

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências

Exatas Campus de Rio Claro

THIAGO DE ARAUJO DOURADO

AVALIAÇÃO DO TEOR DE METAIS EM MATERIAL
PARTICULADO MP_{2,5} E MP₁₀ NAS CIDADE DE GOIÂNIA - GO
E RIO CLARO - SP EMPREGANDO A TÉCNICA DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DISPERSIVA EM ENERGIA
(EDXRF)

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Geociências e Ciências
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Geociências e Meio
Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Didier Gastmans

Coorientador: Prof. Dr. Amauri Antônio Menegário

Rio Claro - SP

2016

551.9 Dourado, Thiago Araujo
D739a Avaliação do teor de metais em material particulado MP2,5 e MP10 nas cidades de Goiânia - GO e Rio Claro - SP empregando a técnica de fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) / Thiago Araujo Dourado. - Rio Claro, 2016
109 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots., mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Didier Gastmans
Coorientador: Amauri Antônio Menegário

1. Geoquímica. 2. Metais. 3. Luz síncroton. 4. Fontes de emissão. 5. Sazonalidade. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

THIAGO DE ARAUJO DOURADO

AVALIAÇÃO DO TEOR DE METAIS EM MATERIAL
PARTICULADO MP_{2,5} E MP₁₀ NAS CIDADE DE GOIÂNIA - GO
E RIO CLARO - SP EMPREGANDO A TÉCNICA DE
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DISPERSIVA EM ENERGIA
(EDXRF)

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Geociências e Ciências
Exatas do Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho”, como parte dos
requisitos para obtenção do título de
Mestre em Geociências e Meio
Ambiente.

Comissão
Examinadora

Prof. Dr. Didier Gastmans
Orientador – CEA/UNESP – Rio Claro/SP

Prof. Dr. José Silvio Govone
CEA/UNESP – Rio Claro/SP

Prof. Dr. Eduardo de Almeida
CENA/USP – Piracicaba/SP

Conceito: Aprovado

Rio Claro, SP 15 de Setembro de 2016

Sumário

RESUMO	4
1. INTRODUÇÃO	6
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	9
2.1 Material Particulado Atmosférico	9
2.2 Padrões de Qualidade do Ar.....	13
2.3 Padrões de Qualidade do Ar no Brasil	16
2.4 Técnicas analíticas aplicadas ao monitoramento da qualidade do ar.	19
3. OBJETIVO GERAL	22
3.1 Objetivos Específicos	22
4. MATERIAIS E MÈTODOS	22
4.1. Caracterização das Áreas de Estudo.....	22
5. METODOLOGIA ANALÍTICA.....	26
5.1. ParticuladoColeta de Material.....	26
5.2. Determinação da Massa de Material Particulado por Gravimetria	31
5.3. Determinação elementar do MP ₁₀ e MP _{2,5}	31
5.3.2 Sensibilidade elementar.....	37
5.5 Tratamento dos dados.....	38
5.5.1. Análise de Agrupamento.....	39
5.5.2 Fator de Enriquecimento.	40
6. CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM.....	42
6.2. Material Particulado em Goiânia.....	42
6.2.1 Concentrações elementares médias do material particulado em Goiânia	45
6.2.2 Análise Estatística	48
6.2.3 Análise de Agrupamento-Goiânia.....	54
6.2.4. Fator de enriquecimento-Goiânia.....	58
6.3. Material Particulado em Rio Claro.....	61
6.3.1 Concentrações elementares médias do material particulado em Rio Claro.....	65

6.3.2. Análise Estatística	68
6.2.3. Análise de Agrupamento-Rio Claro	72
6.2.4. Fator de Enriquecimento-Rio Claro	75
7. DISCUSSÃO.....	78
8. CONCLUSÕES.....	83
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
10. ANEXOS.....	95

RESUMO

O objetivo principal do presente trabalho foi a caracterização química do material particulado em suspensão na atmosfera ($MP_{2,5}$ e MP_{10}) das regiões metropolitanas de Goiânia (GO) e de Rio Claro (SP), por meio da técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) com fonte de energia de Luz Síncrotron. A amostragem foi realizada em dois períodos climáticos (inverno-seco e verão-chuvoso), utilizando um amostrador tipo *staker*, que permite a coleta simultânea de particulado fino (partículas com tamanho de diâmetro menor do que $2,5 \mu\text{m}$) e grosso (partículas com diâmetro entre $2,5$ e $10 \mu\text{m}$). Foram utilizados filtros com 47 mm de diâmetro e com tamanho de poro de $0,4$ e $8,0 \mu\text{m}$, respectivamente. A quantificação de $MP_{2,5}$ e MP_{10} no ar atmosférico foi realizada através de gravimetria. As concentrações de material particulado foram comparadas com os valores indicados por órgãos regulamentadores, nacionais e internacionais (CONAMA13/1990; CETESB/2012; WHO/2015; Directiva Europeia/2008/50). A determinação elementar dos $MP_{2,5}$ e MP_{10} , compreendeu os seguintes elementos: Si, S, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn e Ca. Para a identificação das possíveis fontes de emissão, ou de formação do material particulado, foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson associado à análise de agrupamento e a determinação dos fatores de enriquecimento. No geral, as concentrações médias de MP_{10} e $MP_{2,5}$ em Goiânia foram maiores que em Rio Claro, assim como os teores elementares. Como esperado, os teores elementares médios foram maiores no inverno que no verão, para as duas localidades. No geral foi observado ao longo das campanhas de amostragem que os elementos majoritários em ambas as frações foram o Si, Fe, Ca e K, característicos de emissões naturais. O tratamento dos dados mostrou que a composição elementar é diferente entre as frações coletadas, exceto as amostras de $MP_{2,5}$ referentes a Rio Claro. O coeficiente de correlação de Pearson indicou associação dos materiais particulados com metais de origem natural. Para as duas cidades, as análises de agrupamento em conjunto com o cálculo de fator de enriquecimento mostram que a origem de MP_{10} é associada às emissões naturais, enquanto a origem de $MP_{2,5}$ é associada às emissões tanto naturais quanto antrópicas.

Palavras chave: Material Particulado, Metais, Luz Síncrotron; Fontes de Emissão; Sazonalidade.

ABSTRACT

The main objective of this study was the chemical characterization of the particulate matter in suspension in the atmosphere (PM_{2.5} and PM₁₀) in the metropolitan areas of Goiânia (GO) and Rio Claro (SP). Sampling was carried out in winter and summer seasons, using a sampler staker type which allows the simultaneous collection of fine particulate (particles smaller diameter size than 2.5 µm) and large (particle diameter between 2.5 and 10 micrometres). Using filters were 47 mm in diameter and 0.4 pore size and 8.0 micrometres respectively. Quantitation of MP₁₀ and PM_{2.5} in atmospheric air was performed by gravimetry. The particulate matter concentrations were compared to the values indicated by regulators, national and international bodies (CONAMA13 / 1990; CETESB / 2012; WHO / 2015; European Directive / 2008/50). For elemental determination of PM_{2.5} and PM₁₀ was used to X-ray fluorescence technique by energy dispersive (EDXRF) with power source Synchrotron Light. The elements determined in Rio Claro campaigns and Goiania are Si, S, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn and Ca. To determine possible sources of emissions or formation of particulate matter was calculated the correlation coefficient Pearson, associated cluster analysis in conjunction with the enrichment factor calculations. Overall, the average concentrations of PM₁₀ and PM_{2.5} in Goiania were higher than in Rio Claro, the same occurred for the elementary levels. As expected, the average elementary levels were higher in winter than in summer, for both locations. Overall it was observed over the sampling campaigns that the majority elements in both fractions were Si, Fe, Ca, and K, characteristic of natural emissions. Data analysis showed that the elemental composition is different between the fractions collected, except samples of PM_{2.5} regarding Rio Claro. The Pearson correlation coefficient indicated association of particulate materials with naturally occurring metals. For both cities, the cluster analysis in conjunction with the enrichment factor of calculation show that the PM₁₀ origin is associated ace natural emissions, while PM_{2.5} source is associated with emissions both natural and anthropogenic.

Keywords: Particulate Material, Metals, Light Synchrotron; Emission sources; Seasonality

1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional, somado à evolução tecnológica e ao crescimento industrial, resultaram em uma crescente degradação do meio ambiente, afetando a saúde das pessoas e dos animais (PANDEY et al, 1998; HARRISON et al, 1997).

Ao longo da história são conhecidos diversos episódios de contaminação aguda do ar atmosférico, responsáveis pela intoxicação e mesmo a morte de muitas pessoas. Os primeiros episódios marcantes da ação de poluentes atmosféricos (gases e materiais particulados) foram relatados após o final da segunda guerra mundial em Londres, nos anos de 1948 e 1952, onde respectivamente ocorreram cerca de 300 e 4000 mortes (FREITAS et. al. 2004). Outros eventos extremos de poluição atmosférica aconteceram na Bélgica e Donora nos Estados Unidos. No Brasil, em meados dos anos 80 e 90, foi decretado estado de emergência na cidade de Cubatão devido aos altos índices de contaminação do ar atmosférico por materiais particulados e gases oriundos do complexo industrial da cidade (LISBOA e KAWANO, 2007).

Poluentes atmosféricos, gerados pelo desenvolvimento global, são quaisquer substâncias em suspensão no ar que podem torná-lo impróprio, sendo nocivas à saúde humana conforme sua concentração (MELLO, 1997). As pequenas partículas sólidas e líquidas, com diâmetro de tamanho inferior a 100 μm , em suspensão na atmosfera constituem o material particulado (BAIRD, 2002). São caracterizadas por sua variação em tamanho, bem como sua composição química e os processos de formação (JACOBSON, 2002; FILAYNSON PITTS & PITTS, 2000). Geralmente não são constituídos por uma única espécie química, mas sim por um conjunto de partículas sólidas e líquidas, incluindo poeiras, fumaças e aerossóis emitidos para a atmosfera por indústrias, veículos, construção civil, arraste natural de poeiras (QUEIROZ, 2006).

Os Padrões da Qualidade do Ar (PQA) vigentes em muitos países, são importantes instrumentos para o monitoramento da qualidade do ar, criados com base em parâmetros definidos, com o objetivo de gerar informações sobre a poluição atmosférica e permitir ações para proteção das pessoas, da fauna, da flora e do meio ambiente de forma geral. No Brasil, os PQAs foram instituídos pela Resolução CONAMA 03/90, e indicam como poluentes atmosféricos a serem monitorados: o material particulado total em suspensão (PTS), fumaça, particulado inalável (MP_{10}),

dióxido de enxofre (SO₂), monóxido de carbono (CO), ozônio (O₃) e dióxido de nitrogênio (NO₂). Essa resolução estabelece apenas a concentração total do material particulado (PTS e PM₁₀) que não deve ser excedida, não indicando quaisquer valores para o particulado inalável (PM_{2,5}), capaz de atingir as camadas mais internas do sistema respiratório.

Atualmente países como Estados Unidos, países da União Européia, Canadá, México, dentre outros, incluíram o monitoramento das MP_{2,5} (LEE, 2010), tendo em vista que este tamanho de partículas causa efeitos de curto a longo prazo na saúde (WHO, 2006).

As partículas mais finas (MP_{2,5}) são diretamente relacionadas à problemas de saúde, responsáveis por uma série de doenças cardiorrespiratórias, e outras complicações (HOLGATE et al., 1999; POPE et al. 2002; WHO, 2006; LEWTAS et al. 2007). Segundo Godish (1997), as partículas mais finas (MP_{2,5}) possuem grandes chances de se alojar nos bronquíolos, fato que não ocorre para as partículas mais grossas (MP₁₀), pois estas se alojam no nariz e nasofaringe. Wang et al. (2005), em seus estudos, mostraram que as fontes naturais produtoras de material particulado têm significativas contribuições nas partículas grossas em comparação com as fontes antropogênicas, que contribuem na produção de partículas finas. De acordo com Braga et al (2002), as principais fontes emissoras de material particulado de origem antropogênica estão associadas à queima de combustíveis automotivos e a atividade industrial, e fontes de origem natural ocorrem através da ressuspensão de poeira do solo.

Devido ao diminuto tamanho destas partículas, Alvarez Junior (2002) observou que as diferenças entre a temperatura do ar sobre as cidades e no seu entorno, gera uma instabilidade na atmosfera, que favorece a dispersão dos poluentes. Observou também que os poluentes são incorporados às gotas de chuva (solubilizados) e depositados por fim na superfície do solo.

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 & ARTAXO, 2001; MIRANDA et al., 2002; YNOUE e ANDRADE, 2004; OYAMA, 2010), Campinas (MIRANDA e TOMAZ, 2008). Essa caracterização também foi efetuada em regiões urbanas de diversos países: Amsterdam na Holanda, Erfurt na Alemanha e Helsink na Finlândia (VALLIUS et al., 2005), Beijing na China (SONG et al., 2007), Genova (MAZZEI et al., 2008) na Itália; entre muitos outros.

Segundo a WHO (2005), a redução na emissão de MP_{10} de 70 para 20 mg/m^3 poderia gerar uma redução de 15% nas mortes associadas a poluição atmosférica.

Tendo em vista estes fatos mencionados, é necessário compreender os processos de formação do MP e suas origens, bem como os seus efeitos na saúde humana, a fim de prevenir os possíveis impactos deste tipo de poluição, portanto os estudos de caracterização do material particulado, em especial da fração inalável ($>10\mu m$), constituem ferramenta importante para se determinar a qualidade do ar atmosférico, indicando os focos de emissão, alertando as autoridades de quaisquer irregularidades quanto aos padrões de emissão permitidos em lei. Além disso, um aspecto importante, e de relevância ambiental, na avaliação das partículas em suspensão, é a caracterização de espécies químicas tóxicas a elas associadas, mesmo que a legislação não determine o seu monitoramento (MAGALHÃES, 2005).

Assim com a finalidade de caracterizar a composição química do material particulado suspenso na atmosfera, foram escolhidas as cidades Goiânia (GO) e Rio Claro (SP), com características climáticas e sócio-econômicas distintas, para a realização desse estudo.

Goiânia situa-se região do central do estado de Goiás, e nos últimos 60 anos apresentou um grande crescimento populacional e industrial, além de possuir uma das maiores frotas veiculares per capita do país, segundo a Agência Goiana de Meio Ambiente (2007). De acordo com o DETRAN-GO, havia na cidade mais de 996530 veículos no ano de 2012 ([.http://www.denatran.gov.br/frota.htm](http://www.denatran.gov.br/frota.htm) acessado em 25/07/16).

A cidade de Rio Claro (SP) está inserida no maior polo cerâmico das Américas, e o segundo maior do mundo, que compreende os municípios de Santa Gertrudes, Cordeirópolis, Ipeúna, Iracemápolis, Limeira e Piracicaba, além do município de Rio Claro, somando um total de 29 fábricas (ASPACER, 2011). As indústrias cerâmicas desse polo extraem a argila de reservas de minérios aflorantes na região. Esta atividade, em larga escala, promove o desenvolvimento da região, porém acarreta em impactos ambientais severos, que afetam a saúde da população, em especial nos meses com menor incidência de chuvas.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1 Material Particulado Atmosférico

A emissão de poluentes atmosféricos, na forma de gases ou partículas, está associada a processos e atividades naturais e/ou antrópicos. São exemplos de fontes naturais de poluentes atmosféricos as emissões de gases provocadas por erupções vulcânicas, decomposição de matéria orgânica, ressuspensão de poeira do solo pelos ventos, a formação de gás metano em pântanos, os aerossóis marinhos, formação de ozônio devido a descargas elétricas na atmosfera, os incêndios naturais em florestas e os pólenes de plantas (MAGALHÃES, 2005).

As fontes de emissão antrópicas podem ser classificadas em estacionárias ou fixas e fontes móveis. As fontes estacionárias são oriundas da combustão de materiais diversos (líquidos, sólidos e gasosos) e por processos biológicos e químicos que geram gases. As fontes móveis geralmente são compostas pela combustão principalmente de diesel, gasolina e álcool, de veículos automotivos, sendo estes os trens, aviões e embarcações marítimas e fluviais, estão associados a este tipo de fonte o monóxido de carbono, hidrocarbonetos, material particulado, aldeídos, compostos de nitrogênio e de enxofre (BRAIT, 2008). A tabela 1 apresenta a classificação dessas fontes emissoras.

O material particulado atmosférico, ou aerossol, pode ser definido como o conjunto de partículas sólidas ou líquidas em suspensão na atmosfera, formado por partículas primárias, que tem origem através de emissão direta, e por partículas secundárias, de origem indireta, e que são formadas na atmosfera por processos de conversão gás-partícula. O material particulado por ser originado a partir de diferentes fontes emissoras, acaba originando partículas de tamanhos variados, com diâmetros que variam de 0,002 μ m a maior do que 100 μ m, propriedades físico-químicas distintas, bem como diferentes graus de toxicidade (SEINFELD & PANDIS, 2006). Segundo Godish (1997), essas distinções ocorrem devido à composição do material particulado e dos processos de sua formação, em especial, às partículas finas que se associam com poluentes gasosos secundários.

Tabela 1. Fontes de poluição e poluentes associados. Adaptado de Brait (2008).

Fontes		Poluentes
Classificação	Tipo	
Fontes estacionárias	Combustão	Material Particulado Dióxido e trióxido de enxofre Monóxido de carbono Hidrocarbonetos e óxidos de nitrogênio
	Processo industrial	Material particulado (fumos, poeiras e névoas) Gases: SO ₂ , SO ₃ , HCl e Hidrocarbonetos Mercaptanas, HF, H ₂ S, NO _x
	Queima de resíduos sólidos	Material particulado Gases: SO ₂ , SO ₃ , HCl, NO _x
	Outros	Hidrocarbonetos e material particulado
Fontes móveis	Veículos automotores	Material particulado, monóxido de carbono Óxidos de nitrogênio, hidrocarbonetos e óxidos de enxofre
	Aviões e barcos	Oxido de enxofre e óxido de nitrogênio
	Locomotivas	Ácidos orgânicos, hidrocarbonetos e aldeídos
Fontes naturais		Material particulado (poeiras) Gases: SO ₂ , SO ₃ , HCl, NO _x e Hidrocarbonetos
Reações químicas		Poluentes secundários: Ozônio e aldeídos Ácidos orgânicos e nitratos orgânicos Aerossol fotoquímico, dentre outros

A caracterização do material particulado também se baseia na distribuição do tamanho das partículas, sua composição química, e suas propriedades aerodinâmicas, que determinam os processos de transporte e remoção no ar, bem como a penetração e deposição no trato respiratório (JACOBSON, 2002).

As partículas podem ser divididas em “finas”, que são aquelas menores do que 2,5µm, e “grossas”, aquelas com diâmetro maior do que 2,5µm e menor do que 10µm. Os diferentes tipos de partículas geralmente se originam de maneira independente, possuem diferentes composições químicas e propriedades físicas que influenciam significativamente nos padrões de deposição no trato respiratório (SEINFELD e PANDIS, 2006).

As fontes de metais no material particulado atmosférico podem incluir elementos da crosta como: Al, Ca, K, Fe, Mg, Si e Ti, e elementos de origem antrópica como: Cu, Zn, Cd, Cr, Mn, Pb, V e Hg (AZIMI et al., 2003)

A composição elementar majoritária da fração grossa é de origem mineral, composta por sílica, alumínio, ferro, potássio, cálcio, entre outros metais alcalinos. Em menores quantidades, o material particulado pode ser composto por carbonatos e compostos orgânicos (GODISH, 1997).

A fração fina, geralmente associada a fontes de emissão antrópica, 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 do carbono, elementar e orgânico, são comuns em partículas finas de ambiente urbanos e rurais. 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 (COLLS, 2002).

A presença de sulfatos no material particulado, geralmente está associada à reações químicas na atmosfera, tendo como principal gás precursor o dióxido de enxofre (queima de combustíveis fósseis). Sua oxidação a sulfato ocorre na fase gasosa (partículas das nuvens ou das gotas de nevoeiros), ou sobre partículas pré-existent na atmosfera. (YNOUE e ANDRADE, 2004). As partículas que compõem o aerossol podem também ser classificadas de acordo com seu tamanho, e geralmente são divididas em modas (1, 2, 3 e 4) e mecanismos de formação (JACOBSON, 2002). As quatro modas são classificadas como partículas ultra-finas (diâmetro menor do que 10nm), partículas núcleo de Aitken (diâmetro entre 10nm - 100nm), moda acumulação (diâmetro entre 0,1µm – 2,5µm) e a moda grossa (diâmetro maior do 2,5µm), e cada grupo de partículas possui processo de formação e tempo de residência na atmosfera específicos, de acordo com esquema proposto por Finlayson-Pitts e Pitts (2000) apresentado na figura 1.

A diversidade de compostos presentes no material particulado sofre diferentes processos de transformação na atmosfera, dando origem a diferentes tipos de partículas. A fração grossa do particulado aéreo geralmente é constituída por partículas primárias oriundas de processos mecânicos naturais e antrópicos como ressuspensão de poeira de solo por ventos, erosão, sal marinho, cinzas de combustão e emissões biogênicas naturais. Estas partículas grossas são compostas principalmente por sódio, cloro, silício, magnésio, alumínio, ferro, e metais traço, além de algumas partículas orgânicas (pólen, carbono elementar e orgânico), elementos da crosta e água. As partículas finas são preferencialmente emitidas por processos de combustão, indústrias, veículos e partículas secundárias compostas de material carbonático, metais, compostos orgânicos e íons como sulfatos, nitratos e amônios (SEINFELD e PANDIS, 2006).

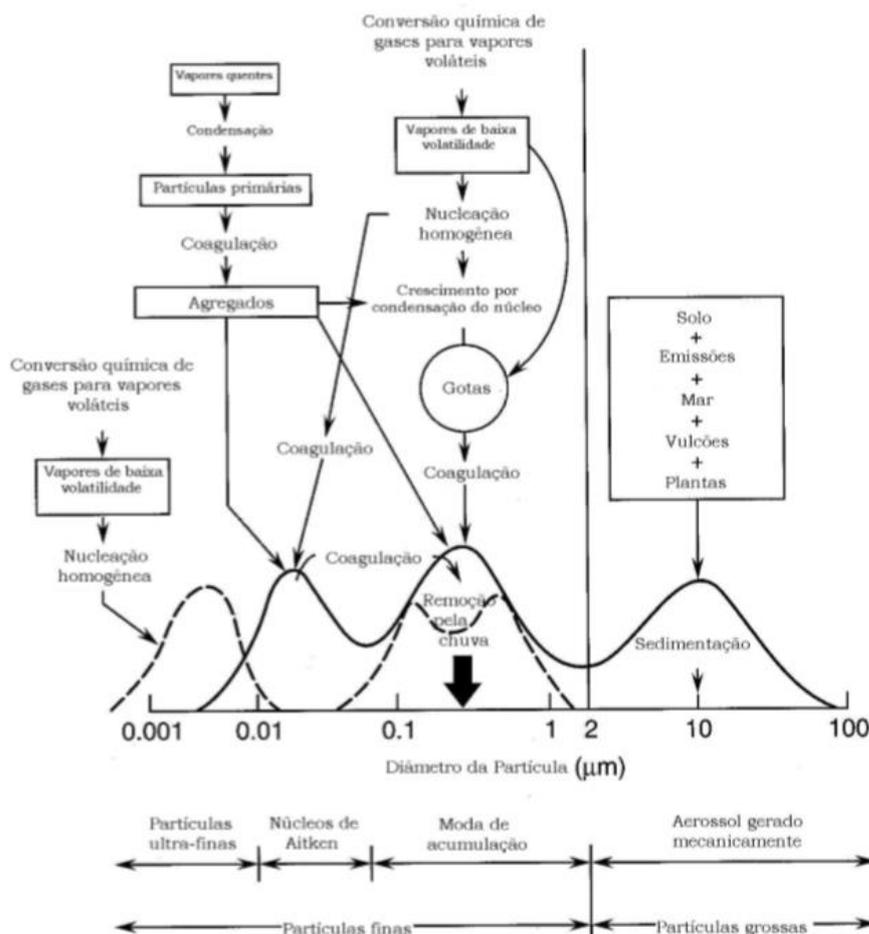


Figura 1. Esquema da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. São indicadas as principais faixas, as fontes e os mecanismos de formação e remoção das partículas (retirado de FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000).

Recentemente um novo grupo de partículas, denominado de partículas ultrafinas, vem atraindo a atenção de pesquisadores. Por possuírem diâmetro aerodinâmico menor do que 10 nanômetros e efeitos nocivos na saúde humana são capazes de penetrar nas camadas mais internas do sistema respiratório (WHO, 2006).

Essas partículas ultrafinas são formadas a partir da condensação de vapores sob altas temperaturas, associados a processos de combustão, bem como partir da nucleação de espécies químicas, sendo o principal processo de transformação a coagulação com partículas maiores. As partículas pertencentes à moda dos núcleos de Aitken têm curto tempo de residência na atmosfera devido à sua alta reatividade química e física, sendo incorporados principalmente em partículas da moda acumulação. 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 moda

acumulação compreendem as partículas finas que também incorporam as partículas da moda ultrafina. Devido aos mecanismos de remoção ser 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).

Existe uma estreita relação entre a exposição a altas concentrações de material particulado inalável (PM₁₀ e PM_{2,5}) com o aumento da mortalidade ou morbidade, ao longo do tempo. Sabe-se que a poluição causada por essas partículas pequenas, têm impactos na saúde, mesmo em concentrações muito baixas, no entanto, esse limite não foi identificado. Nesse sentido as concentrações limites indicadas pela Organização Mundial da Saúde são extremamente conservadores, buscando alcançar as mais baixas concentrações de MP possível (CETESB, 2012).

2.2 Padrões de Qualidade do Ar

Os guias de qualidade do ar estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde – WHO tem por objetivo, orientar as nações do mundo sobre os efeitos nocivos provocados pela poluição atmosférica. Publicados pela primeira vez em 1987 e atualizados em 1997, esses se baseiam na avaliação de provas e estudos científicos feitos por especialistas.

Esses valores guias, apresentados na tabela 2, foram estabelecidos como base orientadora a ser usada no mundo todo, visando à implantação de medidas de melhoria da qualidade do ar com vistas à saúde pública. Entretanto, cada nação deve estabelecer metas para alcançar essas recomendações, visto que esses possuem características, necessidades e interesses próprios (WHO 2005).

Tabela 2: Concentrações estabelecidas pela WHO em 2005 como guias da qualidade do ar. Fonte: WHO, 2005.

POLUENTE	TEMPO DE AMOSTRAGEM	CONCENTRAÇÃO
Material Particulado 2,5	Média anual	10 µg/m ³
	Média de 24 horas	25 µg/m ³
Material Particulado 10	Média anual	20 µg/m ³
	Média de 24 horas	50 µg/m ³
Ozônio (O ₃)	Média de 8 horas	100 µg/m ³
Dióxido de Nitrogênio (NO ₂)	Média anual	40 µg/m ³
	Média de 1 hora	200 µg/m ³
Dióxido de Enxofre (SO ₂)	Média de 24 horas	20 µg/m ³
	Média de 10 min.	500 µg/m ³
Monóxido de Carbono (CO)	Média de 8 horas	100 mg/m ³

As diretrizes americanas voltadas para o controle e qualidade dos poluentes atmosféricos, bem como a gestão da qualidade do ar, o acompanhamento das políticas estaduais, a elaboração de estudos, a coleta e sistematização de dados e a definição de diretrizes e regras de atendimento mínimo, são de responsabilidade da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA). Atualmente, a legislação federal norte americana estabelece padrões de qualidade do ar para monóxido de carbono, chumbo, dióxido de nitrogênio, ozônio, MP₁₀, MP_{2,5} e dióxido de enxofre (Tabela 3).

A Política da Qualidade do Ar na União Europeia é regulamentada pela Diretiva 2008/50/EC. Esta diretiva baseia-se num extenso conjunto de leis que normatizam e objetivam a manutenção da qualidade do ar. Através deste instrumento de gestão, os padrões estabelecidos para cada poluente são concebidos levando em consideração as diferentes realidades, econômicas, sociais, políticas e culturais de cada Estado-membro (EC, 2015).

Tabela 3 Padrões nacionais de qualidade do ar em vigor nos EUA

Poluente	Primário ou secundário	Tipo de amostragem	Concentração	Observação
CO (2011)	Primário	8h 1h	9ppm 35ppm	Não deve ser excedido mais do que uma vez ao ano
Chumbo (2008)	Primário e Secundário	Media móvel trimestral	0,15µg/m ³	Não deve ser ultrapassado
NO ₂ (2010)	Primário	1h	100ppb	Percentil 98 sobre as médias de 3 anos Média anual
	Primário e Secundário	Anual	53ppb	
Ozônio (2008)	Primário e Secundário	8h	0,075 ppm	Quarta maior máxima média diária de 8 horas anual sobre média de 3 anos
MP _{2,5} (2006)	Primário e Secundário	Anual	15µg/m ³	Média anual sobre 3 anos
		24h	35	Percentil 98 sobre média de 3 anos
MP ₁₀ (2010)	Primário e Secundário	24h	150µg/m ³	Não deve ser excedido mais de uma vez por ano sobre médias de 3 anos
SO ₂ (2010)	Primário	1h	75ppb	Percentil 99 das máximas de 1h diária(s), média de 3 anos
	Secundário	3h	0,5 ppm	Não deve ser excedido mais de uma vez por ano

(*) Os padrões primários devem permitir uma margem adequada de segurança para proteção da saúde pública. Os padrões secundários devem ser adequados à proteção do bem-estar público, compreendendo, entre estes, os efeitos sobre a vegetação, colheitas, solos, águas, fauna, materiais sintéticos e a visibilidade.

Fonte: adaptado de EPA (2011).

Estes valores estabelecidos pela União Europeia são nomeados como “valores-limites” e “valores-alvo”. Ambos são definidos como a concentração máxima permitida para um dado poluente. Estes valores foram estabelecidos com base científica, têm os propósitos de evitar, prevenir ou reduzir efeitos negativos sobre a saúde humana e/ou ambiente como um todo - Art. 2º, Diretiva 2008/50/EC (EC, 2012, apud SANTANA 2012).

Uma vez estabelecidos os valores-limite, estes devem ser atendidos desde o momento de sua publicação, pois possuem caráter obrigatório e aqueles que descumprirem estará sujeito a penalidades. Já para os valores-alvo, não existe a obrigação imediata, e os valores podem ser alcançados gradativamente na forma de metas. Nesse caso, não existem penalidades para aqueles que não alcançarem os valores definidos dentro do prazo estipulado (EPA, 2011).

Tabela 4: Padrões europeus de qualidade do ar, com valores-limite e valores-alvo.

