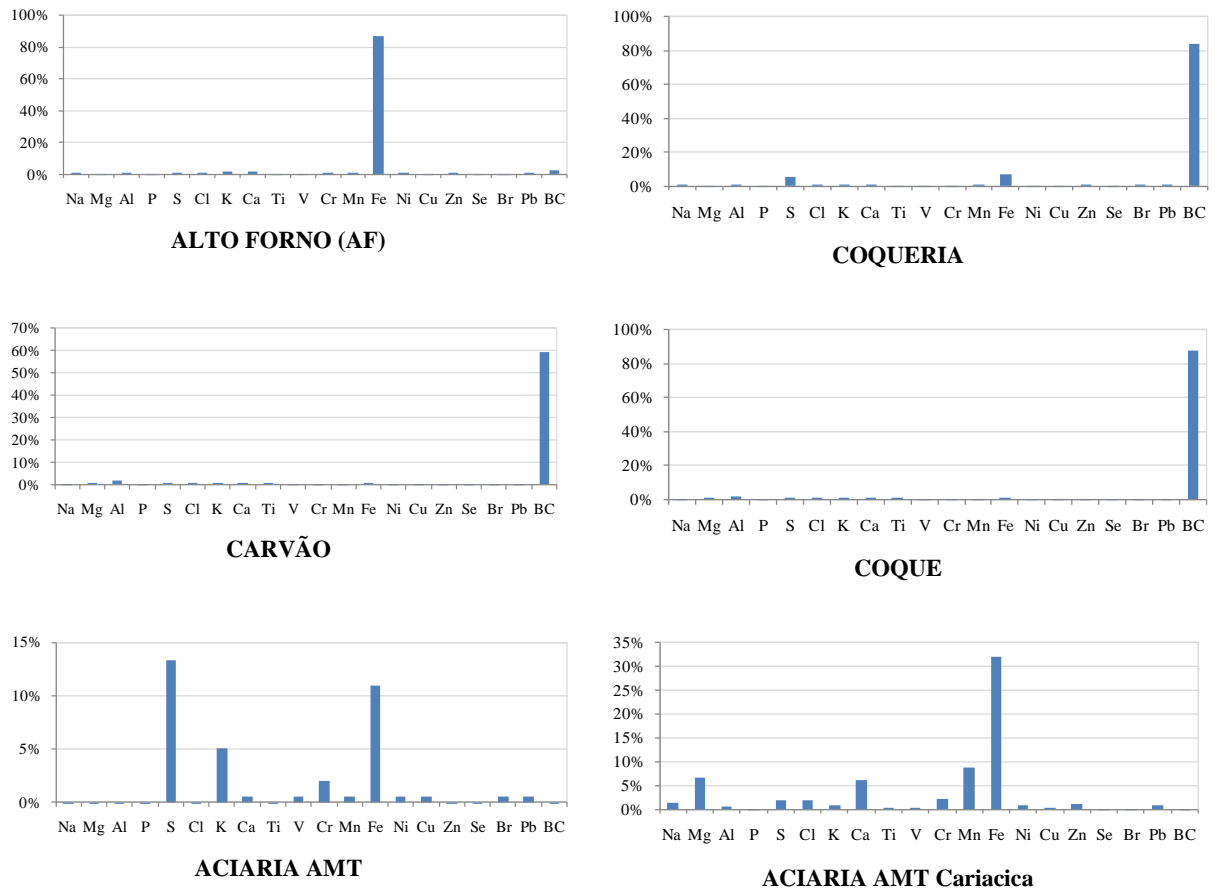
<b>FONTES</b>	<b>OBSERVAÇÕES</b>
<b>VEÍCULOS</b>	Perfil CETESB para frota nacional para emissões de escapamento.
<b>MAR</b>	Perfil para MP <sub>2,5</sub> obtido do banco de dados Speciate 4.2 (USEPA, 2008). Referência: <i>Marine Aerosol</i> .
<b>SOLOS</b>	Perfil para MP <sub>2,5</sub> obtido do banco de dados Speciate 4.2 (USEPA, 2008). Referência: <i>Crustal Material</i> .
<b>RESSUSPENSÃO</b>	Perfil para MP <sub>2,5</sub> obtido do banco de dados Speciate 4.2 (USEPA, 2008). Referência: <i>Road Paved Dust</i> .
<b>PEDREIRAS</b>	Perfil para MP <sub>2,5</sub> obtido do banco de dados Speciate 4.2 (USEPA, 2008). Referência: <i>Sandstone</i> .
<b>CONSTRUÇÃO CIVIL</b>	Perfil para MP <sub>2,5</sub> obtido do banco de dados Speciate 4.2 (USEPA, 2008). Referência: <i>Construction Dust</i> .
<b>QUEIMA ÓLEO COMBUSTÍVEL</b>	Perfil para MP <sub>2,5</sub> obtido do banco de dados Speciate 4.2 (USEPA, 2008). Referência: <i>Oil Combustion</i> .
<b>SINTERIZAÇÃO</b>	Perfil para MP <sub>2,5</sub> obtido do banco de dados Speciate 4.2 (USEPA, 2008). Referência: <i>Sintering Furnace</i> .
<b>ACIARIA AMT</b>	Perfil para MP <sub>2,5</sub> obtido do banco de dados Speciate 4.2 (USEPA, 2008). Referência: <i>Steel Production Basic Oxygen Furnace</i> .
<b>ACIARIA AMT Cariacica</b>	Perfil para MP <sub>2,5</sub> obtido do banco de dados Speciate 4.2 (USEPA, 2008). Referência: <i>Steel Electric Arc Furnace</i> .
<b>MINÉRIO</b>	Perfil para MPT medido em 3 diferentes pilhas de minério da VALE de tipos diferentes em locais diferentes da mesma pilha (SANTOS e REIS, 2011).
<b>PELOTAS</b>	Perfil para MPT medido em 3 pilhas de pelotas da VALE de tipos diferentes em locais diferentes da mesma pilha (SANTOS e REIS, 2011).
<b>ALTO FORNO</b>	Perfil para MPT medido nas chaminés dos filtros de manga da casa de corrida e <i>stock-house</i> da Arcelor Mittal Tubarão – AMT (SANTOS e REIS, 2011).
<b>CARVÃO</b>	Perfil para MPT medido em 3 diferentes pilhas de minério da VALE e da Arcelor Mittal Tubarão – AMT de tipos diferentes em locais diferentes da mesma pilha (SANTOS e REIS, 2011).
<b>COQUE</b>	Perfil para MPT medido nas pilhas ou silos e fontes pontuais de coque da Arcelor Mittal Tubarão – AMT (SANTOS e REIS, 2011).
<b>COQUERIA</b>	Perfil para MPT medido na chaminé principal da Coqueria da Arcelor Mittal Tubarão – AMT (SANTOS e REIS, 2011).

A Figura 5-1 apresenta a localização geográfica das fontes industriais mais significativas da RMGV juntamente com a localização dos pontos monitorados. A Figura 6-13 apresenta os perfis das fontes consideradas nas simulações que obtiveram ajustes no CMB juntamente com a referência. Para todas as fontes o carbono elementar foi considerado como *black carbon* (BC).





**Figura 6-13:** Perfis das fontes consideradas neste estudo e ajustadas pelo CMB.



**Figura 6-13:** Perfis das fontes consideradas neste estudo e ajustadas pelo modelo receptor CMB. (Continuação)

Analisando a Figura 6-13 observa-se que a estudos realizados por diversos autores corroboram com os perfis de fontes considerados neste estudo.

O perfil de veículos, apresentado na Figura 6-13, identifica como elementos principais o BC, seguido de S, Al, Ca, Cl e em menor proporção, K, Fe e Zn, além de outros traços. Este perfil pode ser associado com perfis de fontes veiculares encontrados na literatura. Segundo autores como Sanchez-Ccoyllo et al. (2008) e Viana et al. (2008), o BC está muito relacionado às emissões veiculares assim como o S, Cl, Fe e Zn.

O perfil da fonte mar está fortemente relacionado com o Na e Cl, como pode ser visualizado na Figura 6-13. Este perfil corrobora com perfil de aerossol marinho obtido Viana et al. (2008a).

No perfil de solos, apresentado na Figura 6-13, identifica-se como elementos principais o Al, Ca, Fe e K. Este perfil corrobora com os perfis obtidos por Vallius et al. (2005), Liu et al. (2005), Braga et al. (2005) e Viana et al. (2008a). Pode-se notar ainda que os perfis de ressuspenção, pedreiras e construção civil apresentam composição química parecidas com o perfil de solos.

O perfil de sinterização apresentado pela Figura 6-13 apresenta uma variedade de elementos químicos como o K, Cl, Fe, S, Pb, Cr, Cu, Ca, V, Ni e outros traços. Isto pode ser justificado pelo processo de sinterização que envolve combinação de diversos produtos metálicos e coque nos fornos de sinterização. Não foi encontrado estudo mostrando esse perfil de fontes, por se tratar de uma fonte específica de plantas de sinterização. O perfil utilizado neste estudo foi o perfil para  $MP_{2,5}$  do *Speciate* (USEPA, 2008), porém, o perfil de sinterização medido para MPT em indústria presente na RMGV (SANTOS e REIS, 2011), apresenta perfil muito semelhante ao perfil aqui utilizado.

No perfil de queima de óleo combustível, apresentado na Figura 6-13, o S aparece como elemento marcante deste perfil, corroborando com Oyama (2010) que associou o S às emissões de queima de óleo combustível e aerossol secundário, porém estudos realizados na China (Wang et al., 2006; Song et al., 2007; Yongjie et al., 2009), país que utiliza carvão em grande escala, demonstraram que o S também está associado às emissões provenientes da combustão do carvão. Como pode-se observar da Figura 6-13, o perfil de carvão apresentou baixa quantidade de enxofre, enquanto o perfil de coqueria e veículos apresentaram percentuais maiores. Os perfis de carvão, coque e coqueria são marcados pelo carbono elementar que, neste estudo, foi considerado como BC. A presença do carbono elementar nestas fontes corrobora com perfis de fontes obtidos por Wang et al. (2006), Song et al. (2007) e Yongjie et al. (2009).

Os perfis de minério e pelotas apresentam característica semelhante, pois contêm o elemento Fe como destaque e outros elementos traços Al, Ca e BC. O perfil de alto forno e aciaria também apresentam características semelhantes aos perfis de minério e pelotas. Os perfis de aciaria da Arcelor Mittal Tubarão – AMT e AMT Cariacica apresentam diferenças, pois se trata de processos diferentes de fabricação do aço (siderúrgias). Segundo Braga et al. (2005), as emissões de material particulado fino provenientes de plantas siderúrgicas são compostas basicamente por S, Cr, Mn, Fe e Ni.

#### 6.4.2 Resultados obtidos pelo modelo receptor CMB

De posse dos perfis de fontes selecionados e da composição química dos receptores, o modelo receptor CMB versão 8.2 USEPA (2004b) foi utilizado para estimar as contribuições das fontes nos receptores, ou seja, a identificação da origem do  $MP_{2,5}$  nas oito localidades estudadas na RMGV.

As simulações foram realizadas para cada uma das oito localidades, sendo considerada a composição média das amostras obtidas no período. É importante ressaltar que nem todas as amostras de  $MP_{2,5}$  coletadas foram analisadas quimicamente. De um total de 63 amostras coletadas, somente 50 foram analisadas quimicamente e puderam ser utilizadas nas simulações do CMB. A Tabela A-2, constante do Apêndice A, apresenta os dados das amostras usadas para calcular a composição média.

O CMB faz uso das incertezas das composições químicas nos cálculos, tanto das fontes quanto dos receptores. Para os perfis de fontes retirados do banco de dados Speciate foram utilizadas as incertezas informadas pelo próprio banco e, na falta do dado, foi considerada como incerteza 10% do valor da medida, por recomendação do protocolo do CMB (USEPA, 2004c) quando o dado não foi informado. Para os dados do receptor, inicialmente pensou-se em utilizar como incerteza o erro padrão das medidas, uma vez que estatisticamente essa medida representa melhor a incerteza de uma amostra. O erro padrão é definido conforme a Equação 6.1:

$$EP = \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (6.1)$$

Onde  $EP$  representa o erro padrão amostral,  $\sigma$  é o desvio padrão amostral e  $n$  é o número de amostras.

Como apenas as amostras da Enseada do Suá tiveram quantidades de dados estatisticamente suficientes para o cálculo do erro padrão, neste caso, foi utilizado o erro padrão amostral como dado de incerteza. Nas outras localidades, foram utilizadas as incertezas como 10% da medida, conforme recomendação do protocolo do CMB (USEPA, 2004c). A Tabela B-1,

constante do Apêndice B, apresenta os dados da composição média com as incertezas para as oito localidades estudadas.

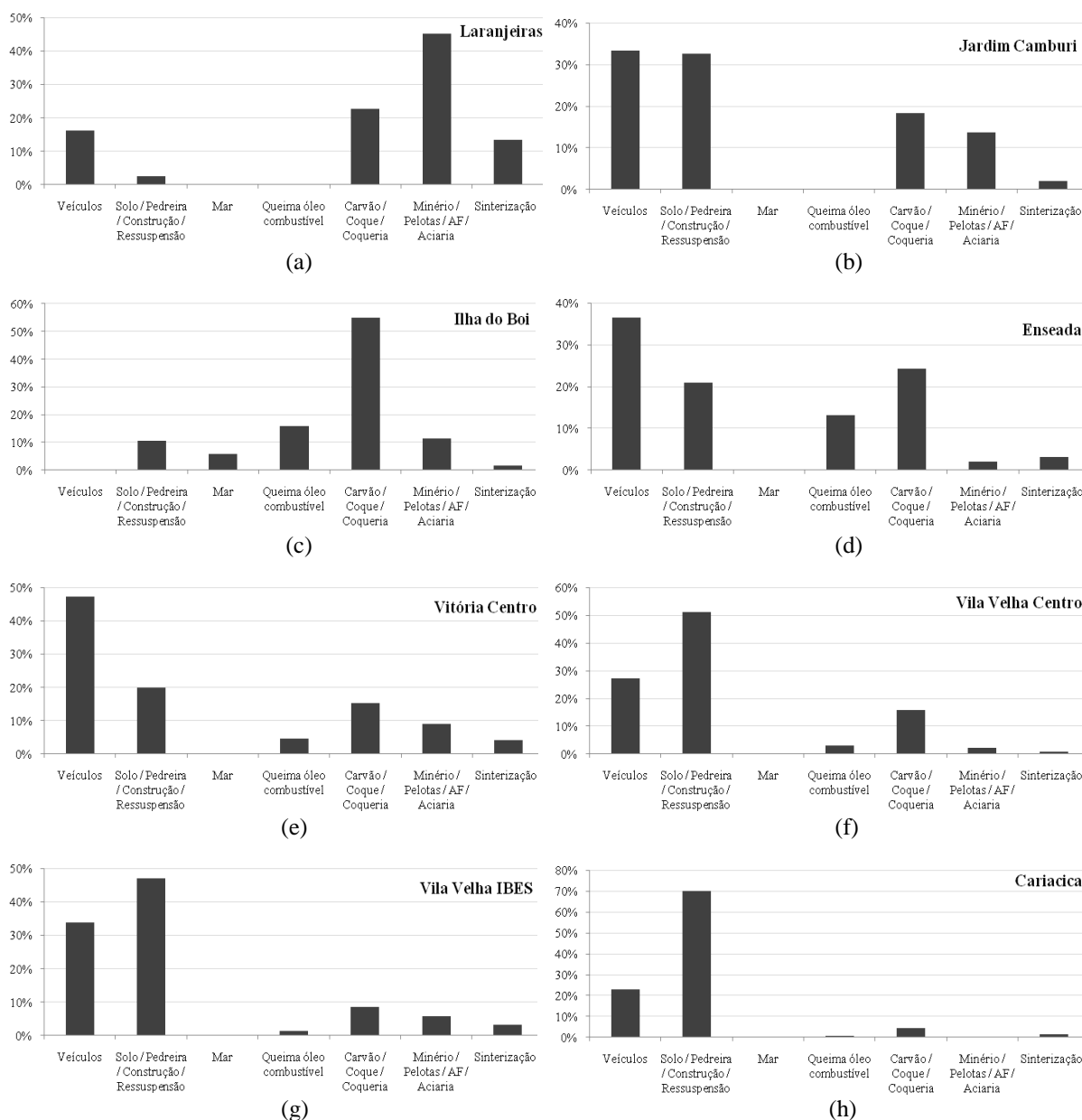
Todas as fontes avaliadas tiveram bons ajustes, porém devido à similaridade de alguns dos perfis, por seus elementos principais serem os mesmos, a influência destas fontes não puderam ser diferenciadas separadamente. Desta forma, os 16 perfis selecionados foram ajustados em sete grupos de perfis conforme descritos a seguir:

- 1) VEÍCULOS: Este perfil não apresentou similaridade com outro perfil, desta forma, a contribuição deste foi especificada individualmente;
- 2) SOLOS/PEDREIRA/CONSTRUÇÃO/RESSUSPENSÃO: Estas fontes devem ser analisadas como um grupo de fontes, pois os perfis químicos de solos, ressuspensão de vias, construção civil e pedreiras são parecidos entre si, uma vez que apresentam praticamente os mesmo elementos químicos principais como Al, K, Ca e Fe, não sendo possível especificar o percentual de contribuição entre cada um deles;
- 3) MAR: Este perfil não apresentou similaridade com outro perfil, desta forma, a contribuição deste foi especificada individualmente;
- 4) QUEIMA ÓLEO COMBUSTÍVEL: Este perfil não apresentou similaridade com outro perfil, desta forma, a contribuição deste foi especificada individualmente;
- 5) CARVÃO/COQUE/COQUERIA: Estas fontes devem ser analisadas como um grupo de fontes, pois os perfis químicos de carvão, coque e coqueria são muito parecidos entre si, uma vez que apresentam o BC como principal elemento, não sendo possível especificar o percentual de contribuição entre cada um deles;
- 6) MINÉRIO/PELOTAS/ALTO FORNO (AF)/ACIARIA: Estas fontes devem ser analisadas como um grupo de fontes, pois os perfis químicos de carvão, coque e coqueria são parecidos entre si, uma vez que apresentam o Fe como principal marcador, não sendo possível especificar o percentual de contribuição entre cada um deles;

- 7) SINTERIZAÇÃO: Este perfil não apresentou similaridade com outro perfil, desta forma, a contribuição deste foi especificada individualmente;

Nota-se, pela Figura 6-13, que as fontes pertencentes ao mesmo grupo têm semelhante composição das espécies nos perfis de fontes. Essa similaridade nos perfis, esbarra em uma das limitações do modelo CMB, por isso Watson et al. (1998) testaram diversas fontes no modelo CMB e escolheram um representante de cada grupo para ser utilizado no CMB. Neste estudo, isso também foi feito para as fontes dos grupos SOLOS/PEDREIRA/CONSTRUÇÃO/RESSUSPENSÃO, CARVÃO/COQUE/COQUERIA e MINÉRIO/PELOTAS/ALTO FORNO/ACIARIA. Neste caso, apenas uma fonte de cada grupo foi utilizada como representante do grupo, mas isto não significa que não há contribuição das demais fontes do grupo, apenas não é possível especificar o percentual de contribuição entre cada um deles, e assim, o percentual de contribuição foi aplicado ao grupo.

