

# **Modelo Receptor - Estudo de Caracterização de Aerossóis na Região Metropolitana de São Paulo - Cerqueira César**

## **SUMÁRIO**

Nos períodos de julho a outubro de 1993 e de agosto de 1996 a abril de 1997, foram coletadas amostras de material particulado inalável na região de Cerqueira César, município de São Paulo, separadas em duas frações de tamanho, a saber, partículas inaláveis finas, até 2,5  $\mu\text{m}$ , e partículas inaláveis grossas, de 2,5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ . As amostras foram analisadas pelas técnicas de fluorescência de raios-X, gravimetria, cromatografia iônica e determinação dos teores de carbono com detecção por infravermelho não dispersivo.

Este monitoramento teve por objetivo identificar as principais fontes de material particulado inalável na região, bem como estimar as contribuições destas fontes, empregando-se Modelo Receptor. O Balanço Químico de Massas das amostras mostrou que para o particulado inalável fino foram preponderantes as emissões veiculares. No caso do material particulado inalável grosso, são mais significativas as poeiras ressuspensas do solo, embora as fontes veiculares também contribuam de forma importante com a emissão de material particulado nesta faixa de tamanho.

## **1. INTRODUÇÃO**

A Região Metropolitana de São Paulo possui uma rede automática de avaliação da qualidade do ar que desde 1981 monitora os parâmetros partículas inaláveis, dióxido de enxofre, monóxido de carbono, ozônio e dióxido de nitrogênio. Uma análise dos dados acumulados no período de 1981 a 1995 mostrava que o material particulado inalável é um dos que mais se destaca, tanto pelas altas concentrações quanto pelo grande número de ultrapassagens de padrão e de estados de atenção então atingidos <sup>(1)</sup>.

Em dezembro de 1979, a CETESB iniciou o programa de controle das emissões de material particulado emitido pelas principais fontes industriais da RMSP, tendo como objetivo diminuir as concentrações de partículas em suspensão para valores abaixo do padrão primário de qualidade do ar. Alguns anos após, observou-se que, muito embora o plano estivesse implementado, os níveis de concentração de partículas inaláveis continuavam altos. Tal fato gerou investimentos da CETESB no sentido de capacitar-se tecnicamente para investigar as origens dessas partículas, ou seja, identificar as principais fontes que contribuíam para o problema e, assim, rever e aperfeiçoar o programa de controle de fontes iniciado em 1979.

Com esse objetivo, a CETESB iniciou estudos na RMSP em 1987, classificando as partículas em diferentes tamanhos, investigando suas composições químicas e as várias categorias de fontes e suas contribuições, utilizando um modelo matemático denominado “modelo receptor”. Nesse estudo <sup>(2)</sup>, destacou-se a significativa contribuição dos veículos automotores. Esta informação forneceu subsídios importantes para que a CETESB pudesse orientar seus programas de controle das fontes na RMSP quanto às partículas.

Atualmente, apesar do atendimento por parte das indústrias aos requisitos de controle, persistem violações do padrão de qualidade do ar para particulados em vários pontos da RMSP, o que indica a prevalência de outras fontes de emissão desse poluente <sup>(3)</sup>.

## **2. OBJETIVOS**

Este estudo tem por objetivo principal a identificação das principais fontes de emissão das partículas inaláveis na região de Cerqueira César, na cidade de São Paulo. Além de identificar as fontes, o estudo visa quantificar a participação das várias categorias de fontes pela aplicação do “modelo receptor”, bem como os principais constituintes químicos das partículas, tendo por base o conjunto das amostras coletadas na estação de Cerqueira César. Amostras coletadas em Guarulhos e em São Caetano do Sul foram processadas e seus resultados serão consolidados em relatórios.

### 3. MODELO RECEPTOR

#### 3.1. PRINCÍPIO DO MÉTODO

A atmosfera urbana é um sistema extremamente complexo, composto por gases e por material particulado formados por uma grande variedade de compostos orgânicos e inorgânicos, sendo que tanto fontes naturais quanto fontes antropogênicas contribuem para esta mistura. Assim, os aerossóis e partículas presentes na atmosfera podem ser provenientes de emissões de poeiras fugitivas, resultantes de operações de moagem, queima a céu aberto etc., além de poeiras e vapores provenientes de fontes móveis e estacionárias. E ainda, podem se formar na atmosfera a partir de gases e vapores produzidos por algum dos seguintes processos: reações químicas entre poluentes gasosos, reações químicas entre poluentes gasosos na superfície de partículas já existentes, aglomeração de aerossóis, reações fotoquímicas em presença de compostos orgânicos, etc<sup>(2)</sup>.

Para que se possa avaliar a contribuição das fontes individuais de poluição neste sistema, existem dois tipos de modelos matemáticos: os modelos receptores e os de emissão. Os de emissão partem das taxas de emissão e fatores de dispersão para fontes específicas e calculam o impacto destas fontes no sítio receptor. A partir dos inventários de emissão e informações meteorológicas adequadas, estes modelos conseguem fazer uma estimativa das concentrações de poluentes gasosos devidos a fontes específicas. Estes modelos, porém, não se mostram muito adequados no caso do material particulado, pois as emissões são muito dispersas e de difícil quantificação, sendo produzidas tanto por fontes pontuais quanto por fontes não pontuais, isto é, cada pedaço de superfície (por exemplo, ruas não pavimentadas, pilhas de materiais etc) atingida pelo vento é um emissor potencial e os fatores de emissão por unidade de área são difíceis de estimar e apresentam grande variabilidade<sup>(4)</sup>.

Os modelos receptores, por outro lado, no caso de aerossóis, se baseiam em propriedades do aerossol que são comuns à fonte e ao receptor e que são características de determinado tipo de fonte, tais como composição química e tamanho.

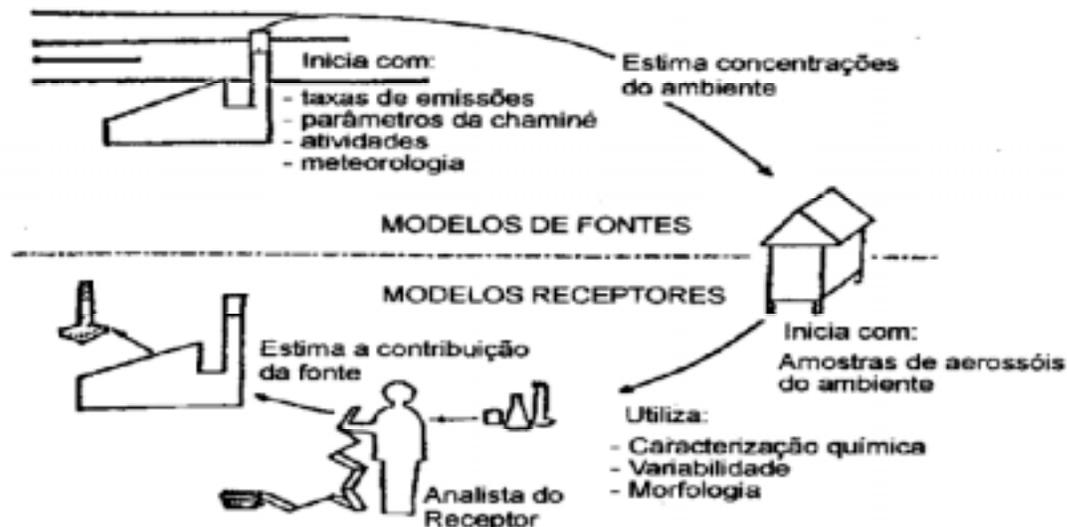


Figura 1 - Modelo de emissão e recepção

O fundamento de todos os modelos receptores é o argumento de conservação de massa. Existem várias maneiras de se trabalhar este argumento e chegar à formulação básica do modelo de balanço químico de massa (BQM).

O modelo utilizado neste estudo é baseado na conservação da composição química relativa do aerossol, desde o momento em que ele é emitido até sua chegada no sítio receptor.

Considerando-se  $p$  fontes emitindo cada uma massa  $M_j$  no sítio receptor, então a massa total coletada em um filtro no sítio receptor é:

$$m_j = \sum_{j=1}^p M_j \quad (1)$$

assume-se, assim, que a massa depositada em cada filtro é uma contribuição linear da massa de cada fonte.

A massa de uma dada espécie química  $m_i$ , é expressa por:

$$m_i = \sum_{j=1}^p M_{ij} = \sum_{j=1}^p F'_{ij} M_j \quad (2)$$

onde  $M_{ij}$  é a massa da espécie  $i$  originária da fonte  $j$ , e  $F'_{ij}$  é a fração de massa da espécie química  $i$  na massa proveniente da fonte  $j$ , como coletada no receptor.

Assume-se que a massa de cada componente químico individual é conservada, de forma que

$$F_{ij} = F'_{ij} \quad (3)$$

Onde,  $F_{ij}$  é a fração da espécie química  $i$  emitida pela fonte  $j$ .

Substituindo-se a equação 2 na equação 1, e dividindo-se a equação 1 por  $m$ , sendo  $m$  a massa coletada no sítio receptor, tem-se:

$$m_i/m = \sum_{j=1}^p F_{ij} m_j/m \quad (4)$$

ou

$$C_i = \sum_{j=1}^p F_{ij} S_j \quad (5)$$

onde  $C_i$  é a concentração da espécie  $i$  medida no sítio receptor e  $S_j$  a contribuição da fonte  $j$ .