POLUENTE	Valor limite		Valor alvo		Período de amostragem	Ultrapassagens anuais permitidas	Margem de tolerância
	concentração	Data de atendimento	Concentração	Data de atendimento			
MP _{2,5}	25 µg/m ³	1/1/2015	25 µg/m ³	1/1/2010	1 ano	-	20% até 11/06/2008, a reduzir gradativamente e até atingir 0% em 1/1/2015.
	20 µg/m ³ (a)	1/1/2020	-	-	-	-	-
MP ₁₀	50 µg/m ³	1/1/2005	-	-	24 horas	35	50%
	40 µg/m ³	1/1/2005	-	-	1 ano	-	20%

Fonte: Adaptado das Diretivas 2008/50/CE e 2004/107/CE (EC, 2012).

2.3 Padrões de Qualidade do Ar no Brasil

No Brasil, o controle da poluição atmosférica está regulamentado pela Resolução CONAMA/nº03, de 28 de julho de 1990, que conceitua os padrões de qualidade do ar como sendo as concentrações de poluentes atmosféricos que se ultrapassadas poderão afetar a saúde, a segurança e o bem-estar da comunidade. A resolução estabelece, em parágrafo único, que estes poluentes são quaisquer formas de energia ou matéria com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com limites estabelecidos por lei, que podem tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde; inconveniente ao bem-estar público; danoso aos materiais, fauna e flora; prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA, 1990).

Nesta resolução foram estabelecidos dois conceitos para os padrões de qualidade do ar: Padrão Primário de Qualidade do Ar, definidos como as concentrações de poluentes que, ultrapassadas, poderão afetar a saúde da população, e Padrão Secundário de Qualidade do Ar, que são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem-estar da população, assim como o mínimo dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente em geral. Foram estabelecidos valores padrão de qualidade do ar para sete tipos de poluentes atmosféricos, a saber: partículas totais em suspensão – partículas com diâmetro aerodinâmico menor que 50 µm, com potencial de agredir a saúde e qualidade de vida da população; fumaça – material

particulado suspenso na atmosfera proveniente dos processos de combustão; partículas inaláveis MP_{10} – possuem diâmetro aerodinâmico menor que 10 μm ; dióxido de enxofre; monóxido de carbono; ozônio; dióxido de nitrogênio (Tabela 5).

Tabela 5: Padrões de Qualidade do ar em vigor no Brasil Fonte: adaptado da Resolução CONAMA 003/1990

POLUENTE	Tempo médio de amostragem	Concentração (violações aceitas por ano)	
		Padrão primário	Padrão secundário
PTS($\mu g/m^3$)	24h Anual (média geométrica)	240 (1) 80	150 (1) 60
Fumaça ($\mu g/m^3$)	24h Anual	150 (1) 60	100 (1) 40
Partículas inaláveis – MP_{10} ($\mu g/m^3$)	24h Anual	150 (1) 50	Igual ao padrão primário
SO ₂ ($\mu g/m^3$)	24h Anual	365 (1) 80	100 (1) 40
CO ($\mu g/m^3$)	1h 8h	40.000 -35 (1) 10.000-9 (1)	Igual ao padrão primário
O ₃ ($\mu g/m^3$)	1h	160 (1)	Igual ao padrão primário
NO ₂ ($\mu g/m^3$)	1h Anual	320 100	190 Igual ao padrão primário

Observação: para PTS, fumaça, partículas inaláveis e SO₂, os padrões primários e secundários relativos às médias de 24 horas podem ser ultrapassados apenas uma vez ao ano. Os padrões primários e secundários do CO de 8 horas e de 1 hora e do ozônio também não podem ser ultrapassados mais de uma vez ao ano. Não há permissão de ultrapassagem para o NO₂.

(x) – Número de violações aceitas por ano.

No Estado de Goiás, o Decreto estadual 1.745/79, que regulamenta a Lei 8.544/78, dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente, trata da poluição atmosférica e estabelece os PQAs para o estado (Tabela 6). Os padrões de qualidade do ar definidos por este decreto 1.745/79 refere-se a quatro poluentes, enquanto a Resolução CONAMA estabeleceu PQA para sete poluentes, já a legislação local não inclui padrões para Partículas Inaláveis (PM₁₀), Fumaça e Dióxido de Nitrogênio (tabela 4).

Tabela 6: Padrão Nacional e Estadual da Qualidade do Ar (GO), Decreto Estadual de Goiás 1.745/79 .

POLUENTE	Tempo de amostragem	Padrão $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Partículas totais em suspensão (PTS)	24 horas ¹	120
	MGA ²	40
Partículas inaláveis (MP ₁₀)	24 horas ¹	-
	MAA ³	-
Dióxido de enxofre	24 horas ¹	200
	MGA ²	60
Dióxido de nitrogênio	1 hora ¹	-
	MAA ³	-
Monóxido de carbono	1 hora ¹	40000
	8 horas ¹	10000
Ozônio	1 hora ¹	120
	8 horas ¹	60
Fumaça	24 horas ¹	-
	MAA ³	-

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

²- MGA: média geométrica anual

³- MAA: média aritmética anual

- valor não determinado pelo Decreto Estadual de Goiás 1745/79

Em 2008, o Estado de São Paulo iniciou um processo de revisão dos padrões de qualidade do ar, baseando-se nas diretrizes estabelecidas pela WHO (2005), com participação de representantes de diversos setores da sociedade. Este processo deu origem à publicação do Decreto Estadual nº 5911 de 23/04/2013, que estabeleceu novos padrões de qualidade do ar, oferecendo um conjunto de metas gradativas e progressivas para que a poluição atmosférica seja reduzida a níveis desejáveis ao longo do tempo. As Metas Intermediárias devem obedecer três etapas: Meta Intermediária Etapa 1 – (MI1) – Valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados a partir de 24/04/2013; Meta Intermediária Etapa 2 – (MI2) – Valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados subsequentemente à MI1, que entrará em vigor após avaliações realizadas na Etapa 1, reveladas por estudos técnicos apresentados pelo órgão ambiental estadual; Meta Intermediária Etapa 3 – (MI3) – Valores de concentração de poluentes atmosféricos que devem ser respeitados nos anos subsequentes à MI2; Os padrões finais (PF) são aplicados sem etapas intermediárias quando não forem estabelecidas metas intermediárias, como no caso do monóxido de

carbono, partículas totais em suspensão e chumbo. Para os demais poluentes, os padrões finais passam a valer a partir do final do prazo de duração do MI3. Abaixo segue a tabela dos novos valores de padrão de qualidade do ar para o estado de São Paulo (Tabela 7).

Tabela 7: Padrões Estaduais de Qualidade do Ar São Paulo. (Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013)

Poluente	Tempo de amostragem	MI1	MI2	MI3	PF
partículas inaláveis (MP₁₀)	24 horas MAA ¹	120 40	100 35	75 30	20 50
Partículas inaláveis finas (MP_{2,5})	24 horas MAA ¹	60 20	50 17	37 15	25 10

1–Média aritmética anual. Fonte: Adaptado CETESB 2012.

2.4 Técnicas analíticas aplicadas ao monitoramento da qualidade do ar.

Em função da necessidade de monitoramento atmosférico, a partir da década de 50 surgiram avanços metodológicos para medição e monitoramento da qualidade do ar, aliado ao desenvolvimento de técnicas de amostragem e análise, impulsionaram investigações sobre os efeitos negativos dos poluentes atmosféricos no meio ambiente.

As técnicas utilizadas no monitoramento da qualidade do ar devem ser robustas o bastante para atender as seguintes premissas: 1) realizar análises multielementares; 2) baixo custo operacional; 3) alta velocidade analítica (KOVACS, 1985).

Dentre as técnicas empregadas, a Fluorescência de Raios x Dispersiva em Energia (EDXRF) apresenta estas características, além de proporcionar uma análise não destrutiva do MP coletado nos filtros e uma alta velocidade analítica, uma vez que os filtros não necessitam de tratamento químico prévio para serem analisados. Esta técnica foi inicialmente utilizada na década de 1970 no Instituto de Física e Técnicas Nucleares, Cracóvia, Polônia, sendo comumente aplicada em estudos de interesse ambiental, biológico e agropecuário (FATOKI, 1996; VAN GRIEKEN, ARAUJO, ROJAS, VENY, 1990; FILHO et. al., 1999).

O acoplamento com a técnica de EDXRF para estudos com aerossol, possibilitou a determinação simultânea de nove elementos por Hammerle (1975), que buscava identificar as fontes de material particulado atmosférico em Pasadena, Califórnia, EUA.

Na última década é possível encontrar um número bastante significativo de trabalhos publicados, baseados na caracterização química e morfológica do material particulado, bem como a identificação dos emissores. Os estudos precursores 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 realmente impulsionados (WINCHESTER et al., 1984; ORSINI et al., 1986; CHIH-SHAN et al., 1993; CAHILL et al., 1996; CHAN et al., 1997).

Na cidade de Chandigarh (Índia) foi conduzido um estudo de monitoramento da poluição atmosférica, com o auxílio da técnica de EDXRF, e que caracterizou o material particulado. As coletas de material particulado foram feitas com filtros de nitrato de celulose, de 47 mm de diâmetro, foram determinados quinze elementos, com concentrações variando de $14\text{ng}/\text{m}^3$ a $35\text{ng}/\text{m}^3$ (BANDHU et. al., 1998).

Outro estudo de caracterização de material particulado em suspensão ocorreu na cidade de São Carlos – SP. A caracterização química ocorreu através da técnica EDXRF e foram determinados quinze elementos. Foi feito o uso de microscopia eletrônica de varredura para caracterização física, e análise agrupamento para identificar possíveis similaridades entre o material particulado e os elementos (MARQUES, 2000). Também neste ano, para cidade de Campinas – SP foi realizado um estudo de caracterização do material particulado utilizando outra técnica, fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF). Foi constatado grande variação temporal nas concentrações elementares, em destaque para as coletas realizadas no outono e no inverno. Através de análise de agrupamentos foram identificadas quatro principais fontes emissoras (MATSUMOTO, 2000).

Na cidade de Auckland (Nova Zelândia), foram caracterizadas as fontes emissoras de partículas finas e grossas em duas campanhas de amostragem, uma no inverno e outra no verão. As amostras foram caracterizadas para íons solúveis, carbono orgânico (*black carbon*) e outros elementos químicos. Os resultados mostraram que fontes naturais têm significativas contribuições nas partículas grossas, em contraste com as fontes antropogênicas que dominam as contribuições nas partículas finas, especialmente no inverno. 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 (WANG et al., 2005).

Estudos realizados na China focaram na distribuição de fontes emissoras de material particulado fino ($MP_{2,5}$) em algumas regiões urbanas. Esses estudos mostraram

que os elementos químicos em maiores concentrações no $MP_{2,5}$ são Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Mn, Ti, Zn, S e Pb, além de carbono orgânico e elementar, que correspondem a cerca de 70-90% da massa total. Ao rastrear as fontes emissoras, observaram que estas estão associadas aos principais processos de combustão, como queima de combustíveis fósseis, queima de carvão e biomassa (WANG et al., 2006; SONG et al., 2007).

No ano de 2005, Vallius e colaboradores rastrearam as fontes emissoras de partículas finas ($MP_{2,5}$) na Europa. As amostras de $MP_{2,5}$ foram analisadas utilizando Fluorescência de Raio X (XRF), foram identificados seis tipos distintos de fontes emissoras de $MP_{2,5}$, sendo as médias de contribuição entre 32-50% de partículas secundárias, 89% de processos industriais, 10-13% de queima de óleo e incineração, 23-36% de tráfego de veículos, 5-21% de ressuspensão do solo e 2-7% de sal marinho.

Na cidade de Genova (Itália), o material particulado grosso (MP_{10}) e fino ($MP_{2,5}$) foi caracterizado quanto à sua composição química, bem como as fontes de contribuição. As concentrações dos elementos de número atômico entre o sódio (11) e o chumbo (82), foram obtidos através da técnica Fluorescência de Raio X (XRF). 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) (MAZZEI et al., 2008).

Na cidade de Los Angeles (EUA) foi realizado um estudo de caracterização química do MP_{10} e $MP_{2,5}$, envolvendo a quantificação das concentrações de carbono elementar e orgânico, íons inorgânicos solúveis e metais. A determinação dos metais foi realizada pela técnica de Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS). Essa técnica requer um tratamento prévio das amostras, com um procedimento de digestão ácida em ambiente pressurizado, forno de micro-ondas. Os metais determinados foram Cd, Pb, Ni, Sb e Bi (CHEUNG et al., 2011).

Na cidade de Tianjin, China, foi feito durante o período de inverno, uma caracterização química do $MP_{2,5}$. A caracterização química ocorreu através da técnica de Espectrometria Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES) para as análises foi feita uma digestão ácida com forno de micro-ondas. Este estudo foi capaz de determinar concentrações de 14 elementos. A concentração de $MP_{2,5}$ variou de 48,2 a 319,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, e possuiu uma média de 144,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (GU, 2011). Recentemente na cidade de Hong Kong, foi realizada a caracterização de MP_{10} e $MP_{2,5}$ através das técnicas ICP-MS e ICP-OES. As coletas foram realizadas em quatro pontos distintos, os elementos determinados foram Al, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Mo, Ni, V, Zn, Mg, Ca, Fe (JIANG et al., 2015).

Uma investigação ocorrida no mar mediterrâneo, na ilha de Cyprus, determinou para o MP_{10} e $MP_{2,5}$ concentrações de massa de material particulado, carbono elementar, elementos traço. A determinação elementar ocorreu pela técnica XRF, e foram determinados 20 metais (ACHILLEOS et al., 2016).

No ano de 2015 foi realizado um estudo em quatro países europeus, as cidades estudadas foram Barcelona na Espanha, Porto em Portugal, Atenas na Grécia e Florência na Itália. Buscaram também identificar as fontes emissoras bem como a relação com as concentrações determinadas pelas técnicas de ICP-OES, ICP-MS e PIXE, foram determinados 13 elementos (LUCARELLI et al., 2015).

3. OBJETIVO GERAL

O presente estudo tem como principal objetivo realizar a caracterização química dos elementos Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, presentes no material particulado atmosférico ($MP_{2,5}$ e MP_{10}), da região metropolitana de Goiânia-GO e de Rio Claro-SP, por meio da técnica EDXRF.

3.1 Objetivos Específicos

O presente estudo tem como objetivos específicos:

- Avaliação sazonal dos valores de concentração obtidos ao longo das campanhas de amostragem em cada localidade.
- Comparar os valores de concentrações elementares obtidos das duas localidades entre si e entre os valores indicados pelo CONAMA.
- Determinação as fontes de emissão do material particulado nas duas localidades.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Caracterização das Áreas de Estudo

Os levantamentos foram realizados nas cidades de Rio Claro (SP) e Goiânia (GO), localizações que possuem características geográficas e climáticas distintas.

A cidade de Rio Claro (SP) está inserida no maior polo cerâmico das Américas, e o segundo maior do mundo. No ano de 2010, as 29 indústrias produziram 760 milhões de m² de pisos, totalizando 83% da produção do estado e 56% da produção nacional (ASPACER, 2011). Esta intensa atividade mineira na região, desde a extração da argila, o transporte e o processamento, resultou nos piores índices de qualidade do ar no estado de São Paulo, acarretando em problemas respiratórios da população, especialmente agravados durante o inverno (CETESB, 2012).

A partir desta problemática na região, a CETESB elaborou um projeto intitulado Projeto Corumbataí Cerâmicas a fim de solucionar os problemas ambientais causados pela atividade das cerâmicas (CETESB, 2005).

O município de Rio Claro está situado na bacia hidrográfica do Rio Corumbataí, localizada na Depressão Periférica Paulista, centro-leste do Estado de São Paulo. Geologicamente está inserida na porção nordeste da Bacia Sedimentar do Paraná, em área de afloramento das unidades Paleozoicas (Grupo Itararé, Formação Tatuí e Grupo Passa Dois – formações Irati e Corumbataí), Mesozoicas (Formação Pirambóia, Grupo São Bento – formações Botucatu e Serra Geral, rochas magmáticas intrusivas – diques e soleiras e Formação Itaqueri) e Cenozoicas (Formação Rio Claro).

As ocorrências de argilas na Formação Corumbataí (Neo-Permiano) representam a principal fornecedora da matéria-prima para as indústrias do polo cerâmico da região. Essa unidade foi depositada em ambientes marinhos costeiros e pantanosos (principalmente dominados por marés) e eventualmente lacustres, onde se encontram associados às rochas fósseis de conchas de bivalves, dentes e escamas de peixes (Zaine, 1996).

O clima é classificado como Cwa, pelo sistema de classificação climática de Köppen, mesotérmico com temperaturas do mês mais frio variando de 3 a 18°C e do mês mais quente superior a 22°C, com precipitação anual de 1534 mm, sendo que 77% concentram-se nos meses mais chuvosos (outubro a março) (ALVARES et al., 2013). Pode-se observar nas figuras 2 e 3 a pluviosidade e temperaturas para a cidade de Rio Claro, respectivamente.

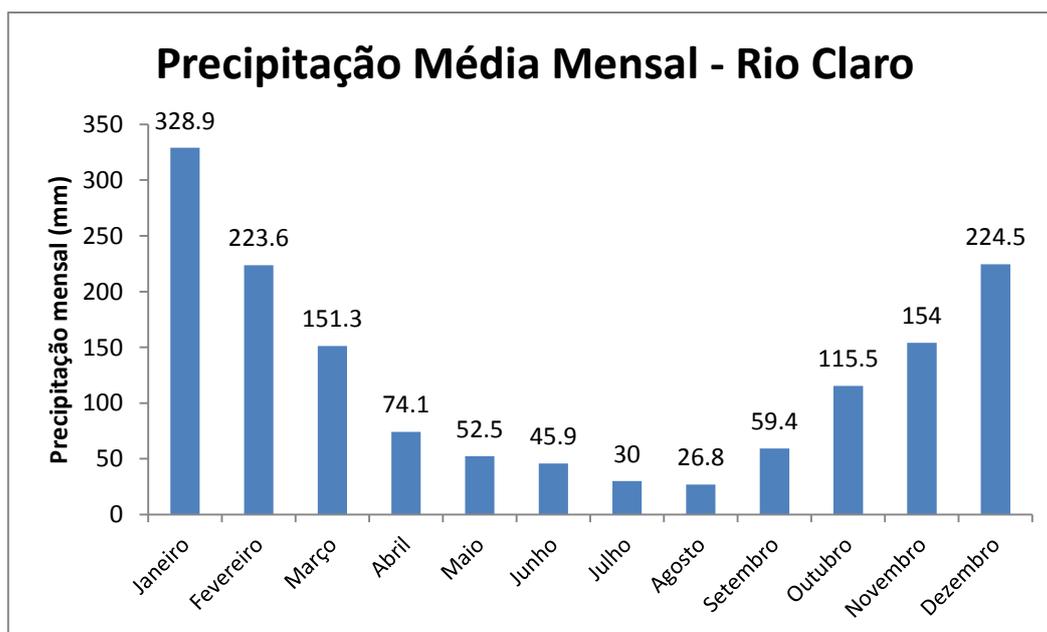


Figura 2: Precipitações médias para a cidade de Rio Claro (ano 2015). Fonte: dados disponibilizados pelo Centro de Análise e Planejamento Ambiental (CEAPLA), UNESP Rio Claro.

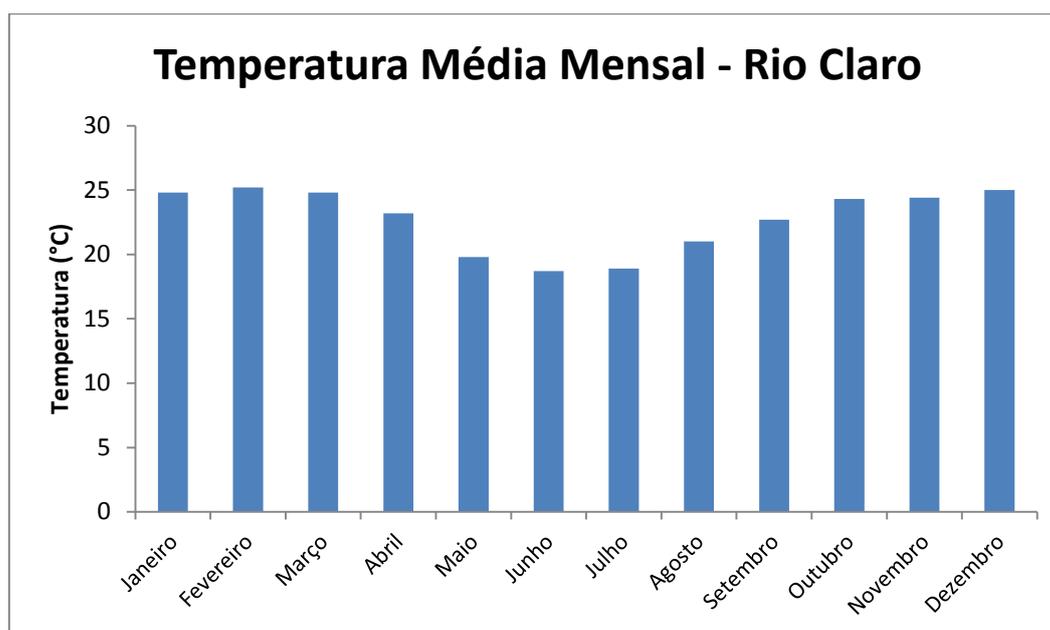


Figura 3: Temperaturas médias para a cidade de Rio Claro (ano 2015). Fonte: Dados disponibilizados pelo Centro de Análise e Planejamento Ambiental (CEAPLA), UNESP Rio Claro.

A cidade de Goiânia (GO), capital do estado de Goiás, situa-se na região do central do estado de Goiás, e nos últimos 60 anos apresentou um grande crescimento populacional e industrial, além de possuir uma das maiores frotas veiculares per capita do país, segundo a Agência Goiana de Meio Ambiente (2007). De acordo com o DETRAN-GO, havia na cidade mais de 820.000 veículos no ano de 2008.

O clima predominante no município de Goiânia, segundo a classificação climática de Köppen, é do tipo Aw, Tropical Úmido com duas estações bem definidas (inverno quase frio e seco, de maio a setembro, e verão quente e chuvoso, de novembro a abril). Em Goiânia a temperatura média é 23,1 °C e pluviosidade média de 1414 mm por ano, mostrados nas figuras 5 e 4 respectivamente. Nos meses mais quentes a temperatura máxima varia de 29 a 35°, já nos meses mais frios do ano, a temperatura mínima pode atingir 13°C (ALVARES et al, 2013).

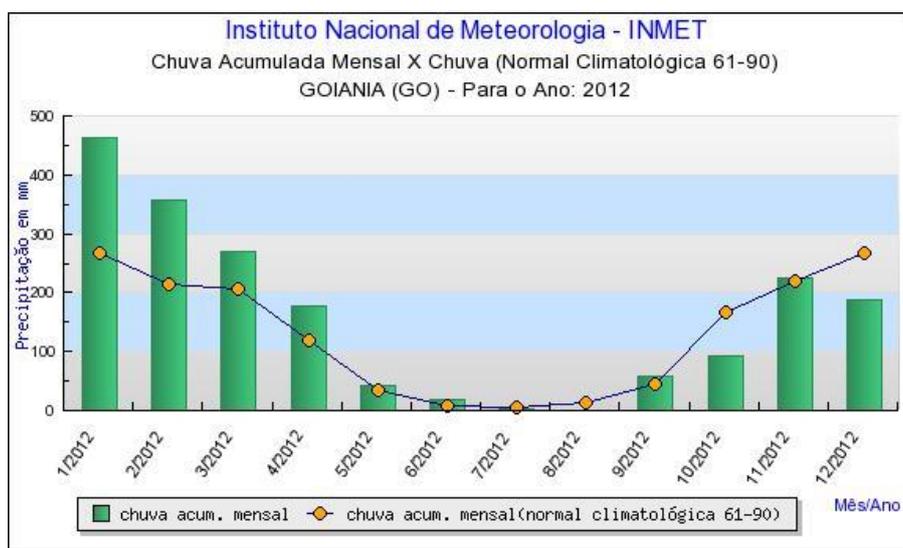


Figura 4: Representação gráfica de Chuva Acumulada x Chuva (normal Climatológica 61-90) na cidade de Goiânia para o ano de 2012. Fonte: INMET

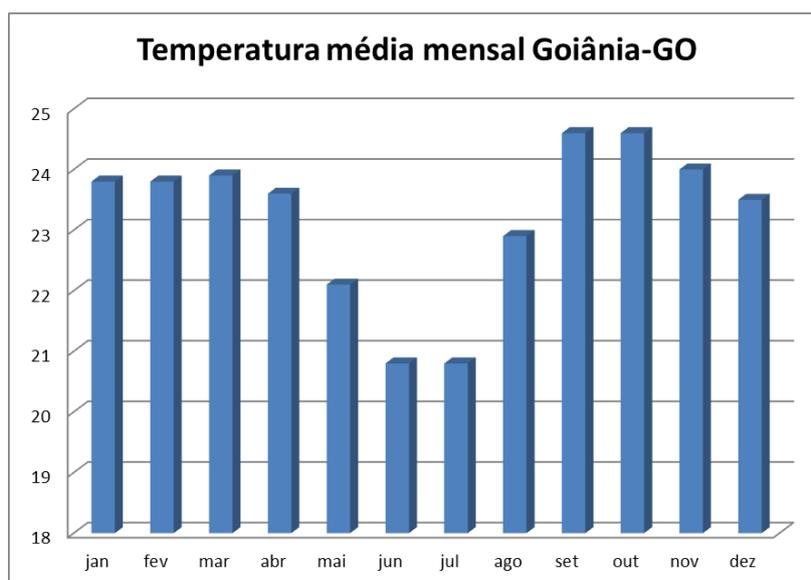


Figura 5: Representação gráfica das temperaturas médias mensal na cidade de Goiânia (1961-1990). Fonte: INMET

Geologicamente a cidade de Goiânia (GO), encontra-se assentada sobre duas unidades litoestruturais distintas. Ao Norte predominam rochas pertencentes ao Complexo Granulítico Anápolis-Itauçu, compostas por granulitos ácidos e básicos, metagranitóides e rochas metavulcanossedimentares associadas, que datam do Arqueano-Proterozóico Inferior. Ao Sul predominam rochas pertencentes ao Grupo Araxá-Sul de Goiás, com a ocorrência de micaxistos e quartzitos que datam do Mesoproterozóico (MORETON, 1994).

São reconhecidos cinco compartimentos geomorfológicos na cidade de Goiânia: o Planalto Dissecado de Goiânia a nordeste, os Chapadões de Goiâniana na região sudoeste, o Planalto Embutido de Goiâniana na porção central (de SE para NW) e os Terraços e Planícies da Bacia do Rio Meia Ponte e Fundos de Vale (CASSETI, 1992).

5. METODOLOGIA ANALÍTICA

5.1. Particulado Coleta de Material

A coleta fracionada do material particulado (MP_{2,5} e MP₁₀) foi realizada utilizando-se um amostrador sequencial de pequeno volume AFG (Figura 6). Esse equipamento tem capacidade de amostrar os dois tipos de material particulado através de uma filtragem sequencial do ar atmosférico por impactação inercial em duas frações separadamente.

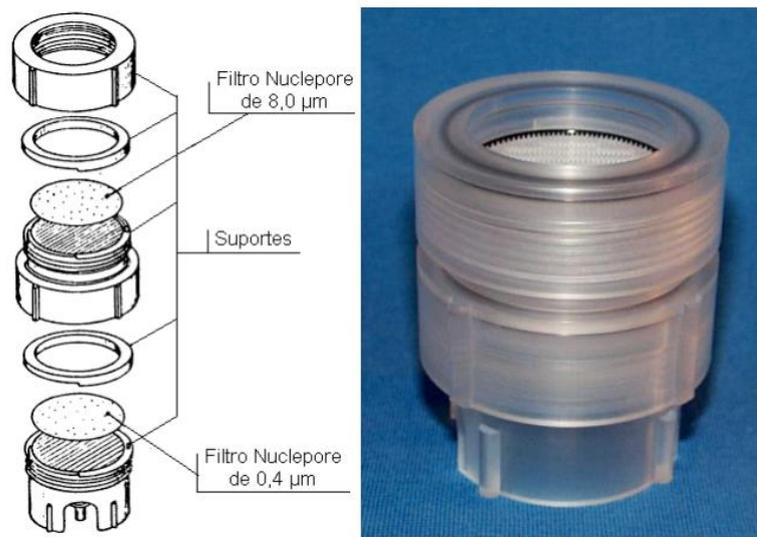


Figura 6: Fotografia e esquema do dispositivo amostrador de $MP_{2,5}$ e MP_{10} – AFG.

A fração grossa, ou respirável, partículas com diâmetro entre 2,5 e 10 μm , foi coletada com filtros de policarbonato, de 8 μm de tamanho de poro, 47 mm de diâmetro, código TETP04700, marca Millipore, e também foi utilizado o filtro marca Whatman de policarbonato de 8 μm de tamanho de poro e 47 mm de diâmetro. A fração fina, ou inalável, partículas com tamanho inferior a 2,5 μm de diâmetro, foi coletada com filtros Millipore de policarbonato, com tamanho de poro de 0,4 μm e 47mm de diâmetro, código HTTP04700 (CASTANHO, 2000).

O AFG foi inserido dentro de uma tubulação de admissão (*inlet*) (Figura 7) projetada para capturar partículas com diâmetro menor do que 10 μm de diâmetro, e também proporcionar uma deposição uniforme da partícula nos filtros utilizados (PARKER et al, 1977; MATSUMOTO, 2001).



Figura 7: Tubulação *inlet*, projetada para capturar partículas de até $10\mu\text{m}$ de tamanho. Destaque para o dispositivo AFG, que é encaixado na porção inferior da tubulação *inlet*.

Para a coleta do material particulado foi utilizado um amostrador do tipo STACKER, onde o dispositivo AFG fora conectado a uma bomba de vácuo (fluxo de ar constante-25 L/min.) e a um totalizador de volume (Figura 8).



Figura 8: Instalações do dispositivo completo para amostragem de material particulado. 1-tubulação *inlet*; 2-AFG conectado na tubulação; 3-bomba de vácuo; 4-totalizador de volume.