As simulações no CMB foram realizadas de forma a obter os melhores ajustes dos parâmetros estatísticos do modelo, conforme explicado no Capítulo 4, sendo estes: erro padrão do estimador ( $\sigma_{gp}$ ), estatística-t, R-quadrado ( $R^2$ ), chi-quadrado ( $\chi^2$ ), porcentagem da massa total explicada e razão entre as concentrações das espécies estimadas pelo modelo e as medidas. Para todas as localidades avaliadas, as estatísticas de ajuste do modelo estiveram dentro das faixas de aceitação do modelo CMB, conforme os critérios do protocolo estabelecido pela USEPA (2004c). Todas as informações dos dados de entrada e saída do CMB estão apresentadas no Apêndice B deste volume. A Figura 6.14 que apresenta os resultados obtidos pelas simulações do CMB para as localidades estudadas.



**Figura 6-14:** Percentual de contribuição das fontes estimadas pelo CMB para amostras coletadas na RMGV: (a) Laranjeiras; (b) Jardim Camburi; (c) Ilha do Boi; (d) Enseada do Suá; (e) Vitória Centro; (f) Vila Velha Centro; (g) Vila Velha IBES e (h) Cariacica.

Pela Figura 6-14 é possível verificar que as diferentes localidades apresentam diferentes contribuições de fontes. Isto se deve ao fato destas localidades estarem sujeitas a influências de fontes de emissões diversas, próximas ou não destas.

Em Laranjeiras a principal fonte de contribuição foi a industrial, tipicamente das indústrias minero-siderúrgicas que estão localizadas nas proximidades desta localidade. Na localidade de Jardim Camburi, a influência maior foi a veicular e solos/pedreiras/construção/

ressuspensão, porém as emissões de carvão/coque/coqueria e minério/pelotas/AF/aciaria foram significativas. As duas localidades aqui mencionadas estão muito próximas das fontes das indústrias minero-siderúrgicas, porém essa diferença nas contribuições deve-se às condições de direção dos ventos do período avaliado. Conforme pode ser visualizado pela Figura 5-1, as indústrias estão localizadas à leste de Jardim Camburi e ao Sul de Laranjeiras e a direção predominante foi a SW.

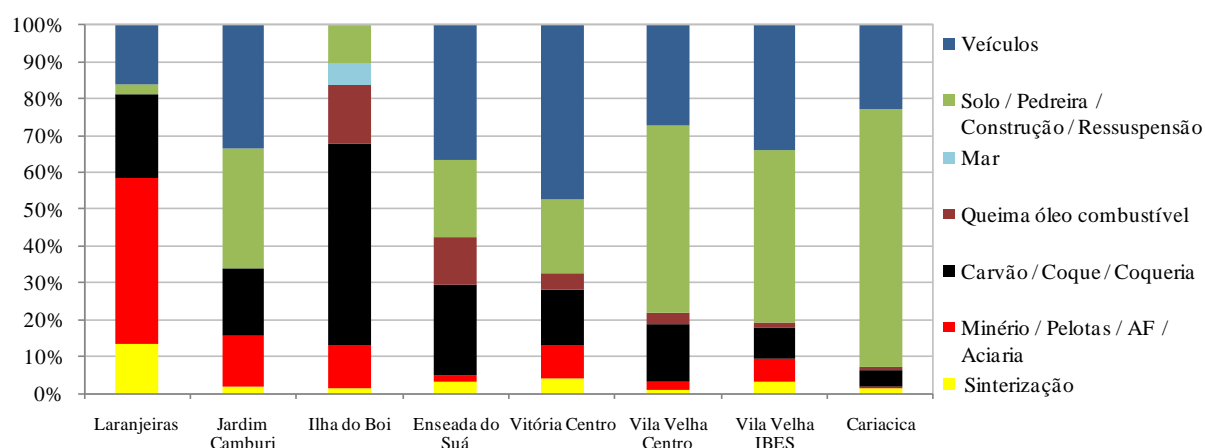
Ilha do Boi apresenta uma característica peculiar das demais, por estar localizada em uma ilha predominantemente residencial com pouca influência veicular e proximidade das indústrias minero-siderúrgicas bem como de portos e rotas de navios. Desta forma, era de se esperar que a influência industrial fosse alta, sendo predominantemente de carvão/coque/coqueria, seguida de queima de óleo combustível, possivelmente associada às emissões de navios, e de minério/pelotas/AF/aciaria.

Na Enseada do Suá e Vitória Centro a fonte veicular foi a principal fonte de contribuição do  $MP_{2,5}$  como esperado, uma vez que essa localidade sofre influência significativa de avenidas de intensa atividade veicular. Nota-se que a queima de óleo combustível aparece com contribuições nas duas localidades que pode estar relacionado as emissões de navios, por estas localidades estarem próximas às rotas dos navios. Também foi possível notar as contribuições de solos/pedreiras/construção/ressuspensão e das indústrias minero-siderúrgicas.

Vila Velha Centro, Vila Velha IBES e Cariacica apresentam contribuições do  $MP_{2,5}$  semelhantes entre si, sendo as fontes de solos/pedreiras/construção/ressuspensão de maior contribuição. Isto pode estar associado a três grandes obras próximas a cada uma destas localidades (menos que 1,0km de distância) que ocorreram no período, sendo a construção da alça da Terceira Ponte (Vila Velha Centro), viaduto na Rodovia Carlos Lindenberg (Vila Velha IBES) e viaduto da Rodovia do Contorno (Cariacica). Estas grandes obras foram caracterizadas por emissões de partículas advindas da movimentação de veículos e máquinas, remoção de rochas/pedras, terraplanagem e construção civil, porém de caráter temporário. Além disso, devido à proximidade de vias de intenso tráfego de veículos, as emissões veiculares também foram significativas. Apesar destas localidades estarem mais distantes das fontes de indústrias minero-siderúrgicas da RMGV, foi possível perceber contribuições destas fontes, ainda que em menor escala.



De forma geral, na RMGV pode-se perceber que as diversas fontes de emissão de  $MP_{2,5}$  contribuem de forma variada nas localidades estudadas. Isto está relacionado tanto à proximidade das fontes quanto à direção dos ventos. A Figura 6-15 mostra um gráfico comparativo dos percentuais de contribuição das fontes estimadas pelo CMB para as oito localidades estudadas na RMGV mostrando como o efeito da espacialidade foi significativo para o estudo do  $MP_{2,5}$  na região.



**Figura 6-15:** Comparação dos percentuais de contribuição das fontes estimadas pelo CMB para amostradas coletadas em oito locais na RMGV.

Pode-se notar que as fontes de veículos, solo/pedreiras/construção/ressuspensão, carvão/coque/coqueria e minério/pelotas/AF/aciarria foram as principais fontes de contribuição do  $MP_{2,5}$  na RMGV. Em menor escala as fontes de queima de óleo combustível, sinterização e mar também obtiveram bons ajustes como fontes de contribuição do  $MP_{2,5}$ .

É importante ressaltar que a fonte carvão/coque/coqueria apresentou contribuição em todas as localidades, sendo algumas bastante significativas. Porém, esta fonte pode ter sido superestimada pelo modelo, uma vez que foi considerado o *black carbon* (BC) como apenas o carbono elementar, mas conforme relatado por Raes et al. (2000) apud Brum (2010), o BC tem uma estrutura muito complexa, e ainda há incertezas se existe apenas o carbono elementar em sua composição, ou talvez contenha também o carbono orgânico.

## 7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho estudou a quantificação e caracterização do  $MP_{2,5}$  no período de maio e junho de 2011 na RMGV por meio de amostragens em oito localidades da região, utilizando o amostrador Minivol para coleta das amostras para realização de análises gravimétricas, de refletância, fluorescência de raio-X e microscopia eletrônica de varredura. Além disso, foi utilizado um modelo receptor (CMB) para determinação das contribuições das fontes de  $MP_{2,5}$ .

Os resultados das análises gravimétricas indicaram que na RMGV as concentrações de  $MP_{2,5}$  médias durante o período variaram entre  $6,5\mu\text{g}/\text{m}^3$  e  $21,5\mu\text{g}/\text{m}^3$  nas oito localidades amostradas. A máxima média de 24 horas foi registrada na localidade de Cariacica de  $37,2\mu\text{g}/\text{m}^3$  e a mínima na localidade da Enseada do Suá de  $2,0\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Os resultados de composição química das amostras de  $MP_{2,5}$  indicaram que a concentração do *black carbon* (BC) é significativamente maior que a concentração dos outros elementos químicos. Além disso, o BC apresentou concentrações mais elevadas nas localidades próximas a intenso tráfego veicular. Não obstante, o BC também foi detectado em local com pouca influência veicular e maior interferência das fontes de indústrias minero-siderúrgicas da RMGV, como é o caso da Ilha do Boi. Dentre os elementos químicos, destacaram-se os de maior concentração o Al, S, Cl, K, Ca, Mn e Fe e concentrações traços dos elementos P, Ti, V, Cr, Ni, Cu, Zn, Se Br e Pb. Vale ressaltar que o Carbono Orgânico não foi analisado nas amostras.

As análises realizadas no MEV-EDX possibilitaram identificar as diferentes morfologias das partículas presentes no  $MP_{2,5}$ . Foram identificadas partículas de fuligem de Carbono, partículas contendo majoritariamente Fe, Ca e Al, e outros constituintes traços, e também partículas de aerossol marinho. Estas partículas foram relacionadas com as principais fontes de emissão da região como veiculares, indústrias minero-siderúrgicas e ressuspensão de solos. Foi possível observar grandes quantidades em número de partículas ultra-finas menores que  $1,0\mu\text{m}$  ( $MP_1$ ) no  $MP_{2,5}$ .

Os resultados de caracterização do  $MP_{2,5}$  possibilitaram a utilização do CMB que identificou as principais fontes de contribuição do  $MP_{2,5}$  na RMGV como veículos, solo/pedreiras/construção/ressuspensão, carvão/coque/coqueria e minério/pelotas/aciaria/alto forno e, em menor escala, as fontes de queima de óleo combustível, sinterização e mar. Entretanto, é importante ressaltar que as contribuições de cada fonte, para os níveis de concentração de  $MP_{2,5}$ , variam significativamente para cada ponto amostrado.

Importante ressaltar que a principal limitação deste trabalho foi o reduzido número de amostras interferindo na generalização dos resultados obtidos aqui para as localidades avaliadas, à exceção da Enseada do Suá.

Como recomendação para trabalhos futuros, seria interessante realizar amostragens em período maior e contemplando a sazonalidade de forma a identificar as contribuições das fontes em diferentes épocas do ano. Também sugere-se que sejam utilizados filtros de teflon para amostragem e caracterização do  $MP_{2,5}$ , uma vez que estes estariam sujeitos a menores influências dos métodos de análise. Além disso, para uma estimativa mais acurada do CMB, seria interessante realizar medições dos perfis de fontes de  $MP_{2,5}$  específicos para a RMGV. Ainda, para melhor identificação das fontes, principalmente aquelas com influência do BC, seria importante medir o carbono orgânico e o carbono elementar.

Outra recomendação importante para estudos de  $MP_{2,5}$ , seria a identificação da distribuição em número das partículas presentes no  $MP_{2,5}$ , de forma a avaliar especialmente as partículas ultra-finas presentes no mesmo, considerando que estas tem um interesse particular em estudos recentes para avaliação do potencial de risco à saúde associado a estas partículas.

## 8 REFERÊNCIAS

AIRMETRICS. **Minivol Operation Manual**. Eugene, OR, United States, 2011. Disponível em <<http://www.airmetrics.com>>.

ALBUQUERQUE, T. T. A. **Distribuição de tamanho, composição química e identificação das fontes do aerossol atmosférico de São Paulo: um estudo de caso para o inverno de 2003**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, 2005.

ALBUQUERQUE, T. T. A. **Formação e transporte das partículas finas inorgânicas em uma atmosfera urbana: o exemplo de São Paulo**. Tese de Doutorado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, 2010.

ANDRADE M. F. **Identificação de fontes da matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo**. Tese de Doutorado, Instituto de Física - Universidade de São Paulo, 1993.

ANDRADE, M. F.; ORSINI, C.; MAENHAUT, W. **Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in São Paulo City, Brazil**. *Atmospheric Environment*, v. 28, p. 2307-2315, 1994.

ARTAXO P.; OYOLA P.; MARTINEZ R. **Aerosol composition and source apportionment in Santiago de Chile**. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 150, p. 409-416, 1999.

BRAGA C.F; TEIXEIRA, E.C.; MEIRA, L.; WIEGAND, F.; YONEAMA, M.L.; DIAS, J.F. **Elemental Composition of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> in Urban Environment in South Brazil**. *Atmospheric Environment* v. 39, p. 1801-1815, 2005.

BROOK, J. R.; DANN, T. F.; BURNETT, R. T. **The relationship among TSP, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, and inorganic constituents of atmospheric particulate matter at multiple Canadian locations**. *Journal of the Air and Waste Management Association* v. 47, p. 2-19, 1997.

BRUM, D. R. **Estudo da composição química do material particulado fino (MP<sub>2,5</sub>) em Porto Alegre e Belo Horizonte**. Dissertação de Mestrado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, 2010.

BUSSAB, W. O.; MORETTIN, P. A. **Estatística Básica**. São Paulo: Editora Saraiva, 2006

CAHILL, T. A.; MORALES, R.; MIRANDA, J. **Comparative aerosol studies of Pacific rim cities—Santiago, Chile (1987); Mexico City, Mexico (1987–1990); and Los Angeles, U.S.A. (1973 and 1987)**. *Atmospheric Environment* v. 30, p. 747-749, 1996.

CAMPOS-RAMOS A.; ARAGÓN-PIÑA, A.; GALINDO-ESTRADA, I.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A. **Characterization of atmospheric aerosols by SEM in a rural area in the western part of México and its relation with different pollution sources**. *Atmospheric Environment* v. 43, p. 6159-6167, 2009.

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

CASUCCIO, G. S.; JANOCKO P. B. **The use of scanning electron microscopy in environmental studies**, *Journal of the Air Pollution Control Association* v. 33, p. 937-948, 1983.

CHAN, Y. C.; SIMPSON, R. W.; MCTAINSH, G. H.; VOWLESCHAN, P. D. **Characterisation of chemical species in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Brisbane, Australia**. *Atmospheric Environment* v. 31, p. 3773-3785, 1997.

CHEUNG K.; DAHER N.; KAMA W.; SHARFER M. M.; NING Z.; SCHAUER J. J.; SIOUTAS C. **Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM<sub>10-2.5</sub>) in the Los Angeles area**. *Atmospheric Environment* v. 45, p. 2651-2662, 2011.

CHIH-SHAN, L.; LI-YUAN, H.; YUEH-YUAN, T. C. **Elemental profiles of indoor and outdoor particulate matter less than 10 µm (PM<sub>10</sub>) and 2.5 µm (PM<sub>2.5</sub>) in Taipei**. *Journal of Aerosol Science*, v. 26, p. 169, 1993.