Se são conhecidos  $C_i$  e  $F_{ij}$  no receptor para as  $p$  fontes que são suspeitas de afetarem o sítio receptor e  $p \leq n$  (onde  $n$  é o número de espécies químicas), tem-se um conjunto de  $n$  equações simultâneas onde  $S_j$  pode ser calculada pelo método dos mínimos quadrados<sup>(3)</sup>.

A aplicação do modelo de balanço químico de massa deve ser consistente com alguns princípios, caso contrário pode-se incorrer em erros que invalidem as estimativas de contribuição das fontes.

É uma premissa básica do modelo que a composição fracional das fontes seja a mesma no receptor e na fonte, ou seja, não ocorrem reações químicas ou outras modificações atmosféricas, como condensação, volatilização, sedimentação, etc., que alterem o perfil das emissões de material particulado durante o transporte entre a fonte e o receptor. Duas outras premissas são necessárias para a resolução do sistema de equações lineares. O número de fontes,  $p$ , tem que ser menor que o número de espécies medidas,  $n$ , e as composições das  $p$  fontes têm que ser linearmente independentes entre si, pois perfis de fontes colineares ou quimicamente similares podem interagir de modo a introduzir valores grandes de incerteza nas estimativas de contribuição das fontes. Além disso, outras condições devem ser satisfeitas para que se possa aplicar o modelo: que as principais fontes que potencialmente contribuem para o receptor sejam caracterizadas e que as amostras sejam coletadas em número suficiente e analisadas para uma variedade de espécies químicas, por métodos analíticos que permitam que as concentrações da maioria das espécies sejam determinadas acima dos limites de detecção. As incertezas destas medidas devem ser conhecidas ou estimadas<sup>(4)</sup>.

## **4. PARTE EXPERIMENTAL**

### **4.1. AMOSTRAGEM**

#### **4.1.1. COLETA DE AMOSTRAS AMBIENTAIS**

As amostras foram coletadas na estação de amostragem da rede telemétrica, localizada no pátio da Faculdade de Saúde Pública da USP, Av. Dr. Arnaldo, nº 725, no bairro de Cerqueira César, distante cerca de 50 metros de uma edificação e a cerca de 7 metros de uma avenida com intenso tráfego de veículos automotores. A altura de captação foi de aproximadamente 3,5 metros do nível do solo. Para coleta das amostras foram usados amostradores dicotômicos, equipados com filtros de teflon e filtros de quartzo. O amostrador dicotômico é um impactador virtual que separa aerodinamicamente partículas em duas frações de tamanho, a saber: 0 a 2,5  $\mu\text{m}$ , denominadas partículas finas inaláveis ( $\text{MP}_{2,5}$ ), e de 2,5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ , denominadas partículas grossas inaláveis, neste relatório denominadas partículas finas e grossas, respectivamente.

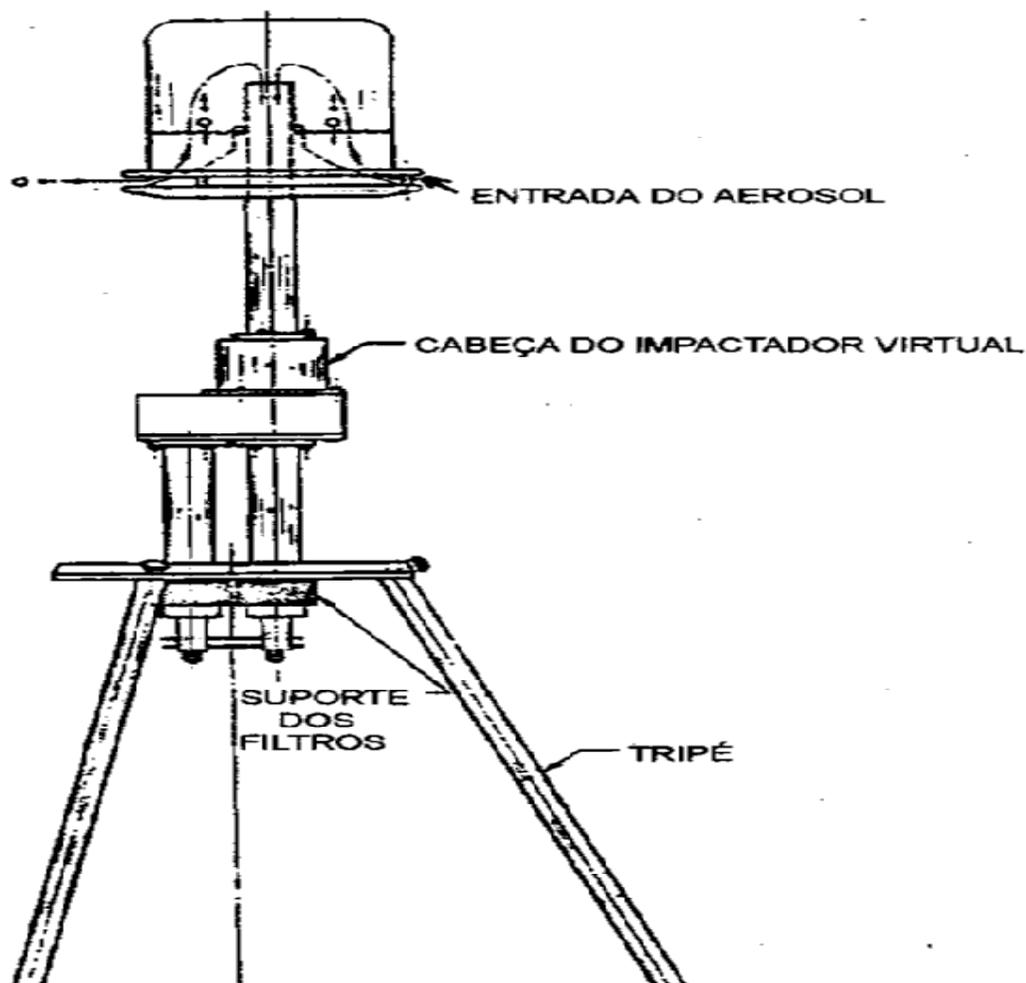


Figura 2 - Amostrador dicotômico

As amostragens foram realizadas em dois períodos distintos, de julho a outubro de 1993 e de agosto de 1996 a abril de 1997, num total de 28 amostras.

#### 4.1.2. AMOSTRAGEM DE FONTES

Várias categorias de fontes, como poeira de rua, emissão veicular etc., contêm muitas fontes individuais cujas composições das emissões podem variar consideravelmente. Assim, a caracterização das principais fontes foi efetuada simultaneamente com as amostragens ambientais.

##### 4.1.2.1. FONTES ESTACIONÁRIAS

Algumas assinaturas de fontes estacionárias usadas neste estudo foram obtidas nos estudos realizados em 1985 na área industrial de Cubatão e em 1987 na RMSP. Para as amostragens, foi utilizado um método de diluição especial, conforme ilustra a figura 3.

Devido às altas concentrações das amostras na fonte, é necessário que seja feita uma diluição. Para tanto, o ar atmosférico usado na diluição passa por um filtro que retém as partículas, de modo que não contamine as amostras. Este processo permite a coleta de partículas representativas da emissão na saída da chaminé, onde ocorrem processos de resfriamento e diluição, permitindo, ainda, a classificação das partículas em duas faixas de tamanho: menores que  $2,5 \mu\text{m}$  e entre  $2,5 \mu\text{m}$  e  $10 \mu\text{m}$ .