As coletas foram realizadas em pontos específicos de cada localidade. Na cidade de Rio Claro as amostras foram coletadas na Estação Meteorológica de Rio Claro do Centro de Análise e Planejamento Ambiental (CEAPLA), uma Unidade Auxiliar do Instituto de Geociências e Ciências Exatas (IGCE), localizada nas mediações da Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho - UNESP, Campus Rio Claro – SP (Figura 9). A estação situa-se a 625 m de altitude e sua localização está definida pelas seguintes coordenadas geográficas: Latitude $22^{\circ}23'32.1''S$ e Longitude $47^{\circ}32'45.3''W$.



Figura 9: Estação Meteorológica de Rio Claro, nas mediações da UNESP campus de Rio Claro, em destaque as proximidades do local de coleta. Montagem a partir de imagens próprias, do Google Maps e Wikipédia.

A amostragem de material particulado em Goiânia foi realizada em um antigo ponto de uso da Secretaria de Estado do Meio Ambiente e Recursos Hídricos de Goiás – SEMARH, localizada em uma confluência das Avenidas Goiás e Independência, região central de Goiânia – GO, na Praça do Trabalhador, onde está situada a antiga estação ferroviária, nas proximidades do Terminal Rodoviário. A estação encontra-se a 800 metros de altitude e sua localização está definida pelas seguintes coordenadas geográficas: Latitude $16^{\circ} 39' 48,5''$ S e Longitude $49^{\circ} 15' 39,6''$ W (Figura 10).

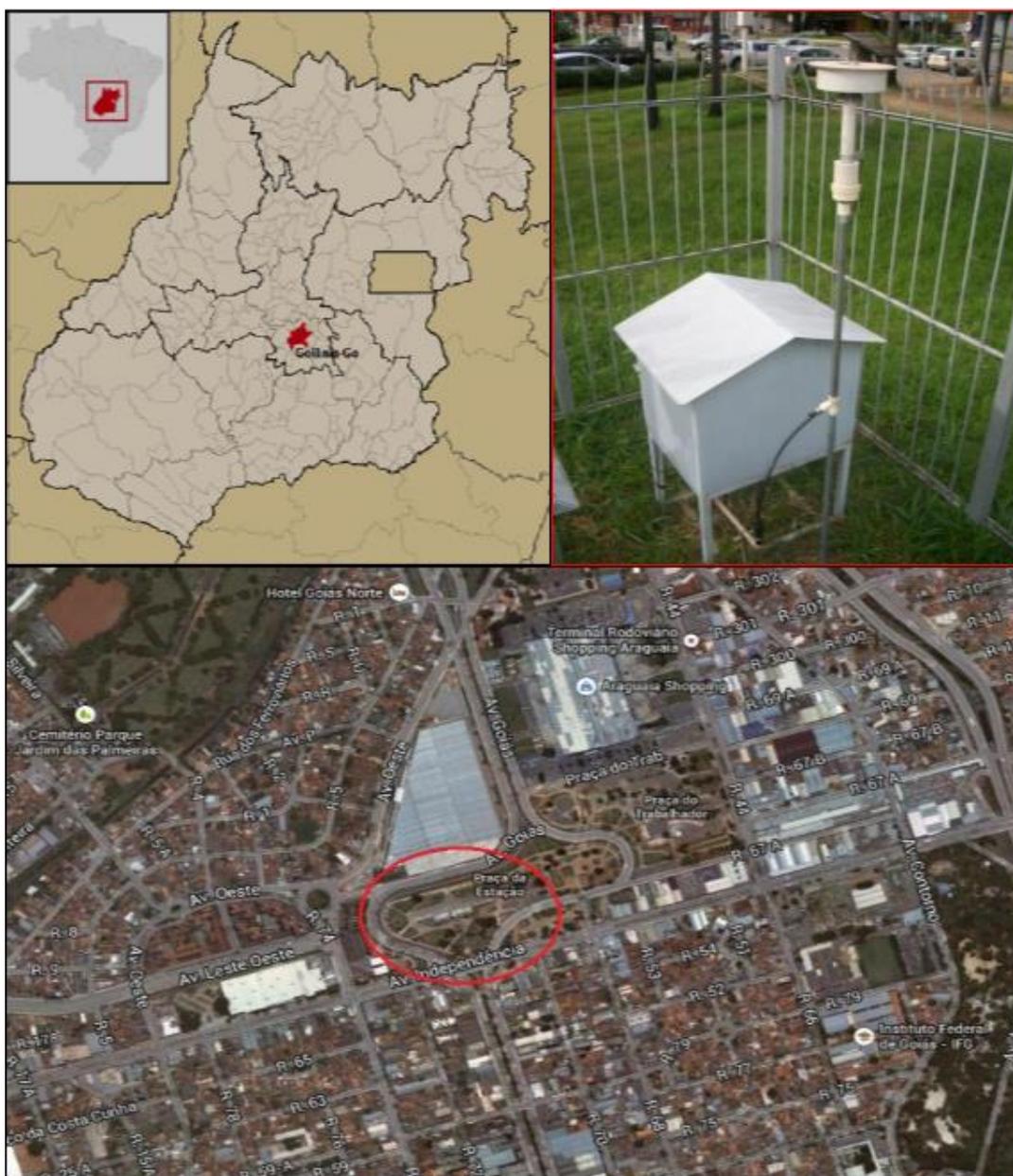


Figura 10: Estação de coleta em Goiânia, em destaque, proximidades do ponto de coleta. Montagem a partir de imagens próprias, do Google Maps e Wikipédia.

Em ambas as localidades a amostragem foi realizada em duas campanhas de maneira compreender os períodos de estiagem e chuvoso. Na cidade de Goiânia as coletas foram realizadas nos meses de agosto/2012 e dezembro/2012, enquanto na cidade de Rio Claro, a amostragem foi realizada entre os meses de dezembro/2014 a março/2015, abrangendo o período chuvoso da região, e entre os meses de agosto e setembro/2015, período que corresponde a estação seca.

Para evitar contaminações cruzadas durante o procedimento de amostragem, os filtros foram confinados em placas de Petri descartáveis e novas durante o processo de transporte até os locais de coleta. Essas placas foram colocadas em sacos plásticos do tipo “Ziploc”, prevenindo-se assim possíveis contaminações. Para a manipulação dos filtros foi necessário o uso de luvas nitrílicas, pinça de teflon e papel higiênico embebido com álcool para limpeza da pinça entre a manipulação de um filtro para outro.

5.2. Determinação da Massa de Material Particulado por Gravimetria

A massa de material particulado depositado nos filtros foi medida pelo método gravimétrico. O procedimento consiste em medir a massa do filtro antes e depois da amostragem, a diferença entre as medidas resultam na massa de material particulado depositado durante o período de amostragem (24 horas).

As medidas de massa foram realizadas com o auxílio de uma balança analítica de precisão Gehaka, Brasil. Para evitar interferência da umidade na massa dos filtros, antes de cada pesagem os mesmos foram condicionados em um dessecador durante 24 horas.

Sabendo do valor de massa de material particulado depositado em cada filtro, fino e grosso, e o valor de ar amostrado (m^3), foi determinada a concentração de material particulado no ar atmosférico (ng/m^3) para ambas as frações coletadas.

5.3. Determinação elementar do MP₁₀ e MP_{2,5}

As amostras de MP₁₀ e MP_{2,5} coletadas nos municípios de Rio Claro e Goiânia durante os períodos de inverno e verão, foram determinadas quanto as concentrações

dos seguintes elementos: Si, S, K, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn e Ca. Esses foram quantificados por meio da técnica de Fluorescência de raios X por Dispersão em Energia (EDXRF), método analítico eleito em função do limite de detecção, velocidade e robustez analítica.

As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na linha D-09-XRF (figura 11), que faz parte do Centro de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma organização pertencente ao Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação (MCTI).

A luz síncrotron é uma fonte de luz brilhante, utilizada para coletar informações sobre as propriedades estruturais e químicas dos materiais, à nível molecular. A luz síncrotron é produzida através de poderosos eletro-ímãs e ondas de radiofrequência, que aceleram os elétrons a quase a velocidade da luz em um anel de armazenamento. O anel de armazenamento é um polígono, feito de seções retas em ângulo em conjunto com ímãs de reflexão. Quando o elétron passa pelos ímãs, eles perdem energia sob a forma de uma luz muito energética, a Luz Síncrotron (ALMEIDA, 2011).

Esta luz possui um grande espectro, abrangendo o infravermelho, ultravioleta e os raios X, as diferentes ondas eletromagnéticas podem ser canalizadas para fora da parede do anel de armazenamento diretamente para as estações experimentais ou linhas de luz, onde se pode escolher o comprimento de onda desejado para o estudo. Esta ferramenta pode ser utilizada para sondar a matéria e analisar um grande número de processos biológicos, físicos, químicos e geológicos.

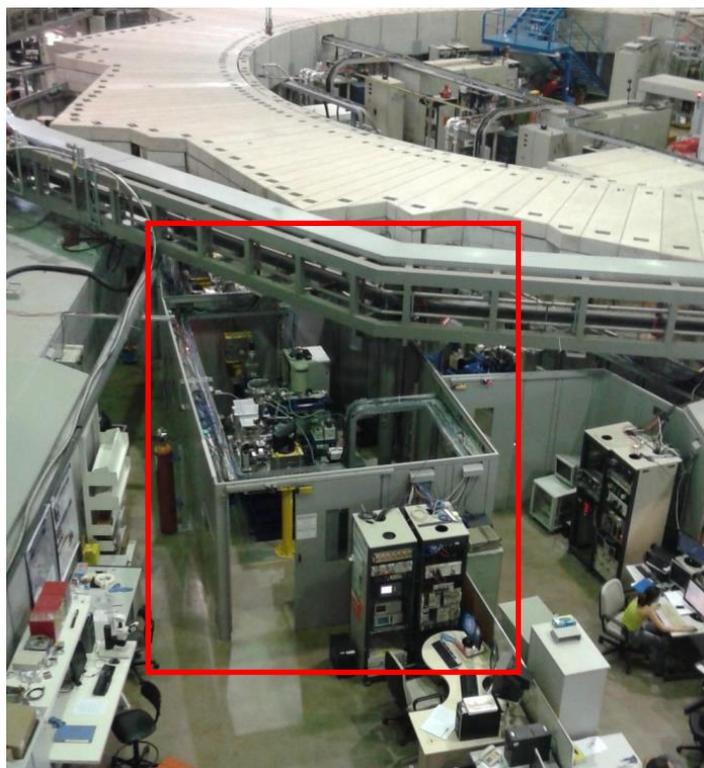


Figura 11: Instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, destaque para a linha XRF utilizada para as análises dos filtros.

O processamento dos espectros gerados nas análises por fluorescência de raios X foi realizado através do programa WinAxil. Durante as determinações, foi feita uma média das leituras de filtros intactos (brancos) para verificação dos teores de metais presentes em cada tipo de filtro utilizado.

A padronização do método analítico foi efetuada com a análise de um material certificado, contendo material particulado depositado SRM 2783 #965. Os valores do filtro certificado SRM 2783 #965 seguem na tabela 7.

Tabela 8: Valores de massa (ng), concentração superficial (mg/cm²), e respectivos desvios padrões, do padrão certificado SRM2873#965.

Elemento	Massa (ng)	Desvio (ng)	Conc superficial (mg/cm²)	Desvio Conc superficial (mg/cm²)
Ca	13200	1700	1,3	0,17
Cr	135	25	0,01	0,002
Cu	404	42	0,04	0,004
Fe	26500	1600	2,66	0,16
K	5280	520	0,53	0,052
Mn	320	12	0,03	0,001
Ti	1490	240	0,15	0,024
Zn	1790	130	0,18	0,013

Si	58600	1600	5,8	0,16
S	1050	260	0,1	0,026

A análise por EDXRF requer o controle de alguns parâmetros fundamentais, como dimensão do feixe de raios X para excitação dos elementos da amostra, tempo de aquisição ou tempo de leitura, o tipo de detector. Foi utilizado um detector dispersivo em energia de Ge, marca Ultra-LEGe, modelo 7905-R e janela de polímero de 4 microns, com criostato retratável. A área ativa do detector é de 30mm² com espessura de 5mm, o tempo de aquisição foi de 150 segundos por leitura, e foi realizado três leituras por amostra em três posições diferentes do filtro. A faixa de energia utilizada foi de 3keV até 20 keV e a dimensão do feixe foi de 0,45mm de largura por 2 mm de extensão.

As concentrações elementares presentes no material particulado foram determinadas por meio da técnica de Fluorescência de raios X por Dispersão em Energia (EDXRF), que mede as intensidades dos raios X, característicos dos elementos, emitidos pelos átomos que compõem a amostra, e é usualmente empregada para determinação de amostras sólidas.

Esta técnica apresenta como vantagens a possibilidade de alta velocidade analítica, para análise quantitativa, principalmente de amostras de interesse agroindustrial, geológico e ambiental, além de possui a capacidade de discriminar raios X de energias próximas, o que lhe confere a capacidade de determinar simultaneamente a concentração de vários elementos, além disso, para o emprego desta técnica não se requer tratamento prévio das amostras, o que não altera qualquer propriedade física ou química das mesmas (NASCIMENTO FILHO, 1999).

Os princípios básicos da fluorescência de raios X podem ser divididos em três fases: excitação elementar dos constituintes das amostras, emissão dos raios X característicos pelos elementos presentes na amostra, detecção dos raios X característicos.

Os raios X emitidos pelo instrumento, através de tubos de raios X, excitam os átomos das amostras, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características de cada elemento. A intensidade de cada linha espectral característica emitida é proporcional à concentração dos elementos na amostra. O elemento quando excitado, tende a ejetar os elétrons dos níveis internos dos átomos, resultando em um salto quântico dos elétrons mais afastados para preencher a vacância, cada transição

eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X de energia característica e bem definida para cada elemento (NASCIMENTO FILHO, 1999).

A técnica de fluorescência de Raios X Dispersiva em Energia tem como princípio a excitação monoenergética, existindo uma relação direta entre intensidade de uma linha característica ($K\alpha$ ou $L\alpha$), com a concentração elementar na amostra. Partindo do princípio que a amostra é homogênea e fina, com espessura uniforme, a equação fundamental que determina a intensidade da linha $K\alpha$ dos elementos de interesse pode ser descrita da seguinte forma:

$$I = G. \epsilon. K. \rho. \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_0} \quad (1)$$

Onde:

I= intensidade do feixe de raios X detectada (contagens por segundo-cps)

ρ_0 = densidade da matriz (g cm^{-3})

ρ = densidade (g cm^{-3}) do elemento de interesse na matriz

K= constante de parâmetros fundamentais

χ = coeficiente de absorção de massa total (cm^2g^{-1})

G= fator de geometria

D= espessura total da amostra (cm)

ϵ = eficiência do detector (fração)

A razão ρ/ρ_0 diz respeito à densidade do elemento de interesse em relação à densidade da matriz, portanto representa a concentração fracional (C) do elemento em base de massa. Sendo assim pode-se escrever a formula da seguinte maneira.

$$I = G. \epsilon. K. C. \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi} \quad (2)$$

A constante de parâmetros fundamentais (K) corresponde a:

$$K = \tau \cdot w \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot f \quad (3)$$

τ = coeficiente de absorção de massa para efeito foto elétrico do elemento de interesse ($\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) na energia de excitação

w = rendimento de fluorescência da camada K

j = razão de salto (*jump ratio*) da camada K para L

f = fração de fótons K emitidos como raio $K\alpha$ característicos

A equação da sensibilidade do elemento de interesse para o espectrômetro de raios X (S) pode ser descrita da seguinte forma:

$$S = G \cdot \varepsilon \cdot K \quad (4)$$

Portanto pode-se reformular a equação 2 da seguinte forma:

$$I = S \cdot C \cdot \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi} \quad (5)$$

Em alguns casos, ao invés de se referir à concentração C do elemento em base de massa (massa do elemento/massa da amostra), foi escolhida a densidade superficial “c” do elemento presente na amostra (massa do elemento na amostra/ cm^2), da seguinte forma:

$$c = C / \rho_0 \cdot D \quad (6)$$

Desta forma, a equação 2 pode ser reescrita

$$I = S \cdot c \cdot \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_0 \cdot D}}{\chi \cdot \rho_0 \cdot D} \quad (7)$$

A razão apresentada na equação 7 é denominada de fator de absorção “A” para o elemento de interesse, desta forma:

$$A = \frac{1 - e^{-\chi \cdot \rho_o \cdot D}}{\chi \cdot \rho_o \cdot D} \quad (8)$$

Para amostras consideradas finas, o termo $\chi \cdot \rho_o \cdot D$ tende a zero e o termo $e^{-\chi \cdot \rho_o \cdot D}$, tende a $1 - \chi \cdot \rho_o \cdot D$, portanto, para amostras coletadas em filmes finos o fator de absorção tem valor unitário $A = 1$. Deste modo, para os cálculos de concentração elementar nos materiais particulados depositados nos filtros de policarbonato (filmes finos), uma reinterpretação da equação 7 foi utilizada para calcular as concentrações elementares (Equação 9).

$$I = S \cdot c \cdot A \quad (9)$$

O cálculo do limite de detecção para as amostras analisadas foi obtido de acordo com a equação:

$$LD = \frac{3 \cdot \sqrt{BG/t}}{S} \quad (10)$$

Onde o BG representa a intensidade (cps) do *continuum* sobre o pico do analito, “t” o tempo (segundos) de excitação/detecção e “S” a sensibilidade elementar do analito.

O cálculo do limite de quantificação para as amostras foi obtido de acordo com a seguinte equação:

$$LQ = \frac{10 \cdot \sqrt{BG/t}}{S} \quad (11)$$

Os limites de detecção e quantificação foram determinados para cada amostra e para cada uma das três leituras. Todos os resultados de concentração quantificados nos MP₁₀ e MP_{2,5} coletados nas duas cidades são apresentados nos anexos 1, 2, 3, e 4.

5.3.2 Sensibilidade elementar

Para a realização do tratamento dos resultados gerados pela técnica EDXRF, foi necessário calcular a sensibilidade para cada um dos elementos determinados. Esses cálculos foram baseados nos valores de intensidade (contagens por segundo) obtidos para a amostra certificada SRM 2783 #965 NIST. Sabendo o valor da intensidade de cada analito e para cada leitura, foi calculada a sensibilidade elementar por meio da equação 9 (Tabela 9). Contudo, posteriormente, será feita uma curva calibração com os resultados obtidos, para estimar a sensibilidade de outros elementos de transição, com número atômico entre 14 e 30, como o Co e o Ni, presentes em algumas amostras, em baixas concentrações.

Tabela 9: valores de sensibilidade (contagem. $\mu\text{g}^{-1}\text{cm}^2$), para cada um dos elementos determinados.

Elemento	Sensibilidade (contagem $\mu\text{g}/\text{cm}^2$)
Si	88,11
S	670,36
K	3037,42
Ca	4573,63
Ti	8700,72
Cr	18448,96
Mn	19023,15
Fe	17584,
Cu	12921,
Zn	11488,

5.5 Tratamento dos dados.

Realizou-se um estudo estatístico exploratório dos dados obtidos para as campanhas de coleta realizadas nos períodos de inverno e verão nas cidades de Goiânia-GO e Rio Claro-SP.

Para verificar a distribuição dos resultados, se normal ou não, foi aplicado o teste de Shapiro-Wilk. Como a hipótese de normalidade não foi verificada para todos os grupos, aplicou-se um teste não paramétrico, o teste de Mann-Whitney para testar a igualdade entre os grupos. As comparações foram feitas entre frações coletadas no mesmo período o e entre as diferentes frações de cada período a fim de verificar os efeitos da sazonalidade sobre as concentrações.

Uma terceira etapa do tratamento dos dados foi realizada para avaliar a correlação existente entre os elementos estudados, calculou-se o coeficiente de correlação de Pearson, comumente utilizado para avaliar a intensidade de associação existente entre duas variáveis quantitativas (neste estudo, concentrações elementares). Esta correlação assume apenas valores entre -1 e 1 onde “r” = 1 evidencia uma correlação linear perfeita positiva entre as duas variáveis; “r” = 0 significa que as duas variáveis não dependem linearmente uma da outra; “r” = -1 mostra uma correlação linear negativa perfeita entre as duas variáveis, ou seja, se uma aumenta a outra sempre diminui.

Os coeficientes gerados pela correlação de Pearson, dizem respeito ao grau da correlação entre duas variáveis, no caso foi realizado o teste de correlação entre elemento x elemento (concentrações) (CALLEGARI, 2003).

Todos estes testes estatísticos foram realizados através do programa de domínio público gratuito BioEstat 5.3.(AYRES et. al, 2007).

5.5.1. Análise de Agrupamento

A análise de agrupamento é uma ferramenta poderosa e importante nos estudos de poluição atmosférica (MATSUMOTO, 2000, MARQUÊS, 2000). Esta análise permite a identificação de grupos de elementos que possuem propriedades similares. Esta técnica analisa a proximidade geométrica entre os objetos estudados, analisando a medida de distância euclidiana média entre eles, que pode ser visualizada através de dendogramas (CASTANHO, 2000). Nestas análises, os elementos químicos que possuem menores distâncias, são agrupados entre si, sugerindo comportamentos semelhantes, indicando o grau de associação entre os elementos nos períodos estudados, onde as distâncias entre as variáveis são representadas no eixo Y e os metais (variáveis) no eixo X.

Foi realizada análise de agrupamento para todos os períodos e frações de material particulado coletados em Rio Claro e Goiânia (inverno e verão MP₁₀, inverno e verão MP_{2,5}). Para a análise de agrupamento foi utilizado o programa estatístico BioEstat 5.3, e o método de agregação escolhido foi Ward (variância mínima) (MINGOTI, 2005).

5.5.2 Fator de Enriquecimento.

O cálculo do fator de enriquecimento do material particulado é uma ferramenta indicativa da extensão da contribuição das emissões de origem antrópica (McLENNAN, 2001). A fim de determinar se os metais associados ao MP têm origem natural ou antrópica, calcula-se o fator de enriquecimento (FE).

O metal de referência é estabelecido a partir de elementos com características conservativas (EL), e que geralmente apresentam maiores concentrações tanto na origem (solo, rocha) quanto no material particulado, além de serem associados às emissões naturais podem ser selecionados entre os seguintes elementos: Si, Fe, Mn, Ca, Na, Ti ou K. (FANG et. al., 2004; KWANGSAM e COCKER III, 2009). Nesta avaliação, valores de fator de enriquecimento (para cada metal) inferiores a 10, em geral, indicam que este metal não está significativamente enriquecido de outra fonte, portanto, sendo de origem natural (URE e DAVIDSON, 1995).

O cálculo do fator de enriquecimento é feito a partir da equação:

$$FE(EL) = \frac{(EL)}{(Ref)material\ particulado} / \frac{(EL)}{(Ref)rocha} \quad (12)$$

- FE: fator de enriquecimento
- EL: elemento de interesse (concentração)
- Ref: elemento conservativo (concentração)

A escolha dos elementos conservativos baseou-se na abundância do elemento nas formações geológicas referentes a cada cidade e em cada fração coletada. O elemento mais abundante nas amostras de MP₁₀ coletadas em Rio Claro (SP) e Goiânia (GO) foi o Si. Nas amostras de MP_{2,5} o elemento que apresentou as mesmas características mencionadas, foi o Fe, visto que o Si foi determinado em um número ínfimo de amostras de MP_{2,5} amostrados nas duas cidades. Os dois elementos foram os que apresentaram as maiores concentrações médias nas formações geológicas de cada cidade.

6. CAMPANHAS DE AMOSTRAGEM

6.2. Material Particulado em Goiânia

Ao longo do período de coleta de material particulado na cidade de Goiânia durante a estação seca (agosto/2012), as temperaturas variaram de 21,9° a 25,4°C, com média de 23,7°C. Vale ressaltar que para os dias coletados no inverno não ocorreu precipitação (Figura 12), gerando condições climáticas favoráveis para o acúmulo de material particulado na atmosfera. Já durante o período chuvoso (dezembro/2012) as temperaturas variaram de 22,6° a 28,5°C, com média de 26,2°C, e a precipitação total foi de 169 mm, distribuídas ao longo de 13 dias (Figura 13).

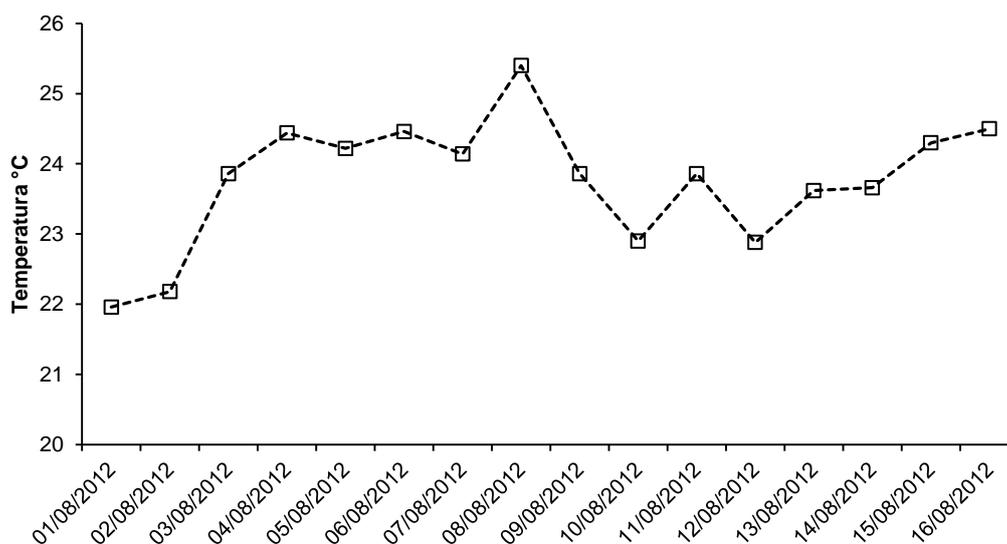


Figura 12: Variação da temperatura em Goiânia, ao longo do período de coleta em agosto/2012. Observar a ausência de precipitação no período fonte: Instituto Nacional de Meteorologia, Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa (BDMEP).

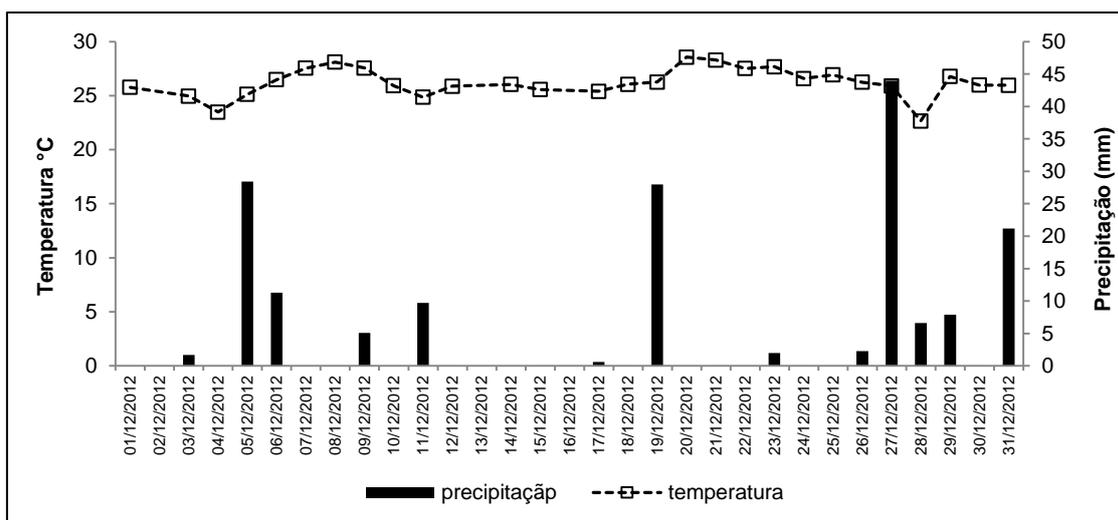


Figura 13: Variação da temperatura e precipitação ao longo da campanha de amostragem realizada na cidade de Goiânia, durante o verão de 2012. Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia, Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa (BDMEP).

A massa de material particulado retido nos filtros, determinada pelo método gravimétrico, possibilitou o cálculo das concentrações diárias de MP_{10} e $MP_{2,5}$, com base na vazão de amostragem medida em cada coleta. As concentrações de MP_{10} e $MP_{2,5}$ para as campanhas de amostragem de inverno (agosto/2012) e verão (dezembro/2012) na cidade de Goiânia (GO), são apresentados nas figuras 14 e 15.

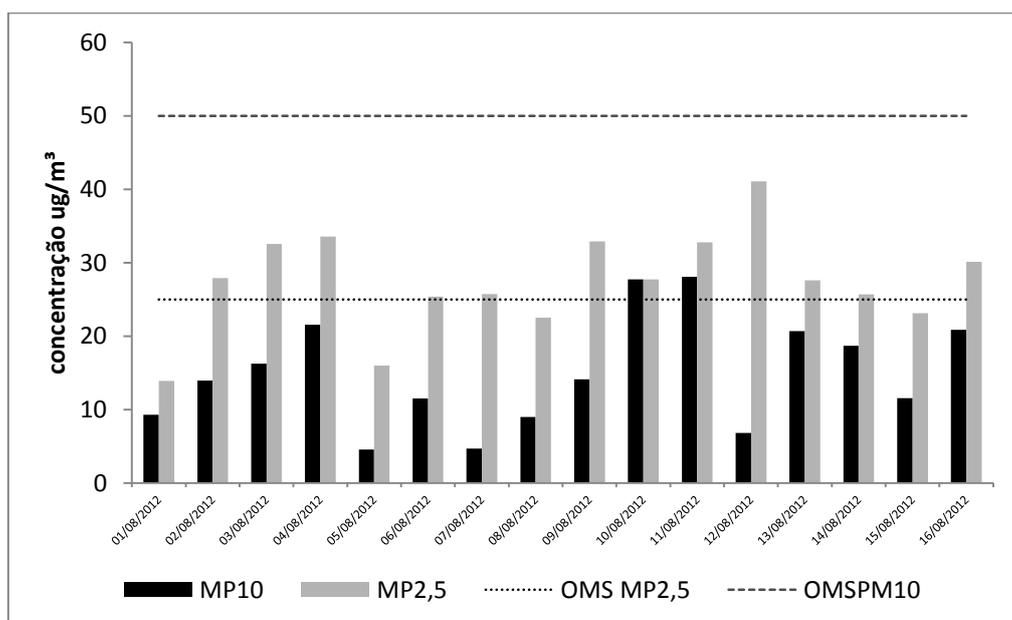


Figura 14: Representação gráfica da concentração de MP_{10} e $MP_{2,5}$, no período de inverno, na cidade de Goiânia (GO) - coletas realizadas em agosto de 2012.