CHOW, J. C.; WATSON, J. G.; FUJITA, E. M.; LU, Z.; LAWSON, D. R.; ASHBAUGH, L. **L. Temporal and spatial variations of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosol in the Souther California air quality study.** Atmospheric Environment v. 28, P. 2061-2080, 1994.

CHOW, J. C.; WATSON, J. G.; LU, Z. **Descriptive analysis of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX.** Atmospheric Environment, v. 30, p. 2079-2112, 1996.

COHEN, D. D.; CRAWFORD, J.; STELCER, E.; BAC, V. T. **Characterization and source apportionment of fine particulate sources at Hanoi from 2001 to 2008.** Atmospheric Environment, v. 44, p. 320-328, 2010.

COLLS, J. **Air Pollution.** USA: SPON Press Taylor & Francis Group, 2ed., 2002.

CONAMA N° 003 (1990) – **Conselho Nacional de Meio Ambiente. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar, previstos no PRONAR.** Resolução CONAMA n. 03, de 28 de junho de 1990. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>.

DIRECTIVE 2008/50/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL **Ambient Air Quality and Cleaner Air for Europe.** Disponível em <<http://ec.europa.eu/environment/air/quality/legislation/directive.htm>>.

EHRMAN, S. H.; PRATSINIS, S. E.; YOUNG, J. R. **Receptor modeling of the fine aerosol at a residential Los Angeles site.** Atmospheric Environment. v. 26, p. 473-481, 1992.

FENG, Y.; CHEN, Y.J.; GUO, H.; ZHI, G.R.; XIONG, S.C.; LI, J. SHENG, G.Y., FU, J.M. **Characteristics of organic and elemental carbon in PM<sub>2.5</sub> samples in Shanghai, China.** Atmospheric Research v. 92, p. 434-442, 2009.

FILHO, V. F. N. **Técnicas analíticas e nucleares de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF).** Departamento de Ciências Exatas/ESALQ, Departamento de Instrumentação Nuclear/CENA, julho/1999.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. P. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere**. BAcademic Press, San Diego, 2000.

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

GODOY, M. L. D. P.; GODOY, J. M.; ROLDÃO, L. A.; SOLURI, D. S.; DONAGEMMAB, R. A. **Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil**. Atmospheric Environment v. 43, p. 2366-2374, 2009.

GUMMENENI, S.; YUSUP, Y. B.; CHAVALI, MS; SAMADI, S.Z. **Source apportionment of particulate matter in the ambient air of Hyderabad city, India**. Atmospheric Research v. 101, p. 752-764, 2011.

HOLGATE, S. T.; SAMET, J. M.; KOREN, H. S.; MAYNARD, R. L. **Air Pollution and Health**. San Diego: Academic Press; 1999.

HOPKE, P. K. **An Introduction to Receptor Modeling**. In: HOPKE, P. K. (Ed.) Receptor modeling for air quality management. USA, New York: Elsevier, cap. 1, p. 1-10, 1991.

HUEGLIN, C.; GEHRIG, R.; BALTENSPERGER, U.; GYSEL, M.; MONN, C.; VONMONT, H. **Chemical characterization of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub> and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland**. Atmospheric Environment v. 39, p. 637-651, 2005.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo 2010**. Disponível em <<http://www.ibge.gov.br>>. Acessado em junho de 2011.

IEMA – Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Espírito Santo. **Relatório da qualidade do ar na região da grande vitória 2007**. Disponível em <<http://www.meioambiente.es.gov.br/>>. Acessado em junho de 2011.

IEMA – Instituto Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos do Estado do Espírito Santo; ECOSOFT – Consultoria e Softwares Ambientais. **Inventário de Emissões Atmosféricas da Região da Grande Vitória/ES**. Acordo de cooperação técnica entre IEMA

e ECOSOFT. Disponível em <<http://www.meioambiente.es.gov.br/>>. Acessado em junho de 2011.

IJSN – Instituto Jones dos Santos Neves do Estado do Espírito Santo IJSN. 2008. **Base de dados**. Disponível em <<http://www.ijsn.es.gov.br/>>. Acessado em junho de 2011.

JACOBSON, M. Z. **Atmospheric Pollution – History, Science and Regulation**, Cambridge University Press, 2002.

LEE, S.; LIU, W.; WANG, Y.; RUSSELL, A. G.; EDGERTON, E. S. **Source apportionment of PM<sub>2.5</sub>: Comparing PMF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States**. Atmospheric Environment, v. 42, p. 4126-4137, 2008.

LEE, S. **Fine particulate matter measurement and international standardization for air quality and emissions from stationary sources**. Fuel v. 89, p. 874-882, 2010.

LEWTAS, J. **Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects**. Mutation Research v. 636, p. 95-133, 2007.

LIU, W.; WANG, Y.; RUSSELL, A.; EDGERTON, E.S. **Atmospheric aerosol over two urban–rural pairs in the southeastern United States: Chemical composition and possible sources**. Atmospheric Environment v. 39, p. 4453-4470, 2005.

MARTINS, M. A. G. **Variação da composição e toxicidade do material particulado ao longo do dia na cidade de São Paulo**. Dissertação de Doutorado. Faculdade de Medicina de São Paulo – Universidade de São Paulo, 2010.

MAZZEI, F.; ALESSANDRO, A. D.; LUCARELLI, F.; NAVA, S.; PRATI, P.; VALLI, G.; VECCHI, R. **Characterization of particulate matter sources in an urban environment**. Science of Environment v. 401, p. 81-89, 2008



MIRANDA, R. M.; ANDRADE, M. F.; WOROBIEC, A.; GRIEKEN, R. V. **Characterisation of aerosol particles in the São Paulo Metropolitan Area.** Atmospheric Environment v. 36, p. 345-352, 2002.

MIRANDA, R. M.; ANDRADE, M. F. **Physicochemical characteristics of atmospheric aerosol during winter in the São Paulo Metropolitan area in Brazil.** Atmospheric Environment v. 39, p. 6188-6193, 2005.

MIRANDA, R.; TOMAZ, E. **Characterization of urban aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil.** Atmospheric Research v. 87, p. 147–157, 2008.

NA, K.; COCKER, D. R. **Characterization and source identification of trace elements in PM<sub>2,5</sub> from Mira Loma, Southern California.** Atmospheric Research v. 93, p. 793-800, 2009.

OLIVEIRA, M. G. L.; ANDRADE, M. F. **Evolução das distribuições de tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo.** Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

ORSINI, C.Q.; TABACNIKS, M.H.; ARTAXO, P.; ANDRADE, M.F.; KERR, A.S. **Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil.** Atmospheric Environment 20, 2259-2269, 1986.

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

PARK, S. S.; KIM, Y. J. **Source contributions to fine particulate matter in an urban atmosphere.** Chemosphere v. 59, p. 217-226, 2005.

PIPAL, A. S.; KULSHRESTHA A.; TANEJA, A. **Characterization and morphological analysis of airborne PM<sub>2,5</sub> and PM<sub>10</sub> in Agra located in north central India.** Atmospheric Environment v.45, p. 3621-3630, 2011.

POPE, C. A. et al. **Particulate air pollution as a predictor of mortality in a prospective study of U.S. adults.** American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine v. 151, p. 669-674, 1995.

POPE, C. A. et al. **Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution.** Journal of the American Medical Association v. 287, p. 1132-1141, 2002.

QIN, Y.; KIM, E.; HOPKE, P. K. **The concentrations and sources of PM<sub>2.5</sub> in metropolitan New York City.** Atmospheric Environment v. 40, p. 312-332, 2006.

QUEROL, X.; VIANA, M. M.A.; **Spatial and temporal variations in airborne particulate matter (PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>) across Spain 1999–2005.** Atmospheric Environment v.42, p. 3964-3979, 2008.

SALDIVA, P.H.N.; LICHTENFELS, A.J.F.C.; PAIVA, P.S.O.; BARONE, I.A.; MARTINS, M.A.; MASSAD, E.; PEREIRA, J.C.R.; XAVIER, V.P.; SINGER, J.M.; BOHM, G.M. **Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: a preliminar report.** Environmental Research v. 65, p. 218-225, 1994.

SALDIVA, P. H. N.; POPE, C. A.; SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D. W.; LICHTENFELDS, A. J.; SALGE, J. M.; BARONE, I.; BOHM, G. M. **Air pollution and mortality in elderly people: a time-series study in Sao Paulo, Brazil.** Environmental Health v. 50(2), p. 159-163, 1995.

SANCHEZ-CCOYOLLO, O.; ANDRADE, M. F. **The influence of meteorological conditions on the behavior of pollution concentration in São Paulo, Brazil.** Environmental Pollution, v. 116, p. 257-263, 2002.

SANCHEZ-CCOYOLLO, O. R.; YNOUE, Y. R.; MARTINS, D. L.; ASTOLFO, R.; MIRANDA, M. R.; FREITAS, D. E.; BORGES, S. A.; FORNARO, A.; MOREIRA, A.; ANDRADE, M. F. **Vehicular particulate matter emissions from road tunnels in Sao Paulo city, Brazil.** Environmental Monitoring and Assessment. DOI 10.1007/s10661-008-0198-5, 2008.

SANTIAGO, A. M. **Simulação da camada limite planetária sobre a Região Metropolitana da Grande Vitória com o uso do modelo de mesoescala WRF**. 2009. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

SANTOS, J. M.; REIS, N.C; **Caracterização e quantificação de partículas sedimentadas na Região da Grande Vitória**. Relatório Técnico. Fundação Espírito-Santense de Tecnologia, Vitória, 2011.

SCHWARTZ, J. **Particulate air pollution and daily mortality in Detroit**. Environmental Research v. 56, p. 204-213, 1991.

SCHWARTZ, J. **Air pollution and hospital admissions for the thelderly in Birmingham, Alabama**. American Journal of Epidemiology v. 139, p. 589-598, 1994.

SCHWARTZ, J. **Air pollution and hospital admissions for heart disease in eight U.S. counties**. Epidemiology v. 10, p. 17-22, 1999.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, N. S., 2006. **Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change**. USA: Wiley – Interscience Publication.

SONG, Y.; TANG, X.; XIE, S.; ZHANG, Y.; WEI, Y.; ZHANG, M.; ZENG, L.; LU, S. **Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Beijing in 2004**. Journal of Hazardous Materials v. 146, p. 124-130, 2007.

TRINDADE, C. C. **Avaliação do uso de diferentes modelos receptores com dados de PM<sub>2,5</sub>: Balanço Químico de Massa (BQM) e Fatoração de Matriz Positiva (FMP)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Quality Assurance Guidance Document - Model Quality Assurance Project Plan for the PM Ambient Air 2.5 Monitoring Program at State and Local Air Monitoring Stations**

(**SLAMS**). Draft Report, n°. EPA-454/R-98-005, United States, Apr. 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pm/>>, Acessado em Junho de 2011

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Air Quality Criteria for Particulate Matter**. Draft Report, n°. EPA/600/P-99/002Af, United States, Oct. 2004a. Disponível em: <<http://www.epa.gov/pm/>>, Acessado em Junho de 2011.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **EPA-CMB8.2 Users Manual**. Draft Report, n°. EPA-452/R-04-011, United States, Dec. 2004b. Disponível em: <<http://www.epa.gov/scram001/models/receptor/EPA-CMB82Manual.pdf>>, Acessado em Junho de 2011.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **CMB Protocol for applying and validating the CMB model**, United States, 2004c. Disponível em: <[http://www.epa.gov/scram001/models/receptor/CMB\\_Protocol.pdf](http://www.epa.gov/scram001/models/receptor/CMB_Protocol.pdf)>, Acessado em Junho de 2011.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Particulate Matter (PM) Standards - Review Completed in 2006**, United States, 2006. Disponível em: <[http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/pm/s\\_pm\\_cr.html](http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/pm/s_pm_cr.html) >, Acessado em Junho de 2011.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **SPECIATE version 4.2**, United States, 2008. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ttn/chief/software/speciate/>>, Acessado em Junho de 2011.

VALLIUS, M.; JANSSEN, N. A. H.; HEINRICH, J.; HOEK, G.; RUUSKANEN, J.; CYRYS, J.; GRIEKEN, R. V.; DE HARTOG, J. J.; KREYLING, W. G.; PEKKANEN, J. **Sources and elemental composition of ambient PM<sub>2.5</sub> in three European cities**. Science of the Total Environment v. 337, p. 147-162, 2005.

VIANA, M.; 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.; WÄHLIN, 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. 39, p. 827-849, 2008a.

VIANA, M.; PANDOLFI, M.; MINGUILLON, M. C.; QUEROLA, X.; ALASTUEYA, A.; MONFORTB, E.; CELADES, I. **Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area.** Atmospheric Environment v. 42, p. 3820-3832, 2008b.

WANG, Z.; SHOOTER, D. **Source apportionment of fine and coarse atmospheric particles in Auckland, New Zeland.** Science oh the Total Environment, v. 340, p. 189-198, 2005.

WANG, Y.; ZHUANG, G.S.; ZHANG, X.Y.; HUANG, K.; XU, C.; TANG, A.H.; CHEN, J.M.; AN, Z.S. **The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM<sub>2.5</sub> and TSP aerosol in Shanghai.** Atmospheric Environment, v. 40, p. 2935-2952, 2006.

WANG Z.; ZHANG, L.; ZHANG, Y.; ZHAO, Z.; ZHANG, S. **Morphology of single inhalable particle in the air polluted city of Shijiazhuang, China.** Journal of Environmental Sciences v. 20, p. 429-435, 2008.

WATSON, J.G.; COOPER, J.A.; HUNTZICKER, J. J. **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.; FUJITA, E. M.; CHOW, J. C.; ZIELINSKA, B. Z.; RICHARDS, L. W.; NEFF, W.; DIETRICH, D. **Northern Front Range Air Quality Study Final Report.** Desert Research Institute, Reno, NV, Prepared for Colorado State University, Fort Collins, CO, 1998.

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.

WEINSTEIN, J. P.; HEDGES, S. R.; KIMBROUGH, S. **Characterization and aerosol mass balance of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> collected in Conakry, Guinea during the 2004 Harmattan period.** Chemosphere, v. 78, p. 980-988, 2010.

WINCHESTER, J. W.; LIXIN, R.; MINGXING, W.; MAENHAUT, W. **Fine and coarse aerosol composition from a rural area in north China.** Atmospheric Environment v. 15, p. 933-937, 1984.

WHO – WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide.** Global update 2005. Summary of Risk Assessment. Geneva, 2006.

XIE, R. K.; SEIP, H. M.; LEINUM, J. T.; WINJE, T.; XIAO, J. S. **Chemical characterization of individual particles (PM<sub>10</sub>) from ambient air in Guiyang City, China.** Science of the Total Environment, v. 343, p. 261-271, 2005.

YIN, J.; HARRISON, R. M.; CHEN, Q.; RUTTER, A., SCHAUER, J. J. **Source apportionment of fine particles at urban background and rural sites in the UK atmosphere.** Atmospheric Environment v. 44, p. 841-851, 2010.

YNOUE, R. Y.; ANDRADE, M. F. **Size-Resolved Mass Balance of Aerosol Particles over the São Paulo Metropolitan Area of Brazil.** Aerosol Science and Technology, v. 38(S2), p. 52–62, 2004.

YONGJIE, Y.; YUESI, W.; TIANXUE, W.; WEI, L.; YA'NAN, Z.; LIANG, L. **Elemental Composition of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> at Mount Gongga in China during 2006.** Atmospheric Research, v. 93, p. 801–810, 2009.

## **APÊNDICE A**

A seguir são apresentados os dados utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

**Tabela A-1:** Concentrações de  $MP_{2,5}$  em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  obtidas da análise gravimétrica e  $MP_{10}$  em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  das Estações da RAMQAR pelo IEMA.

