# UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA DEPARTAMENTO DE FÍSICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA E MEIO AMBIENTE

# AVALIAÇÃO DAS FONTES DE EMISSÃO DE MATERIAL PARTICULADO NA ATMOSFERA DA CIDADE DE CUIABÁ

EDILBERTO OJEDA DE ALMEIDA FILHO

Orientador: Prof. Dr. ALFREDO JORGE

Cuiabá, MT, fevereiro de 2006

# DEDICATÓRIA

A Deus pela proteção e saúde.

A Francineide pela força, compreensão e incentivo para realização deste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Alfredo Jorge pela orientação, amizade, apoio e colaboração para solução das dificuldades inerentes ao trabalho de análise;
- Ao Prof. José de Souza Nogueira, pelo incentivo, apoio, confiança e amizade, fatores decisivos para meu ingresso na pós-graduação e conclusão deste trabalho;
- Ao meu amigo e colega Rebelatto pelas conversas, discussões e sugestões ao longo deste trabalho;
- Aos Professores do Curso de Pós-Graduação em Física e Meio Ambiente pelos ensinamentos e incentivos de iniciação ao trabalho científico;
- Ao Prof. José Carlos de Arruda, pelo incentivo, pelas sugestões e colaboração com nosso trabalho;
- Aos colegas do curso de pós-graduação pela força e apoio, em especial a Marcelo Biudes, Jean Renildes e Osvaldo Borges pela amizade e apoio logístico;
- Ao Prof. Carlo Ralph, pela colaboração e desprendimento de informações nas realizações de cálculos estatísticos empregados neste trabalho;
- Ao Prof. Dr. Paulo Artaxo, seus colaboradores e equipe do Laboratório de Física Atmosférica - USP, em especial ao Alcides pelo apoio técnico e logístico na elaboração deste trabalho;
- Ao Coordenador Estadual do PREVFOGO/IBAMA-MT Romildo Gonçalves da Silva pela atenção e colaboração;
- Aos professores do departamento de Física pela força, companheirismo e colaboração, fatores decisivos para realização desta dissertação.

# SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE ABREVIATURAS	iv
LISTA DE SÍMBOLOS	vi
RESUMO	. viii
ABSTRACT	ix
INTRODUÇÃO	1
<b>CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> 1 – A ATMOSFERA	3
2 – CARACTERIZAÇÃO GEOGRÁFICA, ECOSSISTEMAS E CLIMA DA	
REGIÃO MATO-GROSSENSE.	5
3 – A REGIÃO DO CERRADO	6
4 – QUEIMADAS E INCÊNDIOS FLORESTAIS EM MATO GROSSO	9
5 – MATERIAL PARTICULADO	13
6 – A QUEIMA DE BIOMASSA	16
7 – PRINCIPAIS FONTES DE EMISSÃO DE MATERIAL PARTICULADO	).20
CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS	22
1- LOCAL DE ESTUDO	22
2 - METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM	23
3 – DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM	25
4 – DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA	29
5 – DESCRIÇÃO DE MODELOS RECEPTORES	33
6 - CAMPANHAS EM LONGO PRAZO PARA MEDIDAS DE AEROSSÓIS	3
NA AMAZÔNIA	42
<b>CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> 1 - CARACTERIZAÇÃO MÉDIA DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO	44
MATERIAL PARTICULADO	44
2 - SÉRIE TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES DO MATERIAL	
PARTICULADO INALÁVEL	52