As concentrações do MP_{10} durante o inverno na cidade de Goiânia variaram de $28,09 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $4,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$, com média de $14,96 \mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto as concentrações de $MP_{2,5}$ apresentaram média de $14,37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e valores máximo e mínimo de $41,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $13,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente. Em nenhuma das amostras coletadas de MP_{10} foram ultrapassados os limites preconizados pelo decreto estadual de Goiás n° 1745/79 (Tabela 6) e pela resolução CONAMA 03/1990, de $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Tabela 3). O mesmo ocorre se comparados com os valores indicados pelos órgãos internacionais WHO e Directiva Européia, que preconizam limites de $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o MP_{10} . Já para a fração fina, em doze dos dezesseis dias coletas, as concentrações encontram-se em desacordo com o indicado pela WHO e Directiva Européia, de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Durante o inverno foram observadas maiores concentrações de $MP_{2,5}$ em comparação com as de MP_{10} , (Figura 14), sugerindo maior aporte de particulado fino do que particulado grosso na região metropolitana de Goiânia, possivelmente devido a ação de processos distintos de transporte dos particulados na ausência de chuva o que, segundo Pitts e Pitts (2000), favoreceria o acúmulo de particulado fino na atmosfera.

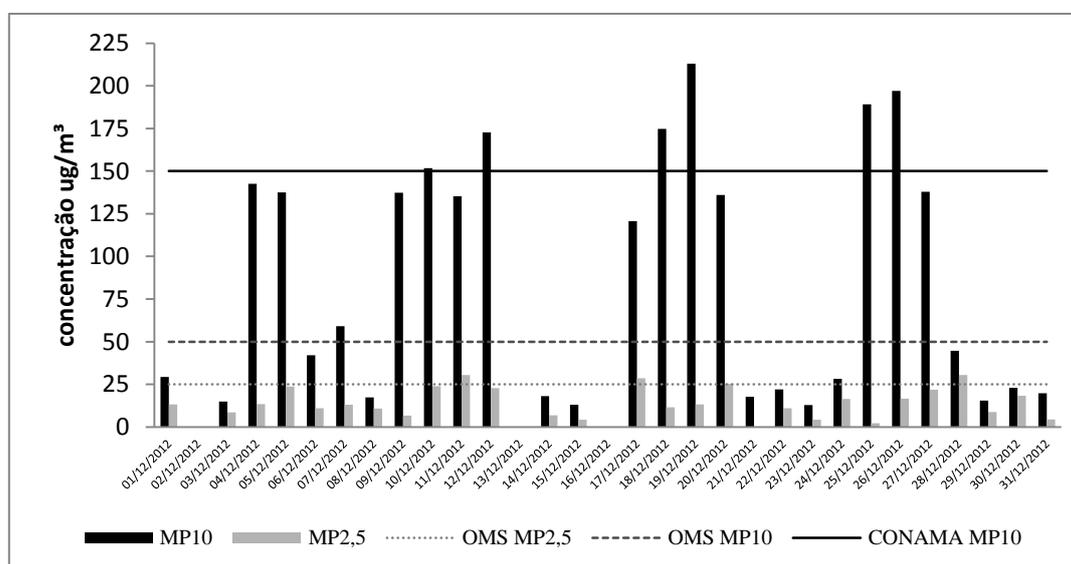


Figura 15 Representação gráfica da concentração de MP_{10} e $MP_{2,5}$, no período de verão, na cidade de Goiânia (GO) - coletas realizadas em dezembro de 2012.

No verão, foram obtidas concentrações de MP_{10} entre $212 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $12,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ com média para o período de $86,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto a concentração de $MP_{2,5}$ variou de $2,2$ a $30,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ com média de $14,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Ao analisar as concentrações de MP_{10} , é possível observar que seis amostras estão em desacordo com os valores preconizados pela CONAMA 03/1990, com concentrações superiores à $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em comparação com os valores guia indicados pela WHO, quatorze dos vinte e oito dias de amostragem apresentaram valores de concentração de MP_{10} superiores aos limites preconizados ($50 \mu\text{g}/\text{m}^3$) (Figura 15).

Como a legislação brasileira não define valores permissíveis para $MP_{2,5}$, pode-se comparar esses aos determinados pela WHO e União Europeia (valor permitido de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de $MP_{2,5}$). Ao longo do período de amostragem no verão, quatro amostras apresentam concentrações de $MP_{2,5}$ em desacordo com os padrões internacionais.

As concentrações de MP nas frações coletadas no verão do ano de 2012 na cidade de Goiânia (Figura 13) evidenciam maiores concentrações de MP_{10} do que de $MP_{2,5}$, comportamento inverso ao apresentado para as amostras coletadas no período seco. A maior presença de MP_{10} no verão pode ser uma resposta direta a presença de água na atmosfera, que promoveria a aglutinação de partículas finas gerando uma tendência à formação de particulado grosso (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000).

Ao comparar os períodos amostrados, a concentração média para o MP_{10} coletada no verão apresentou valores significativamente maiores em relação às médias do inverno, cerca de seis vezes mais concentrado. A fração fina, como esperado, apresentou valores inferiores para concentração de $MP_{2,5}$ durante o verão, atestado pelos valores médios para o inverno e verão, de $27,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $14,37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente (Figuras 14 e 15).

6.2.1 Concentrações elementares médias do material particulado em Goiânia

Os valores médios de concentrações elementares determinados para as amostras coletadas em Goiânia, ao longo das duas campanhas de amostragem, são apresentados nas tabelas 10 e 11. Durante a campanha de agosto/2012 (inverno) foram realizadas 16 coletas de MP_{10} e $MP_{2,5}$, enquanto no verão (dezembro/2012) foram realizadas 28

coletas. Para os elementos analisados no presente estudo não existem valores de referência seja nas legislações nacionais, seja nas normas internacionais.

Tabela 10: Concentrações elementares médias e desvios padrão (DP) para os particulados fino (MP_{2,5}) e grosso (MP₁₀) na campanha de amostragem realizada em Goiânia, no inverno de 2012. Total de 16 dias amostrados. Unidade de mediada ng/m³.

	MP ₁₀				MP _{2,5}			
	Média	DP	Máximo	Mínimo	Média	DP	Máximo	Mínimo
Si	1499,5	381,6	2023,3	780,1	649,1	23,5	682,5	627,2
S	152,2	24,9	186,4	111,3	122,1	20,1	143,8	94,4
Ca	633,5	208,4	1004,5	307,8	150,7	116,6	405,3	35,1
K	242,7	92,9	367,0	77,3	80,9	74,2	220,6	14,1
Ti	130,8	50,0	210,6	43,6	35,7	30,7	104,2	9,1
Cr	3,7	0,8	5,4	2,5	1,8	0,6	2,7	1,2
Mn	11,1	2,8	14,4	4,5	3,4	2,0	6,6	1,4
Fe	1430,7	419,4	2051,2	530,2	346,5	268,8	783,3	88,2
Cu	12,6	4,0	22,3	6,7	5,6	1,7	7,9	3,6
Zn	21,8	7,5	33,2	8,5	7,6	4,3	14,7	2,8

A partir das concentrações médias mostradas na tabela 10, pode-se fazer uma pré-análise dos dados, que permite uma visão geral entre as diferentes concentrações observadas entre as frações coletadas, MP₁₀ e MP_{2,5}.

As concentrações médias elementares da fração grossa são cerca de duas a três vezes maiores do que as concentrações observadas no particulado fino amostrado no inverno (Tabela 10). As diferenças observadas podem estar associadas aos processos de formação do material particulado atmosférico, bem como maior atividade das emissões de particulado grosso. Nota-se que os elementos Si, Fe, Ti, K e Ca, normalmente associados à origens naturais (ressuspensão de poeira, intemperismo, etc..), foram os majoritários nas duas frações.

Os elementos quantificados no inverno apresentam a seguinte ordem decrescente de concentração para o MP₁₀ e MP_{2,5} respectivamente: Si>Fe>Ca>K>S>Ti>Zn>Cu>Mn>Cr e Si>Fe>Ca>S>K>Ti>Zn>Cu>Mn>Cr.

Na tabela 11 são mostrados os valores de concentração média elementares nos particulados fino e grosso coletados em Goiânia durante o período chuvoso.

Tabela 11: Concentrações elementares médias e desvios padrão (dsp) para os particulados fino (MP_{2,5}) e grosso (MP₁₀) na campanha de amostragem realizada em Goiânia, no verão de 2012. Total de 28 amostras. Unidade de medida ng/m³.

	MP ₁₀				MP _{2,5}			
	Média	DVP	Máximo	Mínimo	Média	DVP	Máximo	Mínimo
Si	1067	340	1849	569	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
S	148	51	312	104	127	44	191	77
Ca	427	140	743	206	40,0	40,6	141,8	2,9
K	152,6	64,4	361,4	78,4	46,3	33,1	125,8	3,2
Ti	70,4	29,4	138,4	25,1	7,8	6,9	23,8	0,7
Cr	5,0	3,2	14,5	1,8	1,2	0,8	1,8	0,6
Mn	6,9	2,2	11,5	3,5	1,8	0,7	3,3	1,0
Fe	771,5	256,2	1288,5	313,7	58,6	61,0	219,0	2,7
Cu	7,3	3,1	15,6	3,2	2,8	0,4	3,0	2,5
Zn	21,0	6,7	33,6	11,1	4,5	1,9	8,7	2,1

Como esperado, as concentrações dos elementos, em ambas as frações, determinados nas amostras coletadas no verão são menores que aquelas observadas nas amostras da campanha de inverno (Tabelas 10 e 11), uma vez que as condições climáticas do verão favorecem a deposição das partículas presentes na atmosfera, seja por transporte através das gotas de chuva, ou devido ao acréscimo em massa das partículas ou em função dos processos de aglutinação, favorecidos pela presença de água na atmosfera.

Os valores determinados para o verão na cidade de Goiânia mostram que, assim como no inverno, a fração grossa apresentou as maiores concentrações para todos os elementos, e que o Si e o Fe foram os elementos com maior concentração no MP₁₀. No MP_{2,5} o Fe foi o elemento mais abundante, sendo o único metal quantificado em todas as amostras. Os elementos quantificados no material particulado na campanha de verão, apresentam a seguinte ordem de concentração: para o MP₁₀ Si>Fe>Ca>K>S>Ti>Zn>Cu>Mn>Cr e para o MP_{2,5} S>Fe>K>Ca>Ti>Zn>Cu>Mn>Cr.

Pode-se observar nas tabelas 10 e 11, que o S, diferente dos demais elementos, não apresentou variações significativas nas concentrações em ambas as frações, independente do período amostrado. Este fato pode ocorrer devido ao constante aporte de S via emissões veiculares.

Sabe-se a química atmosférica do SO_2 tem um papel importante, não só na formação de PM_{10} , por aglutinação nas superfícies dos sólidos presentes na atmosfera, como também na formação de partículas finas, pois a maior parte do sulfato particulado tem diâmetro menor que 2,5 micrômetros, contribuindo com mais da metade do material particulado fino, presente em áreas urbanas (MARTINS & ANDRADE, 2002).

A semelhança entre as concentrações médias de S nas duas épocas é um indicio da constante emissão deste elemento na atmosfera, associado a queima de combustível fóssil (BRAIT, 2008), corroborado pelo transito intenso de automóveis na região de amostragem, que se localiza no centro da cidade, nas proximidades do terminal de ônibus urbano da cidade de Goiânia.

A comparação entre os dois períodos de amostragem indica que os maiores teores, em ambas as frações, são dos elementos característicos de emissões naturais, como o Fe, Si, Ca, K e Ti, com exceção do S no $\text{MP}_{2,5}$ coletado no inverno. Esse fato sugere que as frações estão intimamente relacionadas às emissões por ressuspensão de solo.

6.2.2 Análise Estatística

A primeira etapa do tratamento dos resultados consistiu na aplicação de testes estatísticos exploratórios, apenas como meio de comparar os resultados de concentrações de MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$, amostrados nos períodos estudados. A segunda etapa consistiu em avaliar o grau de correlação entre os elementos para cada uma das frações nas diferentes campanhas de coleta.

O primeiro teste realizado buscou avaliar qual o tipo de distribuição dos dados de concentração obtidos para cada elemento, se a distribuição era normal ou não. Para tanto foi realizado o teste de Shapiro-Wilk, cujos resultados podem ser visualizados no anexo 12.

As amostras de MP_{10} apresentaram distribuição normal para todos os elementos analisados nas amostras coletadas na campanha de inverno, sugerindo uma mesma fonte de emissão para esses elementos. Já nas amostras coletadas na campanha de verão, apenas os elementos S e Cr não apresentaram este comportamento. Tal fato pode indicar que estes dois elementos possuam mais de uma fonte associada à sua origem.

O mesmo não foi observado para as amostras de $MP_{2,5}$ coletadas nos dois períodos, pois a maioria dos elementos não apresentou distribuição normal das concentrações. Nessa fração, apenas o S e o Zn apresentaram distribuição normal. Sendo assim pode-se afirmar que tanto o S quanto o Zn provavelmente possuem uma única fonte de origem (Anexo 12).

Como a hipótese de normalidade não foi aceita aplicou-se o teste não paramétrico de Mann-Whitney, comparando os teores dos elementos para cada fração coletada em cada período. Os resultados deste teste mostram o grau de heterogeneidade entre as variáveis (concentrações elementares) dos grupos de amostras, ou seja, se as concentrações dos elementos variam entre os períodos. Esses resultados são apresentados nas tabelas 12 e 13.

Tabela 12: Teste de Mann-Whitney, valores de probabilidade "p" comparando $MP_{2,5}$ e MP_{10} coletados no inverno e no verão na cidade de Goiânia.

Elemento	Inverno e verão $MP_{2,5}$	Inverno e Verão MP_{10}
Si	-	0.0018**
S	1	0.2482
Ca	0.0441*	0.0021**
K	0.0015**	0.004**
Ti	0.0002**	0.0002**
Cr	-	0.4579
Mn	0.0093**	< 0.0001**
Fe	< 0.0001**	< 0.0001**
Cu	-	0.0001**
Zn	0.1386	0.643

*significativa a 5%

**diferença significativa a 1%

Valor em negrito: diferença não significativa

- numero amostral insuficiente para gerar o teste

Programa utilizado: BioEstat 5.0

Os resultados na tabela 12 mostram que os teores dos elementos S e Zn no $MP_{2,5}$, para os dois períodos, não se diferenciaram significativamente entre si. Nas amostras de MP_{10} os elementos S, Zn e Cr, não apresentaram diferenças significativas ao nível de 5% de significância entre os períodos estudados, portanto o aporte destes metais é constante ao longo os períodos estudados.

Já os demais elementos apresentaram diferença significativa entre os teores quantificados nas frações de cada período. Sugerindo maior variabilidade dos resultados de concentração destes elementos ao longo do tempo estudado.

Tabela 13: Teste de Mann-Whitney, valores de probabilidade "p" comparando MP_{2,5} com MP₁₀ coletados no inverno e no verão na cidade de Goiânia.

Elemento	Inverno	Verão
Si	0.0002**	-
S	0.0209*	0.2126
Ca	< 0.0001**	< 0.0001**
K	< 0.0001**	< 0.0001**
Ti	< 0.0001**	< 0.0001**
Cr	< 0.0001**	-
Mn	< 0.0001**	< 0.0001**
Fe	< 0.0001**	< 0.0001**
Cu	0.0002**	-
Zn	< 0.0001**	< 0.0001**

*significativo a 5%

**diferença significativa a 1%

Valor em negrito: diferença não significativa

- numero amostral insuficiente para gerar o teste

Programa utilizado: BioEstat 5.0

A avaliação da heterogeneidade das concentrações elementares entre as frações coletadas em cada período também foi realizada por meio do teste de Mann-Whitney. Ao observar a tabela 13, nota-se que durante o verão, o S foi o único elemento a apresentar valores de concentração semelhantes para as duas frações coletadas, demonstrando que o S se associa igualmente nas duas frações neste período.

De maneira geral, observa-se que as amostras apresentaram diferenças significativas para cada uma das épocas de amostragem, e também entre os tipos de material particulado coletado, vide tabelas dos testes de Mann-Whitney realizados para todo o amostral (Tabelas 12 e 13).

Como forma de se avaliar a associação entre elementos, possibilitando a determinação das possíveis origens para o material particulado, calculou-se o coeficiente de correlação de Pearson para cada conjunto amostral (fração e época de coleta). O coeficiente de correlação gerado neste teste é uma medida da intensidade de associação linear existente entre as concentrações dos elementos; valores altos

(positivos ou negativos) correspondem a alto grau de associação entre as concentrações elementares, valores próximos de zero indicam fraca associação entre as variáveis. Os valores de correlação elevados podem indicar mesma origem de emissão dos elementos.

Tabela 14: Matriz de correlação Pearson, coeficientes de correlação entre os elementos (concentração elementar) das amostras de MP₁₀ coletadas durante o inverno, na cidade de Goiânia.

	Si	S	Ca	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
Si	1	0.5612	0.904	0.819	0.718	0.810	0.909	0.965	0.774	0.899
S		1	0.737	0.087	0.566	0.234	0.851	0.632	0.146	0.695
Ca			1	0.866	0.454	0.670	0.823	0.836	0.367	0.953
K				1	0.309	0.533	0.723	0.755	0.380	0.8789
Ti					1	0.266	0.775	0.810	0.466	0.453
Cr						1	0.374	0.544	0.617	0.53
Mn							1	0.954	0.439	0.854
Fe								1	0.610	0.845
Cu									1	0.540
Zn										1

Probabilidade < 5%
Probabilidade < 1%

Os coeficientes de correlação obtidos para as concentrações de MP₁₀ ao longo do período seco (agosto/2012) mostram alto grau de associação (coeficiente>0,8) entre os elementos Si e Ca, K, Mn, Fe e Zn. Correlações relativamente altas (coeficiente>0,7) foram observadas para os pares S/Ca, Mn/K, Mn/Ti Fe/K, Si/Cu (Tabela 14).

No caso dos metais geralmente associados à crosta terrestre, observam-se coeficientes de correlação satisfatórios entre a maioria dos elementos que compõem o MP₁₀ amostrado em Goiânia durante o inverno, sugerindo uma mesma origem destes metais. Correlações fracas, como observado entre os elementos S, Ti, Cr e Cu, com os demais estudados, indicam contribuição de várias fontes para estes elementos.

Neste caso pode-se afirmar origem natural para a maioria dos elementos quantificados no MP₁₀ de inverno, visto a forte associação do Si, elemento de origem natural, com os demais. Dentre todos os elementos, o S, característico de fontes antrópicas, foi o único que não se associou fortemente ao Si. .

Para as amostras de MP₁₀ coletadas no verão, também foi calculado o coeficiente de correlação de Pearson entre os elementos. Os valores são apresentados na tabela 15.

Tabela 15: Matriz de correlação Pearson, coeficientes de correlação entre os elementos (concentração elementar) de amostras de MP₁₀ coletadas no verão, na cidade de Goiânia.

	Si	S	Ca	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
Si	1	0.309	0.708	0.688	0.884	-0.300	0.812	0.904	0.364	0.839
S		1	-0.072	0.950	0.259	-0.134	0.224	0.251	0.449	0.085
Ca			1	0.546	0.778	0.096	0.727	0.848	0.154	0.822
K				1	0.726	-0.209	0.691	0.716	0.432	0.637
Ti					1	-0.199	0.891	0.936	0.310	0.871
Cr						1	0.086	-0.025	-0.255	-0.033
Mn							1	0.920	0.262	0.857
Fe								1	0.494	0.913
Cu									1	0.388
Zn										1

Probabilidade < 5%
Probabilidade < 1%

Na fração MP₁₀ das amostras coletadas durante o verão na cidade de Goiânia, assim como observado na campanha de inverno, é possível visualizar correlações muito fortes, entre o Si, Ca, K, Zn, Ti, Mn e o Fe, sugerindo que estes elementos, normalmente associados a emissões de origem natural, são oriundos de uma mesma fonte de emissão. Observa-se também, que os coeficientes de correlação são um pouco menores para o período de verão (Tabelas 14 e 15).

As concentrações de S no MP₁₀, diferentemente dos outros elementos, apresentaram correlações com o K no inverno, sugerindo fonte de emissão por queima de vegetação (LEE, 2002) e com Mn, Ca, Fe e Zn no verão, reafirmando o fato de que o S se associa às partículas grossas, quando há presença de água na atmosfera.

Seguem as matrizes de correlação das amostras MP_{2,5} coletadas na cidade de Goiânia durante agosto/2012 e dezembro/2012 (Tabelas 16 e 17).

Tabela 16: Matriz de correlação Pearson, coeficientes de correlação entre os elementos (concentração elementar) de amostras de MP_{2,5} coletadas no inverno, na cidade de Goiânia.

	Si	S	Ca	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
Si	1	0.545	0.007	-0.193	-0.714	-	-0.459	-0.748	-	0.294
S		1	0.911	0.665	0.127	-	0.551	0.711	0.681	0.973
Ca			1	0.947	0.763	0.877	0.887	0.935	0.918	0.981
K				1	0.738	0.879	0.882	0.927	0.945	0.894
Ti					1	0.573	0.950	0.928	0.175	0.446
Cr						1	0.728	0.804	-	0.783
Mn							1	0.987	0.559	0.728
Fe								1	0.750	0.838
Cu									1	0.884
Zn										1

Probabilidade < 5%
 Probabilidade < 1%
 — n insuficiente

Para as amostras de MP_{2,5} coletadas no inverno (Tabela 16), pode-se observar correlações muito fortes entre o Fe com Ti, Mn, Ca e K. O elemento Ca apresentou correlação muito forte com o S, K, Fe, Cu e Zn. Correlações fortes foram encontradas entre os pares Cr/K, Cr/Ca, Mn/Ca, Mn/K.

O elemento S, característico de fontes antropogênicas (queima de combustíveis fósseis/processos de combustão industrial), apresentou alto grau de associação com o Ca e com o Zn, este caso sugere um conjunto misto de fontes de emissão, pois a correlação entre S/Zn pode caracterizar origem de emissão veicular, e a associação entre S/Ca é uma evidencia da adsorção do S em partículas aéreas compostas por Ca, elemento de origem natural (LEE et. al, 2002).

O elemento Zn apresentou correlação forte apenas com K, Cu, S, Ca e Fe para as amostras e MP_{2,5} coletadas no inverno (Tabela 16). Assim como observado para as amostras de MP₁₀, as correlações encontradas entre os elementos que compõem o MP_{2,5}, apresentaram altos valores de correlação com elementos característicos de emissões naturais.

Segue a matriz de correlação para as amostras de MP_{2,5}, coletado em Goiânia durante o período chuvoso (Tabela 17).

Tabela 17: Matriz de correlação Pearson, coeficientes de correlação entre os elementos (concentração elementar) de amostras de MP_{2,5} coletadas no verão, na cidade de Goiânia.

	S	Ca	K	Ti	Mn	Fe	Zn
S	1	-0.136	0.592	-0.043	-0.059	-0.251	0.095
Ca		1	0.700	0.824	0.827	0.959	0.779
K			1	0.353	0.334	0.547	0.386
Ti				1	0.870	0.880	0.719
Mn					1	0.935	0.857
Fe						1	0.854
Zn							1

Probabilidade < 5%
Probabilidade < 1%

A matriz de correlação elementar entre as amostras de MP_{2,5} coletadas no verão, de forma geral, mostram uma diminuição nos valores de coeficiente entre os elementos em relação as amostras coletadas no inverno, correlações muito fortes foram encontradas apenas entre os pares Fe/Ca e Fe/Mn, correlações fortes foram encontradas apenas para Ti/Ca, Mn/Ca, Fe/Ti Zn/Mn e Zn/Fe. Sugerindo aporte natural destes metais na atmosfera.

A análise da matriz de correlação das amostras de MP_{2,5} coletados no verão, indica que, assim como para todas as amostras da fração MP₁₀, a existência de duas associações características: a primeira formada pelos metais Ti, Mn e Fe e a segunda por Ca, K e Zn, nas duas épocas. Essas associações sugerem que estes elementos são originados pela ressuspensão de solo.

O Cu e o Cr no MP_{2,5} coletado no inverno, mesmo sendo quantificados em seis amostras (Tabela 10), apresentaram correlação significativa com o Ca e o K, já no verão o Cr não apresentou correlação com nenhum outro elemento, sugerindo uma possível influência dos processos de formação do particulado na atmosfera distintos para esse metal, bem como fonte de emissão distinta (FINLAYSON-PITTS & PITTS, 2000).

6.2.3 Análise de Agrupamento-Goiânia

As principais semelhanças e diferenças observadas nas concentrações elementares, quanto aos valores de concentração, e quanto aos valores de coeficiente de correlação elementar, podem ser reafirmadas pela análise de agrupamento aplicadas as amostras de MP₁₀ e MP_{2,5} coletadas em Goiânia, para cada período estudado.

Essas informações podem ser visualizadas, graficamente, por meio dos dendogramas, mostrados nas figuras 16-19.

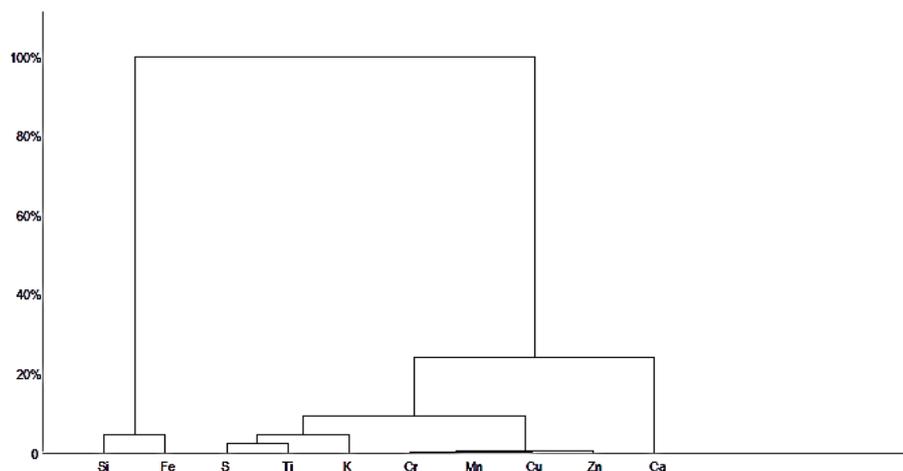


Figura 16: Dendrograma das amostras de MP₁₀ coletadas no inverno de 2012, na cidade de Goiânia-GO.

No conjunto de amostras de MP₁₀ coletados em Goiânia durante o inverno de 2012 é possível identificar dois grupos, o primeiro formado pela associação entre o Si e Fe, o segundo formado pela associação dos demais elementos: S, Ti, K, Cr, Mn, Cu, Zn e Ca (Figura 16).

Nesse grupo maior são identificados dois subgrupos, a saber: o primeiro subgrupo formado por S, Ti e K, pode ser associado a processos de queima de vegetação e emissões veiculares (S/K, S/Ti respectivamente) (LEE, 2002; WANG et al., 2006; SONG et al., 2007). Já o segundo subgrupo (Cr, Mn, Cu e Zn) é composto por elementos característicos de processos industriais (AZIMI et al., 2003). Esse agrupamento específico dos subgrupos reafirma os valores de correlação observados na tabela 14.

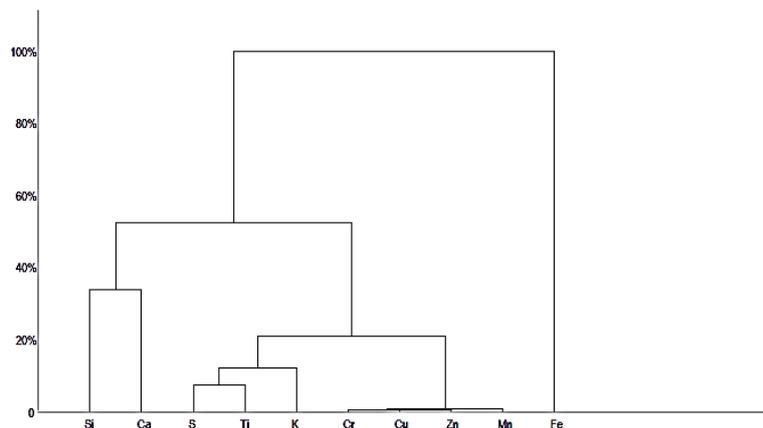


Figura 17: Dendrograma das amostras de $MP_{2,5}$ coletadas no inverno de 2012, na cidade de Goiânia-GO.

Para o $MP_{2,5}$ coletado em Goiânia durante o inverno de 2012 (Figura 17), a análise de agrupamento também identificou dois grupos. O primeiro grupo composto pelos elementos Si e Ca, S, Ti, K, Cr, Cu, Zn e Mn e o segundo grupo formado apenas pelo Fe. Nota-se que para as amostras de $MP_{2,5}$ ocorreu formação dos mesmos subgrupos dos apresentados nas amostras de MP_{10} do mesmo período, sugerindo mesmas fontes de emissão para as duas frações ao longo do período seco.

Os resultados apresentados na figura 17, aliados as correlações obtidas para as amostras de $MP_{2,5}$ coletadas no inverno, reafirmam origem natural dos metais Fe, Si e Ca, origem por queima de vegetação e emissão veicular para o subgrupo S, Ti e K e origem industrial do subgrupo Cr, Cu, Zn e Mn.

As análises de agrupamento para as frações coletas no verão são ilustradas nos dendogramas das figuras 18 e 19.

No conjunto de amostras de MP_{10} coletados durante o período chuvoso, é possível visualizar a formação de dois grupos, o primeiro com os metais Si, Ca e Fe, característicos de origem natural e o segundo formado pelos elementos S, Ti, K, Cr, Mn, Cu, Zn, característicos de origem antrópica.

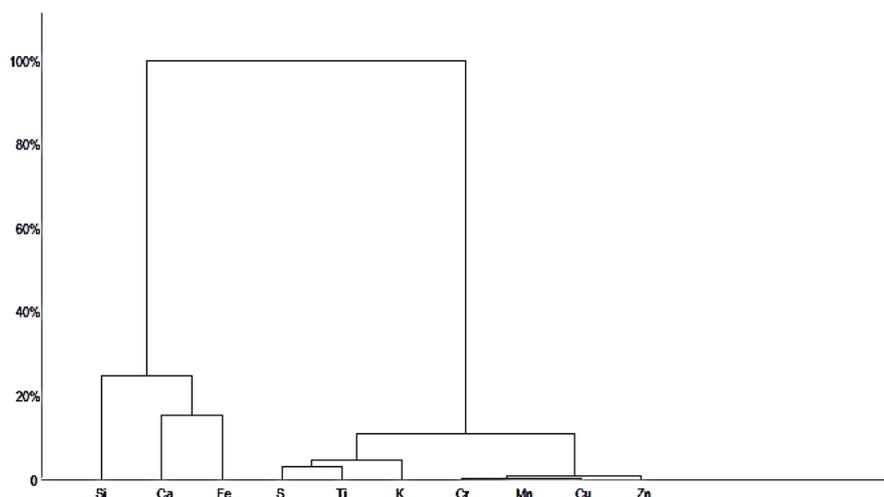


Figura 18: Dendrograma das amostras de MP_{10} coletadas no verão de 2012, na cidade de Goiânia-GO.