LOCALIDADE	DATA	DIA SEMANA	$MP_{2,5}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$MP_{10}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
ENSEADA DO SUÁ	1/5/2011	DOM	$3,66 \pm 0,97$	$20,08 \pm 3,01$
ENSEADA DO SUÁ	2/5/2011	SEG	$1,99 \pm 0,97$	$27,92 \pm 5,56$
ENSEADA DO SUÁ	3/5/2011	TER	$7,84 \pm 0,97$	$37,14 \pm 5,68$
ENSEADA DO SUÁ	4/5/2011	QUA	$3,64 \pm 0,97$	$45,58 \pm 2,26$
ENSEADA DO SUÁ	5/5/2011	QUI	$13,22 \pm 0,97$	$36,25 \pm 4,81$
ENSEADA DO SUÁ	13/5/2011	SEX	$11,62 \pm 2,36$	$34,13 \pm 3,14$
ENSEADA DO SUÁ	14/5/2011	SAB	$11,67 \pm 2,36$	$32,21 \pm 1,60$
ENSEADA DO SUÁ	15/5/2011	DOM	$6,66 \pm 2,36$	$20,38 \pm 1,71$
ENSEADA DO SUÁ	16/5/2011	SEG	$10,12 \pm 2,36$	$33,00 \pm 4,39$
ENSEADA DO SUÁ	17/5/2011	TER	$3,64 \pm 2,36$	$29,71 \pm 3,64$
ENSEADA DO SUÁ	18/5/2011	QUA	$17,44 \pm 2,36$	$31,46 \pm 1,94$
ENSEADA DO SUÁ	20/5/2011	SEX	$12,04 \pm 2,36$	$23,05 \pm 1,57$
ENSEADA DO SUÁ	22/5/2011	DOM	$7,84 \pm 2,36$	$30,75 \pm 2,03$
ENSEADA DO SUÁ	23/5/2011	SEG	$9,80 \pm 2,36$	$35,33 \pm 3,81$
ENSEADA DO SUÁ	24/5/2011	TER	$25,03 \pm 2,36$	$50,75 \pm 3,97$
ENSEADA DO SUÁ	25/5/2011	QUA	$19,20 \pm 2,36$	$48,13 \pm 4,85$
ENSEADA DO SUÁ	26/5/2011	QUI	$7,98 \pm 2,36$	$24,83 \pm 2,38$
ENSEADA DO SUÁ	27/5/2011	SEX	$15,12 \pm 2,64$	$39,88 \pm 4,50$
ENSEADA DO SUÁ	28/5/2011	SAB	$13,73 \pm 2,64$	$22,00 \pm 2,13$
ENSEADA DO SUÁ	28/5/2011	SAB	$13,10 \pm 2,64$	$22,00 \pm 2,13$
ENSEADA DO SUÁ	29/5/2011	DOM	$14,97 \pm 2,64$	$24,33 \pm 1,46$
ENSEADA DO SUÁ	30/5/2011	SEG	$19,12 \pm 2,64$	$48,43 \pm 3,74$
ENSEADA DO SUÁ	31/5/2011	TER	$22,73 \pm 2,64$	$42,38 \pm 3,83$
ENSEADA DO SUÁ	1/6/2011	QUA	$23,52 \pm 2,64$	$46,63 \pm 3,25$
ENSEADA DO SUÁ	2/6/2011	QUI	$18,98 \pm 2,64$	$42,33 \pm 3,65$
ENSEADA DO SUÁ	4/6/2011	SAB	$33,75 \pm 2,64$	$46,63 \pm 3,25$
ENSEADA DO SUÁ	6/6/2011	SEG	$12,60 \pm 2,64$	$42,33 \pm 3,65$
ENSEADA DO SUÁ	9/6/2011	QUI	$12,32 \pm 0,14$	$40,00 \pm 4,15$
ENSEADA DO SUÁ	10/6/2011	SEX	$16,09 \pm 0,14$	$31,38 \pm 2,14$
ENSEADA DO SUÁ	11/6/2011	SAB	$14,29 \pm 0,14$	$45,67 \pm 2,68$
ENSEADA DO SUÁ	12/6/2011	DOM	$25,39 \pm 0,14$	$49,79 \pm 1,89$
ENSEADA DO SUÁ	13/6/2011	SEG	$13,23 \pm 0,14$	$54,96 \pm 3,73$
ENSEADA DO SUÁ	14/6/2011	TER	$24,83 \pm 0,14$	$73,00 \pm 2,49$
ENSEADA DO SUÁ	15/6/2011	QUA	$14,84 \pm 0,14$	$65,48 \pm 4,48$
ENSEADA DO SUÁ	16/6/2011	QUI	$16,44 \pm 0,14$	$46,17 \pm 2,27$
ENSEADA DO SUÁ	17/6/2011	SEX	$7,49 \pm 0,14$	$47,46 \pm 3,16$
ENSEADA DO SUÁ	18/6/2011	SAB	$8,57 \pm 0,14$	$33,17 \pm 4,74$
ENSEADA DO SUÁ	19/6/2011	DOM	$5,43 \pm 0,14$	$30,79 \pm 1,29$
ENSEADA DO SUÁ	21/6/2011	TER	$14,84 \pm 0,14$	$29,38 \pm 4,14$
ENSEADA DO SUÁ	22/6/2011	QUA	$19,60 \pm 0,14$	$48,38 \pm 5,11$
ENSEADA DO SUÁ	23/6/2011	QUI	$10,08 \pm 0,14$	$28,96 \pm 1,83$



**Tabela A-1:** Concentrações de  $MP_{2,5}$  em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  obtidas da análise gravimétrica e  $MP_{10}$  em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  das Estações da RAMQAR pelo IEMA. (Continuação)

LOCALIDADE	DATA	DIA SEMANA	$MP_{2,5}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	$MP_{10}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
JARDIM CAMBURI	1/5/2011	DOM	$3,75 \pm 0,97$	$28,13 \pm 3,40$
JARDIM CAMBURI	5/5/2011	QUI	$12,57 \pm 0,97$	$25,71 \pm 1,65$
JARDIM CAMBURI	22/5/2011	DOM	$4,16 \pm 2,36$	$7,67 \pm 1,20$
JARDIM CAMBURI	10/6/2011	SEX	$10,54 \pm 2,77$	$22,54 \pm 2,25$
VITÓRIA CENTRO	4/5/2011	TER	$9,57 \pm 0,97$	*
VITÓRIA CENTRO	11/5/2011	QUA	$19,14 \pm 2,36$	*
VITÓRIA CENTRO	27/5/2011	SEX	$14,84 \pm 2,64$	*
VILA VELHA CENTRO	13/5/2011	SEX	$19,28 \pm 2,36$	*
VILA VELHA CENTRO	2/6/2011	QUI	$31,07 \pm 2,77$	*
VILA VELHA CENTRO	6/6/2011	SEG	$8,32 \pm 2,77$	*
VILA VELHA IBES	16/5/2011	SEG	$10,13 \pm 2,36$	$30,63 \pm 3,91$
VILA VELHA IBES	31/5/2011	TER	$19,98 \pm 2,64$	$41,33 \pm 5,86$
VILA VELHA IBES	4/6/2011	SAB	$15,68 \pm 2,77$	$20,33 \pm 2,76$
LARANJEIRAS	10/5/2011	TER	$10,40 \pm 0,97$	*
LARANJEIRAS	20/5/2011	SEX	$6,94 \pm 2,36$	$28,04 \pm 2,35$
LARANJEIRAS	26/5/2011	QUI	$19,56 \pm 2,36$	$32,67 \pm 5,14$
LARANJEIRAS	8/6/2011	QUA	$30,67 \pm 2,77$	$45,29 \pm 6,42$
CARIACICA	8/5/2011	DOM	$7,63 \pm 0,97$	$38,71 \pm 3,94$
CARIACICA	18/5/2011	QUI	$19,14 \pm 2,36$	$53,67 \pm 3,95$
CARIACICA	30/5/2011	SEG	$21,92 \pm 2,64$	$61,54 \pm 5,19$
CARIACICA	3/6/2011	SEX	$37,18 \pm 2,77$	$65,58 \pm 6,67$
ILHA DO BOI $MP_{2,5}$	2/5/2011	SEG	$4,21 \pm 0,97$	-
ILHA DO BOI $MP_{10}$	3/5/2011	TER	-	$12,64 \pm 0,97$
ILHA DO BOI $MP_{2,5}$	24/5/2011	TER	$8,78 \pm 2,36$	-
ILHA DO BOI $MP_{10}$	25/5/2011	QUA	-	$41,06 \pm 2,36$

\* Indisponibilidade de dados na Estação da RAMQAR.

**Tabela A-2:** Concentrações elementares e de BC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) obtidas pelos métodos ED-XRF e refletância, respectivamente. IC representam as incertezas das medidas obtidas pelos métodos.

LOCALIDADE	DATA	TOTAL	IC TOTAL	Na	IC Na	Mg	IC Mg	Al	IC Al	P	IC P	S	IC S	Cl	IC Cl	K	IC K	Ca	IC Ca	Ti	IC Ti	V	IC V
Vitória Centro	04/05/2011	9.57E+00	9.70E-01	3.15E+00	2.23E+00	1.22E+00	9.53E-01	1.53E+00	3.73E-01	3.37E-02	7.19E-02	5.49E-01	4.17E-02	1.37E-01	2.97E-02	2.34E-01	2.11E-02	1.35E+00	3.99E-02	2.32E-02	1.06E-02	3.50E-02	1.09E-02
Vitória Centro	11/05/2011	1.91E+01	2.36E+00	1.80E+00	2.05E+00	1.39E+00	8.81E-01	1.07E+00	3.51E-01	0.00E+00	0.00E+00	2.45E-01	3.73E-02	4.06E-01	2.87E-02	1.89E-01	1.94E-02	6.64E-01	3.67E-02	9.06E-03	9.69E-03	5.34E-03	1.11E-02
Vitória Centro	27/05/2011	1.48E+01	2.64E+00	1.50E+00	2.64E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.38E-01	4.90E-02	1.78E-02	3.41E-02	2.64E-01	2.55E-02	3.71E-01	4.73E-02	5.14E-03	1.24E-02	1.52E-02	1.27E-02
Jardim Camburi	01/05/2011	1.05E+01	9.70E-01	2.91E+00	2.12E+00	5.93E-01	9.07E-01	1.72E+00	3.58E-01	0.00E+00	0.00E+00	1.32E-01	3.79E-02	2.82E-01	2.90E-02	2.13E-01	2.02E-02	9.46E-01	3.79E-02	4.27E-03	1.00E-02	1.40E-02	1.02E-02
Jardim Camburi	05/05/2011	1.26E+01	9.70E-01	3.02E+00	2.20E+00	3.53E-01	9.36E-01	1.76E+00	3.69E-01	0.00E+00	0.00E+00	4.75E-01	4.09E-02	3.88E-02	0.00E+00	2.28E-01	2.07E-02	1.27E+00	3.92E-02	2.10E-02	1.04E-02	9.09E-03	1.06E-02
Jardim Camburi	22/05/2011	4.16E+00	2.36E+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	4.87E-02	3.88E-02	9.87E-02	2.89E-02	8.09E-03	2.06E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.08E-02	1.19E-02
Laranjeiras	10/05/2011	1.04E+01	9.70E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.89E-01	2.30E-01	4.39E-01	1.71E-01	0.00E+00	0.00E+00	3.00E-01	4.04E-02	3.44E-02	4.62E-02	6.00E-02	4.06E-02
Laranjeiras	26/05/2011	1.96E+01	2.36E+00	1.25E+00	2.30E+00	3.26E-01	9.77E-01	3.91E-01	3.93E-01	2.24E-02	7.39E-02	3.95E-01	4.22E-02	2.55E-01	2.22E-02	4.74E-01	4.12E-02	1.93E-01	1.08E-02	1.06E-02	1.10E-02	7.54E-03	1.24E-02
Laranjeiras	20/05/2011	6.94E+00	2.36E+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	1.57E-01	3.93E-02	5.38E-01	2.87E-02	1.56E-01	2.11E-02	3.81E-01	3.98E-02	7.67E-03	1.04E-02	1.56E-02	1.06E-02
Laranjeiras	08/06/2011	3.07E+01	2.77E+00	1.14E+00	2.27E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.03E-01	3.87E-01	0.00E+00	0.00E+00	2.71E-01	4.12E-02	1.59E-01	3.01E-02	3.19E-01	2.22E-02	2.28E-01	4.05E-02	2.13E-02	1.07E-02	1.71E-03	1.23E-02
Cariacica	08/05/2011	7.63E+00	9.70E-01	1.55E+00	2.03E+00	1.64E+00	8.72E-01	7.03E-01	3.46E-01	0.00E+00	0.00E+00	2.50E-01	3.69E-02	8.42E-02	2.69E-02	4.54E-01	2.04E-02	3.04E-01	3.66E-02	1.95E-02	9.63E-03	5.27E-03	9.76E-03
Cariacica	18/05/2011	1.91E+01	2.36E+00	2.78E+00	1.12E+00	1.79E+00	9.07E-01	1.02E+00	3.55E-01	1.74E-02	6.82E-02	2.25E-01	3.79E-02	1.18E-01	2.77E-02	3.19E-01	2.03E-02	1.05E+00	3.80E-02	5.32E-02	1.01E-02	2.39E-03	1.02E-02
Cariacica	30/05/2011	2.19E+01	2.64E+00	1.39E+00	2.20E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.09E-02	7.11E-02	3.79E-01	4.02E-02	8.28E-02	2.89E-02	1.61E-01	2.12E-02	7.41E-01	4.01E-02	6.57E-02	1.05E-02	1.06E-02	7.41E-03
Cariacica	03/06/2011	3.72E+01	2.77E+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	4.59E-01	4.09E-02	2.55E-02	2.87E-02	3.97E-01	2.19E-02	3.52E-01	3.97E-02	3.70E-02	1.05E-02	1.77E-02	1.20E-02
Vila Velha IBES	16/05/2011	1.01E+01	2.36E+00	2.22E+00	2.28E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.39E+00	3.75E-01	3.31E-01	7.27E-02	2.35E-01	4.03E-02	1.03E-01	2.87E-02	1.99E-01	2.03E-02	1.09E+00	3.81E-02	2.13E-02	1.02E-02	6.85E-03	1.02E-02
Vila Velha IBES	31/05/2011	2.00E+01	2.64E+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	3.20E-01	4.02E-02	3.52E-02	2.84E-02	1.67E-01	2.11E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.33E-02	1.00E-02	4.84E-03	1.04E-02
Vila Velha IBES	04/06/2011	1.57E+01	2.77E+00	1.24E+00	2.23E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.17E-01	4.06E-02	3.32E-01	3.07E-02	9.13E-02	2.11E-02	8.46E-02	3.98E-02	0.00E+00	0.00E+00	3.83E-03	1.06E-02
Vila Velha Centro	13/05/2011	1.93E+01	2.36E+00	2.62E+00	2.11E+00	1.10E+00	9.02E-01	1.03E+00	3.60E-01	0.00E+00	0.00E+00	4.27E-01	3.91E-02	7.43E-02	2.77E-02	2.26E-01	2.01E-02	9.37E-01	3.79E-02	1.89E-02	9.95E-03	1.91E-02	1.15E-02
Vila Velha Centro	22/06/2011	3.11E+01	2.77E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.55E-03	3.87E-01	0.00E+00	0.00E+00	4.83E-01	4.20E-02	1.76E-02	2.92E-02	2.20E-01	2.19E-02	2.18E-01	4.04E-02	2.05E-02	1.06E-02	1.76E-02	1.08E-02
Vila Velha Centro	06/06/2011	8.32E+00	2.77E+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	1.01E-01	3.91E-02	1.34E-01	2.92E-02	6.46E-02	2.09E-02	8.80E-02	3.95E-02	6.65E-03	1.03E-02	6.32E-03	1.05E-02
Ilha do Boi	02/05/2011	4.21E+00	9.70E-01	9.05E-01	4.80E-01	2.17E-01	2.00E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.75E-01	8.79E-02	1.98E-01	6.52E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.11E-02	1.86E-02	5.33E-03	1.73E-02
Ilha do Boi	24/05/2011	8.78E+00	2.36E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.34E-03	6.75E-02	1.87E-01	3.81E-02	1.29E-01	2.81E-02	7.43E-02	2.02E-02	5.00E-02	1.58E-02	0.00E+00	0.00E+00	4.45E-03	1.02E-02
Enseada do Suá	30/04/2011	1.96E+00	9.70E-01	1.87E+00	2.12E+00	6.87E-01	9.11E-01	1.43E+00	3.60E-01	1.51E-01	6.93E-02	1.26E-01	3.86E-02	2.15E-01	2.89E-02	1.47E-01	1.99E-02	1.22E+00	3.83E-02	2.93E-02	1.01E-02	7.76E-03	1.03E-02
Enseada do Suá	01/05/2011	3.66E+00	9.70E-01	1.29E+00	2.02E+00	8.27E-01	8.68E-01	6.22E-01	3.43E-01	2.25E-03	6.54E-02	1.84E-01	3.62E-02	2.48E-01	2.77E-02	9.83E-02	1.91E-02	4.77E-01	3.65E-02	1.35E-02	9.53E-03	1.02E-03	1.10E-02
Enseada do Suá	02/05/2011	1.99E+00	9.70E-01	0.00E+00	0.00E+00	1.06E+00	8.68E-01	0.00E+00	0.00E+00	2.04E-03	6.54E-02	2.79E-01	3.67E-02	9.09E-02	2.65E-02	9.17E-02	1.90E-02	4.33E-01	3.64E-02	3.54E-03	9.58E-03	1.21E-02	9.77E-03
Enseada do Suá	03/05/2011	7.84E+00	9.70E-01	1.49E+00	2.12E+00	1.54E+00	9.07E-01	1.95E+00	3.60E-01	0.00E+00	0.00E+00	2.26E-01	3.84E-02	1.43E-01	2.00E-02	1.12E+00	3.81E-02	1.70E-02	1.00E-02	9.09E-03	1.02E-02	1.62E-02	1.16E-02
Enseada do Suá	04/05/2011	3.64E+00	9.70E-01	3.64E+00	2.20E+00	1.09E+00	9.36E-01	2.18E+00	3.71E-01	1.11E-01	7.11E-02	4.31E-01	4.04E-02	4.58E-02	2.86E-02	1.82E-01	2.06E-02	1.42E+00	3.93E-02	2.23E-02	1.04E-02	1.04E-02	1.05E-02
Enseada do Suá	05/05/2011	1.32E+01	9.70E-01	2.36E+00	2.06E+00	2.73E-01	8.81E-01	3.58E-01	3.46E-01	1.77E-02	6.67E-02	4.00E-01	3.80E-02	8.61E-02	1.91E-02	5.75E-01	3.66E-02	4.81E-03	9.62E-03	9.83E-03	9.84E-03	1.03E-02	1.11E-02
Enseada do Suá	13/05/2011	1.16E+01	2.36E+00	3.77E+00	2.03E+00	1.35E+00	8.68E-01	3.79E-01	3.46E-01	3.26E-02	6.60E-02	3.26E-01	3.73E-02	2.06E-02	2.62E-02	8.56E-02	1.90E-02	2.39E-01	3.62E-02	1.12E-02	9.49E-03	5.01E-03	9.74E-03
Enseada do Suá	14/05/2011	1.17E+01	2.36E+00	1.82E+00	2.20E+00	7.20E-01	9.41E-01	1.62E+00	3.71E-01	1.28E-02	7.15E-02	2.14E-01	4.01E-02	1.71E-01	2.99E-02	2.10E-01	2.06E-02	1.18E+00	3.90E-02	2.88E-02	1.03E-02	1.27E-02	1.06E-02
Enseada do Suá	15/05/2011	6.66E+00	2.36E+00	3.85E+00	2.19E+00	8.26E-01	9.30E-01	1.31E+00	3.67E-01	5.31E-02	7.07E-02	2.15E-01	3.93E-02	1.20E-02	2.82E-02	1.64E-01	2.04E-02	1.33E+00	3.92E-02	1.75E-02	1.03E-02	1.12E-02	1.05E-02
Enseada do Suá	16/05/2011	1.01E+01	2.36E+00	3.64E+00	2.13E+00	8.64E-01	9.07E-01	1.41E+00	3.63E-01	0.00E+00	2.20E-01	3.83E-02	1.45E-01	2.82E-02	1.30E-01	1.99E-02	8.07E-01	3.81E-02	2.09E-02	1.00E-02	6.76E-03	1.02E-02	1.02E-02
Enseada do Suá	17/05/2011	3.64E+00	2.36E+00	1.67E+00	2.02E+00	1.13E+00	8.64E-01	5.75E-01	3.43E-01	8.93E-02	6.60E-02	1.48E-01	3.60E-02	1.55E-01	2.69E-02	5.97E-02	1.89E-02	4.12E-01	3.64E-02	1.76E-02	9.53E-03	6.41E-03	9.71E-03
Enseada do Suá	18/05/2011	1.74E+01	2.36E+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	1.91E-01	1.52E-01	2.70E-01	1.14E-01	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.54E-02	3.09E-02	5.32E-02	2.72E-02	2.72E-02
Enseada do Suá	20/05/2011	1.20E+01	2.36E+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	1.78E-01	3.97E-02	2.37E-02	2.85E-02	9.92E-03	2.09E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.39E-02	1.06E-02
Enseada do Suá	22/05/2011	7.84E+00	2.36E+00	7.27E-01	2.30E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.26E-01	4.11E-02	8.73E-02	3.00E-02	7.16E-02	2.19E-01	4.09E-02	3.40E-04	1.07E-02	4.54E-03	1.09E-02	1.09E-02
Enseada do Suá	23/05/2011	9.80E+00	2.36E+00	1.46E-01	2.14E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.72E-01	3.81E-02	7.87E-02	2.77E-02	4.31E-02	2.03E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.44E-02	1.02E-02
Enseada do Suá	24/05/2011	2.50E+01	2.36E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.05E-02	7.14E-02	3.36E-01	4.04E-02	4.46E-02	2.87E-02	1.04E-01	2.11E-02	9.87E-02	3.99E-02	1.86E-02	1.05E-02	2.42E-02	1.07E-02
Enseada do Suá	25/05/2011																						