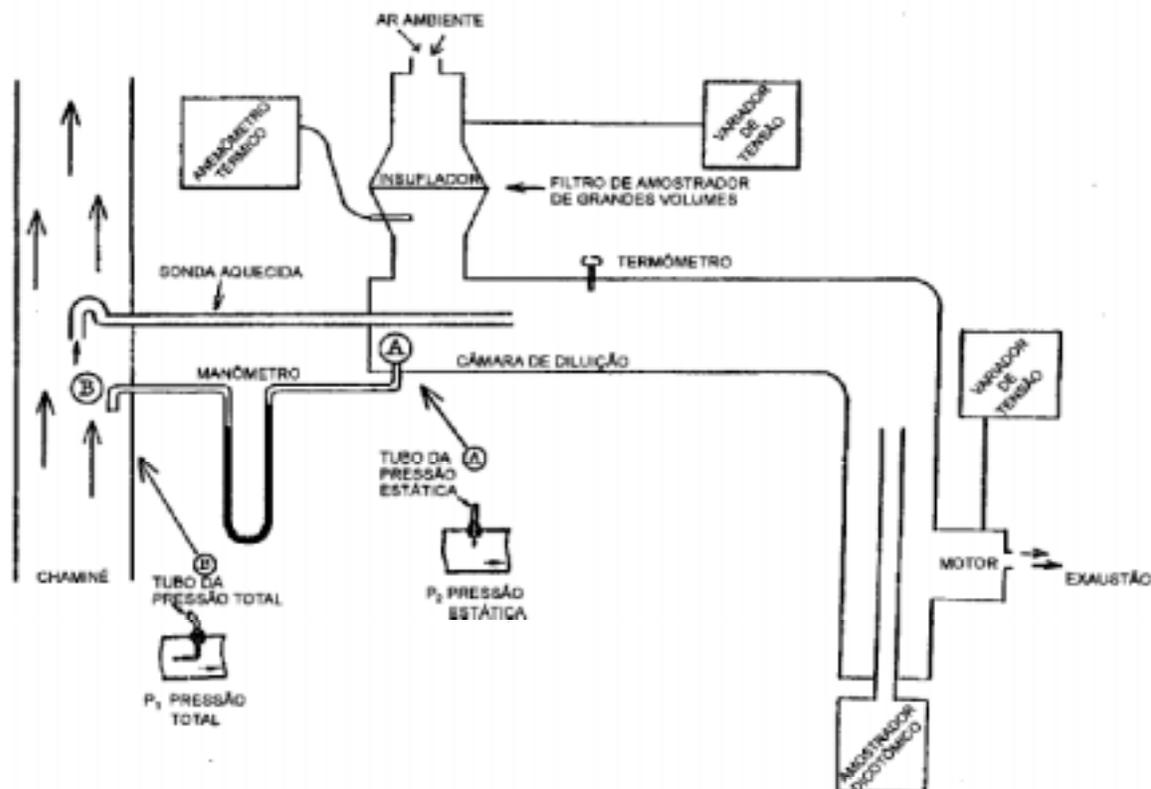
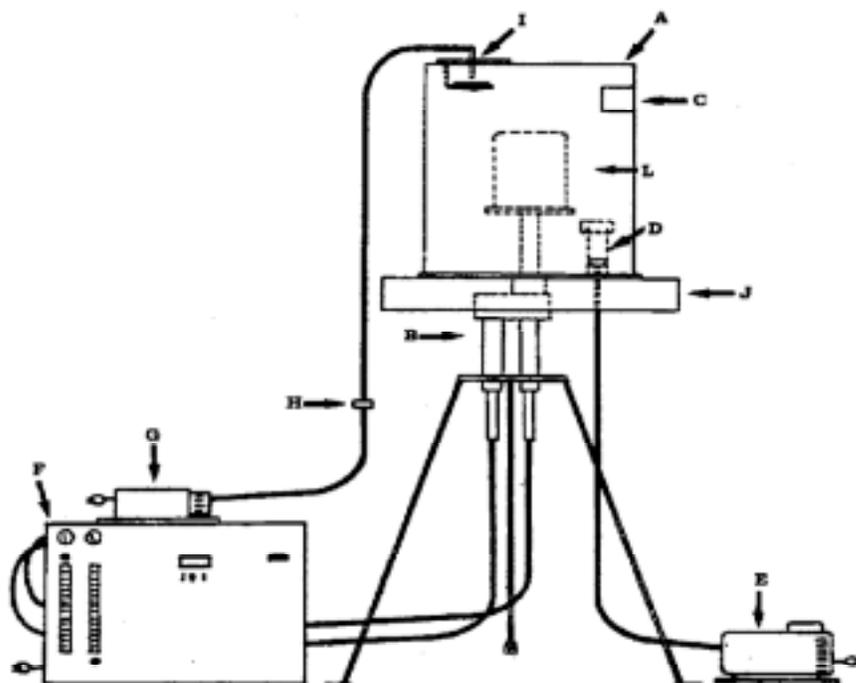


Figura 3 - Sistema de amostragem de chaminé

#### 4.1.2.2. AMOSTRAGEM DE POEIRA DE RUA

No curso deste estudo, foram coletadas amostras de poeira de rua, durante os períodos de coleta das amostras ambientais, em 1993 e em 1996/97. O equipamento de amostragem consiste em um motor de Amostrador de Grande Volume (AGV) e um suporte de filtro ao qual se adapta mangueira e um cone para captação das amostras. As amostras coletadas são secas a temperatura inferior a  $100^\circ\text{C}$  e separadas por peneiramentos sucessivos. A fração correspondente ao tamanho  $< 38 \mu\text{m}$  é submetida a uma operação de ressuspensão, de maneira a se obter amostras classificadas em termos de tamanho e depositadas em filtros de forma adequada às análises. Para tanto, usa-se um amostrador dicotômico e uma câmara de ressuspensão. Cada etapa da operação é feita com pequenas quantidades da amostra de tamanho inferior a  $38 \mu\text{m}$ , aproximadamente  $100 \text{ mg}$ , e a ressuspensão é repetida até que se tenha nos filtros massa adequada para análise, entre  $0,5 \text{ mg}$  a  $3 \text{ mg}$ .

As amostras de poeira de rua foram coletadas nas proximidades dos locais em que foram coletadas as amostras ambientais.



- A - CÂMARA DE RESSUSPENSÃO
- B - AMOSTRADOR DICOTÔMICO
- C - FILTRO DA ENTRADA DO AR DE DILUIÇÃO
- D - SUPORTE DE FILTRO DO AMOSTRADOR DE PEQUENOS VOLUMES
- E - BOMBA DO AMOSTRADOR DE PEQUENOS VOLUMES
- F - UNIDADE DE CONTROLE DO AMOSTRADOR DICOTÔMICO
- G - BOMBA DE AR INSUFLADORA PARA RESSUSPENSÃO
- H - FILTRO DE AR DA LINHA
- I - DISPOSITIVO SUPORTE PARA VIDRO DE RELÓGIO
- J - PLATAFORMA DE RESSUSPENSÃO
- L - CABEÇA COLETORA DO AMOSTRADOR DICOTÔMICO

Figura 4 - Câmara de ressuspensão

#### 4.1.2.3. AMOSTRAGEM DE EMISSÕES VEICULARES

A caracterização das emissões diretamente nos dutos de escapamento deve ser feita com diluição e resfriamento dos gases emitidos. Porém um grande empecilho para estes testes individuais é a variabilidade da composição das emissões como função do tipo de carro, do ciclo de direção, regulagem do motor e do combustível. Assim, visando a obtenção de informação mais representativa da frota de veículos automotores, optou-se pela amostragem em túneis, considerando-se que nestes locais a atmosfera é resultante da contribuição individual dos diferentes veículos movidos a álcool, gasool (gasolina com 22% de etanol) e diesel. As amostras foram coletadas em vários locais e em períodos diferentes, visando obter um arquivo abrangente de assinaturas de fontes de emissões veiculares, a saber, Túnel Nove de Julho, S.P., em 1989, 1993 e 1997; Túnel Joá Penteadado, em Campinas, em 1994; Túnel Jânio Quadros, S.P., em 1995; Túnel Anhangabau, S.P., em 1996. Para tanto, foram instalados dois amostradores dicotômicos com filtros de fibra de vidro e de teflon a cerca de

20 m antes da saída dos túneis. Simultaneamente, foram feitas contagens dos veículos circulantes em cada local durante o período de amostragem, distinguindo-se os movidos a diesel dos que usavam outros combustíveis (gasool ou álcool), obtendo-se assim informações a respeito da frota. Também foram coletadas amostras de poeira de rua no túnel, pois a literatura<sup>(3)</sup> diz que, em estudos de material particulado na atmosfera, a ressuspensão de poeira de rua produzida pelo tráfego de veículos é significativa, desta forma, em algumas amostras provenientes de emissão veicular, é necessário subtrair a contribuição dessa fonte para a obtenção da assinatura de fonte exclusiva de veículos.

## 4.2. ANÁLISE

As amostras ambientais e de fontes foram coletadas em filtros de teflon, para as análises gravimétricas, de fluorescência de raios-x e cromatografia iônica, e em filtros de quartzo para a determinação dos teores de carbono, utilizando-se as técnicas descritas a seguir.

### 4.2.1. GRAVIMETRIA

As massas das partículas coletadas em filtros de teflon foram determinadas por pesagem em micro-balança. Os filtros utilizados foram condicionados para pesagem, antes e depois da amostragem, em câmara com umidade relativa controlada (cerca de 40%), evitando-se assim alterações de umidade que poderiam interferir nas massas a serem determinadas. Outra possível fonte de interferência na operação de pesagem é a presença de cargas eletrostáticas, que são neutralizadas usando-se uma fonte radioativa (Am-241). A quantidade mínima detectável é 1 µg, requerendo-se que a massa de amostra coletada seja, pelo menos, 100 µg com uma precisão de ± 10%. Replicatas foram pesadas em cerca de 10% dos filtros, admitindo-se diferenças de no máximo 10 µg. Caso isso não ocorresse, todo o lote era pesado novamente. Além disso, um filtro não amostrado foi utilizado como referência durante todo o estudo, servindo para verificar a variabilidade da operação de pesagem.

### 4.2.2. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Os filtros de teflon contendo o material particulado coletado pelos amostradores dicotômicos foram analisados por fluorescência de raios-X, utilizando-se um analisador EGG & ORTEC - TEFA - III, modelo 6143-60. O espectrômetro de raios-X consiste basicamente de um detector de Si(Li), de amplificador e de um analisador de altura de pulso, que mede a energia e intensidade características da radiação gerada. As amostras foram manuseadas em capela de fluxo laminar, com uso de luvas para evitar possíveis contaminações. Nesta técnica de análise, as amostras posicionadas em um suporte dentro de uma câmara fechada são irradiadas com raios-X e a densidade de radiação secundária, proveniente dos átomos excitados, é medida. O tubo de raios-X usado no equipamento dispõe de 2 alvos metálicos (W e Mo), que são submetidos a alta voltagem (até 50 kV). Para obtenção de uma radiação monocromática para excitação utilizaram-se, em algumas condições, filtros de cobre e molibdênio para os raios-X primários. Para análise de cada

amostra, foram utilizadas 3 condições de excitação (Tabela 1), visando otimizar a sensibilidade da análise para grupos de diferentes elementos.