Assim como ocorrido para as amostras de MP_{10} e $MP_{2,5}$ coletadas no inverno, a análise de agrupamento para amostras de MP_{10} coletadas no verão apresentou os mesmos subgrupos S/Ti/K e Cr/Cu/Mn/Zn. Este fato sugere as mesmas fontes de emissão para estes grupos amostrais.

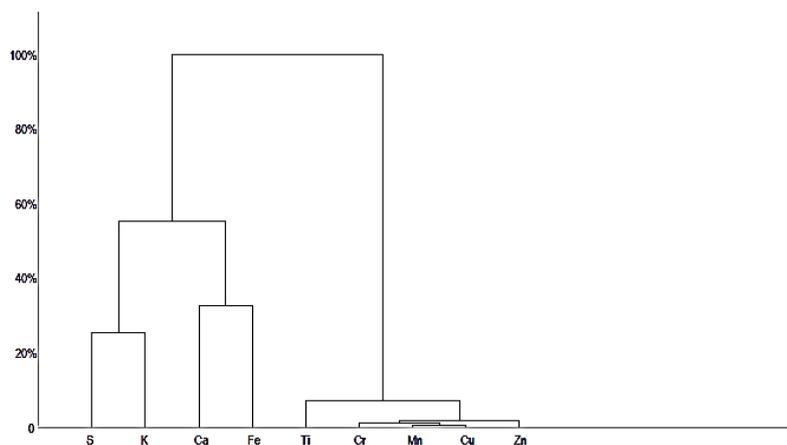


Figura 19: Dendrograma das amostras de $MP_{2,5}$ coletadas no verão de 2012, na cidade de Goiânia-GO.

O padrão de agrupamento observado para os elementos quantificados no $MP_{2,5}$ coletados no verão também evidencia a formação de dois grupos, no entanto estes se diferem para o $MP_{2,5}$ coletado no inverno. O primeiro grupo é formado por S, K, Ca e Fe e o segundo é formado pelos demais elementos Ti, Cr, Mn, Cu, Zn.

A análise de agrupamento realizada para as amostras de MP_{2,5} coletadas no verão também reafirmam as similaridades entre os valores de coeficientes e concentração elementar, obtidos (Figura 19, Tabela 17). Como observado para os maiores valores de correlação entre o Fe, Ca, K e S (Tabela 17). A presença do S neste grupo pode estar associada às condições climáticas que favoreceram a sua adsorção em partículas contendo Fe, Ca e K. O segundo grupo é formado por metais, característicos de fontes de emissão antrópicas (BAIRD, 2002).

As análises de agrupamento comparado aos coeficientes de correlação e aos teores elementares médios referentes às campanhas realizadas em Goiânia, sugerem contribuição do material particulado por ressuspensão do solo, queima de vegetação, emissão veicular e emissão industrial.

Estas comparações também indicam que, no geral, as emissões naturais são a principais fontes do particulado aéreo fino e grosso coletado em Goiânia, vide os maiores valores de concentração dos elementos Si, Fe e Ca, bem como alto grau associativo destes metais com os demais estudados.

6.2.4. Fator de enriquecimento-Goiânia

O fator de enriquecimento para as amostras de MP₁₀ e MP_{2,5} foi calculado a partir da Equação 12, e tomou como base a composição química média dos principais litotipos presentes na Formação Araxá-Sul, unidade geológica sobre a qual a cidade de Goiânia se localiza, apresentada em Navarro et al. (2013) (Tabela 18).

Tabela 18: Concentração média principais óxidos na Formação Araxá- Sul. Fonte: Navarro et al. (2013).

Óxido	Concentração
SiO ₂	64.2%
TiO ₂	0.91%
Fe ₂ O ₃	7.1%
MnO	0.12%
CaO	2.2%
K ₂ O	2.4%
Cr	104.1ppm
Cu	34.1ppm
Zn	88.4ppm

O elemento conservativo utilizado para os cálculos de enriquecimento na fração grossa foi o Si, já na fração fina foi utilizado o Fe, como mencionado anteriormente, e os valores dos fatores de enriquecimento (FE) calculados são apresentados na tabela 19.

Tabela 19: Valores de Fator de Enriquecimento, calculados para todas as amostras de MP₁₀ e MP_{2,5} coletadas em Goiânia durante o ano de 2012.

Elemento	MP ₁₀ inverno	MP ₁₀ verão	Elemento	MP _{2,5} inverno	MP _{2,5} verão
K	2.4	2.2	Si	0.1	-
Mn	2.4	2.2	K	0.5	1.5
Ti	4.8	3.6	Mn	0.6	1.0
Fe	5.7	4.4	Ti	0.9	0.9
Cr	6.8	7.8	Ca	1.5	2.0
Ca	8.0	13.7	Cr	3.1	16.5
Zn	48.3	57.2	Zn	7.9	26.3
Cu	71.6	67.5	Cu	14.1	46.0

Ao comparar os valores de Fator de Enriquecimento obtidos, observa-se que o MP₁₀ possui maiores valores de FE do que no MP_{2,5} (Tabela 19).

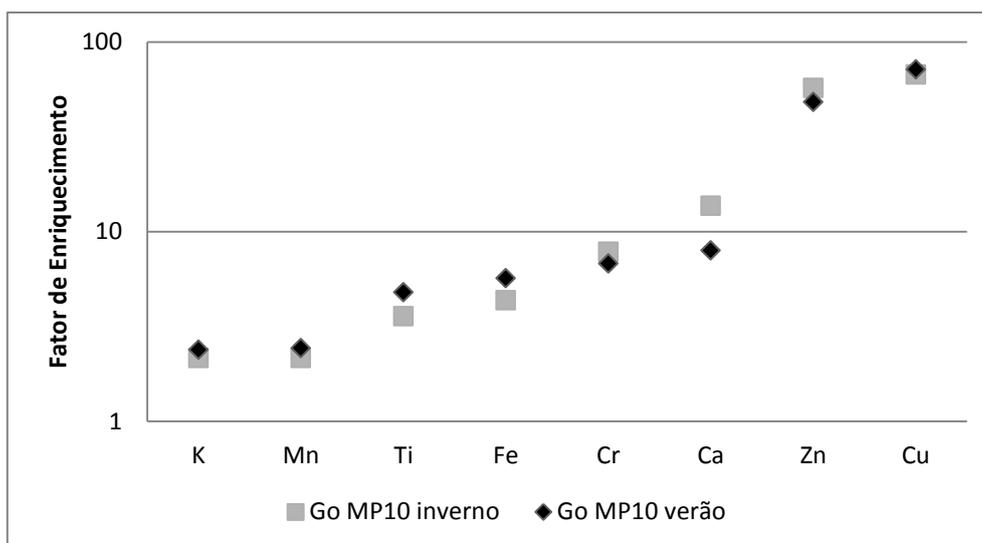


Figura 20: Representação gráfica do Fator de Enriquecimento (FE) médio para as amostras de MP₁₀ coletadas em Goiânia no inverno e no verão. Escala em log₁₀.

Ao analisar o fator de enriquecimento para as amostras de MP₁₀ coletadas nos dois períodos de amostragem, fica evidente a separação dos elementos quanto sua origem de emissão, se natural (FE<10) ou antrópico (FE>10) (URE & DAVIDSON, 1995). Tanto o Cu como o Zn apresentaram fator de EF> 10 para os dois períodos de amostragem (Tabela 19). O elemento Ca, apresentou valores enriquecidos (FE>10) apenas no inverno. Para as duas épocas de amostragem os demais elementos, K, Mn, Ti, Fe, Cr, apresentaram valores de enriquecimento referentes á emissão de origem natural.

A tabela 21 consiste na representação gráfica do Fator de Enriquecimento para as amostras de MP_{2,5}.

Para as amostras de MP_{2,5}, o elemento conservativo utilizado foi o Fe, pois este apresentou valores de concentração superiores ao LQ para todas as amostras, enquanto o Si foi quantificado apenas em 4 amostras no inverno e não foi quantificado em nenhuma amostra do verão (Anexos 6 e 8).

O Cu foi o único elemento enriquecido nas amostras de MP_{2,5} coletados no verão, enquanto no inverno os elementos Cu, Cr e Zn apresentaram valores superiores a 10, portanto referentes às emissões antrópicas.

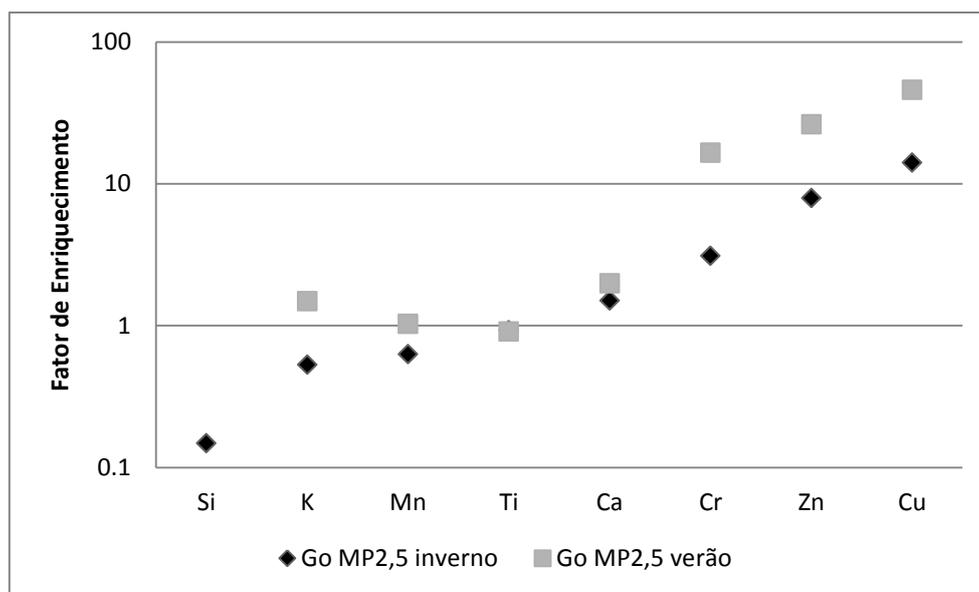


Figura 21: Representação gráfica do Fator de Enriquecimento (FE) médio para as amostras de MP_{2,5} coletadas em Goiânia no inverno e no verão. Escala em log₁₀.

6.3. Material Particulado em Rio Claro.

Ao longo do período de coleta de material particulado na cidade de Rio Claro durante a estação seca (agosto e setembro/2015), as temperaturas variaram de 16,2° a 23,5°C, com média de 19,2°C, e precipitação total de 59,3mm (Figura 23) distribuída ao longo de 3 dias. Já durante o período chuvoso (dezembro/2014 a março/2015), as temperaturas variaram de 18,9° a 29,5°C, com valor médio de 24,5°C, com precipitação total de 102,6 mm, distribuída ao longo de 14 dias (Figura 22).

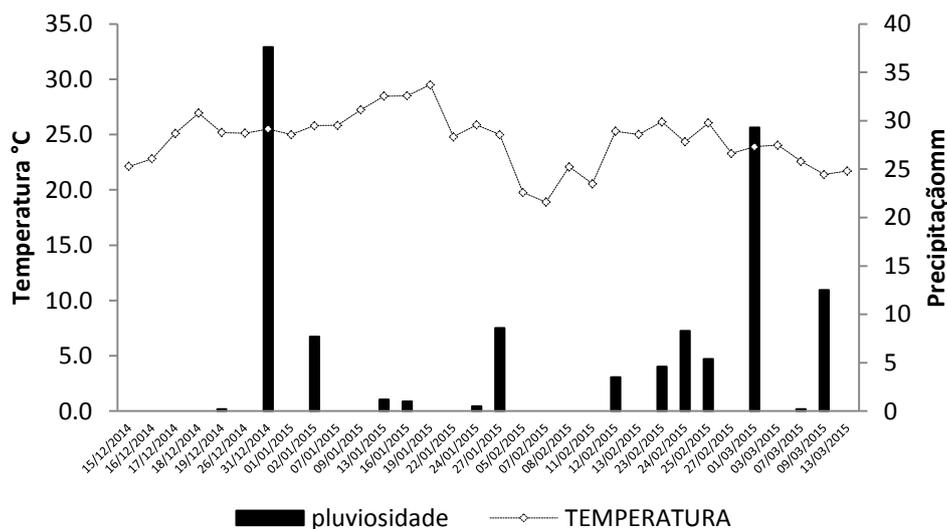


Figura 22: Variação da temperatura e precipitação ao longo da campanha de amostragem realizada na cidade de Rio Claro, durante os meses de dezembro de 2014, e janeiro, fevereiro, março de 2015. Fonte: Centro de Análise e Planejamento Ambiental-CEAPLA/Unesp – Campus Rio Claro.

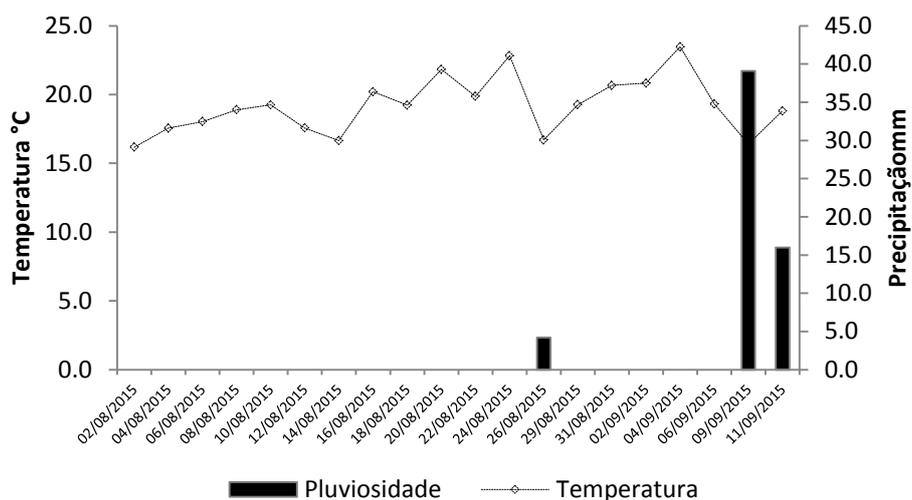


Figura 23: Variação da temperatura e precipitação ao longo da campanha de amostragem realizada em Rio Claro, ao longo do período de coleta em agosto e setembro/2015. Fonte: Centro de Análise e Planejamento Ambiental-CEAPLA/Unesp – Campus Rio Claro

A massa de material particulado retido nos filtros foi determinada pelo método gravimétrico, o que possibilitou a determinação das concentrações diárias de MP_{10} e $MP_{2,5}$, com base na vazão de amostragem medida em cada coleta. As concentrações de MP_{10} e $MP_{2,5}$ para as campanhas de amostragem de inverno (agosto, setembro/2015) e verão (dezembro/2014 e janeiro, fevereiro e março/2015) na cidade de Rio Claro (SP), são apresentados nas figuras 24 e 25.

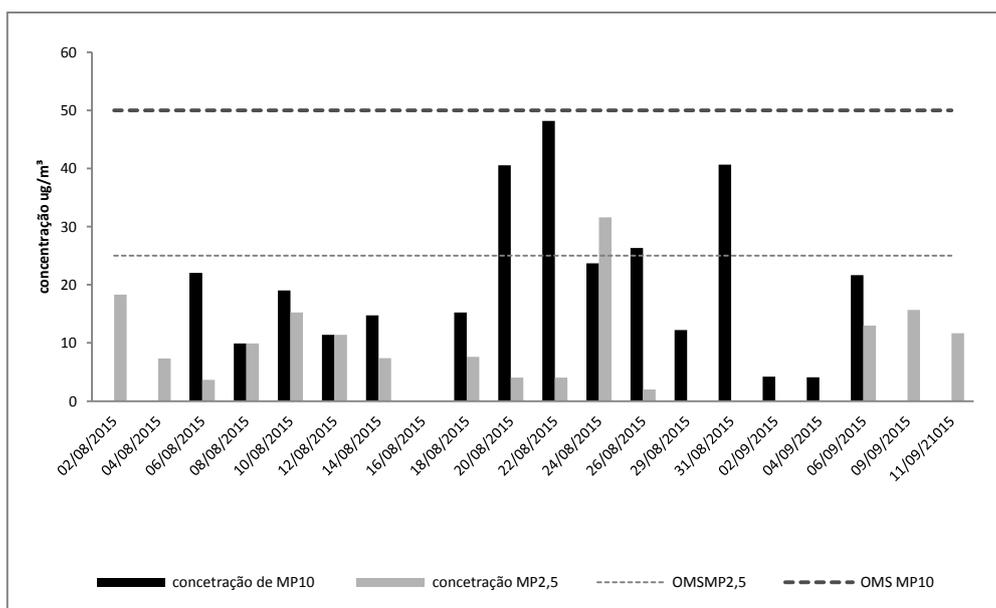


Figura 24: Representação gráfica da concentração de MP₁₀ e MP_{2,5}, no período de inverno, na cidade de Rio Claro (SP) - coletas realizadas em Agosto e Setembro de 2015

As concentrações da fração grossa amostradas em Rio Claro, durante o inverno, variaram de 48,2 µg/m³ a 4,1 µg/m³, com uma média de 15,7 µg/m³, enquanto as concentrações de MP_{2,5} apresentaram média de 8,1µg/m³ com valores máximo e mínimo de 31,5µg/m³ e 2,1µg/m³ respectivamente. Em nenhuma das amostras coletadas de MP₁₀ foram ultrapassados os limites permissíveis pelo CONAMA 03/1990 (120 ug/m³) e nem pelos valores guia indicados pela WHO e Directiva Européia, pois todas as amostras de MP₁₀ apresentaram valores inferiores a 50 ug/m³. Já a fração fina, apenas um dia de coleta apresentou valor de concentração em desacordo com os valores guia da WHO Directiva Europeia (25 ug/m).

Durante o inverno foram observadas maiores concentrações de MP₁₀ em comparação com as de MP_{2,5}, (Figura 24), sugerindo maior aporte de particulado grosso do que particulado fino para a cidade Rio Claro, possivelmente devido a ação de processos distintos de formação dos particulados, que tendem à formação de MP₁₀, como os processos naturais (PITTS E PITTS, 2000).

As concentrações de MP₁₀ e MP_{2,5} medidos durante a campanha de amostragem de verão na cidade de Rio Claro (SP), são apresentados na figura 15.

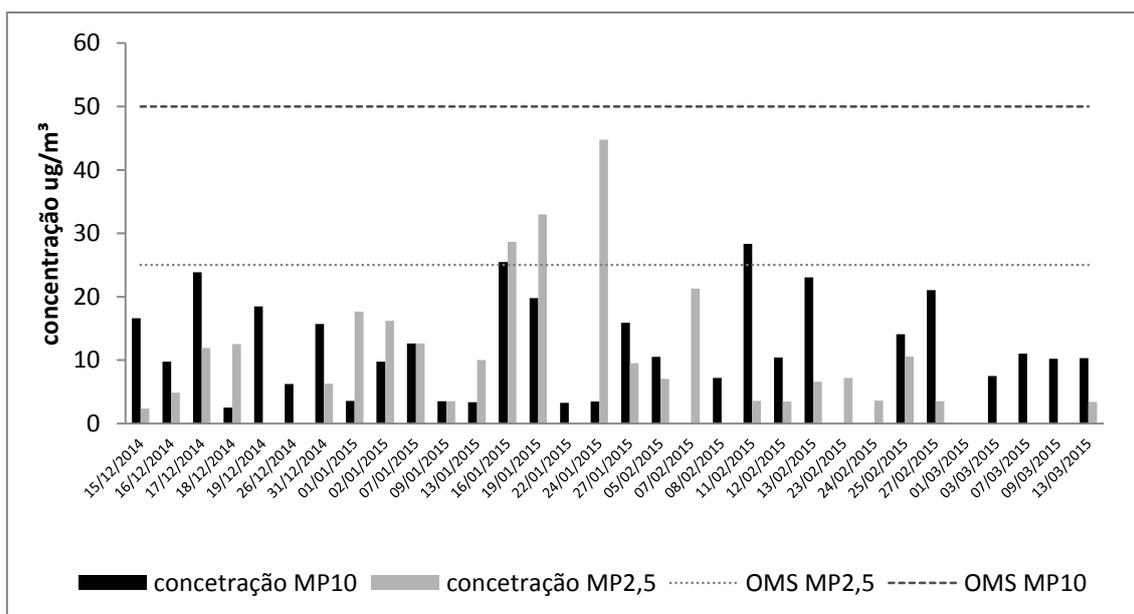


Figura 25: Representação gráfica da concentração de MP₁₀ e MP_{2,5}, no período de verão, na cidade de Rio Claro (SP) - coletas realizadas em Dezembro de 2014 e Janeiro, Fevereiro e Março de 2015

No verão foram obtidas concentrações de MP₁₀ entre 3,2µg/m³ e 28,3µg/m³ com valor médio para o período de 10,8 µg/m³, enquanto a concentração de MP_{2,5} variou de 2,3 a 44,7µg/m³ com valor médio de 8,8µg/m.

Ao analisar as concentrações de MP₁₀, é possível observar que os valores obtidos atendem à resolução CONAMA 03/1990 e CETESB (Decreto Estadual n° 59113 de 23/04/2013, São Paulo) (120µg/m³). Em comparação com os valores guia indicados pela WHO, nota-se que todas as amostras apresentaram concentrações dentro dos limites sugeridos (Figura 15).

Ao analisar as concentrações de MP_{2,5}, é possível observar que os valores também atendem aos indicados pela CETESB (Decreto Estadual n° 59113 de 23/04/2013, São Paulo) (60µg/m³). Ao longo do período de amostragem no verão, é possível observar que apenas 3 dias apresentaram concentrações em desacordo com os valores indicados pela WHO (25µg/m³).

Analisando os dois períodos de amostragem na cidade de Rio Claro, observa-se que o valor médio de MP₁₀ no verão foi menor do que os obtidos nas amostras coletadas durante o inverno. Já as amostras de MP_{2,5}, apresentaram comportamento distinto visto o maior valor médio de concentração para o verão, no entanto esse aumento está associado aos três dias que apresentaram concentrações em desacordo com a WHO,

pois apresentaram valores consideravelmente superiores em comparação aos demais dias amostrados no verão.

No geral, os valores médios de concentração obtidos nas frações coletadas nos dois períodos, não demonstram claramente o efeito da sazonalidade sobre o acúmulo de particulado na atmosfera.

6.3.1 Concentrações elementares médias do material particulado em Rio Claro

Os valores médios de concentração elementar, também foram determinados para as amostras coletadas em Rio Claro, esses resultados são apresentados nas tabelas 21 e 22. Durante a campanha de agosto/setembro de 2015 foram realizadas 20 coletas de MP₁₀ e MP_{2,5} enquanto no verão (dezembro/2014 a março/2015) foram realizadas 32 coletas. Para os elementos analisados no presente estudo não existem valores de referência seja nas legislações nacionais, seja nas normas internacionais.

Tabela 20: Concentrações elementares médias e desvios padrão (DP) para os particulados fino (MP_{2,5}) e grosso (MP₁₀) coletados na campanha de amostragem realizada em rio Claro, no inverno de 2015. Total de 20 amostras. Unidade de medida ng/m³.

	MP ₁₀				MP _{2,5}			
	Média	DP	Máximo	Mínimo	Média	DP	Máximo	Mínimo
Si	1883,7	819,1	3449,7	819,1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
S	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	132,4	104,8	166,5	104,8
Ca	272,6	10,4	658,1	10,4	23,3	7,5	83,7	7,5
K	150,0	26,5	315,4	26,5	28,6	7,0	79,2	7,0
Ti	103,5	15,4	189,5	15,4	8,7	1,1	18,9	
Cr	2,5	2,4	2,6	2,4	2,0	1,8	2,2	1,8
Mn	10,9	3,4	19,9	3,4	2,4	0,9	4,2	0,9
Fe	763,1	25,6	1380,9	25,6	62,2	4,8	153,9	4,8
Cu	7,9	7,7	8,1	7,7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Zn	10,3	5,3	16,5	5,3	4,8	4,6	5,1	4,6

A partir das concentrações médias mostradas na tabela 20, pode-se fazer uma análise preliminar dos dados, que permite uma visão geral entre as diferentes concentrações observadas entre as frações coletadas, MP₁₀ e MP_{2,5}.

As concentrações médias elementares da fração grossa são todas maiores do que o particulado fino amostrado no inverno, cerca de duas a três vezes maiores, no caso do Ti a fração grossa apresentou valores 15 vezes maiores que a fração fina (Tabela 20). As diferenças dos teores elementares das frações podem ser explicadas em função dos processos de formação do material particulado atmosférico bem como maior atividade das emissões de particulado grosso.

Os resultados mostrados na tabela 20 também mostram que S não foi quantificado em nenhuma amostra de MP_{10} e que os elementos Si e Cu não foram quantificados no $MP_{2,5}$.

Os maiores valores de concentração, obtidos da amostragem de MP_{10} durante o inverno, correspondem aos elementos Si, Fe, Ca, K, Ti, normalmente associados às emissões naturais como a ressuspensão de solo. Esses elementos majoritários na fração grossa amostrada ao longo deste período sugerem que a maior parte do particulado grosso provém de fontes naturais (BAIRD, 2002).

As coletas de $MP_{2,5}$ realizados no período seco, evidenciaram maiores concentrações dos elementos S e Fe, evidenciando que a origem de $MP_{2,5}$ é oriunda de diferentes fontes emissão, visto a maior associação do S às emissões antrópicas e maior associação do Fe às emissões naturais. Este fato é uma evidencia da complexidade dos processos de formação do $MP_{2,5}$ na atmosfera (PITTS & PITTS, 2000).

Os elementos apresentam a seguinte ordem decrescente de concentração para o MP_{10} e $MP_{2,5}$ respectivamente: Si>Fe>Ca>K>Ti>Mn>Zn>C>Cr; S>Fe>K>Ca>Ti>Zn>Mn>Cr (notar maior concentração de S no $MP_{2,5}$ coletado no inverno).

Na tabela 21, são mostrados os valores de concentração média elementares nos particulados fino e grosso coletados em Rio Claro (SP), durante o período chuvoso.

Tabela 21: Concentrações elementares médias e desvios padrão (DP) para os particulados fino (MP_{2,5}) e grosso (MP₁₀) na campanha de amostragem realizada em Rio Claro, no verão de 2015. Total de 32 amostras. Unidade de medida ng/m³.

	MP ₁₀				MP _{2,5}			
	Média	dsp	máximo	mínimo	Média	dsp	máximo	mínimo
Si	478,3	468,5	1473,6	82,3	363,0	-	-	-
S	94,7	-	-	-	170,7	67,8	290,8	74,9
Ca	79,1	57,3	199,0	18,4	16,4	12,8	59,9	2,6
K	52,9	27,7	119,4	19,0	18,6	9,4	44,9	6,9
Ti	33,8	29,3	128,1	3,0	7,9	6,4	23,0	0,5
Cr	3,1	1,6	4,2	2,0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Mn	5,1	2,1	9,1	2,4	1,8	0,5	2,6	1,1
Fe	240,9	222,7	947,5	20,3	48,2	40,8	148,2	1,9
Cu	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Zn	5,9	1,8	8,4	3,4	2,7	0,7	3,5	2,1

Como observado para a campanha de inverno, as concentrações elementares médias do MP₁₀ são maiores do que as concentrações do MP_{2,5}. Comparando-se as concentrações elementares médias do MP_{2,5} e MP₁₀ das duas campanhas é possível verificar que as os teores obtidos nas frações fina e grossa coletada no inverno foram até 3 vezes superiores aos obtidos no verão (Tabelas 20 e 21). O mesmo não se aplica aos teores de Cr no MP₁₀ e de S no MP_{2,5}, que foram maiores no verão do que no inverno.

Nota-se na tabela 21, que o elemento Cu e S são inexpressíveis na fração grossa e que os elementos Cr, Cu e Si são inexpressíveis na fração fina, vide o número de vezes que esses elementos foram quantificados.

Como apresentado para a campanha de inverno, os elementos majoritários no MP₁₀ são aqueles comumente associados às emissões naturais. Os teores mais elevados foram encontrados para os elementos Si, Ca, K, Ti e Fe.

Na fração fina, como mostrado na campanha de inverno, os elementos S e Fe foram os mais abundantes, sugerindo mais do que uma origem de emissão para o particulado fino.

Os elementos quantificados na campanha de verão apresentam a seguinte ordem decrescente de concentração para o MP₁₀ e MP_{2,5} respectivamente: Si>Fe>Ca>K>Ti>Zn>Mn>Cr; S>Fe>K>Ca>Ti>Zn>Mn (notar maior concentração de S no MP_{2,5} coletado no verão).

6.3.2. Análise Estatística

A aplicação de testes estatísticos exploratórios, como meio de comparar os resultados de concentrações de MP_{10} e $MP_{2,5}$ e dos teores elementares quantificados, bem como avaliar o grau de correlação entre os metais, como desenvolvido para as campanhas de Goiânia, foi aplicado para as campanhas de amostragem realizadas em Rio Claro. Os testes estatísticos foram realizados tal como descrito como no capítulo 6.2.2. para a cidade Goiânia.

Os elementos que apresentaram distribuição normal dos resultados referentes ao MP_{10} coletado durante o inverno foram: Si, K, Ti, Mn, Fe, Zn. Já na campanha de verão, apenas os elementos Si e Zn apresentaram distribuição natural. O particulado fino apresentou distribuição normal para os elementos K, Ti, Mn e Fe amostrados no inverno e apenas o S apresentou distribuição normal dos resultados para as amostras de verão.

Como a hipótese de normalidade não foi aceita aplicou-se o teste não paramétrico de Mann-Whitney comparando os teores dos elementos para cada fração coletada em cada período. Os resultados deste teste mostram o grau de heterogeneidade entre as variáveis (concentrações elementares) dos grupos de amostras, ou seja, se as concentrações dos elementos variam entre os períodos. Esses resultados são apresentados nas tabelas 22 e 23.