3 – COMPARAÇÃO DE MEDIDAS REALIZADAS PELO AFG E O	
AETALôMETRO	55
CAPÍTULO IV – ANÁLISE DOS RESULTADOS	58
1 – IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DO MATERIAL PARTICULADO FINO	E
GROSSO PARA A ESTAÇÃO SECA	58
2 – IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DO MATERIAL PARTICULADO FINO	Е
GROSSO PARA A ESTAÇÃO ÚMIDA	65
CAPÍTULO V – CONCLUSÃO	72
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mapa de ilustração dos ecossistemas predominantes no Estado de Mato Grosso	5
Figura 2 - Mapa da distribuição geográfica do cerrado nos estados brasileiros ilustrando as regiões de transição entre a vegetação	
de cerrado e a floresta tropical úmida	7
Figura 3 - Representação pictórica das fisionomias de vegetação mais comuns no cerrado	8
Figura 4 - Imagem do satélite NOAA – 17 no Infravermelho Termal (Banda 4 - IR) obtida em 11 de julho de 2005 às 13 : 39 (UTC).	
Figura 5 - Gráfico demonstrativo de evolução de focos de calor em Mato Grosso -1990 a 2004. Fonte: IBAMA/PREVFOGO.	
Figura 6 – Gráfico demonstrativo do <i>Ranking</i> dos 10 Estados que lideraram em nº de focos de calor no país em 2004. Fonte:	12
<ul> <li>Figura 7 - Esquema da distribuição de tamanho das partículas de aerossol atmosférico, mostrando as três modas, as principais fontes e os principais processos envolvidos no crescimento da partícula e na remoção em cada moda. Adaptado de PUESCHEL (1995) e WARK et al. (1998).</li> </ul>	
Figura 8 - Mapa de localização da cidade de Cuiabá (16° S; 56° W), situada ao sul da Bacia Amazônica numa região de cerrado no Estado de Mato Grosso, Brasil	
<ul> <li>Figura 9 - (a) Foto de ilustração do conjunto formado pelo integrador de volume (<i>Massflowmeter</i>), bomba e horímetro. (b) Conjunto conectado ao <i>inlet</i> que abriga o Amostrador de Particulado Fino</li> </ul>	
e Grosso (AFG).	
Figura 10 - Esquema do Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG) utilizado na campanha de coleta do material particulado	
Figura 11 – Foto de ilustração do Aetalômetro compacto Magee AE-31 (método de absorção) para monitoramento contínuo de carbono elementar ( <i>Black Carbon</i> – BC) e o monitoramento de diferentes	20
Figura 12 - Série temporal das concentrações de partículas de aerossóis em Alta Floresta, de 1992 a 1996. Em Agosto e Setembro, as	
concentrações atingem valores elevados, de até 500 $\mu$ g/m <sup>3</sup>	

Figura 13 - Série temporal das concentrações de material particulado fino e grosso em Cujabá de 1990 a 1996. Cujabá está situada em região	
de cerrado Resultados obtidos pelo Grupo de Estudos de	
Poluição do Ar (GEPA) da Universidade de São Paulo (USP).	
Figura 14 – Fração das concentrações elementares relativas ao particulado	
fino obtido para a estação seca nos anos de 1992 a 1995	48
Figura 15 - Fração das concentrações elementares relativas ao particulado	
grosso obtido para a estação seca nos anos de 1992 a 1995	49
Figura 16 – Fração das concentrações elementares com relação ao	17
narticulado fino obtido nara a estação úmida dos anos 92/93	
93/94 = 94/94	50
Figura 17 – Fração das concentrações elementares com relação ao	
narticulado grosso, obtido para a estação úmida dos anos 02/03	
particulado grosso, obtido para a estação unita dos anos $\frac{92}{95}$ , $\frac{02}{04} = \frac{04}{04}$	51
Figure 19 Série temporal des concentraçãos de material particulado	
ingléval $(\mathbf{PM}_{ij})$ dada nala some da particulada fina a grassa	
abtidas pala análisa gravimátrias das filtras da AEC	52
Eigure 10 Série temporal de rezão entre o black earbon o e material	
Figura 19 – Serie temporar da fazao entre o <i>black carbon</i> e o matemar norticulado fino ( $DC/MDE$ )	52
Figure 20 – Sária tamparel des concentrações de <i>l</i> lasta sur la media de	
Figura 20 – Serie temporal das concentrações de <i>black carbon</i> , em media de	
24 noras oblidas pelo monitor Aetalometro. Campanna de	5 1
Eigen para o ano de 1993.	
Figura 21 – Serie temporal das concentrações de <i>black carbon</i> , em media de	
24 noras obtidas pelo monitor Aetalometro. Campanna de	
amostragem para o ano de 1994	
Figura 22 – Serie temporal das concentrações de <i>black carbon</i> (BC).	
Resultados obtidos no monitor Aetalometro e no amostrador	
AFG. Comparações das medidas efetuadas nos anos de 1993 e	<b>F</b> (
$\mathbf{F}^{r} = 2 2 \mathbf{P} = 2 1^{r} 1 1 1 1 1 1 1 $	
Figura 23 – Regressão linear entre medidas de concentração de black	
carbon, obtidas pelo Aetalometro e analise de refletancia dos	
filtros finos do AFG em medias de 24 horas	
Figura 24 – Dendogramas obtidos pela análise de agrupamento utilizando as	
variáveis obtidas na estação seca dos aerossois a) fino e b)	(2)
grosso.	
Figura 25 – Contribuições das fontes de emissões de material particulado a)	
fino e b) grosso em termos da porcentagem média da massa do	
aerossol durante a estação seca.	65
Figura 26 – Dendogramas obtidos pela análise de agrupamento utilizando as	
variáveis obtidas na estação úmida dos aerossóis a) fino e b)	
grosso.	69
Figura 27 – Contribuições das fontes de emissões de material particulado a)	
fino e b) grosso em termos da porcentagem média da massa do	
aerossol durante a estação úmida	71