Tabela 1 - Condições de operação do aparelho de fluorescência de raios-X

PARÂMETRO	CONDIÇÃO 1	CONDIÇÃO 2	CONDIÇÃO 3
elemento do anodo	Mo	Mo	W
voltagem do tubo (kV)	50	15	35
corrente do tubo ( $\mu$ A)	200	200	200
Elemento do filtro	Mo	-	Cu
Faixa de energia (keV)	0 - 40	0 - 10	0 - 20
Elementos analisados	Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb	Al, Si, P, K, Ca	S, Cl, Ti, V, Cr, Mn

O instrumento foi calibrado com padrões certificados, cada padrão consistindo de um filtro sobre o qual foi depositada uma fina camada de um único elemento químico, ou ainda uma camada de solução multielemento. Os padrões de silício e alumínio foram depositados na forma de partículas.

Para cada conjunto de 10 amostras analisadas, foram analisados um branco e um padrão de controle de qualidade multielemento. As concentrações medidas do padrão de controle foram comparadas com os valores nominais. Caso se observasse um desvio maior que 10% para qualquer dos elementos do controle, o lote todo era reanalisado.

#### 4.2.3. CROMATOGRAFIA IÔNICA

As amostras coletadas em filtros de teflon, depois de analisadas por fluorescência de raios-X, foram extraídas em 20 mL de solução eluente,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2,2 mM) e  $\text{NaHCO}_3$  (2,8 mM), e analisadas em um cromatógrafo Shimadzu, modelo 10 A, equipado com detector de condutividade, utilizando-se solução eluente a uma vazão de 2,0 L/min. A coluna utilizada para separação foi da marca Dionex e supressora modelo AMMS-II. O regenerante foi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50 mM), e o volume do “loop” de injeção foi 50  $\mu$ L. Foram analisados os seguintes ânions: fluoreto, cloreto, fosfato, nitrato e sulfato.

#### 4.2.4. DETERMINAÇÃO DE CARBONO

Para determinação dos teores de carbono, as amostras de material particulado foram coletadas em filtros de quartzo. Neste método, uma fração do filtro de 0,242  $\text{cm}^2$  é oxidada em um forno sob um fluxo de argônio com 2% de oxigênio, a 450°C, para a determinação de carbono orgânico, e a 700°C, para carbono elementar. A total oxidação do material carbonáceo é garantida pela passagem através de um leito de  $\text{CuO}$  sólido. O  $\text{CO}_2$  gerado passa por um frasco lavador contendo solução de ácido fosfórico, sendo quantificado em um detector infra-vermelho não dispersivo. O aparelho utilizado para análise foi um

Dhorman Carbon Analyzer, modelo DC-85, adaptado.

Como padrões, foram usadas soluções de hidrogenoftalato de potássio e carbonato de sódio, para determinação de carbono orgânico e de carbono elementar. Usou-se ainda, como controle, um filtro de fibra de vidro com amostra de material particulado coletado da atmosfera com teor conhecido de carbono. Tanto os padrões quanto o controle eram analisados no início e no fim do dia, sendo que qualquer desvio dos resultados implicava em uma checagem rigorosa de todo o sistema, vazão dos gases, temperatura do forno, eficiência do catalisador, etc. Detectado e corrigido o problema, todo o lote de amostras era reanalisado.

## **5. RESULTADOS**

### **5.1. MODELO RECEPTOR - BALANÇO QUÍMICO DE MASSA**

O modelo de balanço químico de massa consiste de um conjunto de equações lineares que expressam as concentrações ambientais de espécies químicas como a soma de produtos de contribuição de fontes e composição de fontes. A contribuição da fonte é a parte não conhecida.

Visando estimar as contribuições das fontes que melhor possam explicar as propriedades químicas das espécies ambientais medidas, usou-se o software distribuído pela EPA com a versão 7 do CMB (Chemical Mass Balance), cujas mudanças com relação à versão anterior (CMB 6.0) são tanto internas, para permitir cálculos mais rápidos, quanto externas, afetando a maneira como o usuário interage com o modelo.

Para orientar quanto à estratégia para obtenção de resultados válidos, foi usado o Protocolo para Aplicação e Validação do Modelo de Balanço Químico de Massa (U.S.EPA 1987 b)<sup>4</sup>, que fornece orientações sobre aplicabilidade do modelo, premissas sobre as quais o modelo se apoia e interpretação dos resultados, conforme o diagrama apresentado a seguir.

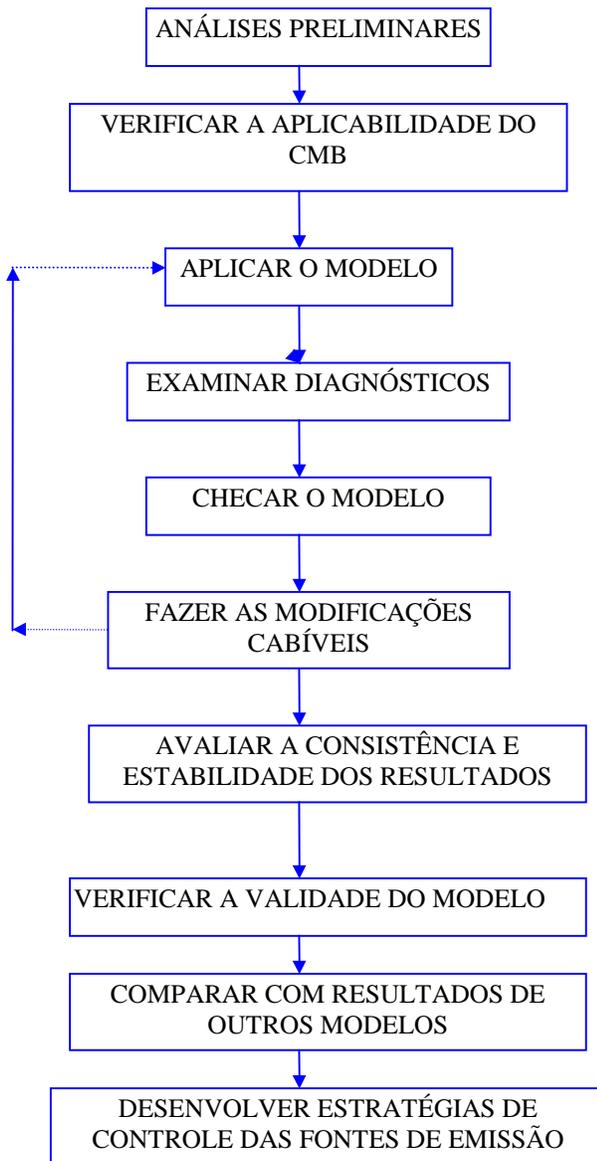


Figura 5 - Diagrama de blocos descrevendo os passos para aplicação e validação do modelo

## 5.2. APRESENTAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados do BQM para as amostras ambientais são apresentados na forma tabular, detalhadamente, no anexo 1.

Cada amostra é identificada com um código em que o primeiro caractere indica o método de amostragem (D para Dicotômico), o segundo o ano (por exemplo, 3 para 1993), o terceiro identifica o local de amostragem (Q para Cerqueira César), e os dois seguintes correspondem ao número da amostra.

No cabeçalho da tabela é informada a data de amostragem, o horário de início e o tempo de duração, bem como a que fração do material particulado (partículas finas ou grossas), corresponde a amostra analisada. São ainda fornecidos neste campo os resultados de três testes estatísticos que são usados para avaliar se as concentrações das espécies calculadas pelo modelo se ajustam bem às medidas ambientais. São eles: a porcentagem da massa total explicada (% MASS), o R-quadrado, que é uma medida da variância nos dados das espécies ambientais que são explicadas pelos valores das espécies usadas no ajuste, e o CHI-quadrado, que é inversamente proporcional ao quadrado das incertezas nas assinaturas das fontes e nos dados do receptor.

A seguir, aparecem as estimativas de contribuição das fontes (SCE), e as incertezas destas estimativas (STD ERR) para cada categoria de fontes que foi previamente associada ao modelo, bem como a relação entre a estimativa de contribuição da fonte e o desvio padrão (TSTAT). O modelo produz estas estimativas fazendo um ajuste das variâncias ponderadas por mínimos quadrados.

Os elementos assinalados com asterisco são aqueles usados para ajuste do modelo e cujas relações C/M (concentração calculada pelo modelo/ concentração medida) são as mais importantes uma vez que os mesmos foram selecionados por serem representativos das fontes.