Tabela 22: Teste de Mann-Whitney, valores de probabilidade “p” comparando $MP_{2,5}$ e MP_{10} coletados em Rio Claro no inverno e no verão.

Elemento	Inverno e verão	
	$MP_{2,5}$	MP_{10}
Si	-	<0.00001**
S	0.3051	-
Ca	0.1618	<0.00001**
K	0.1619	<0.00001**
Ti	0.3534	<0.00001**
Cr	-	-
Mn	0.217	<0.00001**
Fe	0.2021	<0.00001**
Cu	-	-
Zn	-	0.1052

*significativa a 5%

**diferença significativa a 1%

Valor em negrito: diferença não significativa

- numero amostral insuficiente pra gerar o teste

Programa utilizado: BioEstat 5.0

Os resultados na tabela 22 mostram que no MP₁₀, considerando o conjunto inverno e verão, os teores Zn não se diferenciaram significativamente entre si. Nas amostras de MP_{2,5} todos os elementos não apresentaram variação significativa entre os períodos estudados, portanto o aporte dos metais é constante ao longo dos períodos estudados, para a fração fina.

A tabela 23 mostra os resultados do teste de Mann-Whitney, comparando os teores elementares obtidos nas duas frações coletadas, para cada período estudado.

Tabela 23: Teste de Mann-Witney, valores de probabilidade “p” comparando MP_{2,5} com MP₁₀ coletados em Rio Claro durante o inverno e o verão.

Elemento	Inverno	Verão
Si	-	-
S	-	-
Ca	<0,0001**	<0,0001**
K	<0,0001**	<0,0001**
Ti	<0,0001**	<0,0001**
Cr	-	-
Mn	<0,0001**	<0,0001**
Fe	<0,0001**	<0,0001**
Cu	-	-
Zn	-	-

*significativo a 5%

**diferença significativa a 1%

Valor em negrito: diferença não significativa

- numero amostral insuficiente pra gerar o teste

A avaliação da heterogeneidade das concentrações elementares entre as frações coletadas em cada período também foi realizada por meio do teste de Mann-Whitney. Ao observar a tabela 23, nota-se que todos os elementos apresentaram teores distintos para as duas frações coletadas, tanto para o inverno como para o verão, destacando o efeito da sazonalidade sobre as concentrações dos elementos estudados.

Como forma de se avaliar a associação entre elementos, possibilitando a determinação das possíveis origens para o material particulado, foi calculado o

coeficiente de correlação de Pearson para cada conjunto amostral (fração e época de coleta). O coeficiente de correlação gerado neste teste é uma medida da intensidade de associação existente entre as concentrações dos elementos. Os valores de correlação positivas elevados podem indicar mesma origem de emissão dos elementos. Seguem as matrizes de correlação de Pearson para as amostras de MP₁₀ coletadas no inverno (Tabela 24) e no verão (Tabela 25) da cidade de Rio Claro. Os elementos que não constam nas matrizes de correlação, são aqueles quantificados em número insuficiente para gerar os testes.

Tabela 24: Matriz de correlação Pearson, coeficientes de correlação entre os elementos (concentração elementar) de amostras de MP₁₀ coletadas no inverno, na cidade de Rio Claro.

	Si	Ca	K	Ti	Mn	Fe	Zn
Si	1	0.709	0.649	0.637	0.802	0.680	0.069
Ca		1	0.830	0.757	0.881	0.778	0.435
K			1	0.555	0.783	0.569	0.453
Ti				1	0.884	0.975	0.201
Mn					1	0.897	0.408
Fe						1	0.233
Zn							1

Probabilidade < 5%
Probabilidade < 1%

Os coeficientes de correlação obtidos para as concentrações de metais em MP₁₀ coletados no inverno mostram uma alta correlação (coeficiente > 0,80) entre Fe/Ti, Ca/K, Mn/Si, Mn/Ca, Mn/Ti e Fe/Ti. Observou-se uma correlação relativamente alta (valores no intervalo de 0,7 – 0,79), especialmente para Ca/Fe, Ca/Si, Mn/K e Ti/Ca. No caso dos metais geralmente associados à crosta terrestre, observam-se coeficientes de correlação satisfatórios entre todos os elementos que compõem o MP₁₀ amostrado em Rio Claro durante o inverno, sugerindo uma mesma origem destes metais. Correlações fracas, como observado para o Zn, indica contribuição de várias fontes para este elemento.

Os dados de correlação obtidos para as amostras de MP_{2,5} coletadas no inverno são mostrados na tabela 25.

Tabela 25: Matriz de correlação Pearson, coeficientes de correlação entre os elementos (concentração elementar) de amostras de MP_{2,5} coletadas no inverno, na cidade de Rio Claro.

	Ca	K	Ti	Mn	Fe
Ca	1	0.781	0.768	0.895	0.818
K		1	0.541	0.930	0.739
Ti			1	0.542	0.822
Mn				1	0.923
Fe					1

Probabilidade < 5%
Probabilidade < 1%

Dentre os elementos quantificados para as amostras de MP_{2,5} coletadas no inverno da cidade de Rio Claro, nota-se alto coeficiente de correlação entre Ca/Mn, Ca/Fe, Mn/K, Mn/Fe e Ti/Fe. Os maiores valores de correlação observados sugerem que estes metais apresentam alguma afinidade, e conseqüentemente mesma fonte de emissão, portanto neste caso caracteriza origem natural destes elementos.

Na tabela 26 são mostrados os valores de correlação de Pearson para as amostras de MP₁₀ coletadas no verão na cidade de Rio Claro.

Tabela 26: Matriz de correlação Pearson, coeficientes de correlação entre os elementos (concentração elementar) de amostras de MP₁₀ coletadas no verão, na cidade de Rio Claro.

	Si	Ca	K	Ti	Mn	Fe	Zn
Si	1	0.776	0.845	0.780	0.825	0.796	0.087
Ca		1	0.855	0.611	0.825	0.665	0.302
K			1	0.579	0.792	0.643	0.200
Ti				1	0.765	0.983	0.372
Mn					1	0.801	0.576
Fe						1	0.480
Zn							1

Probabilidade < 1%

Como visualizado para as amostras de MP₁₀ referentes à campanha de inverno, o MP₁₀ coletado no verão na cidade de Rio Claro apresentou correlação forte apenas para os pares Fe/Ti, K/Mn, Ti/Mn. Si/Ca, Si/K, Si/Ti. Assim como ocorrido para as amostras de MP₁₀ inverno, o Zn apresentou valores de correlação desprezíveis com os demais elementos quantificados, portanto apresenta contribuição de várias fontes. No geral os elementos presentes na fração grossa se correlacionaram da mesma forma para os dois

períodos, sugerindo para esses elementos mesma origem de contribuição nas duas épocas de coleta.

A tabela 27 apresenta os valores de correlação de Pearson para a fração fina coletada nos meses de Dezembro/2014 e Janeiro, Fevereiro e Março de 2015.

Tabela 27: Matriz de correlação Pearson, coeficientes de correlação entre os elementos (concentração elementar) de amostras de MP_{2,5} coletadas no verão, na cidade de Rio Claro.

	S	Ca	K	Ti	Mn	Fe
S	1	-0.090	0.357	0.482	0.532	0.135
Ca		1	0.763	0.637	0.581	0.661
K			1	0.784	0.684	0.784
Ti				1	0.549	0.929
Mn					1	0.250
Fe						1

Probabilidade < 5%
Probabilidade < 1%

A análise da tabela 27 permite identificar correlação significativa apenas para os pares Fe/Ti, Fe/K, Ca/K, Ti/K, sugerindo mesma origem de contribuição destes metais, (origem natural). Nota-se que o S não apresenta valores de coeficientes significativos com os demais elementos, sendo assim, reafirma o fato de que o S possui contribuição distinta em relação com os demais elementos, o mesmo se observa para o Mn.

Os resultados de correlação calculados para as amostras de MP_{2,5} coletadas no verão, como observado para as amostras de MP_{2,5} coletas no inverno, indicam maior contribuição de origem natural dos elementos Ca/Fe/Ti/K.

6.2.3. Análise de Agrupamento-Rio Claro

Como feito para as amostras de Goiânia no item 6.1.3, foi aplicado análise de agrupamento para as amostras coletadas ao longo dos períodos seco e úmido na cidade de Rio Claro.

Essas informações podem ser visualizadas, graficamente, por meio dos dendogramas mostrados a seguir.

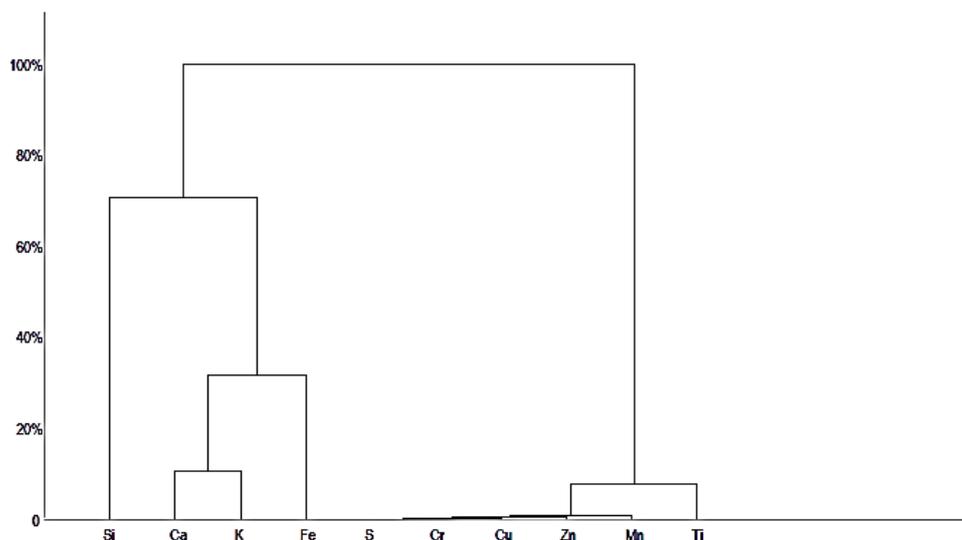


Figura 26: Dendrograma das amostras de MP_{10} coletadas no inverno de 2015, na cidade de Rio Claro-SP.

Através do dendrograma ilustrado na figura 26 é possível perceber a existência de dois grupos, o primeiro formado pelos elementos Si, Ca, K e Fe característicos de ressuspensão de solo, e o segundo grupo formado pelos demais elementos, Cr, Cu, Zn, Mn, Ti, característicos de emissões antrópicas, emissão veicular e industrial. O elemento S não apresentou agrupamento, pois foi quantificado em apenas uma amostra de MP_{10} coletada.

Os elementos do primeiro grupo foram os que apresentaram as maiores médias de concentração e maiores valores de correlação com os demais elementos; já os elementos que compõem o segundo, apresentaram os menores valores médios de concentração e correlação (Tabela 24).

Para o $MP_{2,5}$ coletado em Rio Claro durante o inverno de 2015, a análise de agrupamento identificou a formação de dois grupos, de elementos com características similares de concentração e correlação, o primeiro formado pelos elementos S, Ca, Ti, Mn e K e o segundo grupo formado apenas com o elemento Fe (Figura 27).

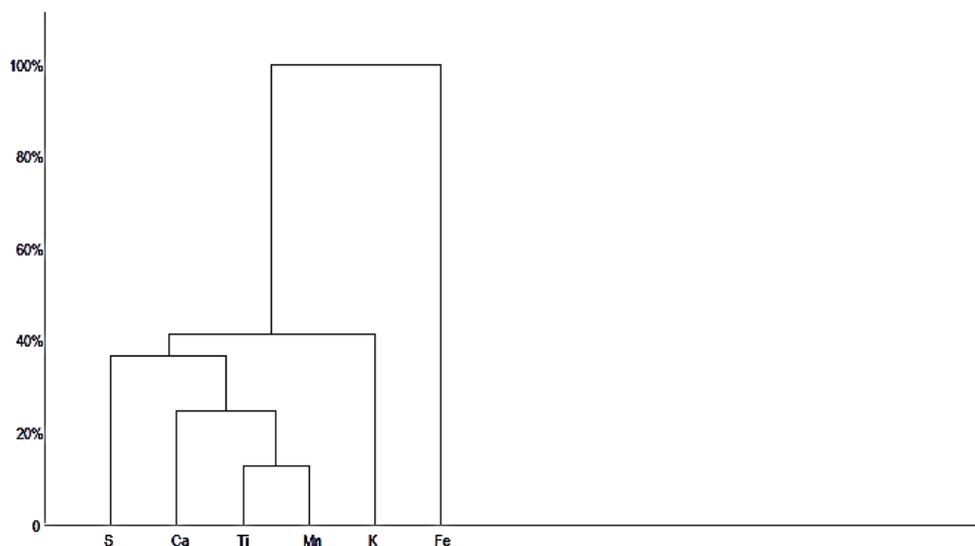


Figura 27: Dendograma das amostras de MP_{2,5} coletadas no inverno de 2015, na cidade de Rio Claro-SP.

Para verificar as possíveis similaridades entre as concentrações elementares das amostras de MP₁₀ e MP_{2,5} coletadas no verão na cidade de Rio Claro, também foi realizado a análise de agrupamento. Os resultados desta análise podem ser visualizados nas figuras 28 e 29.

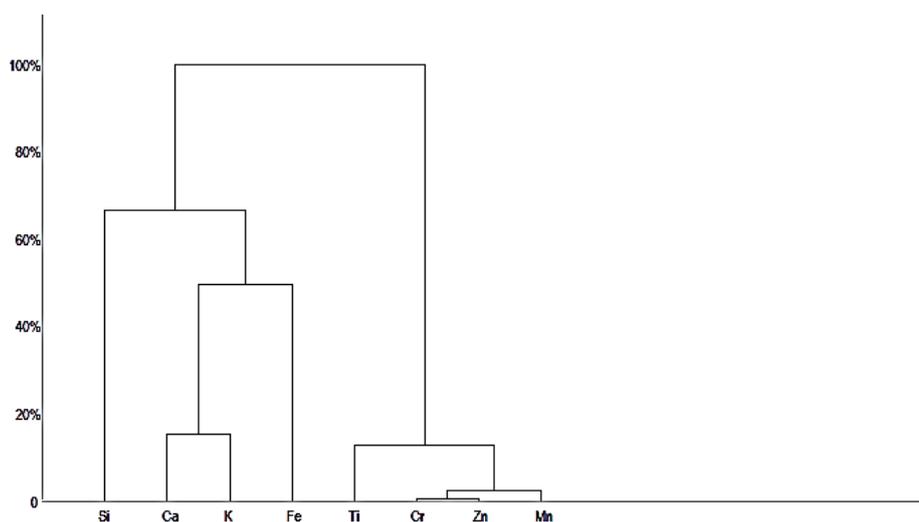


Figura 28: Dendograma das amostras de MP₁₀ coletadas no verão de 2015, na cidade de Rio Claro-SP.

No dendrograma ilustrado na figura 28, pode-se observar a formação de dois grupos. Assim como o agrupamento das amostras de MP₁₀ coletadas no inverno o primeiro grupo é formado por Si, Ca, K e Fe, caracterizados por origem natural, e o

segundo grupo formado pelos elementos Ti, Cr, Zn e Mn, comumente associados às emissões de origem antrópicas.

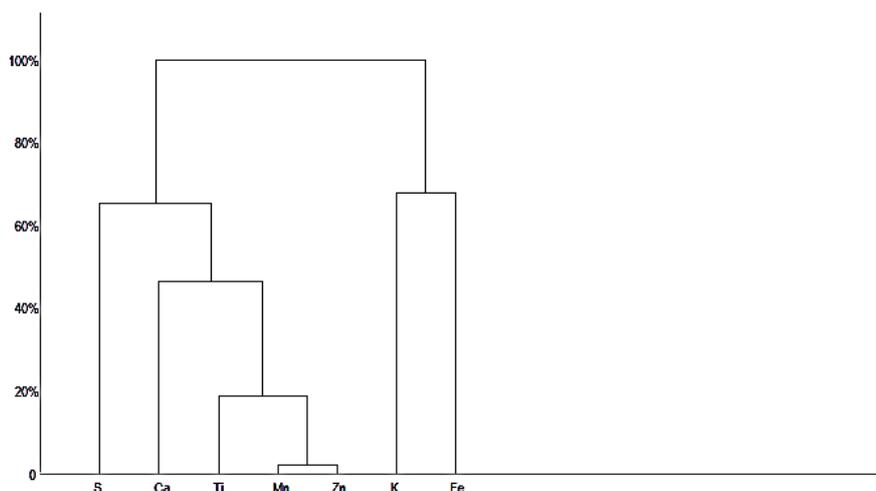


Figura 29: Dendrograma das amostras de $MP_{2,5}$ coletadas no verão de 2015, na cidade de Rio Claro-SP.

As análises de agrupamento realizadas para as amostras de $MP_{2,5}$ coletadas na cidade de Rio Claro, durante o período chuvoso visualizadas na figura 29, também identificou a formação de dois grupos, o primeiro formado S, Ca, Ti, Mn, Zn e o segundo grupo formado pelos elementos K e Fe. Vale ressaltar que o S foi determinado em apenas uma amostra e que os elementos Cr e Cu não foram quantificados. Este fato sugere menor atividade das emissões antrópicas sobre o $MP_{2,5}$ amostrado durante o verão, reafirmando os resultados de correlação obtidos anteriormente (Tabela 27).

6.2.4. Fator de Enriquecimento-Rio Claro

O fator de enriquecimento para as amostras de MP_{10} e $MP_{2,5}$ foi calculado a partir da Equação 12, e tomou como base a composição química média dos principais litotipos presentes na Formação Corumbataí, unidade geológica sobre a qual a cidade de Rio Claro se localiza, é apresentada na tabela 28.

Tabela 28: Concentração média principais óxidos na Formação Corumbataí. Fonte: Conceição & Bonotto (2006).

Óxido	Concentração
SiO ₂	62,7%
TiO ₂	1,45%
Fe ₂ O ₃	5,66%
MnO	0,14%
CaO	6,42%
K ₂ O	2,08%
Cr	24,9 ppm
Cu	17,3 ppm
Zn	13,6 ppm

O elemento conservativo utilizado para os cálculos de enriquecimento na fração grossa foi o Si; já na fração fina foi utilizado o Fe, como mencionado anteriormente, e os valores dos fatores de enriquecimento (FE) calculados são apresentados na tabela 29.

Tabela 29: Valores de Fator de Enriquecimento, calculados para todas as amostras de MP₁₀ e MP_{2,5} coletadas em Rio Claro durante os períodos de inverno (agosto e setembro/2015 e dezembro/2014, janeiro, fevereiro e março/2015)

Elemento	MP ₁₀ inverno	MP ₁₀ verão	Elemento	MP _{2,5} inverno	MP _{2,5} verão
Ca	1.1	2.2	Ca	0.3	0.5
K	1.6	3.9	Ti	0.6	0.7
Mn	1.8	6.0	Mn	0.8	0.8
Ti	2.2	3.2	K	1.0	2.0
Fe	4.1	5.5	Cr	80.5	-
Cr	15.0	33.7	Zn	97.1	198.3
Cu	61.4	-	-	-	-
Zn	145.3	180.8	-	-	-

- elementos não quantificados para o período referente

Ao observar a tabela 29 é possível notar que os elementos são mais enriquecidos na fração grossa do que na fração fina, com exceção do Zn no MP_{2,5} coletado no verão, que apresentou o maior valor (198.3) entre todo o amostral referente a cidade de Rio Claro.

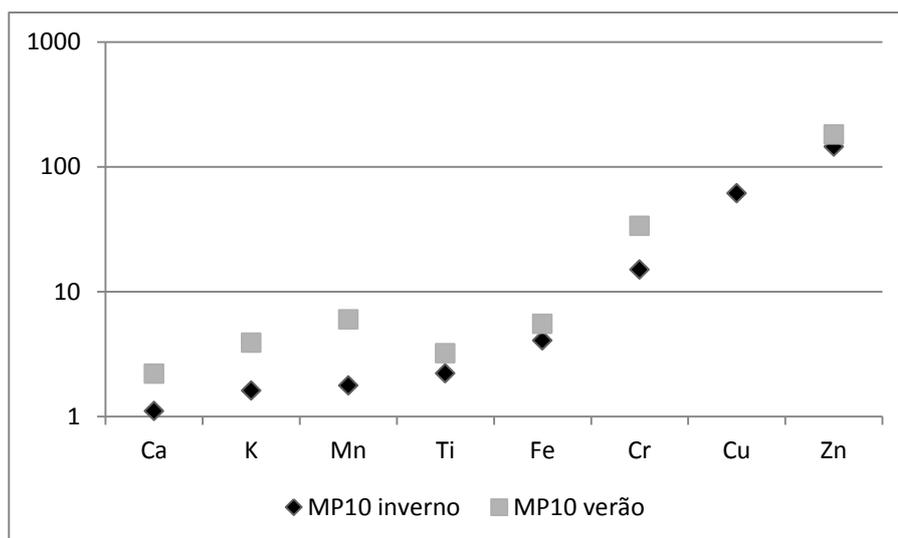


Figura 30: Representação gráfica do Fator de Enriquecimento médio para as amostras de MP₁₀ coletadas em Rio Claro no inverno e no verão. Escala em log₁₀.

Pode-se observar na figura 30 quais elementos possuem origem de emissão natural e quais são enriquecidos pelas emissões antrópicas. Os elementos Ca, K, Mn, Ti e Fe por possuírem valores de fator de enriquecimento inferiores a 10 (Tabela 29), são provenientes de fontes de emissões naturais, como a ressuspensão de poeira solo (URE & DAVIDSON, 1995). Os elementos Cu, Cr e Zn, apresentaram valores de enriquecimento superiores a 10, sugerindo concentrações enriquecidas pelas fontes de emissão antrópicas.

A representação gráfica do fator de enriquecimento dos elementos presentes no MP_{2,5} coletado no verão, é mostrada na figura 31.

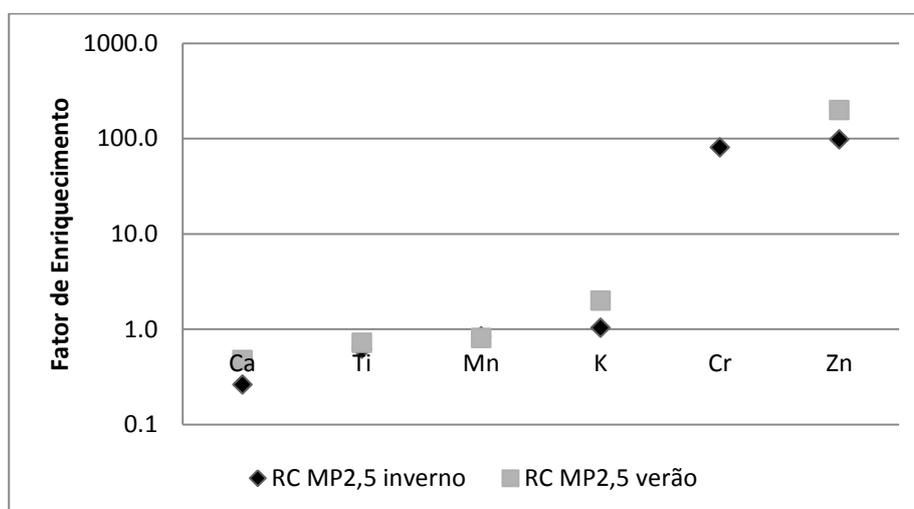


Figura 31: Representação gráfica do Fator de Enriquecimento médio para as amostras de MP_{2,5} coletadas em Rio Claro no inverno e no verão. Escala em log₁₀.

Dentre os elementos quantificados no $MP_{2,5}$ coletado na cidade de Rio Claro nos períodos de inverno e verão, o Cr e Zn apresentaram concentrações enriquecidos pelas emissões antrópicas, vide os fatores de enriquecimento superiores a 10 (Tabela 29). Os demais elementos Ca, Ti, Mn, K, apresentam valores de enriquecimento inferiores a 10, caracterizando origem natural desses elementos.

7. DISCUSSÃO.

Neste item serão discutidas as similaridade e diferenças observadas entre os teores elementares obtidos nas campanhas de amostragem realizadas em Rio Claro e Goiânia, ao longo dos períodos seco e chuvoso, bem como a interpretação dos resultados obtidos para se determinar a fonte de emissão dos elementos.

O efeito da sazonalidade nas variações das concentrações dos materiais particulados na atmosfera é bem conhecido. (ANDRADE et.al., 1994; HOLGATE, 1999; MIRANDA et.al., 2002; LOPES 2003; ACHILLEOS et.al. 2016; AMIL et. al., 2016; SANTOS et. al., 2016). Sabe-se que nos períodos de estiagem há uma tendência de acúmulo destas partículas na atmosfera, e que nos períodos mais úmidos, devido à presença de água, ocorrem reações de aglomeração do particulado aéreo, que podem resultar em aumentando de massa das partículas, ou em eventos de chuva, que podem transportar as partículas através das gotas de chuva, portanto é um período que facilita a remoção das partículas (FILAYNSON-PITTS & PITTS 2000).

Trabalhos reportados na literatura (LOPES, 2003; MARQUES, 2000;) evidenciam este comportamento para as amostras de material particulado coletados em diferentes épocas do ano. No entanto, o mesmo não se aplica para as amostras de MP_{10} coletadas em Goiânia e $MP_{2,5}$ coletadas em Rio Claro, pois estas apresentaram valores de concentração de particulado aéreo, superiores no verão do que no inverno (figuras 14, 15, 24 e 25).

A maior concentração de particulado grosso encontrado na cidade de Goiânia durante o verão está relacionada aos processos de formação deste particulado na atmosfera, pois a presença de água facilita a aglutinação das partículas, tendendo a

formação de particulado grosso. Este aumento também pode estar relacionado ao maior aporte de particulado grosso durante o verão.

A diferença nas concentrações médias observadas para as amostras de $MP_{2,5}$ coletadas ao longo dos períodos seco e úmido ocorreu devido a três dias amostrados terem apresentado concentrações significativamente altas em relação ao amostral de verão (Figura 25).

A semelhança existente entre a composição elementar das amostras de $MP_{2,5}$ coletadas nos dois períodos em Rio Claro, sugere aporte constante de $MP_{2,5}$ ao longo das campanhas de amostragem (Tabela 22). Já as amostras de MP_{10} , como esperado, apresentaram composição elementar distinta entre os períodos amostrados. Em Goiânia, as frações, fina e grossa apresentaram teores elementares distintos entre os períodos estudados (Tabela 13), este fato é explicado pelas condições climáticas específicas de cada período, visto a não precipitação ao longo da amostragem de inverno (Figura 12).

A comparação entre os particulados fino e grosso coletados em cada período mostra alto grau de heterogeneidade entre as frações coletadas nas duas localidades, como se observa nos valores obtidos nas tabelas 13 e 23. Esta diferença condiz com as diferentes fontes de emissão de cada uma das frações coletadas, como demonstrado nos coeficientes de correlação e análises de agrupamento, bem como processos de formação de material particulado específicos a cada uma das frações.

Para as duas localidades os elementos Si, Fe, Ca, K, Ti, metais de origem natural (ARTAXO, 1987), foram os que possuíram maiores valores de concentração no MP_{10} , e $MP_{2,5}$, exceto o Si que não foi quantificado para as amostras de $MP_{2,5}$ coletado em Rio Claro e poucas vezes quantificado no $MP_{2,5}$ amostrado em Goiânia (Tabelas 10, 11, 20 e 21). Consequentemente foram os elementos que apresentaram as maiores correlações, sugerindo fonte natural destes elementos nos particulados amostrados para as duas localidades (Tabelas 14 a 17 e 24 a 27).

As concentrações elementares quantificadas nas duas localidades apresentaram teores elementares superiores na fração grossa em relação com a fração fina com exceção do S nas amostras de MP_{10} e $MP_{2,5}$ amostrados em Goiânia, que não apresentou diferença entre as frações e entre os períodos (Tabelas 12 e 13). Ao observar as tabelas 10 e 11, percebe-se que o Cr apresenta maiores concentrações no verão no que inverno para o $MP_{2,5}$.

O S, diferentemente dos elementos estudados, como mencionado, possui uma química atmosférica distinta e bem descrita, podendo ser adsorvido pelas partículas sólidas presentes na atmosfera (MARTINS & ANDRADE, 2002). Este fato confirma o comportamento anômalo observado para as concentrações do S nas frações amostradas em Goiânia, vide os testes de heterogeneidade realizados nas análises exploratórias, que reafirmam o fato de que o S não apresenta diferença nas concentrações tanto entre as frações coletadas como entre as épocas amostradas, bem como o aporte constante de SO₂ na atmosfera, que ocorre na cidade de Goiânia, diferentemente de outros trabalhos que apresentaram associação do S com o MP_{2,5} (MARCAZZAN et al., 2001).

No geral, as concentrações elementares médias quantificadas nas frações coletadas em Goiânia são superiores aos quantificados em Rio Claro. No entanto o Si no MP₁₀ apresentou maior valor médio em Rio Claro do que em Goiânia para período seco, sugerindo maior aporte de poeiras em Rio Claro.

As amostras de MP₁₀ e MP_{2,5} coletados no verão também evidenciam maiores concentrações dos elementos nos particulados coletados em Goiânia do que em Rio Claro, este fato só não ocorreu para o S, que apresentou maior concentração no MP_{2,5} coletado no verão na cidade de Rio Claro (Tabelas 10, 11, 10 e 21).

Concentrações superiores, observadas nas amostras de Goiânia, podem estar relacionadas ao local de amostragem nas duas cidades, uma vez que a estação de coleta está localizada em centro urbano, próximo à estação de ônibus da cidade, conseqüentemente maior aporte de material particulado de origem antrópica. Estudos identificaram que as emissões veiculares são as principais fontes de material particulado fino em áreas urbanas (HIEU e LEE, 2010; KARANASIOU et al., 2011; TEIXEIRA et al., 2009) e ainda, as emissões dos veículos a gasolina e diesel que contribuem para um maior número total de partículas, especialmente de partículas finas (MORAWSKA et al., 2008), como observado para as maiores concentrações de MP_{2,5} e MP₁₀ coletadas na cidade de Goiânia. Já na cidade de Rio Claro, o ponto de coleta está localizado em área com pouco tráfego de veículos e na periferia da cidade, portanto o material particulado coletado se assemelha as emissões correspondentes a ressuspensão de solo proveniente das atividades mineiras do polo cerâmico da região, como visto para as concentrações de MP_{2,5} (fração associada as emissões antrópicas) serem maiores em Goiânia devido ao trânsito intenso de veículos.