# LISTA DE TABELAS

	Tabela 2 – Concentrações elementares médias obtidas para o material particulado fino e grosso na campanha de amostragem em
	Cuiabá na estação seca
	Tabela 3 – Concentrações elementares médias obtidas para o material
	particulado fino e grosso na campanha de amostragem em
47	Cuiabá na estação úmida
	Tabela 4 – Matriz das cargas fatoriais ( <i>factor loadings</i> ) obtida a partir da
50	durante a estação seca
	Tabela 5 – Matriz dos autovetores ( <i>factor loadings</i> ) obtida a partir da ACP,
	das frações fina e grossa do aerossol amostrado em Cuiabá
67	durante a estação úmida.
	Tabela 6 – Contribuição das fontes de emissão de material particulado fino e
73	grosso nas estações seca e úmida
	grosso has estações seea e uninda

## LISTA DE ABREVIATURAS

ACP = Análise de Componentes Principais

ACPA = Análise de Componentes Principais Absoluta

AFG = Amostrador de Material de Particulado fino e grosso

AVHRR = Advanced High Resolution Radiometer

BC = black carbon

BaP = Benzopireno

CE = Carbono elementar

CIAT = Centro Internacional de Agricultura Tropical

 $CH_4 = Metano$ 

 $Cl^{-} =$ Íon cloro

CO = Monóxido de carbono

CO<sub>2</sub> = Dióxido de carbono

D.P. = Desvio padrão

d<sub>p</sub> = Diâmetro aerodinâmico equivalente

EMBRAPA = Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

GEPA = Grupo de Estudos de Poluição do Ar

GOES = Geostationary Operational Environmental Satellite

IBAMA/PREVFOGO = Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos

Naturais Renováveis

INAA = Instrumental Neutron Activation Analysis

INMET = Instituto Nacional de Meteorologia

INPE = Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

IPCC = Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas

IR = Infrared (Infravermelho)

 $K^+ =$  Íon potássio

LBA = Experimento de Grande Escala da Biosfera e Atmosfera da Amazônia

MODIS = Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer

MPF = Material Particulado Fino

MPG = Material Particulado Grosso

 $NH_4^+ =$ Íon amônia

N<sub>2</sub> = Gás nitrogênio

NOAA = National Oceanographic and Atmospheric Administration

 $NO_3^- =$  Íon nitrato

 $NO_X = Oxido de nitrogênio$ 

 $N_2O = Oxido nitroso$ 

O<sub>3</sub> = Ozônio

PAH<sub>s</sub> = Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos

PIXE = Particle Induced X Ray Emission

 $PM_{2,5}$  = Partículas finas (com diâmetros aerodinâmicos menores que 2,5 µm)

PM10 = Partículas grossas ou inaláveis (com diâmetros aerodinâmicos menores que

10 µm)

ppb = Partes por bilhão

ppm = Partes por milhão

PVC = Polyvinyl Chloride or Vinyl

 $SO_2 = Dióxido de enxofre$ 

 $SO_4^{2-}$  = Íon sulfato

USEPA = U.S. Environmental Protection Agency

UTC = Coordenada de Tempo Universal

# LISTA DE SÍMBOLOS

 $\rho_p$  = Densidade (g cm<sup>-3</sup>)