Além disso, são fornecidas três informações adicionais que ajudam a identificar a qualidade do ajuste, indicando se são necessárias outras informações para melhorar a explicação. A saber, U/S-Clusters, indicando se há fontes similares que podem interferir na capacidade do modelo de estimar as contribuições individuais; Ratio-C/M, que é a relação entre a concentração calculada pelo modelo e a concentração medida de uma dada espécie; Ratio-R/U, correspondendo à diferença entre o valor calculado pelo modelo e o valor medido dividido pela incerteza desta diferença, e que, assim como a relação C/M, é usado para identificar espécies cujas concentrações foram superestimadas ou subestimadas pelo modelo.

As tabelas a seguir apresentam um sumário das informações fornecidas pelo modelo.

Tabela 2 - Indicadores para interpretação do modelo de balanço químico de massas

<b>Indicadores de contribuição da fonte</b>	<b>Abreviação</b>	<b>Descrição</b>
estimativa de contribuição da fonte	SCE	estimativa de contribuição da fonte em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .
desvio padrão	STD ERR	indicativo da precisão ou incerteza da SCE. <b>Objetivo: &lt;&lt;SCE</b>
estatística t	T-STAT	estatística utilizada para interpretar o desvio padrão. É a relação entre SCE e STDERR. Um T-STAT elevado sugere uma contribuição não nula da fonte. <b>Objetivo: &gt;2,0</b>
R-quadrado	R-SQUARE	estatística usada para medir a variância das concentrações das espécies ambientais, explicada pela concentração calculada. Varia de 0 a 1. <b>Objetivo: 0,8 a 1,0</b>
Qui-quadrado	CHI-SQUARE	estatística similar ao r-quadrado, exceto pelo fato de também considerar as incertezas das concentrações calculadas. Um elevado qui-quadrado sugere que o modelo não explicou bem os dados das espécies. <b>Objetivo: 0 a 4</b>
massa percentual	% MASS	estatística usada para checar a % em massa (na fração analisada), explicada pela soma das SCE's. <b>Objetivo: (100 ±20)%</b>
graus de liberdade	DF	estatística que mostra a diferença entre o número de espécies selecionadas e o número de fontes consideradas. <b>Objetivo: &gt; 5</b>
local/amostra	SITE, ETC.	informações a respeito das amostras
<b>Indicadores de incerteza/similaridade</b>	<b>Abreviação</b>	<b>Descrição</b>
grupos de incertezas/similaridades	U/S-CLUSTERS	diagnóstico: mostra grupos de fontes que não podem ser bem distinguidas pelo modelo e que provavelmente interferem na capacidade do modelo de dar uma boa estimativa de contribuição das fontes. <b>Objetivo: sem “clusters”</b>
soma de fontes combinadas	SUM ±	estima a soma das SCE's das fontes em um “cluster” e o desvio padrão da soma. Não é necessária se as assinaturas das fontes nos “clusters” puderem ser melhoradas. O desvio padrão da soma é dado após o sinal ±.

Indicadores de concentração das espécies	Abreviação	Descrição
espécies selecionadas	I	um sinal * na coluna indica que a espécie está sendo considerada no ajuste
espécies cujos resultados de análise estão ausentes	M	M na coluna indica resultado de análise ausente.
concentração medida da espécie	MEAS	a concentração da espécie na amostra ambiental, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , inclusive a incerteza, está incluída no arquivo de dados.
concentração calculada	CALC	concentração calculada pelo modelo, inclusive incerteza, para cada espécie selecionada.
relação entre concentração calculada e medida	RATIO C/M	mostra a relação C/M e a incerteza da relação. É usada para identificar espécies que foram superestimadas ou cujas concentrações foram consideradas menores pelo modelo. <b>Objetivo: 0,5 a 2,0</b>
razão da diferença CALC-MEAS pela incerteza da diferença	RATIO R/U	é a diferença entre o valor calculado e o valor medido (CALC-MEAS), dividida pela incerteza da diferença. É usada para identificar espécies cujas concentrações foram superestimadas ou subestimadas pelo modelo. <b>Objetivo: &lt; 2,0</b>

Além destes indicadores, que são apresentados no relatório impresso, há outros indicadores de controle que podem ser acessados durante a aplicação do modelo.

Tabela 3: Indicadores para interpretação do modelo de balanço químico de massas, não apresentados no relatório impresso.

Indicador de controle	Abreviação	Descrição
contribuição da fonte para a espécie	SSCONT	mostra que fração de concentração de uma dada espécie corresponde a cada fonte. É usado para identificar as fontes que são responsáveis por uma espécie em particular. Pode ser >1 para uma dada fonte se a espécie foi superestimada no ajuste.
Matriz pseudo-inversa, normalizada, modificada	MPIN	indica o grau de influência que a concentração de cada espécie tem na contribuição e desvio padrão da categoria de fonte correspondente. MPIN é normalizado, podendo variar de -1 a +1. Espécies com valores absolutos de MPIN entre <b>1 e 0,5</b> são associadas como <b>espécies influentes</b> . Espécies não influentes têm valores de MPIN iguais ou inferiores a 0,3. Espécies com valores absolutos entre 0,3 e 0,5 são ambíguas, sendo geralmente consideradas não influentes.

### 5.3. SELEÇÃO DAS FONTES

Para configurar o modelo, foram selecionadas algumas assinaturas de fontes, de acordo com os seguintes critérios:

- incluíram-se fontes em geral presentes em toda área urbana, tais como emissões veiculares, queima de óleo combustível e poeira ressuspensa.
- fontes naturais, como aerossol marinho.
- fontes usadas para avaliação de aerossóis secundários, como por exemplo sulfatos, nitratos e carbono.
- outras categorias de fontes que, se presume, contribuem para uma parcela do material coletado no receptor como, por exemplo, emissões provenientes de queima de biomassa.
- fontes industriais cujas emissões poderiam estar poluindo a bacia aérea. É importante lembrar que, para uso em modelos receptores, as características das fontes que são relevantes são aquelas percebidas no receptor. Assim, devido à condensação de vapores, deposição de partículas maiores, etc., os materiais coletados em chaminés, especialmente aqueles a altas temperaturas, com frequência não representam as partículas provenientes da fonte conforme observadas no receptor vários quilômetros distante. Assim, para amostragem de fontes estacionárias é usado um método com diluição especial cujo objetivo é a coleta de uma amostra livre de contaminação, classificada quanto ao tamanho das partículas e representativa da emissão após resfriamento e diluição com o ar ambiente, conforme descrito no item 4.1.2.1.

Para a abordagem inicial, foram selecionadas fontes cujas assinaturas foram obtidas durante as amostragens ambientais, além de assinaturas de fontes da NEA, Inc., e da biblioteca de fontes da EPA, “SPECIATE Version 1.5 (VOC/PM Speciation Data System), que apresentam composições e incertezas típicas dos tipos de fontes mais comuns.

Foram selecionadas várias fontes, sendo que as que mais se ajustaram ao modelo são descritas a seguir.

RUA: poeira de rua coletada em Cerqueira César, nas imediações da estação de amostragem;

VEIC: emissão veicular;

SULSEC: sulfatos secundários;

CARSEC: carbono secundário;

NITSEC: nitratos secundários;

QUEIMA: fonte de combustão de resíduos;

COMBIO: fonte de combustão de biomassa;

CIMENTO: material particulado proveniente de cimento Portland;

MAR: fonte de aerossol marinho.

## 5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após as amostras ambientais e as assinaturas das fontes terem sido selecionadas, rodou-se o modelo (CMB7), obtendo-se informações a respeito das estimativas de contribuição das fontes e dos demais testes estatísticos e diagnósticos que ajudaram a determinar a validade do modelo. As amostras analisadas foram coletadas em dois períodos diferentes, de julho a outubro de 1993 e de agosto de 1996 a abril de 1997.

### 5.4.1. PARTÍCULAS FINAS

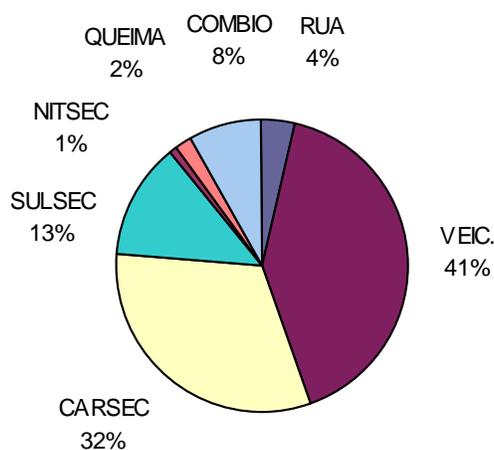
As tabelas a seguir apresentam as estimativas de contribuição das fontes, calculadas pelo modelo, para as partículas finas coletadas em 1993 e em 1996/97. As figuras ilustram as médias das contribuições.

Tabela 4: Estimativas de Contribuição das Fontes para as Frações Finas das Amostras Coletadas em Cerqueira César em 1993, **em porcentagem**.