**Tabela A-2:** Concentrações elementares e de BC ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) obtidas pelos métodos ED-XRF e refletância, respectivamente. IC representam as incertezas das medidas obtidas pelos métodos. (Continuação)

LOCALIDADE	DATA	Cr	IC Cr	Mn	IC Mn	Fe	IC Fe	Ni	IC Ni	Cu	IC Cu	Zn	IC Zn	Se	IC Se	Br	IC Br	Pb	IC Pb	BC	IC BC
Vitória Centro	04/05/2011	3.55E-02	1.21E-02	3.65E-02	1.36E-02	1.17E+00	1.62E-02	1.39E-02	2.21E-02	4.63E-02	2.39E-02	5.84E-01	2.48E-02	5.30E-03	2.89E-02	5.54E-03	2.91E-02	6.61E-02	6.94E-02	6.08E+00	1.53E-01
Vitória Centro	11/05/2011	1.56E-02	1.25E-02	4.34E-01	1.40E-02	7.92E-03	2.02E-02	2.86E-02	2.18E-02	2.92E-02	2.21E-02	1.07E-02	2.63E-02	7.83E-03	2.61E-02	1.23E-02	6.32E-02	0.00E+00	0.00E+00	8.95E+00	2.41E-02
Vitória Centro	27/05/2011	1.41E-02	1.45E-02	6.46E-02	1.61E-02	1.60E+00	1.95E-02	2.53E-02	2.60E-02	0.00E+00	0.00E+00	2.71E-01	2.89E-02	7.59E-03	3.42E-02	1.54E-02	3.44E-02	3.71E-02	8.15E-02	4.50E+00	1.35E-02
Jardim Camburi	01/05/2011	4.74E-03	1.15E-02	4.65E-03	1.29E-02	2.37E-01	1.42E-02	1.73E-03	2.10E-02	3.36E-02	2.26E-02	2.29E-02	2.27E-02	1.26E-02	2.73E-02	2.94E-03	2.71E-02	0.00E+00	0.00E+00	2.27E+00	7.22E-02
Jardim Camburi	05/05/2011	1.30E-02	1.19E-02	2.45E-02	1.34E-02	5.68E-01	1.52E-02	6.92E-03	2.18E-02	6.57E-02	2.35E-02	3.31E-02	2.39E-02	1.31E-02	2.85E-02	9.88E-03	2.83E-02	4.82E-02	6.84E-02	4.73E+00	4.20E-02
Jardim Camburi	22/05/2011	2.28E-02	1.33E-02	1.67E-01	1.47E-02	5.27E-03	2.16E-02	0.00E+00	0.00E+00	2.01E-02	2.35E-02	3.51E-03	2.85E-02	9.72E-03	2.82E-02	2.76E-03	4.50E-02	0.00E+00	0.00E+00	2.01E+00	8.54E-03
Laranjeiras	10/05/2011	2.00E-01	4.16E-02	1.65E-02	4.39E-02	7.88E-01	5.10E-02	7.56E-01	9.80E-02	1.17E+00	1.09E-01	3.70E-01	1.17E-01	3.78E-01	1.68E-01	2.89E-01	1.78E-01	7.23E-01	3.71E-01	1.84E+00	2.46E-02
Laranjeiras	26/05/2011	2.83E-02	1.39E-02	3.04E-01	1.56E-02	1.80E-01	2.25E-02	0.00E+00	0.00E+00	3.65E-02	2.46E-02	1.59E-02	2.98E-02	0.00E+00	0.00E+00	6.24E-03	4.69E-02	0.00E+00	0.00E+00	4.25E+00	7.77E-02
Laranjeiras	20/05/2011	1.30E-02	1.20E-02	1.15E-02	1.34E-02	1.76E-01	1.49E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.21E-03	2.86E-02	1.43E-02	2.84E-02	0.00E+00	0.00E+00	3.43E+00	1.13E-02
Laranjeiras	08/06/2011	2.47E-02	1.38E-02	2.75E-01	1.54E-02	1.26E-01	2.22E-02	0.00E+00	0.00E+00	9.72E-03	2.43E-02	3.55E-01	2.94E-01	1.26E-02	2.92E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.64E+00	7.02E-02
Cariacica	08/05/2011	7.86E-03	1.11E-02	3.54E-04	1.23E-02	3.18E-01	1.37E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.12E-02	2.16E-02	1.04E-02	2.16E-02	7.31E-04	2.60E-02	1.99E-03	2.18E-02	3.30E-02	6.18E-02	2.73E+00	6.93E-02
Cariacica	18/05/2011	2.02E-02	1.15E-02	1.04E-02	1.28E-02	5.45E-01	1.46E-02	0.00E+00	0.00E+00	2.24E-02	2.25E-02	2.12E-02	2.29E-02	3.13E-02	2.72E-02	1.89E-02	2.70E-02	2.85E-02	6.54E-02	6.39E+00	0.00E+00
Cariacica	30/05/2011	0.00E+00	0.00E+00	1.02E-02	1.34E-02	4.99E-01	1.02E-02	7.66E-04	2.16E-02	0.00E+00	0.00E+00	7.63E-02	2.88E-02	8.92E-03	2.85E-02	2.42E-02	2.83E-02	0.00E+00	0.00E+00	7.08E+00	5.81E-02
Cariacica	03/06/2011	3.57E-02	1.35E-02	4.62E-01	1.53E-02	2.33E-02	2.18E-02	2.12E-02	2.37E-02	1.67E-02	2.41E-02	2.80E-02	2.88E-02	9.22E-03	2.86E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.29E+00	1.05E-01
Vila Velha IBES	16/05/2011	1.27E-02	1.16E-02	2.18E-02	1.29E-02	2.68E-01	1.43E-02	4.37E-04	2.10E-02	3.75E-02	2.26E-02	4.79E-03	2.30E-02	9.06E-03	2.74E-02	0.00E+00	0.00E+00	8.25E-03	6.57E-02	2.02E+00	3.42E-02
Vila Velha IBES	31/05/2011	7.41E-03	1.19E-02	3.34E-02	1.33E-02	2.37E-01	1.48E-02	1.63E-02	2.15E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.66E-02	2.34E-02	1.64E-02	2.84E-02	4.74E-03	2.82E-02	0.00E+00	0.00E+00	3.67E+00	0.00E+00
Vila Velha IBES	04/06/2011	2.83E-02	1.21E-02	1.51E-02	1.35E-02	8.59E-02	1.48E-02	1.16E-02	2.17E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.51E-03	2.87E-02	2.11E-02	2.85E-02	2.09E-02	6.84E-02	7.01E-01	1.23E-02
Vila Velha Centro	13/05/2011	1.95E-02	1.29E-02	3.68E-01	1.43E-02	9.02E-03	2.09E-02	3.74E-02	2.26E-02	5.69E-02	2.29E-02	1.36E-02	2.72E-02	2.88E-02	2.71E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.59E+00	4.11E-02
Vila Velha Centro	02/06/2011	6.06E-03	1.22E-02	6.67E-03	1.37E-02	1.82E-01	1.52E-02	5.90E-05	2.23E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.48E-02	2.43E-02	1.07E-02	2.94E-02	5.59E-03	2.92E-02	4.69E-02	6.90E-02	2.32E+00	5.47E-02
Vila Velha Centro	06/06/2011	7.10E-03	1.20E-02	8.71E-03	1.34E-02	2.36E-01	1.49E-02	9.78E-03	2.16E-02	0.00E+00	0.00E+00	3.50E-02	2.36E-02	5.93E-03	2.86E-02	2.29E-03	2.84E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.99E+00	8.50E-03
Illa do Boi	02/05/2011	1.30E-01	1.87E-02	0.00E+00	0.00E+00	5.90E-01	2.29E-02	4.74E-02	3.63E-02	3.95E-01	3.96E-02	1.00E-01	4.10E-02	8.43E-02	5.19E-02	9.93E-02	5.44E-02	1.32E-01	1.22E-01	6.24E-01	8.44E-02
Illa do Boi	24/05/2011	9.72E-03	1.15E-02	6.29E-03	1.28E-02	1.18E-01	1.42E-02	9.72E-04	2.08E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.06E-03	6.49E-02	1.73E+00	1.60E-02
Enseada do Suã	30/04/2011	0.00E+00	0.00E+00	4.65E-03	1.30E-02	2.88E-01	1.43E-02	0.00E+00	0.00E+00	4.47E-02	2.28E-02	3.35E-02	2.36E-02	9.98E-03	2.76E-02	1.00E-02	2.74E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.78E+00	8.11E-03
Enseada do Suã	01/05/2011	2.42E-04	1.23E-02	2.38E-01	1.36E-02	0.00E+00	0.00E+00	9.55E-03	2.16E-02	1.25E-02	2.17E-02	2.16E-02	2.62E-02	1.59E-03	2.60E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	7.72E-01	5.03E-02
Enseada do Suã	02/05/2011	1.15E-02	1.10E-02	8.21E-03	1.24E-02	4.13E-01	1.39E-02	3.95E-03	2.01E-02	2.67E-02	2.16E-02	4.60E-02	2.19E-02	7.00E-03	2.60E-02	2.14E-03	2.59E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.43E+00	1.05E-01
Enseada do Suã	03/05/2011	1.29E-02	1.29E-02	1.97E-01	1.42E-02	1.28E-02	2.10E-02	3.00E-02	2.27E-02	2.07E-02	2.27E-02	1.61E-02	2.74E-02	1.07E-02	2.72E-02	2.01E-02	4.36E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.98E+00	7.63E-02
Enseada do Suã	04/05/2011	1.98E-02	1.19E-02	2.36E-02	1.34E-02	6.72E-01	1.53E-02	4.19E-03	2.18E-02	5.79E-02	2.35E-02	1.11E-01	2.40E-02	3.28E-02	2.85E-02	1.19E-02	2.83E-02	1.87E-02	6.84E-02	4.87E+00	1.29E-01
Enseada do Suã	05/05/2011	0.00E+00	0.00E+00	2.15E-01	1.36E-02	5.14E-03	2.01E-02	2.46E-02	2.16E-02	1.18E-02	2.17E-02	0.00E+00	0.00E+00	3.74E-03	2.60E-02	8.45E-03	4.15E-02	0.00E+00	0.00E+00	4.51E+00	2.70E-02
Enseada do Suã	13/05/2011	5.05E-03	1.09E-02	0.00E+00	0.00E+00	2.24E-01	1.35E-02	9.69E-04	1.99E-02	1.24E-02	2.15E-02	1.96E-02	2.15E-02	3.77E-03	2.59E-02	1.22E-02	2.58E-02	1.20E-02	6.15E-02	2.87E+00	5.09E-02
Enseada do Suã	14/05/2011	1.70E-02	1.19E-02	7.97E-03	1.33E-02	4.45E-01	1.49E-02	4.91E-03	2.17E-02	3.43E-02	2.34E-02	8.55E-02	2.35E-02	3.26E-02	2.83E-02	5.95E-03	2.81E-02	3.52E-02	6.70E-02	2.59E+00	2.89E-02
Enseada do Suã	15/05/2011	5.69E-03	1.18E-02	1.57E-03	1.32E-02	3.77E-01	1.48E-02	6.92E-03	2.15E-02	9.08E-02	2.32E-02	1.75E-01	2.34E-02	1.88E-02	2.81E-02	1.41E-02	2.78E-02	1.63E-02	6.65E-02	1.88E+00	4.97E-02
Enseada do Suã	16/05/2011	1.35E-02	1.15E-02	5.34E-03	1.29E-02	3.87E-01	1.45E-02	3.82E-03	2.10E-02	2.11E-02	2.26E-02	6.29E-02	2.30E-02	8.74E-03	2.73E-02	8.18E-03	2.71E-02	3.54E-02	6.56E-02	3.37E+00	1.12E-02
Enseada do Suã	17/05/2011	1.11E-02	1.10E-02	1.46E-02	1.23E-02	2.19E-01	1.35E-02	1.02E-03	2.00E-02	6.11E-03	2.16E-02	5.03E-02	2.16E-02	1.68E-02	2.60E-02	5.59E-03	2.57E-02	3.07E-03	6.16E-02	2.29E+00	9.06E-03
Enseada do Suã	18/05/2011	1.51E-01	2.85E-02	3.54E-02	3.07E-02	7.07E-01	3.64E-02	6.45E-01	6.60E-02	6.15E-01	7.45E-02	2.90E-01	7.83E-02	2.53E-01	1.12E-01	2.00E-01	1.19E-01	4.24E-01	2.53E-01	3.21E+00	1.09E-02
Enseada do Suã	20/05/2011	5.21E-03	1.20E-02	1.71E-02	1.34E-02	2.15E-01	1.49E-02	2.34E-02	2.17E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.79E-02	2.37E-02	2.00E-02	2.86E-02	3.54E-03	2.84E-02	1.43E-03	6.73E-02	3.74E+00	1.19E-02
Enseada do Suã	22/05/2011	1.05E-02	1.24E-02	9.64E-03	1.39E-02	2.15E-01	1.55E-02	4.83E-03	2.25E-02	0.00E+00	0.00E+00	2.60E-02	2.46E-02	2.02E-02	2.97E-02	2.11E-02	2.95E-02	3.33E-02	7.07E-02	2.95E+00	2.07E-02
Enseada do Suã	23/05/2011	0.00E+00	0.00E+00	1.71E-02	1.29E-02	2.02E-01	1.44E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.43E-02	2.28E-02	8.38E-03	2.76E-02	5.26E-03	2.73E-02	1.69E-03	6.51E-02	4.24E+00	3.88E-02
Enseada do Suã	24/05/2011	2.97E-03	1.20E-02	4.45E-03	1.34E-02	4.38E-01	1.52E-02	1.59E-02	2.17E-02	0.00E+00	0.00E+00	1.05E-02	2.40E-02	9.75E-03	2.86E-02	2.22E-02	2.87E-02	3.24E-02	6.82E-02	8.66E+00	4.67E-02
Enseada do Suã	25/05/2011	1.02E-02	1.20E-02	4.33E-03	1.34E-02	4.15E-01	1.51E-02	6.19E-03	2.16E-02	0.00E+00	0.00E+00	2.95E-02	2.36E-02	9.51E-03	2.85E-02	1.23E-02	2.83E-02	7.07E-03	6.74E-02	7.96E+00	4.31E-02
Enseada do Suã	26/05/2011	1.44E-02	1.20E-02	9.11E-03	1.33E-02	2.38E-01	1.48E-02	4.93E-03	2.16E-02	0.00E+00	0.00E+00	2.13E-03	2.35E-02	0.00E+00	0.00E+00	7.08E-03	2.83E-02	1.73E-02	6.69E-02	3.14E+00	5.35E-02
Enseada do Suã	27/05/2011	1.33E-02	1.18E-02	3.95E-02	1.33E-02	6.59E-01	1.53E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.05E-01	2.38E-02	0.00E+00	0.00E+00	5.77E-03	2.83E-02	1.87E-02	6.72E-02	4.41E+00	2.66E-02
Enseada do Suã	28/05/2011	1.20E-02	1.22E-02	1.38E-02	1.37E-02	5.37E-01	1.56E-02	2.64E-02	2.22E-02	0.00E+00	0.00E										

## **APÊNDICE B**

A seguir são apresentados os dados de entrada e saída do modelo CMB.