Tomando como base estudos realizados em outras cidades que compartilham características semelhantes, seja por proximidade ou tipo de atividades

socioeconômicas, têm se Piracicaba (SP), localizada a 30 quilômetros de Rio Claro, e Londrina (PR), um polo industrial e agrícola (LOPES, 2003), nota-se que as concentrações médias dos elementos no MP_{10} e $MP_{2,5}$ nas cidades de Rio Claro e Goiânia (Tabelas 10, 11, 12 e 13), foram todos inferiores às médias em Piracicaba e Londrina. Segue as concentrações médias de Piracicaba no MP_{10} : Si-5490 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de, Fe-2845 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de, S-620 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de, Ti-438 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ca-1500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Zn-82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de e Cu-20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Concentração média no $MP_{2,5}$: Si-615 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Fe-537 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, S-1164 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ti 255 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Ca-508 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, Zn-39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de Cu. As concentrações elementares, expressas em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para a cidade de Londrina no MP_{10} foram: Si 2560; Fe, 1741, S 325. Ti, 306; Ca, 918; Zn 28 e Cu 14. As concentrações no $MP_{2,5}$ foram: Si, 497; Fe 256, S 812; Ti 41; Ca 80, Zn 16 e Cu 9. Apenas os valores de Si, Ca e Fe amostrados no $MP_{2,5}$ em Goiânia apresentaram valores superiores aos determinados em Londrina (LOPES, 2003). Este fato sugere menor influência das emissões antrópicas em Rio Claro.

As análises de agrupamento, comparada aos valores de correlação elementar e aos valores de concentrações elementares médios, observa-se que os grupos são compostos pelos metais que apresentam concentrações médias próximas bem como maiores valores de correlação entre si. Ao analisar o agrupamento das amostras de MP_{10} coletadas em Goiânia durante o inverno (Figura 16), o grupo majoritário é composto pelo par Si/Fe, cujas concentrações médias foram próximas. No verão o grupo que apresentou maiores concentrações médias é formado pelos elementos Si/Fe/Ca (Figura 18), conseqüentemente foram os que apresentaram os maiores valores de correlação de Pearson entre si e com os demais elementos (Tabelas 14 e 15).

O mesmo pode ser observado para os grupos de MP_{10} coletados nas campanhas de Rio Claro, visto que os grupos majoritários são formados pelos elementos de maior concentração média (Tabelas 20 e 21) e de maior valor de correlação entre si e entre os demais elementos (Tabelas 24 e 25). Os principais elementos no MP_{10} coletado em Rio Claro durante o inverno e o verão são os mesmos, Si, Fe, Ca e K (Figuras 26 e 28) evidenciando alta associação do MP_{10} com as emissões por ressuspensão de solo.

Estes elementos mais abundantes no particulado grosso indicam que, para as duas cidades, o MP_{10} é associado às fontes naturais de emissão, visto que o Si, Fe, Ca e K são majoritários nesta fração para as duas localidades, independente do período amostrado, fato que é confirmado pelos cálculos de Fator de Enriquecimento, onde estes elementos apresentam enriquecimento menor que 10 (Tabelas 19 e 29).

As frações finas amostradas nas duas localidades durante o inverno apresentaram o Fe como elemento mais abundante, pois foi quantificado na maioria das amostras, além de apresentar os maiores valores de correlação com os demais elementos. Devido essas correlações elevadas dos elementos com Fe (Tabelas 16 e 26), pode-se dizer que esta fração coletada nas duas localidades durante o inverno, também possuem forte influência de processos naturais de emissão.

Para as amostras de particulado fino coletadas nas duas cidades durante o verão, os principais elementos associados entre si também são de origem natural, porém estes se correlacionam fortemente com o S, elemento de origem antrópica. Este fato pode ocorrer devido à presença de água na atmosfera, recorrente deste período (verão), que promove as reações de adsorção do S nas partículas de origem natural presentes na atmosfera (PITTS & PITTS, 2000).

Nota-se para as análises de agrupamento referentes as campanhas realizadas em Goiânia, um padrão de agrupamento bem específico, que se repete entre as campanhas para as amostras de MP₁₀ coletadas no inverno e no verão e nas amostras de MP_{2,5} coletada no inverno (Figuras 16 á 18). Observa-se que os elementos S, Ti e K formam um subgrupo com característicos de emissões por queima de vegetação (S/K) e queima de combustível (S/Ti).

As análises do fator de enriquecimento elementar realizadas para as amostras de MP₁₀ amostradas nas duas localidades, sugerem que os elementos majoritários nesta fração (Fe, Ca, K, Mn e Ti) são predominantemente de origem natural para as duas cidades, pois apresentaram valor de enriquecimento inferior a 10. O Ca presente no MP₁₀ coletado em Goiânia durante o inverno apresentou valor de enriquecimento superior a 10. Os elementos Zn Cr e Cu podem ter origem de emissões antrópicas, pois apresentaram valores de enriquecimento superiores a 10 na fração grossa coletada nas duas cidades. Trabalhos de monitoramento realizados em São Paulo também apresentaram fontes de origem natural para os elementos Fe, Ca, K, Mn e Ti, e fontes antrópicas para o Zn, Cr e Cu, os associando às emissões veiculares (STERNBECK et.al., 2002; CELLI, et.al., 1998).

Os elementos quantificados na fração fina coletada nas duas cidades também apresentaram valores de enriquecimento característicos de aporte antrópico para os elementos Cr, Zn e Cu, e origem natural dos demais, o mesmo foi verificado nos trabalhos realizados em Piracicaba e Londrina (LOPES, 2003).

Em Rio Claro, o enriquecimento do Zn e do Cr nas frações fina e grossa, podem estar associados às emissões provenientes das cerâmicas, uma vez que se faz o uso de pigmentos inorgânicos a base de Cr e Zn no processo de fabricação das cerâmicas de revestimento (MILANEZ et.al. 2005).

8. CONCLUSÕES

A concentração, composição química, variações sazonais e fontes de origem do material particulado grosso e fino foram estudadas nas cidades de Rio Claro (SP) e Goiânia (GO).

As campanhas de amostragem realizadas nos períodos de inverno e verão permitiram uma abordagem sobre a questão da poluição atmosférica nas duas cidades. As informações obtidas nessas campanhas permitiram a criação de uma base de dados sobre os materiais particulados fino e grosso.

A técnica de fluorescência de raios X por dispersão em energia (EDXRF) mostrou-se eficiente para as análises das amostras de material particulado depositado nos filmes finos de policarbonato; é uma técnica não destrutiva, capaz de analisar simultaneamente os metais presentes nas frações estudadas, além de apresentar limites de quantificação relativamente baixos.

A concentração de massa nas duas frações coletadas em Goiânia exibiu variações significativas entre os períodos estudados, no entanto apresentou valores superiores de MP_{10} no verão. O mesmo foi mostrado para as amostras de $MP_{2,5}$ amostradas durante o verão em Rio Claro. Essas diferenças são devido aos fatores climáticos, os processos de formação de material particulado e pela intensidade das emissões específicas para cada fração.

No geral, as concentrações de material partilhado fino e grosso são maiores em Goiânia que em Rio Claro, o mesmo foi observado para os teores dos metais. Entretanto foi observado que a fração grossa coletada durante o inverno na cidade de Rio Claro foi maior que o de Goiânia para o mesmo período.

Os resultados de concentração de massa de material particulado amostrado nas duas cidades apresentaram alguns valores em desacordo com os padrões nacionais para MP_{10} e com os padrões internacionais para amostras de $MP_{2,5}$, para alguns dias

amostrados. Esses fatos demonstram que Rio Claro e Goiânia apresentaram índices preocupantes de poluição atmosférica, em alguns dias de amostragem.

O tratamento dos dados, aliado aos estudos de correlações elementares, análise de agrupamento e cálculo de fator de enriquecimento, possibilitou a distinção de das principais fontes de emissão dos materiais particulados em Rio Claro e Goiânia.

A análise de agrupamento indicou dois grupos como sendo os principais responsáveis pela composição do material particulado em Rio Claro. Um grupo majoritário originado pela ressuspensão de solo, composto pelos elementos Si, Fe, Ca, K, e um segundo, minoritário, composto por S, Ti, Mn, Cu, Cr, e Zn, característico de emissões veiculares e industriais.

Os dendogramas referentes a Goiânia também identificaram dois grupos, um majoritário caracterizado por ressuspensão de solo (Si, Fe, Ca) e um segundo grupo minoritário, característico de emissões veiculares (S/Ti), emissões por queima de vegetação (S/K) e por emissões industriais (Zn, Cu, Cr, Mn).

Dentre os elementos estudados, o S foi o que apresentou comportamento anômalo em comparação com os demais elementos, como visto para as campanhas de Goiânia, que os teores não variaram entre as épocas tão pouco entre as frações, sugerindo aporte constante deste elemento na atmosfera e sua associação com o particulado grosso devido a adsorção do S nas partículas já presentes na atmosfera.

Embora os estudos realizados neste trabalho tenham permitido uma abordagem a respeito da poluição atmosférica pelos materiais particulados nas duas cidades estudadas, outros se fazem necessário para um melhor entendimento da magnitude das fontes poluidoras, em função das variações climáticas, afim de promover medidas corretivas que venham garantir melhor qualidade de vida da população.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACHILLEOS, S.; WOLFSON, J. M.; FERGUSON, S. T.; KANG, C. M.; HADJIMITSIS, D. G.; HADJICHARALAMBOUS, M.; ACHILLEOS, C.; CHRISTODOULOU, A.; NISANZTI, A.; PAPOUTSA, C.; THEMISTOCLEOUS, K.; ATHANASATOS, S.; PERDIKOU, S.; KOUTRAKIS, P. Spatial variability of fine and coarse particle composition and sources in Cyprus. **Atmospheric Research**, v. 169, p. 255-270, 2016

Agência Goiana de Meio Ambiente. Gerência de Monitoramento Ambiental - AGMA. Relatório da Qualidade do Ar, Região de Goiânia 2007. Goiânia-GO, 2007.

ALMEIDA, E. (2011). **Determinação de metais na bacia do rio Piracicaba usando as técnicas de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) e Fluorescência de Raios X Dispersiva em Energia (EDXRF) e por Reflexão Total (TXRF)**. Tese (Doutorado), Centro de Energia Nuclear na Agricultura, USP Piracicaba (SP).

ALVARES, J et al. *Emissões Atmosféricas*. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI. Brasília – DN, 2002. 373p. ALVARES, C.A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, J. L. DE M.; SPAROVEK, G. *Köppen Climate Classification map for Brazil*. Meteorologische **Zeitschrift**. Vol 22, nº6, p 711-728. 2013.

AMIL, N. LATIFL, T. M., KHAN, F.M. MOHAMED, M. Seasonal variability of PM_{2.5} composition and sources in the Klang Valley urban-industrial environment. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 16, p. 5357–5381, 2016.

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.; ORSINI, C. PIXE and receptor model applied to remote aerosol source apportionment in Brazil, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Serie B**, vol. 22, p.259-263, 1987.

Associação Paulista das Cerâmicas de Revestimento, (ASPARCER) 2011. Disponível em <<http://www.aspacer.com.br/>>.

AYRES, M., AYRES JÚNIOR, M., AYRES, D.L. & SANTOS, A.A. 2007. BIOESTAT – Aplicações estatísticas nas áreas das ciências bio-médicas. Ong Mamiraua. Belém, PA.

AZIMI, S.; LUDWIG, A.; THÉVENOT, D. R.; COLIN, J. L. Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas. *Science of the Total Environment*, 308, p. 247-256, 2003.

BAIRD, C. Química Ambiental. Porto Alegre: **Bookman**, 2002.

BANDHU, H. K.; PURI, S.; SHAHI, J. S.; METAH, D. GARG, M. L.; SING, N.; MANGAL, P.C.; SURI, C.R.; SWITLICKI, E. TREHAN, P.N. An evaluation os the sources of air pollution in the city of Chandigarh, India: A study using EDXRF technique. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Serie B**, vol. 114, p.341-344, 1998.

BRAGA, B. et al. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo: **Prentice Hall**, 2002.

BRAIT, C. H. H. (2008). **Monitoramento ambiental de metais utilizando biomonitores e sistema passivo de coleta de poluentes**. Tese de Doutorado, Programa de Doutorado em Ciências Ambientais, Universidade Federal de Goiás.

CAHILL, T. A.; MORALES, R.; MIRANDA, J. Comparative aerosol studies of Pacific 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.

CALLEGARI-JACQUES, Sidia M. **Bioestatística – Princípios e Aplicações**. Porto Alegre: Artmed. 2003.

CASSETI, V. Geomorfologia do Município de Goiânia. **Boletim Goiano de Geografia, Goiânia**, v. 12 (1), p. 65-85, 1992.

CASTANHO, A. D. A. **A determinação quantitativa de fontes de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo**. São Paulo, 2000. 131p. Dissertação (Mestrado)- Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

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

CELLI, C. E., MARQUES, K. A., MANOSSO, G., MACHADO, A. P. G., MÜLLER E.W. M., CARVALHO, AGUIAR, M. e COURY, J. R. "**Monitoramento da concentração de material particulado suspenso na atmosfera da cidade São Carlos (SP)**". Anais do XXVI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados (ENEMP), volume 2, 1998.

CETESB (2012). Padrões, índices. Acessado em 02/01/2016. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/22- Padr?es-e-?ndices>.

CETESB. Projeto Corumbataí Cerâmicas Negociação de conflitos ambientais com o envolvimento de segmentos sociais e o polo Cerâmico de Santa Gertrudes. Piracicaba, SP, 2005.

CHAN, Y. C.; SIMPSON, R. W.; MCTAINSH, G. H.; VOWLESCHAN, P. D. Characterisation of chemical species in PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols in Brisbane, Australia. **Atmospheric Environment** v. 31, p. 3773-3785, 1997.

CHEUNG K.; DAHER,N.; KAM W, SHAFER, 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_{10-2.5}) in the Los Angeles área. **Atmospheric Environment** 45 (16), 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 (PM₁₀) and 2.5 µm (PM_{2.5}) in Taipei. **Journal of Aerosol Science**, v. 26, p. 169, 1993.

CONAMA Nº 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/>>.

CONCEIÇÃO F.T. & BONOTTO D.M. Dose de exposição radiométrica e composição das rochas sedimentares e ígneas na bacia do rio Corumbataí (SP). **Revista Brasileira de Geofísica**, vol. 24(1): p 37-48, 2006.

Departamento Estadual de Trânsito de Goiás - DETRAN- GO. Sistema de Estatística. Banco de dados de veículos, incluídos por tipologia e combustíveis, mensal dos anos de 2000-2008. Goiânia – GO, 2008.

EPA. National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) in <http://www.epa.gov/air/criteria.html>, acessado em dez 2011(b).

FANG, G-C; WU, Y-S; HUANG, S-H; RAU, J-Y. Dry deposition (downward, upward) concentration study of particulates and heavy metal during daytime, nighttime period at the traffic sampling site of Sha-Lu, Taiwan. *Chemosphere*, 56, 509- 518, 2004.

FATOKI, O. S. Trace zinc and copper concentration in roadside surface soils and vegetation. Measurement of local atmospheric pollution in Alice, South Africa. **Environment International**, Nova Iorque, v. 22, p. 759-762, 1996.

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. **Academic Press**, San Diego, 2000.

FRANCOTTE, E.; DAVATZ, A.; RICHERT, P. Development and validation of chiral high-performance liquid chromatographic methods for the quantitation of valsartan and of the tosylate of valinebenzyl ester. **Journal Chromatography**. B, v. 686, p. 77-80, 1996.

FREITAS, C. et al. (2004). Internações e óbitos e sua relação com a poluição atmosférica em São Paulo, 1993 a 1997. *Rev. Saúde Pública*, São Paulo.

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

GU, J.; BAI, J.; LI, W.; WU, L.; LIU, A.; DONG, H.; XIE, Y. Chemical composition of PM_{2,5} during winter in Tianjin, China. **Particuology**, v. 9, 2015, p 215-221.

HAMMERLE, R. H. PIERSON, W. R. Sources and elemental composition of aerosol in Pasadena, California, by energy-dispersive X-ray fluorescence. **Environmental Science & Technology**, v. 9, n° 12, p 1058-1068, 1975.

HARRISON, R. et al. Comparative receptor modeling study of airborne particulate pollutants in Birmingham (United Kingdom), Coimbra (Portugal) and Lahore (Pakistan). **Atmospheric Environment** 31, 3309-3321, 1997.

HIEU T. N.; LEE, K. B. Characteristics of particulate matter and metals in the ambient air from a residential area in the largest industrial city in Korea. **Atmospheric Research**, 98 (2-4), 526-537, 2010.

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

Instituto nacional de meteorologia INMET no site
http://www.inmet.gov.br/sim/gera_graficos.php

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

JIANG, S. Y.; KAUL, D. S.; YANG, F. H.; SUN, L. ; NING, Z. Source apportionment and water solubility of metals in size segregated particles in urban environments. **Science of the Total Environment**, v. 533, 2015, p. 347-355.

KARANASIOU, A., MORENO, T., AMATO, F., LUMBRERAS, J., NARROS, A., BORGE, R., TOBIÁS, A., BOLDO, E., LINARES, C., PEY, J., RECHE, C., ALASTUEY, A., QUEROL, X. Road dust contribution to PM levels e Evaluation of the effectiveness of street washing activities by means of Positive Matrix Factorization. **Atmospheric Environment**, 45 (13), 2193-2201, 2011.

KOVÁCS, M. **Pollution control and conservation**. Nava Iorque: John Wiley & Sons, 1985.

KWANGSAM; COCKER III. Characterization and source identification of trace elements in PM_{2.5} from Mira Loma, Southern California. **Atmospheric Research**, 93, 793–800, 2009.

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

LEE, H. J., HOPKE, P. K., POIROT, R. L., LIOY, P. J., OXLEY, J. C. Identification of Sources Contributing to Mid-Atlantic Regional Aerosol. **Air & Waste Manage**, Vol. 52, p. 1186-1205, 2002.

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.

LISBOA H. M. e KAWANO M. Controle da Poluição atmosférica. Cap. IV monitoramento de poluentes Atmosféricos. dez 2007. Disponível em: <<http://www.lcqar.ufsc.br/adm/aula/Cap%204%20Monitoramento%20da%20QUALIDADE%20DO%20AR.pdf>> Acesso em: 22 julho. 2016.

LOPES, F (2003). **Caracterização química do material particulado suspenso na atmosfera empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia**. Dissertação de Mestrado, Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo.

LOYOLA, J.; ARBILLA, G.; QUITERIO, S.L.; ESCALEIRA, V.; MINHO, A.S. Trace Metals in the Urban Aerosols of Rio de Janeiro City. **Journal Brazilian Chemical Society**, 23 (4), 628-638, 2012.

LUCARELLI, F.; CHIARI, M.; CALZOLAI, G.; GIANNONI, M.; NAVA, S.; UDIST, R.; SEVERI, M.; QUEROL, X.; AMATO, F.; ALVES, C.; ELEFThERIADIS, K. The role of PIXE in the AIRUSE Project “testing and development of air quality mitigation measures in Southern Europe”. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**. v.363, p. 92-98, 2015.

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

MANGAL, P. C.; SURI, C. R.; TREHAN, P. N.; Na evaluation of the sources o fair pollutio in the city of Chandigarh, India: A study using EDXRF technique. **Nuclear Instruments and Methoda in Physics Research. Serie B**. v.14, p. 341-344, 1988.

MARCAZZAN, G. M., V ACCARO, S., VALLI, G. and VECCHI, R. Characterisation of PM10 and PM_{2.5} particulate matter in the ambient air of Milan (Italy). **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4639-4650, 2001.

MARQUES, K. A. **Caracterização do material particulado suspenso na atmosfera da cidade de São Carlos (SP)**. São Carlos, 2000. 168p Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos.

MARTINS, C.R. & ANDRADE, J.B. Química atmosférica do enxofre (IV): emissões, reações em fase aquosa e impacto ambiental. **Química. Nova**, vol.25, n.2, pp.259-272, 2002.

MATSUMOTO, E. **Estudo da contaminação ambiental atmosférica e de águas superficiais, empregando a fluorescência de raios X dispersiva em energia (EDXRF) e reflexão total (TXRF)**. 2001, 150 p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

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.

McLENNAN, S.M., relationships between the trace element composition of sedimentary rocks and upper continental crust. **Geochemistry Geophysics Geosystems** 2 (4), 2001, p1021.

MELO, G.B. Efluentes Atmosféricos e Qualidades do Ar. Belo Horizonte: UFMG, 1997.

MILANEZ, K. W., Kniess, C. T.; Bernardin, A. M.; Riella, H. G.; Kuhnen, N. C. Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando resíduo de galvanoplastia como matéria-prima. **Cerâmica** [online], vol.51, n.318, pp.107-110, 2005

MINGOTI, S. A. Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: Uma abordagem aplicada, Ed. UFMG: Belo Horizonte, 2005.

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

MORAWSKA, L., RISTOVSKI, Z., JAYARATNE, R., KEOGH, D. U., LING, X. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: characteristics, ambient processing and implications on human exposure. *Atmospheric Environment*, 42 (35), 8113-8138, 2008.

MORETON, L. C. Geologia. In: MME/DNPM Goiânia Folha SE 22-X-B-IV. **Programa de Levantamentos Geológicos Básicos do Brasil. Texto Explicativo e Mapa. Brasília:** MME / DNPM / CPRM, p. 13-50, 1994.

NAVARRO G. B. R.; ZANARDO A. CONCEIÇÃO F. T. O Grupo Araxá da região Sul-Sudoeste do Estado de Goiás. **Revista Geologia-USP**, p. 5-28, 3013.

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.

PANDEY, P. et al. Trace Elemental composition of atmospheric particulate at Bhilai in Central-East India. **The Science of the Total Environment** 215, 123-124, 1998.

PARKER, R. D.; BUZZARD, G. H.; DZUBAY, T. G.; BELL, J. P. A two stage respirable aerosol sampler using nucleopore filters in series. **Atmospheric Environment**, Oxford, v.11, p. 617-621, 1977.

PERINOTO, J. A. & Lino, I. C. Geologia, Recursos Minerais e Passivos Ambientais. Atlas Ambiental da Bacia do Rio Corumbataí. Disponível on line: <http://ceapla2.rc.unesp.br/atlas/geologia.php>.

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.

QUEIROZ, P. G. M. (2006). **Estudos da poluição do ar do município de Sete Lagoas, MG utilizando técnicas nucleares**. Dissertação de Mestrado, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear.

SANTA Gertrudes: maioria atingida. Revista Mundo Cerâmico. São Paulo, ago., p.30, 2003.

SANTOS A.C.A., FINGERB, A., NOGUERIA, J.S., LEONE FRANCISCO AMORIM CURADOA, RAFAEL DA SILVA PALÁCIOSA E VINICIUS MARCIO RODRIGUES PEREIRAA Análise da Concentração e Composição de Aerossóis de Queimadas no Pantanal Matogrosso. **Química Nova** vol. XY, 2016.

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

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

STERNBECK, J., SJÖDIN, A., ANDRÉASSON, K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension - results from two tunnel studies. *Atmospheric Environment*, Vol 35, p 4735-4744, 2002

TEIXEIRA, E. C., MEIRA, L., SANTANA, E. R. R. de., WIEGAND, F. Chemical Composition of PM₁₀ and PM_{2.5} and Seasonal Variation in South Brazil. *Water, Air and Soil Pollution*, 199 (1-4), 261-275, 2009.

URE, A.M., DAVIDSON, C.M. *Chemical Speciation in the Environment*. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 408p.

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_{2.5} in three European cities. **Science of the Total Environment** v. 337, p. 147-162, 2005.

VAN GRIEKEN, R.; ARAUJO, F.; ROJAS, C.; VENY, P. X-ray spectrometry for environmental research: trends and recent applications in: **INTERNATIONAL**

WORKSHOP ON XRF AND PIXE APPLICATIONS IN LIFE SCIENCE, 1989, Capri, Italia, Singapore: **World Scientific**, p. 79-97, 1990.

WALSH, M. C. Moving from official to traceable methods. *Trends in Analytical Chemistry*, v.18, p.616-623, 1999

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.

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.

WHO. Air quality guidelines - global update 2005. Acessado em 09/01/2016. Disponível em: http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair_aqg/en/

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.

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.

ZAINE, M. F.; PERINOTTO, J. A. J. **Patrimônios Naturais e História Geológica da Região de Rio Claro – SP**. Ed. Câmara Municipal de Rio Claro e Arquivo Público e Histórico do Mun. De Rio Claro, 1996, 91 p.

10. ANEXOS

Anexo 1: Concentração elementar para as amostras de MP10 coletadas em Rio Claro (SP) durante o inverno. Valores de concentração expressos em ng/m³. Total de 20 dias amostrados

data de coleta	Si	S	Ca	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
02/08/2015	<438	<88	10	26	<2	<1.5	<2	26	<3.5	<4
04/08/2015	1210	<106	237	107	129	<2.2	10.4	944	<5	<6
06/08/2015	819	<106	221	116	101	<2.2	8.2	755	<4.7	<5.6
08/08/2015	1786	<105	245	139	99	<2	8.2	770	<4.1	<4.8
10/08/2015	1874	<122	265	116	110	2.58	9.8	870	8.1	<5.4
12/08/2015	1957	<118	258	127	104	<2.3	11.6	904	<4.6	<5.5
14/08/2015	2049	<119	266	119	115	2.42	11.3	952	<4.5	<5.4
16/08/2015	1962	<123	260	142	92	<2.3	9.7	688	<4.5	<5.2
18/08/2015	2611	<132	414	148	190	<2.7	16.2	1372	7.7	<7
20/08/2015	3450	<171	658	315	168	<2.8	19.9	1381	<5.8	12.8
22/08/2015	3078	<133	322	206	131	<2.6	16.6	1091	<5.1	<6
24/08/2015	1248	<123	186	153	53	<2.1	7.0	465	<4.1	5.3
26/08/2015	1406	<79	263	164	80	<1.4	8.6	583	<2.7	6.0
29/08/2015	2182	<130	281	170	93	<2.3	9.3	705	<4.5	<5.2
31/08/2015	859	<112	288	161	104	<2.2	10.3	938	<4.7	14.0
02/09/2015	1898	<132	418	199	131	<2.5	14.2	890	<5.0	16.5
04/09/2015	1520	<128	318	175	84	<2.4	13.0	651	<4.6	11.9
06/09/2015	2115	<137	267	222	145	<2.6	14.0	983	<5.4	<6.3
09/09/2015	<653	<111	146	107	21	<2	4.6	164	<3.9	<4.4
11/09/21015	<569	<111	128	86	15	<1.8	3.4	131	<3.7	<4.2

Anexo 2: Concentração elementar para as amostras de MP_{2,5} coletadas em Rio Claro (SP) durante o inverno . Valores de concentração expressos em ng/m³

data de coleta	Si	S	Ca	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
02/08/2015	<453	<90	7.5	23.9	3.1	<1.5	<1.6	29	<3.2	<3.7
04/08/2015	<485	<100	25.6	49.6	12.0	<1.6	2.2	88	<3.4	<3.9
06/08/2015	<445	<92	23.4	21.2	11.4	<1.5	1.9	76	<3.3	<3.8
08/08/2015	<428	<87	23.1	30.5	12.2	<1.4	1.8	97	<3.1	<3.5
10/08/2015	<478	<101	14.1	42.5	9.5	<1.7	2.1	90	<3.5	<3.9
12/08/2015	<474	<94	15.0	19.0	4.4	<1.6	<1.8	42	<3.4	<2.9
14/08/2015	<464	<90	21.7	7.1	6.3	1.8	<1.8	52	<3.5	<3.9
16/08/2015	<506	<104	8.3	32.5	5.1	<1.7	<1.8	33	<3.7	<4.1
18/08/2015	<472	<91	14.0	<7	6.5	2.2	<1.8	54	<3.5	<3.9
20/08/2015	<504	<98	<4.3	<7	<1.9	<1.7	<1.9	13	<3.7	<4.2
22/08/2015	<514	<104	16.4	29.0	3.8	<1.7	<1.9	38	<3.6	<4.1
24/08/2015	<528	126	41.2	33.9	15.4	<1.8	2.6	129	<3.7	<4.3
26/08/2015	<246	<47	17.6	8.4	11.9	<0.9	0.9	27	<1.9	<2.1
29/08/2015	<497	<93	7.5	10.3	9.6	<1.6	<1.8	81	<3.5	<3.9
31/08/2015	<489	<92	10.8	7.0	7.2	<1.7	<1.8	48	<3.5	<3.9
02/09/2015	<566	167	83.7	79.2	18.9	<1.8	4.2	154	<3.9	5.1
04/09/2015	<531	105	43.0	54.6	9.6	<1.9	3.3	119	<3.8	4.6
06/09/2015	<542	<99	<4.5	8.3	<1.9	<1.7	<1.9	8	<3.8	<4.3
09/09/2015	<467	<86	<3.9	<6	1.1	<1.5	<1.7	5	<3.4	<3.9
11/09/21015	<468	<87	<3.9	<6	<1.8	<1.5	<1.7	<2.1	<3.3	<3.8

Anexo 3: Concentração elemental para as amostras de MP10 coletadas em Rio Claro (SP) durante o verão. Valores de concentração expressos em ng/m³