DATA	AMOSTRA	RUA	VEIC	SULSEC	CARSEC	NITSEC	QUEIMA	COMBIO	MASSA*	CHI <sup>2</sup> **
13/7	D3Q01	5	53	18	28	3	2	6	114,1	1,9
20/7	D3Q03	2	54	7	25	0	4	6	98,8	2,6
21/7	D3Q05	3	51	8	40	0	1	9	113,1	2,7
28/7	D3Q11	4	44	20	19	3	1	6	97,4	3,2
29/7	D3Q13	5	34	15	42	0	3	8	106,5	2,7
1/9	D3Q23	4	10	6	47	3	1	16	86,3	3,2
5/10	D3Q27	3	66	19	0	0	1	4	93,3	0,8
15/10	D3Q31	6	30	11	40	0	1	11	98,6	2,0
16/10	D3Q33	6	23	10	49	0	1	10	100,6	3,8
	MÉDIA	4	41	13	32	1	2	8	100,9	2,5

\* = massa estimada pelo modelo, em porcentagem

\*\* = qui-quadrado. Estatística de ajuste do modelo



**Concentração média: 68 µg/m<sup>3</sup>**

Figura 5 - Contribuição percentual das fontes para o material particulado inalável fino coletado em Cerqueira César em 1993.

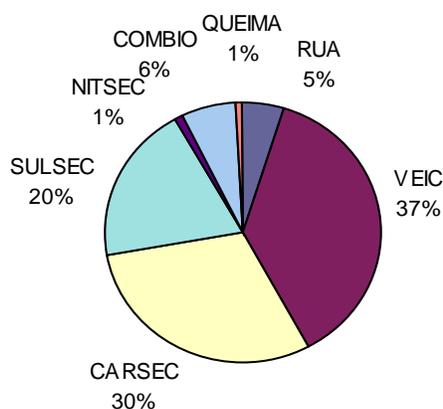
Tabela 5 - estimativas de contribuição das fontes para as frações finas das amostras coletadas em Cerqueira César em 1996/97, em porcentagem.

DATA	AMOSTRA	RUA	VEIC	SULSEC	CARSEC	NITSEC	QUEIMA	COMBIO	MASSA*	CHI <sup>2</sup> **
09/08/96	D6Q01	4	31	17	31	6	2	10	100,3	0,55
13/08	D6Q05	2	56	9	18	3	1	3	101,6	2,54
16/08	D6Q07	7	34	31	19	3	1	12	108,6	1,08
19/08	D6Q09	4	39	29	19	4	2	6	102,9	0,50
26/08	D6Q13	6	37	6	48	2	1	13	112,7	0,91
31/08	D6Q15	8	34	18	31	0	1	12	104,3	1,11
29/10t	D6Q31	4	55	25	25	0	2	5	115,9	2,47
31/10	D6Q33	5	31	21	55	0	2	7	120,3	1,92
07/11	D6Q39	6	48	20	31	0	2	11	117,3	3,20
13/11	D6Q53	4	42	15	44	0	1	6	112,5	3,17
11/12	D6Q67	4	26	31	35	2	1	6	105,0	1,08
10/03/97	D7Q71	4	47	34	26	0	2	2	113,9	2,43
12/03	D7Q73	4	49	17	28	0	1	4	104,4	2,24
14/03	D7Q75	5	39	40	22	0	1	7	114,8	0,52
31/03	D7Q83	3	53	17	30	0	1	0	103,8	1,85
10/04	D7Q87	5	49	19	37	0	1	6	116,6	0,45
12/04	D7Q89	5	31	22	44	0	2	8	112,2	0,77
14/04	D7Q91	5	39	25	46	0	2	11	126,7	0,84
<b>MÉDIA</b>		<b>5</b>	<b>41</b>	<b>22</b>	<b>33</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>110,8</b>	<b>1,58</b>

\* = massa estimada pelo modelo, em porcentagem

\*\* = qui-quadrado. Estatística de ajuste do modelo

Embora a soma das contribuições corresponda a uma massa explicada superestimada, de 111%, os valores apresentados na figura 6 foram normalizados para 100%.



**Concentração média: 40 µg/m<sup>3</sup>**

Figura 6 - Contribuição percentual das fontes para o material particulado inalável fino, coletado em Cerqueira César em 1996/97.

Convém mencionar que as amostras coletadas em agosto de 1996 coincidem com o período da Operação Rodízio, que restringiu a circulação diária efetiva de veículos em cerca de 15% na RMSP. Em que pese o fato de o número de amostras ser pequeno, as contribuições percentuais das diferentes fontes não apresentam diferenças significativas quando se comparam os períodos com e sem rodízio, assim, as amostras serão consideradas de forma global.

A distribuição do tamanho das partículas é ditada pelo processo que gera o aerossol, sendo a distinção mais importante a que classifica as partículas em maiores e menores que 2,5  $\mu\text{m}$ , pois a massa da maior parte dos aerossóis parece se concentrar nestas 2 faixas de tamanho, comumente designadas partículas finas (<2,5  $\mu\text{m}$ ) e partículas grossas (2,5  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ ). As partículas grossas na atmosfera são, sobretudo, o resultado de processos mecânicos, operações de moagem e ressuspensão de poeira. Materiais geológicos tendem a dominar essa moda. As partículas finas são, geralmente, emitidas por atividades tais como combustão industrial e residencial e exaustão de veículos automotores. As partículas finas também se formam na atmosfera a partir de gases como os óxidos de enxofre e de nitrogênio e compostos orgânicos voláteis, que são emitidos em atividades de combustão, transformando-se em partículas como resultado de reações químicas no ar<sup>(4)</sup>.

A fração fina é a que tem maior significado higiênico, uma vez que partículas maiores que 5  $\mu\text{m}$  ficam retidas no nariz e na garganta, aquelas entre 0,5  $\mu\text{m}$  e 5  $\mu\text{m}$  se depositam nos brônquios, de onde são removidas por ação ciliar, e as partículas menores que 0,5  $\mu\text{m}$  atingem o trato respiratório mais profundamente, podendo se depositar nos alvéolos, onde a remoção é muito lenta, e, dependendo da concentração, podem ocasionar problemas graves à saúde<sup>(5)</sup>.

Além dos efeitos sobre a saúde, as partículas da fração fina, sobretudo os sulfatos, têm um efeito importante sobre a degradação da visibilidade, uma vez que partículas na faixa de 0,1  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$  são as que têm maior impacto sobre este parâmetro<sup>(6)</sup>.

Uma avaliação dos resultados mostra que a fração fina predomina no material particulado inalável na região de Cerqueira César: 69% do total em 1993 e 61% em 1996/97. Estes dados são comparáveis aos obtidos em outros sítios receptores, conforme mostram os resultados do estudo de caracterização dos aerossóis realizado em São Paulo em 1987<sup>(2)</sup>: no Ibirapuera e no Parque D. Pedro, a fração fina representava, nessa época, 61% das partículas inaláveis, em Osasco, a participação do fino no particulado inalável era de 56%, e em São Caetano do Sul, 52% do total.

Nas amostras coletadas, foi significativa a contribuição de emissão veicular na fração fina (41% em 1993 e 37% em 1996/97), e, considerando-se que as emissões gasosas de fontes de combustão, como é o caso da queima de combustíveis em veículos automotores, dão origem, frequentemente, a partículas secundárias que respondem por uma parcela significativa da massa total, aumenta drasticamente a importância dessa categoria de fonte.

O carbono secundário, que corresponde a 32% da massa total de finos em 1993 e a 30% em

1996/97, se manifesta sempre como carbono orgânico. O carbono orgânico confere às partículas finas um significado toxicológico importante<sup>(7)</sup>.

Sabe-se pela literatura que grande parte do carbono secundário é proveniente de veículos, formando-se a partir de compostos orgânicos voláteis que são emitidos em atividades de combustão, e que se transformam em partículas como resultado de reações químicas no ar<sup>(4)</sup>.

Assim sendo, uma parcela do carbono secundário pode ser atribuída diretamente a emissão veicular. Entretanto os valores obtidos de carbono secundário não são absolutos, sendo que parte deles também pode ser atribuída à dificuldade de se obter uma assinatura de fonte veicular representativa das emissões que afetam o sítio receptor. Isto ocorre, em primeiro lugar, porque a amostragem da fonte foi realizada em túnel, em que o ciclo de direção (marcha, velocidade, etc.) é diferente do que ocorre na região de coleta das amostras ambientais, concorrendo para a variabilidade da composição das emissões, embora a frota nos dois locais seja semelhante, com uma proporção de veículos pesados/ leves da ordem de 10% - 12%. Há que se considerar ainda a variabilidade em função do tempo, uma vez que a amostragem da fonte, tendo sido realizada apenas no período da manhã, não abrange informações a respeito da frota no período da noite, por exemplo, quando a circulação de ônibus é menor. Entretanto, das técnicas disponíveis esta é a que melhor caracteriza as emissões veiculares.

Visando corroborar a hipótese de que o carbono secundário provém principalmente de emissão veicular foi efetuado um teste em que se correlacionou a concentração de material particulado fino com a concentração de monóxido de carbono medida no ambiente, para as amostragens realizadas em 1996/97. O monóxido de carbono foi usado como traçador de emissão veicular, uma vez que cerca de 98% era proveniente de veículos na RMSP<sup>8</sup>. A equação que correlaciona os dados, com um coeficiente de correlação linear ( $r^2$ ) de 0,73, é:

$$MP_{\text{fino}} = 8,1969CO + 11,023 \quad (6)$$

onde,  $MP_{\text{fino}}$  corresponde à massa de particulado fino total e a expressão  $8,1969CO$  corresponde à massa de particulado fino proveniente de veículos, supondo-se que todo CO provém de emissão veicular.