**Tabela B-1:** Dados de entrada do CMB (dados do receptor). Concentração média total, dos elementos químicos e BC nas oito localidades estudadas. IC representam as incertezas consideradas para a modelagem. Valores de incerteza foram considerados como sendo 10% da medida para todas as localidades, exceto para a Enseada do Suá que a incerteza foi considerada como o erro padrão das medidas.

LOCALIDADE	DATA	TOTAL	IC TOTAL	Na	IC Na	Mg	IC Mg	Al	IC Al	P	IC P	S	IC S	Cl	IC Cl	K	IC K	Ca	IC Ca	Ti	IC Ti	V	IC V
Vitória Centro	Média período	1.45E+01	1.45E+00	2.15E+00	2.15E-01	8.67E-01	8.67E-02	8.67E-01	8.67E-02	1.12E-02	1.12E-03	4.44E-01	4.44E-02	1.87E-01	1.87E-02	2.29E-01	2.29E-02	7.94E-01	7.94E-02	1.25E-02	1.25E-03	1.85E-02	1.85E-03
Jardim Camburi	Média período	9.09E+00	9.09E-01	1.98E+00	1.98E-01	3.15E-01	3.15E-02	1.16E+00	1.16E-01	0.00E+00	0.00E+00	2.19E-01	2.19E-02	1.27E-01	1.27E-02	1.49E-01	1.49E-02	7.39E-01	7.39E-02	8.43E-03	8.43E-04	1.46E-02	1.46E-03
Laranjeiras	Média período	1.69E+01	1.69E+00	5.96E-01	5.96E-02	8.15E-02	8.15E-03	1.23E-01	1.23E-02	5.59E-03	5.59E-04	2.53E-01	2.53E-02	3.48E-01	3.48E-02	2.37E-01	2.37E-02	2.76E-01	2.76E-02	1.85E-02	1.85E-03	2.12E-02	2.12E-03
Cariacica	Média período	2.15E+01	2.15E+00	1.43E+00	1.43E-01	8.57E-01	8.57E-02	4.30E-01	4.30E-02	1.46E-02	1.46E-03	3.28E-01	3.28E-02	7.75E-02	7.75E-03	3.33E-01	3.33E-02	6.12E-01	6.12E-02	4.39E-02	4.39E-03	8.99E-03	8.99E-04
Vila Velha IBES	Média período	1.53E+01	1.53E+00	1.15E+00	1.15E-01	0.00E+00	0.00E+00	4.62E-01	4.62E-02	1.10E-01	1.10E-02	2.91E-01	2.91E-02	1.57E-01	1.57E-02	1.52E-01	1.52E-02	3.92E-01	3.92E-02	1.15E-02	1.15E-03	5.17E-03	5.17E-04
Vila Velha Centro	Média período	1.96E+01	1.96E+00	8.73E-01	8.73E-02	3.68E-01	3.68E-02	3.44E-01	3.44E-02	0.00E+00	0.00E+00	3.37E-01	3.37E-02	7.52E-02	7.52E-03	1.70E-01	1.70E-02	4.14E-01	4.14E-02	1.54E-02	1.54E-03	1.44E-02	1.44E-03
Ilha do Boi	Média período	6.50E+00	6.50E-01	4.53E-01	4.53E-02	1.09E-01	1.09E-02	0.00E+00	0.00E+00	2.17E-03	2.17E-04	1.81E-01	1.81E-02	1.63E-01	1.63E-02	3.72E-02	3.72E-03	2.50E-02	2.50E-03	1.56E-02	1.56E-03	4.89E-03	4.89E-04
Enseada do Suá	Média período	1.29E+01	1.43E+00	1.08E+00	2.46E-01	3.70E-01	9.70E-02	4.23E-01	1.31E-01	1.76E-02	7.19E-03	2.90E-01	2.39E-02	1.17E-01	1.71E-02	1.61E-01	4.12E-02	3.24E-01	8.41E-02	1.12E-02	2.63E-03	1.07E-02	1.28E-03
LOCALIDADE	DATA	Cr	IC Cr	Mn	IC Mn	Fe	IC Fe	Ni	IC Ni	Cu	IC Cu	Zn	IC Zn	Se	IC Se	Br	IC Br	Pb	IC Pb	BC	IC BC		
Vitória Centro	Média período	2.18E-02	2.18E-03	1.78E-01	1.78E-02	9.24E-01	9.24E-02	2.26E-02	2.26E-03	2.51E-02	2.51E-03	2.88E-01	2.88E-02	6.91E-03	6.91E-04	1.11E-02	1.11E-03	3.44E-02	3.44E-03	6.51E+00	6.51E-01		
Jardim Camburi	Média período	1.35E-02	1.35E-03	6.52E-02	6.52E-03	2.70E-01	2.70E-02	2.88E-03	2.88E-04	3.98E-02	3.98E-03	1.98E-02	1.98E-03	1.18E-02	1.18E-03	5.20E-03	5.20E-04	1.61E-02	1.61E-03	3.00E+00	3.00E-01		
Laranjeiras	Média período	6.65E-02	6.65E-03	1.52E-01	1.52E-02	3.18E-01	3.18E-02	1.89E-01	1.89E-02	3.05E-01	3.05E-02	1.85E-01	1.85E-02	9.88E-02	9.88E-03	7.74E-02	7.74E-03	1.81E-01	1.81E-02	3.29E+00	3.29E-01		
Cariacica	Média período	1.60E-02	1.60E-03	1.21E-01	1.21E-02	3.46E-01	3.46E-02	5.49E-03	5.49E-04	1.26E-02	1.26E-03	3.40E-02	3.40E-03	1.25E-02	1.25E-03	1.13E-02	1.13E-03	1.54E-02	1.54E-03	5.62E+00	5.62E-01		
Vila Velha IBES	Média período	1.61E-02	1.61E-03	2.34E-02	2.34E-03	1.97E-01	1.97E-02	9.43E-03	9.43E-04	1.25E-02	1.25E-03	7.12E-03	7.12E-04	1.03E-02	1.03E-03	8.62E-03	8.62E-04	9.71E-03	9.71E-04	2.13E+00	2.13E-01		
Vila Velha Centro	Média período	1.09E-02	1.09E-03	1.28E-01	1.28E-02	1.42E-01	1.42E-02	1.57E-02	1.57E-03	1.90E-02	1.90E-03	2.11E-02	2.11E-03	1.51E-02	1.51E-03	2.63E-03	2.63E-04	1.56E-02	1.56E-03	2.97E+00	2.97E-01		
Ilha do Boi	Média período	6.98E-02	6.98E-03	3.15E-03	3.15E-04	3.54E-01	3.54E-02	2.42E-02	2.42E-03	1.97E-01	1.97E-02	5.02E-02	5.02E-03	4.22E-02	4.22E-03	4.97E-02	4.97E-03	6.72E-02	6.72E-03	1.18E+00	1.18E-01		
Enseada do Suá	Média período	1.50E-02	5.16E-03	1.03E-01	4.94E-02	3.39E-01	5.42E-02	3.27E-02	2.28E-02	3.64E-02	2.18E-02	5.33E-02	1.22E-02	2.03E-02	8.76E-03	1.65E-02	6.94E-03	2.81E-02	1.49E-02	3.46E+00	3.46E-01		

**Tabela B-2:** Dados de entrada do CMB (dados do perfil das fontes). Percentual em massa dos elementos químicos e BC das fontes avaliadas. IC representam as incertezas.

FONTE	NOME CMB	Na	IC Na	Mg	IC Mg	Al	IC Al	P	IC P	S	IC S	Cl	IC Cl	K	IC K	Ca	IC Ca	Ti	IC Ti	V	IC V
Veículos	VEICULOS	0.00E+00	2.53E-03	0.00E+00	1.61E-03	3.48E-02	3.48E-03	0.00E+00	0.00E+00	3.59E-02	3.59E-03	1.18E-02	1.18E-03	4.60E-03	4.60E-04	1.87E-02	1.87E-03	0.00E+00	9.39E-04	0.00E+00	1.22E-04
Solo	CRUSTAL	3.17E-03	3.17E-04	7.23E-03	7.23E-04	6.79E-02	6.79E-03	6.85E-04	6.85E-05	1.61E-03	1.61E-04	2.09E-04	2.09E-05	1.88E-02	1.88E-03	3.81E-02	3.81E-03	4.63E-03	4.63E-04	1.40E-04	1.40E-05
Pedreiras	SANDSTONE	3.34E-03	3.34E-04	7.00E-03	7.00E-04	2.52E-02	2.52E-03	3.50E-04	3.50E-05	2.80E-04	2.80E-05	0.00E+00	0.00E+00	1.09E-02	1.09E-03	3.93E-02	3.93E-03	1.50E-03	1.50E-04	0.00E+00	0.00E+00
Construção	CONSTRUCTION	0.00E+00	0.00E+00	1.05E-03	1.05E-04	3.68E-02	3.68E-03	3.30E-04	3.30E-05	3.50E-03	3.50E-04	6.20E-04	6.20E-05	1.49E-02	1.49E-03	9.10E-02	9.10E-03	3.55E-03	3.55E-04	2.44E-04	2.44E-05
Ressuspensão	PAVED_ROAD	5.51E-03	1.58E-03	8.37E-03	2.13E-03	7.92E-02	1.45E-02	1.12E-03	3.90E-04	5.65E-03	1.65E-03	1.28E-03	6.20E-04	1.14E-02	1.99E-03	2.28E-02	5.55E-03	3.75E-03	7.40E-04	1.70E-04	8.00E-05
Mar	MARINE	4.00E-01	4.00E-02	4.80E-02	9.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.30E-02	1.30E-02	4.00E-01	1.00E-01	1.40E-02	2.00E-03	1.40E-02	2.00E-03	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Queima de óleo combustível	OIL_COMBUSTION	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.00E-04	0.00E+00	6.10E-03	1.39E-01	1.56E-02	5.00E-04	1.00E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.00E-04	3.00E-04	3.00E-04	4.50E-03
Minério	MINERIO	0.00E+00	6.06E-04	6.92E-04	7.74E-04	1.54E-02	1.25E-02	1.86E-04	2.10E-04	0.00E+00	5.23E-05	0.00E+00	3.71E-05	2.08E-04	2.80E-04	2.19E-04	3.08E-04	4.92E-04	1.69E-04	0.00E+00	5.76E-05
Pelotas	PELOTAS	0.00E+00	6.53E-04	0.00E+00	2.56E-04	7.45E-03	5.02E-03	2.36E-04	1.93E-04	7.39E-04	2.17E-04	2.90E-04	4.03E-04	1.30E-04	4.84E-05	1.10E-02	6.15E-03	5.51E-04	1.09E-04	0.00E+00	6.40E-05
AF - Alto Forno	AFORNO	3.41E-03	2.24E-03	0.00E+00	3.00E-04	2.25E-03	1.60E-03	0.00E+00	2.51E-04	9.91E-03	6.47E-03	8.36E-03	8.45E-03	1.39E-02	1.03E-02	1.86E-02	1.66E-02	0.00E+00	5.01E-04	0.00E+00	2.69E-04
Aciaria AMT	ACIARIA	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.65E-03	1.62E-03	1.49E-03	5.60E-04	1.13E-02	1.26E-02	6.54E-03	5.04E-03	3.64E-02	2.80E-02	1.55E-02	7.58E-03	3.69E-03	1.60E-03	8.50E-04	3.30E-04
Sinterização	SINT_FINE	0.00E+00	0.00E+00	1.60E-03	1.60E-04	9.00E-04	9.00E-05	0.00E+00	0.00E+00	6.60E-02	6.60E-03	1.70E-01	1.70E-02	2.10E-01	2.10E-02	5.83E-03	5.83E-04	0.00E+00	0.00E+00	5.50E-03	5.50E-04
Aciaria AMT Cariacica	AMT_CAR	5.85E-03	1.01E-02	1.96E-03	5.04E-04	0.00E+00	2.04E-04	6.08E-04	5.28E-04	6.33E-03	2.91E-03	1.70E-02	2.29E-03	1.36E-02	1.36E-03	2.07E-02	2.07E-03	0.00E+00	3.39E-04	0.00E+00	2.45E-04
Carvão	CARVAO	0.00E+00	3.10E-04	6.50E-04	5.70E-04	1.79E-02	4.47E-03	0.00E+00	3.26E-05	8.02E-03	3.19E-03	1.06E-03	1.18E-03	1.57E-03	5.36E-04	4.60E-03	6.03E-03	8.18E-04	4.26E-04	1.34E-05	4.65E-05
Coque	COQUE	0.00E+00	3.06E-04	7.10E-04	1.02E-04	1.78E-02	1.78E-03	0.00E+00	3.76E-05	7.91E-03	7.91E-04	2.99E-04	2.99E-05	1.02E-03	1.02E-04	4.04E-03	4.04E-04	8.62E-04	8.62E-05	0.00E+00	1.43E-05
Coqueria	COQUERIA	5.39E-04	1.32E-03	6.51E-05	6.34E-04	9.92E-04	1.74E-03	0.00E+00	6.75E-04	5.57E-02	2.77E-02	1.04E-03	1.05E-03	4.95E-04	5.71E-04	5.87E-03	6.87E-03	0.00E+00	3.92E-04	0.00E+00	1.63E-04
FONTE	NOME CMB	Cr	IC Cr	Mn	IC Mn	Fe	IC Fe	Ni	IC Ni	Cu	IC Cu	Zn	IC Zn	Se	IC Se	Br	IC Br	Pb	IC Pb	BC	IC BC
Veículos	VEICULOS	0.00E+00	1.24E-04	0.00E+00	4.60E-04	3.50E-03	3.50E-04	0.00E+00	9.15E-05	0.00E+00	1.25E-04	3.00E-03	3.00E-04	0.00E+00	1.19E-03	0.00E+00	1.08E-04	0.00E+00	1.14E-03	1.34E-01	1.34E-02
Solo	CRUSTAL	1.05E-04	1.05E-05	9.55E-04	9.55E-05	4.38E-02	4.38E-03	7.50E-05	7.50E-06	6.60E-05	6.60E-06	1.77E-04	1.77E-05	1.00E-06	1.00E-07	1.70E-05	1.70E-06	7.30E-05	7.30E-06	2.05E-03	2.05E-04
Pedreiras	SANDSTONE	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	9.81E-03	9.81E-04	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	1.37E-02	1.37E-03
Construção	CONSTRUCTION	1.86E-04	1.86E-05	1.05E-03	1.05E-04	3.51E-02	3.51E-03	7.20E-05	7.20E-06	9.45E-05	9.45E-06	2.30E-04	2.30E-05	0.00E+00	0.00E+00	1.80E-05	1.80E-06	1.38E-04	1.38E-05	0.00E+00	0.00E+00
Ressuspensão	PAVED_ROAD	4.00E-04	1.00E-04	9.70E-04	1.60E-04	3.65E-02	4.76E-03	8.00E-05	7.00E-05	9.50E-04	2.40E-04	2.02E-03	4.50E-04	2.00E-05	6.00E-05	1.90E-04	1.00E-04	3.91E-03	1.00E-03	4.65E-03	3.28E-03
Mar	MARINE	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	2.00E-03	5.00E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
Queima de óleo combustível	OIL_COMBUSTION	3.00E-04	3.00E-04	0.00E+00	0.00E+00	7.80E-03	1.30E-03	2.66E-02	2.80E-03	1.00E-04	1.00E-04	2.00E-04	1.00E-04	3.00E-04	3.00E-04	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.23E-02	9.90E-03
Minério	MINERIO	0.00E+00	6.94E-05	7.66E-04	8.95E-04	5.09E-01	5.09E-02	0.00E+00	2.43E-05	0.00E+00	2.04E-05	0.00E+00	1.62E-05	0.00E+00	1.92E-05	0.00E+00	2.03E-05	0.00E+00	5.60E-05	1.93E-05	5.00E-04
Pelotas	PELOTAS	5.16E-05	1.08E-04	1.88E-04	2.26E-04	5.69E-01	5.69E-02	0.00E+00	3.34E-05	0.00E+00	2.31E-05	0.00E+00	2.03E-05	0.00E+00	2.29E-05	0.00E+00	2.74E-05	0.00E+00	6.90E-05	3.42E-03	3.30E-03
AF - Alto Forno	AFORNO	5.20E-04	8.17E-04	5.54E-03	5.54E-04	8.69E-01	8.69E-02	3.23E-04	3.64E-04	0.00E+00	5.08E-05	8.69E-03	1.02E-03	0.00E+00	5.81E-05	7.71E-05	1.89E-04	6.75E-04	1.36E-03	2.62E-02	2.55E-02
Aciaria AMT	ACIARIA	1.67E-03	4.60E-04	1.47E-02	3.38E-03	5.02E-01	2.10E-01	1.60E-04	5.00E-05	1.40E-04	5.00E-05	4.70E-04	3.30E-04	2.00E-05	2.00E-05	9.00E-05	3.00E-05	7.60E-04	6.90E-04	0.00E+00	0.00E+00
Sinterização	SINT_FINE	3.00E-02	3.00E-03	2.83E-03	2.83E-04	6.94E-02	6.94E-03	5.50E-03	5.50E-04	2.00E-02	2.00E-03	2.96E-03	2.96E-04	5.00E-04	5.00E-05	0.00E+00	0.00E+00	5.59E-02	5.59E-03	1.72E-03	1.72E-04
Aciaria AMT Cariacica	AMT_CAR	3.48E-03	3.48E-04	2.59E-02	2.59E-03	6.41E-01	6.41E-02	2.54E-04	2.25E-04	2.65E-03	2.65E-04	2.01E-01	2.01E-02	0.00E+00	9.82E-05	1.84E-03	2.03E-04	2.05E-02	2.96E-03	1.85E-02	1.61E-02
Carvão	CARVAO	2.44E-05	3.10E-05	6.47E-05	8.93E-05	4.98E-03	4.34E-03	1.02E-05	3.60E-06	1.32E-05	4.85E-06	1.99E-05	1.70E-05	1.87E-07	8.30E-07	8.47E-06	7.23E-06	1.69E-06	4.34E-06	5.95E-01	5.95E-02
Coque	COQUE	1.30E-05	2.99E-06	4.74E-05	4.74E-06	6.18E-03	6.18E-04	7.33E-06	7.33E-07	1.61E-05	1.61E-06	1.44E-05	1.44E-06	3.77E-06	6.65E-07	8.06E-06	9.97E-07	9.27E-06	2.16E-06	8.82E-01	8.82E-02
Coqueria	CALCARIO	0.00E+00	1.09E-04	6.44E-04	1.21E-03	7.02E-02	1.36E-01	1.94E-05	3.11E-05	7.64E-05	1.21E-04	9.26E-04	9.02E-04	3.22E-05	1.82E-05	1.72E-04	1.05E-04	7.88E-04	1.05E-03	8.36E-01	1.45E-01