Data de coleta	Si	S	Ca	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
15/12/2014	883	<89	170	105	60	<1.5	6.4	492	1.6	6.5
16/12/2014	966	95	199	88	56	<1.6	8.6	506	1.7	8.4
17/12/2014	1474	<86	190	119	86	4.2	8.4	634	2.9	6.3
18/12/2014	<416	<78	88	59	35	<1.4	4.7	255	1.6	3.5
19/12/2014	659	<75	71	44	61	<1.5	4.5	434	1.7	3.4
26/12/2014	<452	<85	56	49	24	<1.6	4.4	171	1.4	2.0
31/12/2014	<451	<86	20	48	11	<1.5	2.5	92	3.6	1.8
01/01/2015	<574	<107	31	52	13	2.0	2.1	42	0.9	2.4
02/01/2015	<447	<87	44	39	7	<1.6	2.4	50	1.2	2.0
07/01/2015	<469	<87	65	35	25	<1.7	4.8	196	1.1	2.0
09/01/2015	810	<110	191	62	50	<2.1	6.4	306	2.8	4.0
13/01/2015	1158	<106	112	74	66	<1.9	7.8	405	2.0	4.3
16/01/2015	789	<93	114	83	52	<1.7	9.1	402	1.8	5.4
19/01/2015	1338	<111	156	117	71	<1.9	7.7	579	2.2	4.8
22/01/2015	<464	<88	48	31	26	<1.6	3.7	175	1.5	2.7
24/01/2015	<544	<99	46	21	28	<1.9	4.0	138	1.7	2.3
27/01/2015	<436	<82	39	22	13	<1.6	2.6	88	1.5	2.4
05/02/2015	<489	<95	47	49	9	<1.8	3.8	64	1.1	3.3
07/02/2015	<479	<93	29	20	5	<1.7	2.8	43	1.2	3.4
08/02/2015	<489	<93	18	19	4	<1.7	1.7	21	1.0	1.2
11/02/2015	<506	<94	36	23	16	<1.7	3.3	118	1.4	1.8
12/02/2015	<522	<97	78	49	57	<1.8	5.0	327	1.7	3.3
13/02/2015	749	<101	118	53	128	<1.9	8.2	947	3.9	8.0
23/02/2015	<483	<89	22	<7	8	<1.7	2.4	41	1.1	1.5
24/02/2015	<536	<99	62	40	18	<1.8	3.5	123	1.1	5.9
25/02/2015	<498	<97	30	42	13	<1.8	2.7	73	1.4	3.5
27/02/2015	<504	<97	43	37	38	<1.8	4.7	232	1.8	3.3
01/03/2015	<556	<113	67	55	19	<1.9	3.9	131	2.0	3.5
03/03/2015	593	<115	158	82	61	<2.1	7.2	471	3.3	4.4
07/03/2015	<519	<98	24	39	7	<1.8	2.3	40	1.4	1.7
09/03/2015	<460	<89	20	19	3	<1.7	1.7	20	1.5	1.9
13/03/2015	<510	<101	138	65	10	<1.8	5.9	94	1.6	4.1

Anexo 4: Concentração elementar para as amostras de MP_{2,5} coletadas em Rio Claro (SP) durante o verão.
Valores de concentração expressos em ng/m³

Data de coleta	Si	S	Ca	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
15/12/2014	<322	153	59.9	45	18.2	<1.0	2.6	136	<2.2	3.5
16/12/2014	<333	185	14.1	20	6.1	<1.0	<1.1	47	<2.1	2.5
17/12/2014	363	157	34.9	31	23.0	<1.1	2.1	148	<2.3	<2.6
18/12/2014	<323	75	15.7	17	5.0	<1.0	<1.1	41	<2.2	<2.5
19/12/2015	<319	<61	12.4	17	10.0	<1.0	1.2	68	<2.1	<2.4
26/12/2015	<365	<68	2.6	7	5.4	<1.2	<1.3	16	<2.7	<3.1
31/12/2015	<368	<69	3.4	10	<1.5	<1.2	<1.4	5	<2.7	<3.1
01/01/2015	<441	<79	<3.7	<6	<1.7	<1.4	<1.5	<2	<2.9	<3.3
02/01/2015	<400	<72	4.1	<6	18.0	<1.4	1.1	40	<2.9	<3.3
07/01/2015	<396	94	11.4	28	5.5	<1.2	2.3	46	<2.8	<3.2
09/01/2015	<459	<84	12.5	10	1.9	<1.4	<1.5	20	<2.9	<3.4
13/01/2015	<434	87	34.6	22	13.6	<1.4	1.9	66	<2.9	<3.3
16/01/2015	<412	127	19.4	19	8.4	<1.3	1.6	86	<2.9	<3.3
19/01/2015	<473	207	15.9	36	17.4	<1.4	1.9	99	<2.9	<3.4
22/01/2015	<422	87	15.3	23	11.7	<1.4	1.9	104	<3.0	<3.4
24/01/2015	<447	<85	20.0	19	6.0	<1.4	1.3	46	<3.0	<3.5
27/01/2015	<378	<74	7.9	9	4.4	<1.3	<1.4	31	<2.8	<3.2
05/02/2015	<431	<82	<3.8	11	2.5	<1.4	<1.5	7	<3.1	<3.6
07/02/2015	<420	<80	<4.1	17	<1.6	<1.4	<1.4	<2	<2.9	<3.3
08/02/2015	<468	<85	<4.1	9	<1.8	<1.4	<1.5	6	<3.0	<3.4
11/02/2015	<458	<86	11.1	12	9.7	<1.5	<1.6	72	<3.2	<3.6
12/02/2015	<415	<80	14.7	20	7.1	<1.4	<1.5	65	<3.0	<3.5
13/02/2015	<427	<78	4.5	<6	9.9	<1.4	1.5	87	<3.0	<3.4
23/02/2015	<426	<78	4.2	<6	2.4	<1.4	<1.7	21	<3.1	<3.5
24/02/2015	<460	<84	<4.4	12	2.3	<1.5	<1.6	19	<3.1	<3.5
25/02/2015	<430	<82	23.2	25	3.2	<1.4	<1.5	15	<3.1	<3.5
27/02/2015	<413	<77	<3.7	<6	<1.6	<1.3	<1.5	13	<2.9	<3.4
01/03/2015	<451	<84	9.2	8	<1.8	<1.5	<1.6	7	<3.2	<3.6
03/03/2015	<493	291	20.9	30	17.9	<1.6	2.6	84	<3.4	<3.8
07/03/2015	<443	<83	<3.8	12	<1.7	<1.4	<1.6	<2	<3.1	<3.6
09/03/2015	<392	<73	9.2	<6	<1.6	<1.3	<1.5	2	<2.9	<3.3
13/03/2015	<416	<79	7.9	19	<1.6	<1.3	<1.5	2	<2.9	<3.4

Anexo 5 Concentração elementar para as amostras de MP10 coletadas em Goiânia (GO) durante o inverno. Valores de concentração expressos em ng/m³

Data de coleta	Si	S	Ca	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
01/08/2012	1737	186	868	313	133	3.7	14.4	1638	15.9	33.2
02/08/2012	1409	144	717	248	102	4.0	11.0	1352	10.0	26.7
03/08/2012	1556	151	728	348	117	4.4	12.8	1612	11.0	24.3
04/08/2012	2023	166	1005	367	169	4.8	12.9	1881	14.9	29.8
05/08/2012	1968	133	780	331	145	5.4	12.5	1743	22.3	28.3
06/08/2012	1361	111	559	258	105	3.1	10.1	1276	10.7	20.5
07/08/2012	1598	109	718	243	133	3.5	11.8	1618	11.5	24.7
08/08/2012	780	<79	308	77	44	<1.4	4.5	530	<2.9	8.5
10/08/2012	1347	<110	544	324	90	3.2	9.1	1188	12.4	20.0
11/08/2012	1087	<87	344	107	125	<1.8	8.5	1082	7.8	13.0
12/08/2012	1967	152	689	296	206	3.8	14.3	2051	17.8	27.6
13/08/2012	867	<89	312	134	61	2.5	7.8	788	10.6	9.9
09/08/2012	1843	176	842	291	151	4.2	13.7	1860	14.7	26.6
14/08/2012	1321	<97	409	113	211	2.6	11.1	1415	9.7	12.6
15/08/2012	1793	178	730	253	208	3.8	14.4	1763	13.0	24.5
16/08/2012	1335	<100	585	181	91	3.0	9.5	1093	6.7	18.7

Anexo 6: Concentração elementar para as amostras de MP_{2,5} coletadas em Goiânia (GO) durante o inverno. Valores de concentração expressos em ng/m³

Data de coleta	Si	S	Ca	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
01/08/2012	<299	<58	63	15	10	1.3	1.4	101	<2.2	<2.4
02/08/2012	643	144	405	221	63	2.2	5.7	753	7.4	14.7
03/08/2012	<300	<57	51	23	10	1.2	2.0	116	<2.2	<2.5
04/08/2012	644	127	371	218	70	2.7	6.2	783	7.9	12.5
05/08/2012	<299	<57	62	19	11	<1.1	1.9	116	<2.2	<2.4
06/08/2012	<372	<75	172	121	32	<1.2	4.0	380	5.1	5.4
07/08/2012	<2997	<56	35	16	9	<1.0	1.5	88	<2.2	<2.4
08/08/2012	<320	<66	110	50	15	<1.1	2.0	189	<2.2	2.8
09/08/2012	<302	<59	88	26	12	<1.1	1.6	134	<2.2	<2.6
10/08/2012	627	109	235	142	104	<1.5	6.6	730	<3.3	7.7
11/08/2012	<299	<56	48	20	17	<1.1	1.5	125	<2.1	<2.4
12/08/2012	<288	94	132	145	35	<1.3	3.7	424	4.4	5.1
13/08/2012	<205	<59	67	14	9	<1.0	1.4	90	<2.2	<2.4
14/08/2012	<403	<74	166	73	82	1.4	5.5	577	3.6	4.3
15/08/2012	<346	<66	116	38	34	1.9	2.7	276	<2.4	4.1
16/08/2012	683	136	290	152	60	<1.6	6.0	659	5.4	11.6

Anexo 7: Concentração elementar para as amostras de MP10 coletadas em Goiânia (GO) durante o verão.
Valores de concentração expressos em ng/m³

Data de coleta	Si	S	Ca	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
01/12/2012	376	<73	123	29	14	1.2	2.8	174	<2.7	4.9
03/12/2012	633	<73	206	78	25	1.8	3.5	314	3.2	15.7
04/12/2012	726	<77	244	81	35	<1.3	3.9	443	3.2	12.5
05/12/2012	1055	107	425	149	52	3.5	6.1	618	4.9	16.3
06/12/2012	738	<80	311	82	40	2.2	4.3	485	4.3	13.6
07/12/2012	1177	148	414	176	80	14.5	10.1	959	8.4	25.9
08/12/2012	1160	113	396	135	76	4.2	7.5	934	15.6	24.8
09/12/2012	1036	104	475	142	92	5.2	6.7	884	6.8	21.5
10/12/2012	726	<108	588	207	94	4.6	10.3	962	7.9	25.8
11/12/2012	1057	133	489	165	68	12.4	7.5	778	5.4	21.8
12/12/2012	948	<91	445	137	58	2.6	5.5	635	5.3	19.2
14/12/2012	585	<79	341	101	36	2.1	5.1	502	3.7	11.1
15/12/2012	569	<75	300	81	34	2.4	4.0	394	<2.9	11.4
17/12/2012	1110	126	683	148	73	10.3	7.4	903	7.7	23.6
18/12/2012	1849	170	691	238	125	4.5	9.3	1289	10.3	33.6
19/12/2012	1385	148	629	189	109	7.9	8.9	1109	7.4	33.0
20/12/2012	1419	172	743	225	92	4.2	8.4	1093	12.3	32.8
21/12/2012	957	118	360	103	53	6.6	6.3	722	8.0	25.8
22/12/2012	1152	111	416	130	78	3.7	7.2	760	6.9	23.6
23/12/2012	1182	<89	466	175	71	5.6	6.2	813	4.4	16.3
24/12/2012	807	<87	282	109	51	2.1	5.0	576	<3.0	12.6
25/12/2012	945	<87	338	111	50	8.1	5.5	648	5.4	15.4
26/12/2012	1446	124	517	165	100	3.1	8.6	936	8.9	27.1
27/12/2012	1579	186	516	194	109	6.7	9.8	1198	10.5	25.4
28/12/2012	1555	195	474	262	138	3.7	9.8	1005	8.9	28.1
29/12/2012	910	111	326	118	50	5.8	5.6	605	3.8	20.0
30/12/2012	1658	140	461	181	97	3.2	11.5	1090	7.5	27.6
31/12/2012	1133	312	288	361	67	3.6	6.8	771	11.9	19.3

Anexo 8: Concentração elementar para as amostras de MP_{2,5} coletadas em Goiânia (GO) durante o verão.
Valores de concentração expressos em ng/m³

Data de coleta	Si	S	Ca	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn
01/12/2012	<332	<60	12	6	<1.4	<1.1	<1.2	14.3	<2.4	<2.7
03/12/2012	<261	<48	<3	<4	<1.1	<0.9	<0.9	2.7	<1.9	<2.2
04/12/2012	<322	79	77	71	11.9	<1.1	2.0	153.4	<2.2	5.1
05/12/2012	<275	<50	3	<4	0.9	1.0	<0.9	12.0	<2.0	<2.2
06/12/2012	<322	77	60	36	7.4	<1.1	1.4	83.5	<2.1	3.7
07/12/2012	<283	<54	46	13	22.0	1.8	<1.1	103.7	<2.1	<2.3
08/12/2012	<293	85	28	24	6.9	<0.9	1.0	55.9	2.5	2.6
09/12/2012	<278	<52	16	<4	1.7	<0.9	<1.0	24.5	<2.0	<2.3
10/12/2012	<384	191	56	84	12.9	<1.2	2.5	104.0	<2.6	5.8
11/12/2012	<278	<51	5	<4	<1.1	<0.9	<1.0	5.0	<2.1	<2.4
12/12/2012	<313	110	70	53	5.6	<1.0	1.5	80.0	<2.3	4.0
14/12/2012	<305	<61	27	27	3.2	<1.0	1.2	46.3	<2.3	3.3
15/12/2012	<276	<50	<2	<4	<1.0	<0.9	<1.0	5.6	<2.0	<2.3
17/12/2012	<289	<54	20	<4	1.7	<1.0	<1.1	22.2	<2.1	<2.4
18/12/2012	<355	104	142	67	23.8	<1.2	3.3	219.0	<2.5	7.0
19/12/2012	<284	<55	45	16	8.2	<0.9	1.8	87.1	<2.1	3.2
20/12/2012	>333	163	109	79	14.5	<1.1	2.5	166.4	3.0	8.7
21/12/2012	>267	<49	16	<4	2.0	<0.9	<0.9	19.5	<1.9	<2.2
22/12/2012	<260	<49	4	<3	<1.0	<0.9	<0.9	6.1	<1.9	<2.2
23/12/2012	<255	<48	5	<4	1.8	<0.9	<0.9	14.9	<1.9	<2.1
24/12/2012	<362	183	85	126	12.5	<1.1	1.2	72.6	<2.2	3.0
25/12/2012	<260	<47	3	<3	<1.0	<0.9	<0.9	4.7	<1.9	<2.1
26/12/2012	<347	91	125	71	15.3	<1.1	2.8	184.7	<2.4	5.9
27/12/2012	<261	<48	5	<4	0.7	<0.9	<0.9	9.7	<1.9	<2.2
28/12/2012	<326	173	40	55	4.3	<1.0	1.3	63.2	<2.2	3.9
29/12/2012	<280	<52	9	<4	2.3	<0.9	<0.9	27.2	<1.9	<2.2
30/12/2012	<309	139	26	42	3.7	<1.0	1.1	41.1	<2.1	2.1
31/12/2012	<279	<52	3	14	<1.1	<0.9	<0.9	12.8	<1.9	<2.1

Anexo 9 Parâmetros climáticos referentes aos dias de amostragem em Rio Claro (SP).

	Temperatura °C	Umidade relativa %	Pluviosidade (mm)	Velocidade do vento (verunidade)	Direção do vento (rosadosventos)
	Média	Média	Média	Média	Média
15/12/2014	22.1	65	0	2.7	207
16/12/2014	22.8	41	0	2.3	224
17/12/2014	25.1	51	0	2.3	195
18/12/2014	26.9	44	0	1.3	139
19/12/2014	25.2	63	0.2	1.7	112
26/12/2014	25.1	46	0.0	1.7	154
31/12/2014	25.5	79	37.6	-	-
01/01/2015	25.0	74	0.0	1.8	149
02/01/2015	25.8	86	7.7	2.0	175
07/01/2015	25.8	77	0.0	1.9	124
09/01/2015	27.2	47	0.0	1.6	129
13/01/2015	28.5	64	1.2	-	-
16/01/2015	28.5	68	1.0	-	-
19/01/2015	29.5	66	0.0	-	-
22/01/2015	24.8	75	0.0	-	-
24/01/2015	25.9	64	0.5	-	-
27/01/2015	25.0	77	8.6	-	-
05/02/2015	19.8	92	0.0	2.3	147
07/02/2015	18.9	91	0.0	1.3	192
08/02/2015	22.1	72	0.0	1.6	118
11/02/2015	20.5	92	0.0	2.0	166
12/02/2015	25.3	69	3.5	1.7	128
13/02/2015	25.0	70	0.0	1.6	173
23/02/2015	26.2	55	4.6	2.0	141
24/02/2015	24.3	64	8.3	1.6	112
25/02/2015	26.1	53	5.4	2.3	120
27/02/2015	23.3	75	0.0	-	-
01/03/2015	23.9	71	29.3	-	-
03/03/2015	24.0	59	0.0	1.5	170
07/03/2015	22.6	85	0.2	1.3	162
09/03/2015	21.4	89	12.5	1.6	126
13/03/2015	21.7	87	0.0	1.6	102
02/08/2015	16.2	72	0.0	1.6	92
04/08/2015	17.6	67	0.0	1.4	109
06/08/2015	18.0	65	0.0	1.4	79
08/08/2015	18.9	56	0.0	1.4	110
10/08/2015	19.3	67	0.0	2.1	89
12/08/2015	17.6	67	0.0	1.7	84
14/08/2015	16.7	65	0.0	1.7	93
16/08/2015	20.2	53	0.0	2.5	160
18/08/2015	19.2	52	0.0	2.0	74

20/08/2015	21.8	37	0.0	2.5	200
22/08/2015	19.9	48	0.0	1.6	196
24/08/2015	22.8	50	0.0	2.4	187
26/08/2015	16.7	91	4.2	1.0	173
29/08/2015	19.3	54	0.0	1.3	172
31/08/2015	20.7	59	0.0	1.4	127
02/09/2015	20.8	59	0.0	2.9	228
04/09/2015	23.5	47	0.0	2.1	173
06/09/2015	19.3	66	0.0	1.7	201
09/09/2015	16.4	92	39.1	2.3	142
11/09/21015	18.8	82	16	2.8	156

Anexo 10: Parâmetros climáticos referentes aos dias de amostragem em Goiânia (GO).

Data	Precipitação (mm)	Temperatura °C	Umidade Relativa (%)	Velocidade do Vento	Direção do Vento
01/08/2012	0	22.0	48.5	1.30	0.75
02/08/2012	0	22.2	44.8	2.07	0.75
03/08/2012	0	23.9	43.3	1.67	0.50
04/08/2012	0	24.4	44.0	0.63	0.67
05/08/2012	0	24.2	40.5	0.80	1.50
06/08/2012	0	24.5	36.3	1.03	1.00
07/08/2012	0	24.1	41.8	0.60	0.75
08/08/2012	0	25.4	40.0	1.47	1.17
09/08/2012	0	23.9	35.3	1.03	1.33
10/08/2012	0	22.9	36.8	1.10	1.00
11/08/2012	0	23.9	35.8	1.77	1.00
12/08/2012	0	22.9	38.8	1.70	1.33
13/08/2012	0	23.6	39.5	1.87	1.00
14/08/2012	0	23.7	38.3	1.77	1.33
15/08/2012	0	24.3	40.5	1.87	1.33
16/08/2012	0	24.5	36.3	1.17	1.50
01/12/2012	0	25.8	67.8	1.77	0.17
03/12/2012	1.7	25.0	72.3	0.67	1.17
04/12/2012	0	23.5	81.8	0.27	0.50
05/12/2012	28.4	25.1	68.5	0.43	0.50
06/12/2012	11.3	26.5	61.0	0.97	0.50
07/12/2012	0	27.5	51.5	0.87	0.83
08/12/2012	0	28.1	49.3	0.70	0.50
09/12/2012	5.1	27.6	63.3	1.73	1.33
10/12/2012	0	25.9	82.5	0.43	1.00
11/12/2012	9.7	24.9	73.8	0.97	1.00
12/12/2012	0	25.9	71.5	0.67	0.33
14/12/2012	0	26.0	64.0	1.50	0.33
15/12/2012	0	25.6	72.3	1.37	0.67
17/12/2012	0.6	25.4	67.0	0.60	1.50
18/12/2012	0	26.1	69.5	1.17	0.00

19/12/2012	28	26.3	64.0	1.00	1.00
20/12/2012	0	28.6	49.5	1.27	0.00
21/12/2012	0	28.3	49.0	1.50	0.00
22/12/2012	0	27.5	56.5	1.53	0.50
23/12/2012	2	27.7	58.5	1.07	1.25
24/12/2012	0	26.6	59.3	1.23	0.17
25/12/2012	0	26.9	62.5	0.60	0.83
26/12/2012	2.3	26.2	62.8	1.50	0.75
27/12/2012	44	25.9	61.3	0.60	0.33
28/12/2012	6.6	22.7	82.5	0.70	1.00
29/12/2012	7.9	26.8	55.8	0.93	0.17
30/12/2012	0	26.0	66.8	0.70	0.50
31/12/2012	21.2	26.0	61.8	0.70	0.33

Anexo 11: Teste de normalidade para as campanhas de amostragem realizadas em Rio Claro (SP)

Teste Shapiro Wilk para as amostras de MP₁₀ coletadas em Rio Claro (SP) :														
	inv	ver	inv	ver	inv	ver	inv	ver	Inv	ver	Inv	ver	inv	ver
	Si	Si	Ca	Ca	K	K	Ti	Ti	Mn	Mn	Fe	Fe	Zn	Zn
Tamanho da amostra =	17	20	20	32	20	31	19	32	19	28	20	32	7	8
Média =	1883.747	559.4363	272.5621	79.0683	150.0255	52.9216	103.4984	33.7802	10.8609	5.0549	763.1038	240.9217	10.3376	5.9197
Desvio padrão =	707.1613	448.2208	128.4399	57.2828	59.1318	27.7121	43.3807	29.3447	4.1109	2.1343	362.8025	222.7464	4.5546	1.7889
W =	0.9501	0.9154	0.8794	0.8561	0.9386	0.9055	0.9601	0.8636	0.9789	0.9069	0.9409	0.8541	0.8733	0.9605
p =	0.4646	0.0847	0.0171	0.0095	0.2909	0.0129	0.5599	0.0096	0.9117	0.019	0.3142	0.0094	0.2569	0.7854
	normal	normal	p<0,05	p<0,05	normal	p<0,05	normal	p<0,05	Normal	p<0,05	Normal	p<0,05	normal	normal
Teste Shapiro Wilk para as amostras de MP_{2,5} coletadas em Rio Claro (SP) :														
	ver	Inv	ver	inv	ver	Inv	ver	inv	ver	Inv	ver			
	S	Ca	Ca	K	K	Ti	Ti	Mn	Mn	Fe	Fe			
Tamanho da amostra =	7	16	23	16	26	17	27	8	12	19	29			
Média =	170.7028	23.3177	16.3911	28.5704	18.6468	8.6972	7.9121	2.3729	1.8247	62.1838	48.2162			
Desvio padrão =	67.7885	19.2615	12.755	20.2884	9.3534	4.672	6.3944	1.0246	0.5065	42.4546	40.7809			
W =	0.9687	0.7366	0.8085	0.9013	0.9123	0.9725	0.8918	0.9595	0.943	0.9487	0.9046			
P =	0.8703	0.0087	0.0092	0.0875	0.0093	0.8225	0.01	0.7754	0.5	0.4167	0.0091			
	normal	p<0,05	p<0,05	normal	p<0,05	normal	p<0,05	normal	p<0,05	normal	p<0,05			

Anexo 12: Teste de normalidade para as campanhas de amostragem realizadas em Goiânia (GO)

Teste Shapiro Wilk para as amostras de MP₁₀ coletadas em Goiânia (GO) :																					
	inv	ver	inv	ver	inv	ver	inv	ver	inv	ver	inv	Ver	inv	ver	inv	ver	inv	ver	inv	ver	
	Si	Si	S	S	Ca	Ca	K	K	Ti	Ti	Cr	Cr	Mn	Mn	Fe	Fe	Cu	Cu	Zn	Zn	
Tamanho da amostra =	16	28	10	17	16	28	16	28	16	28	14	27	16	28	16	28	15	25	16	28	
Média =	1499.514	1066.932	152.1958	148.1084	633.5105	426.7539	242.7221	152.6233	130.7529	70.3742	3.6996	5.0287	11.1458	6.8982	1430.689	771.4948	12.5931	7.2989	21.7964	21.0293	
Desvio padrão =	381.5559	360.0231	24.9123	50.8353	208.4456	149.6856	92.8725	67.6474	50.025	30.8511	0.8107	3.2637	2.789	2.2953	419.4296	277.385	4.0309	3.1336	7.4608	7.3334	
W =	0.9449	0.9805	0.9611	0.7618	0.9444	0.9781	0.9164	0.9468	0.9561	0.9806	0.9738	0.8593	0.9319	0.9764	0.9589	0.9855	0.944	0.9393	0.9337	0.9704	
p =	0.4384	0.8623	0.7717	0.009	0.434	0.8031	0.1902	0.2433	0.5686	0.8649	0.8822	0.0096	0.3249	0.7606	0.6155	0.9552	0.4512	0.201	0.3407	0.6097	
	normal	normal	normal	p<0,05	normal	normal	normal	normal	normal	normal	normal	p<0,05	normal	normal	normal	normal	normal	normal	normal	normal	
Teste Shapiro Wilk para as amostras de MP_{2,5} coletadas em Goiânia (GO) :																					
	inv	inv	ver	inv	ver	inv	ver	Inv	ver	inv	inv	ver	Inv	ver	inv	inv	ver				
	Si	S	S	Ca	Ca	K	K	Ti	Ti	Cr	Mn	Mn	Fe	Fe	Cu	Zn	Zn				
Tamanho da amostra =	7	8	11	29	26	28	17	29	21	14	25	13	29	28	8	18	13				
Média =	623.5978	120.6168	126.7817	107.5911	39.973	101.2225	46.3324	29.2822	7.7835	1.9453	3.1962	1.8222	290.0926	58.6472	5.3251	6.6092	4.4767				
Desvio padrão =	94.2317	23.5094	44.0625	105.367	40.1994	91.2838	33.666	27.2157	6.9059	0.6171	1.7949	0.7325	248.0962	60.5265	1.554	3.8647	1.902				
W =	0.8474	0.9324	0.8824	0.8206	0.8469	0.853	0.9366	0.824	0.8692	0.9415	0.8477	0.89	0.843	0.8331	0.8942	0.9022	0.9161				
p =	0.1416	0.5035	0.14	0.0083	0.0086	0.0095	0.342	0.0083	0.01	0.4575	0.0095	0.107	0.0085	0.0093	0.3133	0.0652	0.2937				
	normal	normal	normal	p<0,05	p<0,05	p<0,05	normal	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	p<0,05	normal	normal	normal			

Anexo 13: Teste de Mann-Witney para as campanhas de amostragem realizadas em Rio Claro (SP)

MP_{2,5}, Rio Claro, inverno e verão	S		Ca		K		Ti		Mn		Fe			
	inverno	Verão	inverno	verão	inverno	Verão	inverno	verão	inverno	verão	inverno	verão		
Tamanho da amostra	3	7	16	23	16	26	17	27	8	12	19	29		
Soma dos Postos (Ri)	12	43	369	411	398	505	421	569	100	110	526	650		
Mediana =	125.86	156.76	17.04	14.1	26.44	17.84	9.47	6.03	2.16	1.91	51.95	40.71		
U =	6		135		154		191		32		215			
Z(U) =	1.0256		1.399		1.3986		0.928		1.2344		1.2755			
p-valor (unilateral) =	0.1525		0.0809		0.081		0.1767		0.1085		0.1011			
p-valor (bilateral) =	0.3051		0.1618		0.1619		0.3534		0.217		0.2021			
MP₁₀, Rio Claro, inverno e verão	Si		Ca		K		Ti		Mn		Fe		Zn	
	Inverno	verão	inverno	verão	inverno	verão	inverno	verão	inverno	verão	Inverno	verão	Inverno	verão
Tamanho da amostra	17	20	20	32	20	31	19	32	19	28	20	32	7	8
Soma dos Postos (Ri)	478	225	802	576	792	534	740	586	672	456	768	610	70	50
Mediana =	1898.35	488.9	263.72	58.98	144.66	48.54	103.9	24.34	10.33	4.58	819.9	154.46	11.93	6.11
U =	15		48		38		58		50		82		14	
Z(U) =	4.7238		5.116		5.2476		4.7926		4.6824		4.4765		1.6202	
p-valor (unilateral) =	< 0.0001		< 0.0001		< 0.0001		< 0.0001		< 0.0001		< 0.0001		0.0526	
p-valor (bilateral) =	< 0.0001		< 0.0001		< 0.0001		< 0.0001		< 0.0001		< 0.0001		0.1052	

Anexo 14: Teste de Mann-Witney para as campanhas de amostragem realizadas em Rio Claro (SP)

MP _{2,5} , Goiânia, inverno e verão	S		K		Ca		Ti		Mn		Fe		Zn							
	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão	Inverno	Verão						
Tamanho da amostra	8	11	29	26	28	17	29	21	25	13	29	28	18	13						
Soma dos Postos (Ri)	80	110	1000	540	730	305	931	344	572	169	1143	510	325	171						
Mediana =	118.34	109.99	72.13	26.52	75.48	41.94	16.59	5.58	2.65	1.49	189.45	34.15	5.21	3.88						
U =	44		189		152		113		78		104		80							
Z(U) =	0		3.1693		2.0133		3.7641		2.6		4.8206		1.4812							
p-valor (unilateral) =	0.5		0.0008		0.022		< 0.0001		0.0047		< 0.0001		0.0693							
p-valor (bilateral) =	1		0.0015		0.0441		0.0002		0.0093		< 0.0001		0.1386							
MP ₁₀ , Goiânia, inverno e verão	Si		S		Ca		K		Ti		Cr		Mn		Fe		Cu		Zn	
	inv	ver	inv	ver	inv	ver	inv	ver	inv	ver	inv	ver	inv	ver	Inv	ver	Inv	ver	inv	ver
Tamanho da amostra	16	28	10	17	16	28	16	28	16	28	14	27	16	28	16	28	15	25	16	28
Soma dos Postos (Ri)	488	502	163	215	486	504	478	512	515	475	267	594	528	462	537	453	444	376	379	611
Mediana =	1482.27	1055.77	151.55	132.69	702.74	420.56	255.39	144.81	128.87	69.56	3.75	4.19	11.46	6.73	1513.41	774.46	11.53	7.44	24.38	21.65
U =	96		62		98		106		69		162		56		47		51		205	
Z(U) =	3.1229		1.1548		3.0741		2.8789		3.7816		0.7423		4.0988		4.3184		3.8134		0.4636	
p-valor (unilateral) =	0.0009		0.1241		0.0011		0.002		< 0.0001		0.229		< 0.0001		< 0.0001		< 0.0001		0.3215	
p-valor (bilateral) =	0.0018		0.2482		0.0021		0.004		0.0002		0.4579		< 0.0001		< 0.0001		0.0001		0.643	