Uma vez que a média das concentrações de particulado fino total, calculadas pela equação 6, foi  $36,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  e a média das concentrações de CO no mesmo período foi 3,15 ppm, a porcentagem de contribuição veicular, dada pela equação (7)

$$\% \text{veic} = (8,1969CO / MP_{\text{fino}}) * 100 \quad (7)$$

foi 70%, o que corresponde à soma das contribuições médias de veículos e carbono secundário obtida a partir da aplicação do modelo receptor, 67%.

A contribuição dos sulfatos secundários foi significativa nestas amostras, correspondendo a 13% do particulado em 1993 e 20% em 1996/97. Estes aerossóis secundários também se

formam na atmosfera a partir de gases (SO<sub>2</sub>) emitidos em atividades de combustão, como é o caso da queima de combustíveis em veículos automotores, sobretudo em veículos movidos a diesel. Estas partículas contribuem de forma significativa para a degradação da visibilidade.

Além destas emissões relacionadas às fontes de combustão mencionadas, mostraram-se importantes também emissões de fontes aqui identificadas como combustão de biomassa (8% em 1993 e 6% em 1996/97) e queima (2% em 93 e 1% em 96/97). Essas fontes correspondem às emissões de chaminés de estabelecimentos comerciais, como padarias, pizzarias etc., que existem nas imediações da estação de amostragem, além de emissões de queima de vegetais, como grama, folhas, gravetos, etc.

Nessa fração observou-se, ainda, que o aporte de aerossóis provenientes de ressuspensão de poeira de rua não foi muito significativo, correspondendo a 4% em 1993 e a 5% em 1996/97.

Para efeito de comparação, a tabela a seguir apresenta a média dos resultados obtidos no estudo realizado em 1987/88<sup>(7)</sup>, com amostras coletadas ao longo de um ano a partir de novembro de 1986, na RMSP, em setores da área urbana com diferentes usos do solo, a saber: Osasco, em uma área residencial, com tráfego de veículos significativo, em que também se desenvolvem atividades comerciais e industriais; Parque D. Pedro, área comercial com intenso tráfego de veículos automotores; São Caetano do Sul, em uma área residencial e comercial, com tráfego de veículos; Ibirapuera, um Parque Público, densamente arborizado, em área residencial. Estas estimativas de contribuição das fontes foram obtidas através da aplicação de uma versão anterior do modelo de balanço químico de massa, o CMB 4. Os resultados obtidos a partir de ambas as versões são equivalentes, porém a versão mais nova, usada no estudo atual, fornece mais elementos que auxiliam na escolha de fontes.

Tabela 8 - Estimativas de contribuição das fontes para as frações finas das amostras coletadas no estudo realizado em 1987/88, **em porcentagem**.

	RUA	VEIC	SULSEC	CARSEC	OLCOMB	OUTROS	INEXPL.*	ACOEL	CHI <sup>2</sup> **
OSASCO	5,5	38	21	31	3,3	2,5	-	-	1,13
IBIRAPUERA	7,3	28	32	22	5	2,6	3,6	-	0,91
SCAETANO	8,8	42	24	14	-	6,6	-	4,2	1,1
P.D.PEDRO	4	54	17	16	4	2	3	-	1,3
C.CÉSAR / 93	4	41	13	32	-	11	-	-	2,5
C. CÉSAR /96-97	5	37	20	30	-	8	-	-	1,6

\* fração da massa não explicada pelo modelo

\*\* qui-quadrado. Estatística de ajuste do modelo

Observa-se que, no estudo realizado em Cerqueira César, os resultados correspondentes a resuspensão de poeira de rua (5%, em 1996/97 e 4% em 1993) e emissão veicular (67% em 1996/97 e 73% em 1993, considerando-se proveniente de veículos todo o carbono orgânico secundário) são comparáveis aos resultados obtidos em Osasco e no Parque D. Pedro, onde as estimativas de contribuição de poeira de rua foram 5,5% e 4%, e de emissão veicular, 69% e 70%, respectivamente, incluindo a parcela de carbono secundário. Também no caso das estimativas de emissão de sulfato secundário, o valor encontrado em Osasco (21%) é comparável ao valor médio encontrado para as amostras coletadas em Cerqueira César em 1996/97 (20%).

#### 5.4.2. PARTÍCULAS GROSSAS

As estimativas de contribuição das várias fontes consideradas para aplicação no modelo, para o material particulado grosso, são apresentadas nas tabelas 6 e 7, bem como nas figuras subsequentes, tanto para as amostragens realizadas em 1993 como em 1996/97.

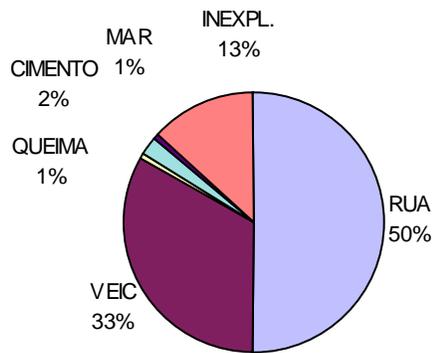
Tabela 6 - Estimativas de contribuição das fontes para a fração grossa das amostras coletadas em Cerqueira César, em 1993, **em porcentagem**.

DATA	AMOSTRA	RUA	VEIC	CIMENTO	MAR	QUEIMA	MASSA*	CHI <sup>2</sup> **
13/07	D3Q01	48	35	3	0	3	88,3	0,83
20/07	D3Q03	55	42	3	6	0	105,7	0,62
21/07	D3Q05	43	35	4	3	1	85,7	1,94
28/07	D3Q11	45	33	4	0	2	83,7	1,37
29/07	D3Q13	52	31	0	0	0	83,1	2,71
01/09	D3Q23	59	20	0	2	0	80,7	2,97
05/10	D3Q27	30	50	2	0	0	82,6	0,77
15/10	D3Q31	64	23	0	0	0	87,0	0,72
16/10	D3Q33	55	29	0	0	0	84,0	1,99
	MÉDIA	50	33	2	1	1	86,8	1,55

\* massa estimada pelo modelo

\*\* qui-quadrado. Estatística de ajuste do modelo

A soma das contribuições estimadas não chega a 100% , sendo que a porcentagem de massa não explicada pelo modelo é de 13%.



**Concentração média: 31  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

Figura 7 - Contribuição percentual das fontes para o material particulado inalável grosso, coletado em Cerqueira César em 1993.

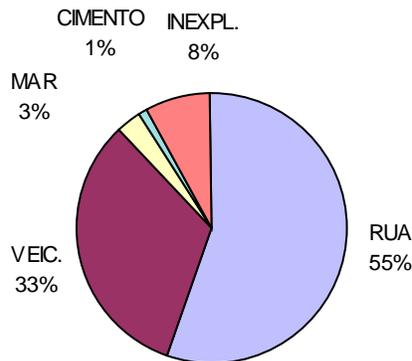
Tabela 7 - Estimativas de contribuição das fontes para as frações grossas das amostras coletadas em Cerqueira César, em 1996/97, em porcentagem.

DATA	AMOSTRA	RUA	VEIC	CIMENTO	MAR	QUEIMA	MASSA*	CHI <sup>2</sup> **
09/08/96	D6Q01	55	30	0	0	0	94,6	2,25
13/08	D6Q05	59	39	0	0	0	98,1	3,26
16/08	D6Q07	34	16	0	23	0	72,5	2,29
19/08	D6Q09	62	20	4	7	0	92,4	0,28
26/08	D6Q13	81	36	6	0	0	122,5	2,16
31/08	D6Q15	105	24	0	0	0	129,3	1,56
29/10	D6Q31	50	46	5	0	2	102,3	2,42
31/10	D6Q33	91	34	4	0	0	128,8	0,32
07/11	D6Q39	51	39	3	6	0	98,8	0,97
13/11	D6Q53	68	43	0	0	0	111,1	1,21
11/12	D6Q67	27	54	0	0	0	80,7	1,73
10/03/97	D6Q71	35	36	0	0	0	70,7	1,39
12/03	D6Q73	46	36	0	0	0	82,7	3,64
14/03	D6Q75	30	36	0	0	0	63,0	2,53
31/03	D6Q83	40	32	0	0	0	72,6	1,51
10/04	D6Q87	41	19	3	8	0	71,4	3,12
12/04	D6Q89	61	20	0	3	0	84,2	0,72
14/04	D6Q91	55	30	0	0	0	85,2	1,15
	MÉDIA	55	33	1	3	0	92,3	1,81

\* = massa estimada pelo modelo

\*\* = qui-quadrado. Estatística de ajuste do modelo

A porcentagem de massa não explicada pelo modelo corresponde a 8%.



### Concentração média: 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Figura 8 - Contribuição percentual das fontes para o material particulado inalável grosso, coletado em Cerqueira César em 1996/97.

No caso do material particulado grosso, entre 2,5  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ , a influência de poeira de rua ressuspensa foi maior que no material particulado fino (50% em 1993 e 55% em 1996/97), confirmando a expectativa, uma vez que materiais geológicos e materiais provenientes de processos mecânicos tendem a dominar esta moda. Também nesse caso, os veículos desempenham um papel importante como agentes de ressuspensão da poeira de rua. Há ainda que se considerar o elevado número de obras de construção civil na região, com grande circulação de veículos transportando terra.