A seguir são apresentados os arquivos de saída do CMB para as oito simulações realizadas neste estudo referente a cada localidade avaliada.

### Localidade 1: LARANJEIRAS

#### FITTING STATISTICS:

R SQUARE	0.94	% MASS	83.0
CHI SQUARE	2.84	DEGREES FREEDOM	6

#### SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES:

EST CODE	NAME	SCE( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Std Err	Tstat
YES 4	VEICULOS	2.27336	0.56621	4.01505
YES 6	CONSTRUC	0.35053	0.21660	2.61833
YES 23	COQUERIA	3.18659	0.65954	4.83151
YES 26	SINT_FIN	1.86704	0.22307	8.36969
YES 28	ACIARIA	6.34399	1.18916	5.33484

14.02150

#### MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: FINE

16.9+- 1.7

#### Eligible Space Collinearity Display

ELIGIBLE SPACE DIM. = 5 FOR MAX. UNC. = 3.38000 (20.% OF TOTAL MEAS. MASS)

#### 1 / Singular Value

0.19693 0.20946 0.52550 0.68138 1.20137

#### NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 5 FOR MIN. PROJ. = 0.50

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

1.0000 4 1.0000 12 1.0000 23 1.0000 26 1.0000 28

#### ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES

COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE SCE Std Err

#### SPECIES CONCENTRATIONS:

SPECIES	FIT	MEASURED	CALCULATED		RESIDUAL UNCERTAINTY
			CALCULATED	MEASURED	
TOTAL	IC1	16.9000+- 1.69000	14.0215+- 1.20644	0.83+- 0.11	-1.4
Na	IC2	0.5960+- 0.05960	0.00186+- 0.00713	0.00+- 0.01	-9.9
Mg	IC3	0.0815+- 0.00815	0.01967+- 0.00450	0.24+- 0.06	-6.6
Al	IC4 *	0.1230+- 0.01230	0.11791+- 0.01411	0.96+- 0.15	-0.3
P	IC5 *	0.00559+- 0.00056	0.00974+- 0.00415	1.74+- 0.76	1.0
S	IC6 *	0.2530+- 0.02530	0.45602+- 0.12000	1.80+- 0.51	1.7
Cl	IC7 *	0.3480+- 0.03480	0.38903+- 0.04526	1.12+- 0.17	0.7
K	IC8	0.2370+- 0.02370	0.63579+- 0.18192	2.68+- 0.81	2.2
Ca	IC9 *	0.2760+- 0.02760	0.27524+- 0.05404	1.00+- 0.22	0.0
Ti	IC10 *	0.0185+- 0.00185	0.02362+- 0.01045	1.28+- 0.58	0.5
V	IC11 *	0.02120+- 0.00212	0.01567+- 0.00240	0.74+- 0.14	-1.7
Cr	IC12 *	0.06650+- 0.00665	0.06661+- 0.00633	1.00+- 0.14	0.0
Mn	IC13 *	0.15200+- 0.01520	0.10087+- 0.02182	0.66+- 0.16	-1.9
Fe	IC14 *	0.3180+- 0.03180	3.54841+- 1.40101	11.16+- 4.54	2.3
Ni	IC15	0.18900+- 0.01890	0.01135+- 0.00110	0.06+- 0.01	-9.4
Cu	IC16	0.30500+- 0.03050	0.03853+- 0.00378	0.13+- 0.02	-8.7
Zn	IC17	0.18500+- 0.01850	0.01846+- 0.00366	0.10+- 0.02	-8.8
Se	IC18	0.09880+- 0.00988	0.00116+- 0.00271	0.01+- 0.03	-9.5
Br	IC19	0.07740+- 0.00774	0.00112+- 0.00046	0.01+- 0.01	-9.8
Pb	IC20	0.18100+- 0.01810	0.11218+- 0.01208	0.62+- 0.09	-3.2
BC	IC21 *	3.29000+- 0.32900	2.97183+- 0.46306	0.90+- 0.17	-0.6

**Localidade 2: JARDIM CAMBURI**

## FITTING STATISTICS:

R SQUARE 0.91                      % MASS 165.2  
 CHI SQUARE 4.00                    DEGREES FREEDOM 7

## SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES:

EST CODE	NAME	SCE( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Std Err	Tstat
YES 4	VEICULOS	5.01480	1.03364	4.85160
YES 6	CONSTRUC	4.90327	0.91959	5.33201
YES 23	COQUERIA	2.75166	0.64081	4.29402
YES 26	SINT_FIN	0.29499	0.05378	5.48498
YES 28	ACIARIA	2.05512	0.57939	3.54704

-----  
 15.01984

## MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: FINE

9.1+- 0.9

## Eligible Space Collinearity Display

=====

ELIGIBLE SPACE DIM. = 5 FOR MAX. UNC. = 1.81800 (20.% OF TOTAL MEAS. MASS)

## 1 / Singular Value

-----

0.04564 0.51097 0.57706 0.90269 1.11904

-----

## NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 5 FOR MIN. PROJ. = 0.50

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

-----

1.0000 4    1.0000 6    1.0000 23    1.0000 26    1.0000 28

-----

## ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES

COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE SCE    Std Err

=====

## SPECIES CONCENTRATIONS:

SPECIES	FIT	MEASURED	CALCULATED		RESIDUAL
			MEASURED	UNCERTAINTY	
TOTAL	IC1	9.09000+- 0.90900	15.01984+- 1.19526	1.65+- 0.21	3.9
Na	IC2	1.98000+- 0.19800	0.00148+- 0.01320	0.00+- 0.01	-10.0
Mg	IC3	0.31500+- 0.03150	0.00580+- 0.00828	0.02+- 0.03	-9.5
Al	IC4	1.16000+- 0.11600	0.36751+- 0.02577	0.32+- 0.04	-6.7
P	IC5	0.00000+- 0.00000	0.00468+- 0.00219	0.00+- 0.00	2.1
S	IC6	0.21900+- 0.02190	0.39315+- 0.08253	1.80+- 0.42	2.0
Cl	IC7 *	0.12700+- 0.01270	0.12867+- 0.01326	1.01+- 0.15	0.1
K	IC8 *	0.14900+- 0.01490	0.23424+- 0.05840	1.57+- 0.42	1.4
Ca	IC9 *	0.73900+- 0.07390	0.58970+- 0.05176	0.80+- 0.11	-1.7
Ti	IC10 *	0.00843+- 0.00084	0.02499+- 0.00610	2.96+- 0.78	2.7
V	IC11	0.01460+- 0.00146	0.00457+- 0.00104	0.31+- 0.08	-5.6
Cr	IC12 *	0.01350+- 0.00135	0.01319+- 0.00147	0.98+- 0.15	-0.2
Mn	IC13 *	0.06520+- 0.00652	0.03797+- 0.00806	0.58+- 0.14	-2.6
Fe	IC14 *	0.27000+- 0.02700	1.43496+- 0.57149	5.31+- 2.18	2.0
Ni	IC15 *	0.00288+- 0.00029	0.00236+- 0.00051	0.82+- 0.19	-0.9
Cu	IC16	0.03980+- 0.00398	0.00686+- 0.00093	0.17+- 0.03	-8.1
Zn	IC17 *	0.01980+- 0.00198	0.02056+- 0.00298	1.04+- 0.18	0.2
Se	IC18 *	0.01180+- 0.00118	0.00028+- 0.00597	0.02+- 0.51	-1.9
Br	IC19	0.00520+- 0.00052	0.00075+- 0.00062	0.14+- 0.12	-5.5
Pb	IC20 *	0.01610+- 0.00161	0.02090+- 0.00676	1.30+- 0.44	0.7
BC	IC21 *	3.00000+- 0.30000	2.97288+- 0.40461	0.99+- 0.17	-0.1



**Localidade 3: ILHA DO BOI**

## FITTING STATISTICS:

R SQUARE	0.98	% MASS	90.5
CHI SQUARE	1.66	DEGREES FREEDOM	5

## SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES:

EST CODE	NAME	SCE( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Std Err	Tstat
YES 2	OIL_COMB	0.92977	0.08789	10.57878
YES 6	CONSTRUC	0.61405	0.21704	2.82918
YES 10	MARINE	0.34248	0.09392	3.64643
YES 15	MINERIO	0.67538	0.10401	6.49344
YES 19	CARVAO	3.23047	0.45166	7.15246
YES 26	SINT_FIN	0.08952	0.02849	3.14241

-----  
5.88166

## MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: FINE

6.5+- 0.6

## Eligible Space Collinearity Display

=====

ELIGIBLE SPACE DIM. = 6 FOR MAX. UNC. = 1.30000 (20.% OF TOTAL MEAS. MASS)

## 1 / Singular Value

-----

0.02152 0.08764 0.09411 0.10119 0.21896 0.45177

-----

## NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 6 FOR MIN. PROJ. = 0.50

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

-----

1.0000 2 1.0000 6 1.0000 10 1.0000 15 1.0000 19

1.0000 26

-----

## ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES

COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE SCE Std Err

=====

## SPECIES CONCENTRATIONS:

SPECIES	FIT	MEASURED	CALCULATED		RESIDUAL
			CALCULATED	MEASURED	UNCERTAINTY
TOTAL	IC1	6.5000+- 0.65000	5.88166+- 0.50108	0.90+- 0.12	-0.8
Na	IC2	4.5300+- 0.45300	0.13699+- 0.01374	0.03+- 0.00	-9.7
Mg	IC3	1.0900+- 0.10900	0.01979+- 0.00363	0.02+- 0.00	-9.8
Al	IC4	0.0000+- 0.00000	0.09090+- 0.01689	0.00+- 0.00	5.4
P	IC5 *	0.00217+- 0.00022	0.00033+- 0.00567	0.15+- 2.61	-0.3
S	IC6 *	0.1810+- 0.01810	0.17784+- 0.01835	0.98+- 0.14	-0.1
Cl	IC7 *	0.1630+- 0.01630	0.16181+- 0.03449	0.99+- 0.23	0.0
K	IC8 *	0.0372+- 0.00372	0.03768+- 0.00281	1.01+- 0.13	0.1
Ca	IC9 *	0.0250+- 0.00250	0.02590+- 0.02028	1.04+- 0.82	0.0
Ti	IC10 *	0.0156+- 0.00156	0.01005+- 0.00143	0.64+- 0.11	-2.6
V	IC11 *	0.00489+- 0.00049	0.00488+- 0.00041	1.00+- 0.13	0.0
Cr	IC12	0.0698+- 0.00698	0.00316+- 0.00040	0.05+- 0.01	-9.5
Mn	IC13 *	0.00315+- 0.00032	0.00288+- 0.00067	0.91+- 0.23	-0.4
Fe	IC14 *	0.3540+- 0.03540	0.37322+- 0.03721	1.05+- 0.15	0.4
Ni	IC15 *	0.0242+- 0.00242	0.02471+- 0.00260	1.02+- 0.15	0.1
Cu	IC16	0.1970+- 0.01970	0.00198+- 0.00020	0.01+- 0.00	-9.9
Zn	IC17	0.0502+- 0.00502	0.00066+- 0.00011	0.01+- 0.00	-9.9
Se	IC18	0.0422+- 0.00422	0.00032+- 0.00028	0.01+- 0.01	-9.9
Br	IC19	0.0497+- 0.00497	0.00072+- 0.00017	0.01+- 0.00	-9.8
Pb	IC20	0.0672+- 0.00672	0.00509+- 0.00050	0.08+- 0.01	-9.2
BC	IC21 *	1.1800+- 0.11800	1.39813+- 0.19243	1.18+- 0.20	1.0

**Localidade 4: ENSEADA DO SUÁ**

## FITTING STATISTICS:

R SQUARE	0.98	% MASS	82.4
CHI SQUARE	2.17	DEGREES FREEDOM	6

## SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES:

EST CODE	NAME	SCE( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Std Err	Tstat
YES 2	OIL_COMB	1.20135	0.13850	8.67371
YES 4	VEICULOS	2.40897	0.86211	2.79427
YES 8	PAVED_RO	2.75905	0.56900	4.84891
YES 15	MINERIO	0.32903	0.08840	3.72200
YES 21	COQUE	3.46419	0.55112	6.28568
YES 26	SINT_FIN	0.46316	0.04733	9.78588

-----  
10.62574

## MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: FINE

12.9+- 1.3

## Eligible Space Collinearity Display

=====

ELIGIBLE SPACE DIM. = 6 FOR MAX. UNC. = 2.58000 (20.% OF TOTAL MEAS. MASS)

## 1 / Singular Value

-----

0.04120 0.07914 0.13146 0.45864 0.59230 0.90198

-----

## NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 6 FOR MIN. PROJ. = 0.50

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

-----

1.0000 2 1.0000 4 1.0000 8 1.0000 15 1.0000 21

1.0000 26

-----

## ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES

COEFF. SOURCE	COEFF. SOURCE	COEFF. SOURCE	COEFF. SOURCE	SCE	Std Err
---------------	---------------	---------------	---------------	-----	---------