As emissões veiculares apresentaram resultados importantes também nesta faixa de tamanho de partículas (33% em 93 e 33% em 96/97), embora menos importantes do que na moda fina em que, às emissões diretas, somam-se os aerossóis secundários que também podem ser, em grande parte, atribuídos a esta categoria de fontes.

Outras fontes de menor importância foram cimento e aerossóis marinhos, cujas influências foram detectadas em alguns dias ao longo do estudo, em amostras coletadas em 1996/97. Como fonte de cimento, pode-se supor importantes as obras de construção civil, assim como o transporte desse material em caminhões.

Os resultados do estudo realizado com amostras coletadas em 1986<sup>(2)</sup> são apresentados na tabela abaixo, para comparação com os resultados obtidos neste estudo

Tabela 9: estimativas de contribuição das fontes para as frações grossas das amostras coletadas no estudo realizado em 1987/88, em 1993 e em 1996/97, **em porcentagem**.

	RUA	VEIC	MAR	OLCOMB	OUTROS	CHI <sup>2</sup> *
OSASCO	51	44	2	-	2	1
IBIRAPUERA	49	46	3	3	-	1
S. CAETANO	53	38	-	3	4	1
P.D.PEDRO	51	44	3	4	-	1
C.CÉSAR / 93	50	33	1	-	3	2
C. CÉSAR 96/97	55	33	3	-	2	2

\*\* = qui-quadrado. Estatística de ajuste do modelo

Na fração grossa, a contribuição de poeira de rua em Cerqueira César não difere significativamente dos valores obtidos nos diversos locais estudados em 1987/88.

#### 5.4.3. POEIRA INALÁVEL

A poeira inalável ( $\leq 10 \mu\text{m}$ ) é a fração de poeira medida em maior número de estações na RMSP e em Cubatão, sendo um parâmetro importante para avaliar a poluição por material particulado.

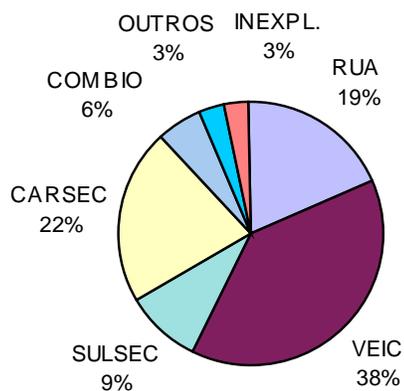
Assim, além dos dados das frações grossas e finas apresentados nos itens anteriores, também são apresentados os dados de poeira inalável para os vários locais em que se aplicou o modelo.

Tabela 10: estimativas de contribuição das fontes para as amostras de poeira inalável coletadas em 1987/88 e em 1993 e 1996/97, nos diferentes sítios receptores da RMSP, **em porcentagem**.

	RUA	VEIC	CARSEC	SULSEC	OLCOMB	COMBIO	OUTROS
OSASCO	25	42	17	12	2	-	2
IBIRAPUERA	23	37	13	20	4	-	3
CAETANO	31	40	7	12	4	-	6
P.D.PEDRO	23	51	10	10	4	-	2
C.CÉSAR/93	19	38	22	9	-	6	3
C.CÉSAR96/97	24	35	18	12	-	4	4

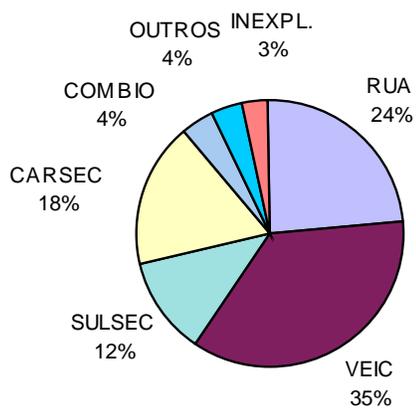
\*\* = qui-quadrado. Estatística de ajuste do modelo

Observa-se que no estudo realizado em Cerqueira César os valores de contribuição de poeira de rua foram semelhantes aos valores estimados em estudos realizados em outros locais. Da mesma forma, a contribuição de fonte veicular, considerando-se que todo o carbono secundário é proveniente desta fonte, foi semelhante às estimativas em outros locais estudados.



**Concentração média: 99  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

Figura 9 - Contribuição percentual das fontes para o material particulado inalável coletado em Cerqueira César em 1993.



**Concentração média: 66  $\mu\text{g}/\text{m}^3$**

Figura 10 - Contribuição percentual das fontes para o material particulado inalável, coletado em Cerqueira César em 1996/97.

## 6. CONCLUSÕES

Nota-se, a partir dos dados discutidos anteriormente, que as emissões provenientes de fontes veiculares são preponderantes nesse sítio receptor, especialmente na fração fina que, por sua vez, é a maior fração do material particulado inalável. Isto tem conseqüências importantes para a saúde da população exposta, tanto pela capacidade de penetração e dificuldade de remoção destas partículas do trato respiratório quanto pelas características químicas, que conferem às partículas finas um significado toxicológico importante. Além dos carbonos secundários, também as contribuições de sulfatos secundários são bastante significativas na fração fina, apresentando um importante efeito sobre a degradação da visibilidade, uma vez que partículas na faixa de 0,1  $\mu\text{m}$  a 2  $\mu\text{m}$ , sobretudo sulfatos, são as que têm maior impacto sobre este parâmetro.

No que se refere aos particulados provenientes de veículos, há que se distinguir entre as partículas primárias e secundárias. No caso dos particulados primários, os veículos movidos a diesel, embora em menor número na frota, são os mais importantes, uma vez que os seus fatores de emissão são maiores, já no que se refere aos particulados secundários, que têm como precursores compostos orgânicos, os veículos leves se constituem no alvo principal<sup>(2)</sup>.

O aporte de aerossóis provenientes de poeira de rua é maior na fração grossa do que no particulado fino. Assim, visando a redução de concentração de poeiras inaláveis, é importante também investir na redução da poeira ressuspensa do solo, considerando dois aspectos: a origem da poeira sedimentada e o agente de ressuspensão da poeira. Neste caso, obviamente o vento desempenha um papel importante, porém em períodos de calmaria, outra vez os veículos são agentes importantes da poluição atmosférica, uma vez que podem levantar a poeira depositada no solo, aumentando a quantidade de poeira inalável na atmosfera<sup>(2)</sup>.

Uma vez que na RMSPE os veículos desempenham um papel fundamental nos níveis de poluição do ar, é importante, além da redução das emissões pelas fontes, a implantação de programas que busquem a limitação do número de fontes em uma dada área, reduzindo assim a densidade de emissão. As “Diretrizes para o Controle Integrado da Poluição no Sistema de Transportes no Estado de São Paulo”, objeto do documento de discussão pública “Por um Transporte Sustentável”<sup>(9)</sup>, preconiza a necessidade de se integrar a atuação de órgãos e instituições federais, estaduais e municipais na implantação de ações cujo objetivo é a redução das emissões de veículos automotores (Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores - PROCONVE), melhoria do sistema de transportes, melhoria dos sistemas de circulação e fiscalização do tráfego, melhoria da qualidade dos combustíveis, além de desenvolver alternativas energéticas de baixo potencial poluidor e integrar as políticas de uso e ocupação do solo.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. CETESB - Comportamento Sazonal da Poluição do Ar em São Paulo - Análise de 14 Anos de Dados da RMSP - 1981 a 1994. São Paulo, 1995.
2. Alonso, C. D.; Martins M. H. R. B.; Romano J.; Godinho, R.. São Paulo Aerossol Characterization Study. Journal of the Air & WASTE Management Association, VOL.4, December 1997.
3. CETESB - Estudo de Caracterização de Aerossóis da Grande São Paulo - Modelo Receptor. ECA-GSP N°3, VOL. 1. São Paulo, Agosto 1989.
4. Receptor Model Technical Series:  
VOL. II, - Training Manual, Receptor Modeling and Data Interpretation, NEA, INC. November, 1982.  
VOL. III - CMB User's Manual (1989 revision)  
Protocol for Applying and validating the CMB Model, USEPA 1987.
5. Remer, W. H.. Health Effects of Elevated PM10 and (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Concentration. Possible Health Effects During a Air Pollution Episode on 02-07-92, in Cubatão, S. P. - Brasil. São Paulo. CETESB. Fevereiro, 1992
6. William C. Hinds. Aerossol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles. John Wiley & Sons.
7. CETESB - Teores de Material Particulado Carbonáceo na Atmosfera da Grande São Paulo. ECA-GSP N°2. São Paulo, Junho, 1998.
8. CETESB. Relatório Anual de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo, 1999.
9. Secretaria do Meio Ambiente, Governo do Estado de São Paulo - Por um Transporte Sustentável - Documento de Discussão Pública. São Paulo, Fevereiro 1997.

## **EQUIPE DE TRABALHO**

Carlos Roberto Sachi  
Hilton Barbosa Filho  
Maria Cristina N. de Oliveira  
Maria Helena R. B. Martins  
Maria Lúcia G. Guardani  
Mario Negrini  
Nelson Álamo Filho  
Viviane A. de Oliveira

## **RELATÓRIO ELABORADO POR:**

Maria Cristina N. de Oliveira  
Maria Helena R. B. Martins  
Jesuino Romano