=====

## SPECIES CONCENTRATIONS:

SPECIES	FIT	MEASURED	CALCULATED		RESIDUAL
			CALCULATED	MEASURED	UNCERTAINTY
TOTAL	IC1	12.90000+- 1.29000	10.62574+- 0.82162	0.82+- 0.10	-1.5
Na	IC2	1.08000+- 0.10800	0.01520+- 0.00757	0.01+- 0.01	-9.8
Mg	IC3	0.37000+- 0.03700	0.02652+- 0.00706	0.07+- 0.02	-9.1
Al	IC4 *	0.42300+- 0.04230	0.36950+- 0.04155	0.87+- 0.13	-0.9
P	IC5 *	0.01760+- 0.00176	0.00315+- 0.00741	0.18+- 0.42	-1.9
S	IC6 *	0.29000+- 0.02900	0.32703+- 0.02153	1.13+- 0.14	1.0
Cl	IC7 *	0.11700+- 0.01170	0.11233+- 0.00855	0.96+- 0.12	-0.3
K	IC8 *	0.16100+- 0.01610	0.14340+- 0.01123	0.89+- 0.11	-0.9
Ca	IC9	0.32400+- 0.03240	0.12472+- 0.01603	0.38+- 0.06	-5.5
Ti	IC10 *	0.01120+- 0.00112	0.01385+- 0.00308	1.24+- 0.30	0.8
V	IC11 *	0.01070+- 0.00107	0.00842+- 0.00066	0.79+- 0.10	-1.8
Cr	IC12 *	0.01500+- 0.00150	0.01540+- 0.00149	1.03+- 0.14	0.2
Mn	IC13	0.10300+- 0.01030	0.00440+- 0.00124	0.04+- 0.01	-9.5
Fe	IC14 *	0.33900+- 0.03390	0.33954+- 0.02170	1.00+- 0.12	0.0
Ni	IC15 *	0.03270+- 0.00327	0.03475+- 0.00339	1.06+- 0.15	0.4
Cu	IC16	0.03640+- 0.00364	0.01206+- 0.00118	0.33+- 0.05	-6.4
Zn	IC17	0.05330+- 0.00533	0.01446+- 0.00145	0.27+- 0.04	-7.0
Se	IC18	0.02030+- 0.00203	0.00066+- 0.00289	0.03+- 0.14	-5.6
Br	IC19	0.01650+- 0.00165	0.00055+- 0.00038	0.03+- 0.02	-9.4
Pb	IC20 *	0.02810+- 0.00281	0.03671+- 0.00468	1.31+- 0.21	1.6
BC	IC21 *	3.46000+- 0.34600	3.43065+- 0.30761	0.99+- 0.13	-0.1

**Localidade 5: VITÓRIA CENTRO**

## FITTING STATISTICS:

R SQUARE	0.99	% MASS	107.3
CHI SQUARE	0.91	DEGREES FREEDOM	5

## SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES:

EST CODE	NAME	SCE( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Std Err	Tstat
YES 2	OIL_COMB	0.72303	0.11566	6.25156
YES 4	VEICULOS	7.35432	1.31033	5.61256
YES 6	CONSTRUC	3.09678	1.49059	2.07754
YES 15	MINERIO	1.38679	0.25170	5.50964
YES 21	COQUE	2.36052	0.69916	3.37622
YES 26	SINT_FIN	0.63289	0.07741	8.17538

-----  
15.55433

## MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: FINE

14.5+- 1.5

## Eligible Space Collinearity Display

=====

ELIGIBLE SPACE DIM. = 6 FOR MAX. UNC. = 2.90000 (20.% OF TOTAL MEAS. MASS)

## 1 / Singular Value

-----

0.05912 0.11369 0.22937 0.69038 1.29730 1.51055

-----

## NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 6 FOR MIN. PROJ. = 0.50

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

-----

1.0000 2 1.0000 4 1.0000 6 1.0000 15 1.0000 22

1.0000 26

-----

## ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES

COEFF. SOURCE	COEFF. SOURCE	COEFF. SOURCE	COEFF. SOURCE	SCE	Std Err
---------------	---------------	---------------	---------------	-----	---------

-----

=====

## SPECIES CONCENTRATIONS:

SPECIES	FIT	MEASURED	CALCULATED		RESIDUAL	UNCERTAINTY	
			CALCULATED	MEASURED			
TOTAL	IC1	14.5000+-	1.45000	15.55433+-	1.94119	1.07+- 0.17	0.4
Na	IC2	2.1500+-	0.21500	0.0000+-	0.01863	0.00+- 0.01	-10.0
Mg	IC3	0.8670+-	0.08670	0.0052+-	0.01189	0.01+- 0.01	-9.8
Al	IC4	0.8670+-	0.08670	0.4871+-	0.03515	0.56+- 0.07	-4.1
P	IC5 *	0.0112+-	0.00112	0.0045+-	0.00453	0.40+- 0.41	-1.4
S	IC6 *	0.4440+-	0.04440	0.4261+-	0.02920	0.96+- 0.12	-0.3
Cl	IC7 *	0.1870+-	0.01870	0.2005+-	0.01389	1.07+- 0.13	0.6
K	IC8 *	0.2290+-	0.02290	0.2182+-	0.01450	0.95+- 0.11	-0.4
Ca	IC9	0.7940+-	0.07940	0.4880+-	0.03239	0.61+- 0.07	-3.6
Ti	IC10 *	0.0125+-	0.00125	0.0174+-	0.00705	1.40+- 0.58	0.7
V	IC11	0.0185+-	0.00185	0.0080+-	0.00101	0.43+- 0.07	-5.0
Cr	IC12 *	0.0218+-	0.00218	0.0201+-	0.00212	0.92+- 0.13	-0.5
Mn	IC13	0.1780+-	0.01780	0.0061+-	0.00362	0.03+- 0.02	-9.5
Fe	IC14 *	0.9240+-	0.09240	0.9243+-	0.07175	1.00+- 0.13	0.0
Ni	IC15 *	0.0226+-	0.00226	0.0229+-	0.00216	1.01+- 0.14	0.1
Cu	IC16 *	0.0251+-	0.00251	0.0252+-	0.00224	1.00+- 0.13	0.0
Zn	IC17	0.2880+-	0.02880	0.0342+-	0.00256	0.12+- 0.01	-8.8
Se	IC18 *	0.0069+-	0.00069	0.0005+-	0.000875	0.08+- 1.27	-0.7
Br	IC19	0.0111+-	0.00111	0.0003+-	0.00080	0.03+- 0.07	-7.8
Pb	IC20 *	0.0344+-	0.00344	0.0416+-	0.00917	1.21+- 0.29	0.7
BC	IC21	6.5100+-	0.65100	2.9078+-	0.21397	0.45+- 0.06	-5.3

**Localidade 6: VILA VELHA CENTRO**

## FITTING STATISTICS:

R SQUARE 0.99                      % MASS 83.1  
 CHI SQUARE 0.78                      DEGREES FREEDOM 7

## SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES:

EST CODE	NAME	SCE( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Std Err	Tstat
YES 2	OIL_COMB	0.47538	0.08008	5.93625
YES 4	VEICULOS	4.43093	0.78234	5.66368
YES 5	SANDSTON	8.32374	1.00157	8.31073
YES 23	COQUERIA	2.57280	0.57542	4.47120
YES 26	SINT_FIN	0.13970	0.05240	2.66599
YES 28	ACIARIA	0.35012	0.08762	3.99572

-----  
 16.29266

## MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: FINE

19.6+- 2.0

## Eligible Space Collinearity Display

=====

ELIGIBLE SPACE DIM. = 6 FOR MAX. UNC. = 3.92000 (20.% OF TOTAL MEAS. MASS)

## 1 / Singular Value

-----  
 0.03108 0.07595 0.08811 0.47464 0.72099 1.09705  
 -----

## NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 6 FOR MIN. PROJ. = 0.50

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

-----  
 1.0000 2    1.0000 4    1.0000 5    1.0000 23    1.0000 26  
 1.0000 29  
 -----

## ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES

COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE SCE    Std Err

## SPECIES CONCENTRATIONS:

SPECIES	FIT	MEASURED	CALCULATED		RESIDUAL	UNCERTAINTY
			MEASURED	UNCERTAINTY		
TOTAL	IC1	19.6000+- 1.96000	16.29266+- 1.03291	0.83+- 0.10		-1.5
Na	IC2	0.87300+- 0.08730	0.02919+- 0.01204	0.03+- 0.01		-9.6
Mg	IC3	0.36800+- 0.03680	0.05866+- 0.00935	0.16+- 0.03		-8.1
Al	IC4 *	0.34400+- 0.03440	0.36663+- 0.02642	1.07+- 0.13	0.5	
P	IC5	0.00000+- 0.00000	0.00291+- 0.00339	0.00+- 0.00		0.9
S	IC6 *	0.33700+- 0.03370	0.42657+- 0.07355	1.27+- 0.25	1.1	
Cl	IC7 *	0.07520+- 0.00752	0.07895+- 0.00635	1.05+- 0.13		0.4
K	IC8 *	0.17000+- 0.01700	0.15923+- 0.01002	0.94+- 0.11		-0.5
Ca	IC9 *	0.41400+- 0.04140	0.42782+- 0.03810	1.03+- 0.14		0.2
Ti	IC10 *	0.01540+- 0.00154	0.01263+- 0.00446	0.82+- 0.30		-0.6
V	IC11	0.01440+- 0.00144	0.00483+- 0.00074	0.34+- 0.06		-5.9
Cr	IC12 *	0.01090+- 0.00109	0.01134+- 0.00103	1.04+- 0.14		0.3
Mn	IC13	0.12800+- 0.01280	0.00398+- 0.00373	0.03+- 0.03		-9.3
Fe	IC14 *	0.14200+- 0.01420	0.32969+- 0.35002	2.32+- 2.48		0.5
Ni	IC15 *	0.01570+- 0.00157	0.01539+- 0.00141	0.98+- 0.13		-0.1
Cu	IC16	0.01900+- 0.00190	0.00496+- 0.00072	0.26+- 0.05		-6.9
Zn	IC17 *	0.02110+- 0.00211	0.01618+- 0.00268	0.77+- 0.15		-1.4
Se	IC18	0.01510+- 0.00151	0.00030+- 0.00527	0.02+- 0.35		-2.7
Br	IC19 *	0.00263+- 0.00026	0.00237+- 0.00058	0.90+- 0.24		-0.4
Pb	IC20 *	0.01560+- 0.00156	0.01176+- 0.00578	0.75+- 0.38		-0.6
BC	IC21 *	2.97000+- 0.29700	2.87423+- 0.37795	0.97+- 0.16		-0.2

**Localidade 7: VILA VELHA IBES**

## FITTING STATISTICS:

R SQUARE	0.97	% MASS	104.8
CHI SQUARE	1.95	DEGREES FREEDOM	7

## SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES:

EST CODE	NAME	SCE( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Std Err	Tstat
YES 2	OIL_COMB	0.23411	0.04885	4.79238
YES 4	VEICULOS	5.40835	1.22136	4.42814
YES 5	SANDSTON	7.55320	1.33894	5.64116
YES 23	COQUERIA	1.35672	0.42247	3.21143
YES 26	SINT_FIN	0.53643	0.05655	9.48613
YES 28	ACIARIA	0.94254	0.28101	3.35407

-----  
16.03135

## MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: FINE

15.3+- 1.5

## Eligible Space Collinearity Display

=====

ELIGIBLE SPACE DIM. = 6 FOR MAX. UNC. = 3.06000 (20.% OF TOTAL MEAS. MASS)

## 1 / Singular Value

-----

0.04249 0.05701 0.27266 0.32912 0.83255 1.63299

-----

## NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 6 FOR MIN. PROJ. = 0.50

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

-----

1.0000 2 1.0000 4 1.0000 5 1.0000 23 1.0000 26  
1.0000 28

-----

## ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES

COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE SCE Std Err

=====

## SPECIES CONCENTRATIONS:

SPECIES	FIT	MEASURED	CALCULATED		RESIDUAL
			CALCULATED	MEASURED	UNCERTAINTY
TOTAL	IC1	15.3000+- 1.53000	16.03135+- 1.11360	1.05+- 0.13	0.4
Na	IC2	1.15000+- 0.11500	0.02596+- 0.01403	0.02+- 0.01	-9.7
Mg	IC3	0.00000+- 0.00000	0.05382+- 0.01022	0.00+- 0.00	5.3
Al	IC4 *	0.46200+- 0.04620	0.38476+- 0.02692	0.83+- 0.10	-1.4
P	IC5	0.11000+- 0.01100	0.00405+- 0.00180	0.04+- 0.02	-9.5
S	IC6 *	0.29100+- 0.02910	0.35044+- 0.04423	1.20+- 0.19	1.1
Cl	IC7 *	0.15700+- 0.01570	0.16270+- 0.01219	1.04+- 0.13	0.3
K	IC8	0.15200+- 0.01520	0.25484+- 0.02997	1.68+- 0.26	3.1
Ca	IC9 *	0.39200+- 0.03920	0.42368+- 0.03349	1.08+- 0.14	0.6
Ti	IC10 *	0.01150+- 0.00115	0.01488+- 0.00544	1.29+- 0.49	0.6
V	IC11 *	0.00517+- 0.00052	0.00481+- 0.00082	0.93+- 0.18	-0.4
Cr	IC12 *	0.01610+- 0.00161	0.01774+- 0.00180	1.10+- 0.16	0.7
Mn	IC13 *	0.02340+- 0.00234	0.01625+- 0.00437	0.69+- 0.20	-1.4
Fe	IC14 *	0.19700+- 0.01970	0.70048+- 0.27073	3.56+- 1.42	1.9
Ni	IC15 *	0.00943+- 0.00094	0.00935+- 0.00087	0.99+- 0.14	-0.1
Cu	IC16 *	0.01250+- 0.00125	0.01099+- 0.00128	0.88+- 0.13	-0.8
Zn	IC17	0.00712+- 0.00071	0.01956+- 0.00206	2.75+- 0.40	5.7
Se	IC18 *	0.01030+- 0.00103	0.00040+- 0.00644	0.04+- 0.62	-1.5
Br	IC19	0.00862+- 0.00086	0.00032+- 0.00060	0.04+- 0.07	-7.9
Pb	IC20	0.00971+- 0.00097	0.03177+- 0.00703	3.27+- 0.79	3.1
BC	IC21 *	2.13000+- 0.21300	1.97090+- 0.20992	0.93+- 0.14	-0.5

**Localidade 8: CARIACICA**

## FITTING STATISTICS:

R SQUARE 0.96                      % MASS 98.8  
 CHI SQUARE 3.76                      DEGREES FREEDOM 6

## SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES:

EST CODE	NAME	SCE( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Std Err	Tstat
YES 2	OIL_COMB	0.14627	0.03331	4.39087
YES 4	VEICULOS	4.87030	0.67649	7.19942
YES 5	SANDSTON	14.87691	1.64153	9.06286
YES 23	COQUERIA	0.92777	0.37214	2.49307
YES 26	SINT_FIN	0.34214	0.04692	7.29202
YES 31	AMT_CAR	0.08846	0.02283	3.87516

-----  
 21.25186

## MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: FINE

21.5+- 2.2

## Eligible Space Collinearity Display

=====

ELIGIBLE SPACE DIM. = 6 FOR MAX. UNC. = 4.30000 (20.% OF TOTAL MEAS. MASS)

## 1 / Singular Value

-----

0.01981 0.03016 0.04118 0.36057 0.63665 1.66019

-----

## NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 6 FOR MIN. PROJ. = 0.50

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

-----

1.0000 2    1.0000 4    1.0000 5    1.0000 22    1.0000 26  
 1.0000 31

-----

## ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES

COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE COEFF. SOURCE SCE    Std Err

=====

## SPECIES CONCENTRATIONS:

SPECIES	FIT	MEASURED	CALCULATED	CALCULATED MEASURED	RESIDUAL UNCERTAINTY
TOTAL	IC1	21.50000+- 2.15000	21.25186+- 1.52151	0.99+- 0.12	-0.1
Na	IC2	1.43000+- 0.14300	0.05021+- 0.01332	0.04+- 0.01	-9.6
Mg	IC3	0.85700+- 0.08570	0.10486+- 0.01304	0.12+- 0.02	-8.7
Al	IC4 *	0.43000+- 0.04300	0.58217+- 0.04142	1.35+- 0.17	2.5
P	IC5	0.01460+- 0.00146	0.00653+- 0.00110	0.45+- 0.09	-4.4
S	IC6 *	0.32800+- 0.03280	0.24966+- 0.01783	0.76+- 0.09	-2.1
Cl	IC7 *	0.07750+- 0.00775	0.09703+- 0.00820	1.25+- 0.16	1.7
K	IC8	0.33300+- 0.03330	0.25963+- 0.01788	0.78+- 0.09	-1.9
Ca	IC9 *	0.61200+- 0.06120	0.65987+- 0.05926	1.08+- 0.14	0.6
Ti	IC10 *	0.04390+- 0.00439	0.03569+- 0.00510	0.81+- 0.14	-1.2
V	IC11	0.00899+- 0.00090	0.00274+- 0.00063	0.31+- 0.08	-5.7
Cr	IC12 *	0.01600+- 0.00160	0.01261+- 0.00119	0.79+- 0.11	-1.7
Mn	IC13	0.12100+- 0.01210	0.00326+- 0.00225	0.03+- 0.02	-9.6
Fe	IC14 *	0.34600+- 0.03460	0.27352+- 0.01602	0.79+- 0.09	-1.9
Ni	IC15 *	0.00549+- 0.00055	0.00562+- 0.00063	1.02+- 0.15	0.2
Cu	IC16 *	0.01260+- 0.00126	0.01220+- 0.00111	0.97+- 0.13	-0.2
Zn	IC17 *	0.03400+- 0.00340	0.03612+- 0.00236	1.06+- 0.13	0.5
Se	IC18 *	0.01250+- 0.00125	0.01204+- 0.00580	0.96+- 0.47	-0.1
Br	IC19	0.01130+- 0.00113	0.00029+- 0.00053	0.03+- 0.05	-8.8
Pb	IC20 *	0.01540+- 0.00154	0.01578+- 0.00590	1.02+- 0.40	0.1
BC	IC21	5.62000+- 0.56200	1.60931+- 0.10121	0.29+- 0.03	-7.0