R = Refletância (%)

A = Area do filtro (cm<sup>2</sup>)

V = Volume de ar amostrado (m<sup>3</sup>)

Z = Número atômico

t(Z) = Quantificação da concentração de certos elementos químicos na amostra em (átomos/cm<sup>2</sup>)

Nx = Número de raios-X detectado

Q = Carga viva coletada

 $Y_{ef} =$  Fator de resposta

 $\Omega = \hat{A}$ ngulo sólido

 $\sigma_x$  = Seção de choque de produção de raios-X

 $\xi = Eficiência do detector$ 

T = Transmitância de raios-X de absorvedores colocados entre a amostra e o detector

q = Carga da partícula incidente

$$\left[C\left(\frac{g}{cm^3}\right)\right]Z = \text{Concentração final do elemento}$$

S =Área do filtro (14,4 cm<sup>2</sup>)

A = Massa atômica

 $N_A = N$ úmero de Avogrado (6,02252 x 10<sup>23</sup> átomos/mol)

V = Volume de ar amostrado no filtro correspondente (m<sup>3</sup>)

n = Número de amostras

p = Número de variáveis

- $z_{ii}$  = Elementos da matriz transformada
- $d_{ij}$  = Concentração de elementos da amostra (i) e variável (j)
- $d_i$  = Média das concentrações da variável (*j*)
- $\sigma_j$  = Desvio padrão das variáveis (j)
- I = Matriz de identidade
- $V_i = i$ 'ésimo autovetor
- $v_{ij} e \lambda_i = i$ 'ésimo autovalor
- $r_{kl}$  = Covariância padronizada entre -*l* e +*l*
- $s_k e s_l = Desvios padrões das variáveis k e l$
- Y = Variância dos componentes principais
- l = Autovetores
- $\lambda = Autovalores$
- R = Matriz de correlação
- *V* = Matriz de rotação Varimax
- l = Autovetores
- x<sub>ab =</sub> Distância euclidiana

#### **RESUMO**

# ALMEIDA FILHO, E. O. Avaliação das Fontes de Emissão de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de Cuiabá. Cuiabá, 2006. 87p. Dissertação (Mestrado) – Física e Meio Ambiente, Universidade Federal de Mato Grosso.

O objetivo deste trabalho foi identificar os principais tipos de fontes de aerossóis atmosféricos regionais e determinar a contribuição relativa destas fontes, e em particular a queima da biomassa e as concentrações de vários elementos. Foram coletadas amostras de aerossóis atmosféricos continuamente de julho de 1992 a dezembro de 1995 na cidade de Cuiabá (16º S, 56º W e 165 m de altitude) localizada no cerrado brasileiro, sul da floresta tropical da bacia amazônica. O dispositivo de amostragem consistiu em um amostrador de material de particulado fino e grosso (AFG), o qual separa a fração grossa (2-10 µm de diâmetro aerodinâmico equivalente  $(d_p)$  da fração fina do aerossol  $(d_p < 2 \mu m)$ . A análise multielementar foi realizada com uma combinação de PIXE (Particle-Induced X-Ray Emission) e INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis). Três tipos principais de fontes de aerossóis foram identificados: queima de biomassa, emissões de biogênico natural e ressuspensão de poeira do solo. Durante a estação seca a fração fina do aerossol originou-se predominantemente das emissões da queima de biomassa (elas foram responsáveis por cerca de 64% da massa da fração fina), enquanto a fração grossa foi dominada por partículas de poeira do solo (50 a 60% da massa de aerossol). Durante a estação úmida os aerossóis biogênicos foram os tipos de partículas predominantes.

Palavras-chave: Cerrado, aerossóis atmosféricos, fontes de aerossóis, queima de biomassa.

### ABSTRACT

ALMEIDA FILHO, E. O. **Particulate Matter Source Apportionment Study in Cuiabá City.** Cuiabá, 2006. 87p. Dissertação (Mestrado) – Física e Meio Ambiente, Universidade Federal de Mato Grosso.

The objective of this work was to identify the major source types of the regional atmospheric aerosol, to determine the relative contribution from these sources, and in particular from biomass burning and the concentrations of various elements. Atmospheric aerosols samples were collected continuously from July 1992 until December 1995 at Cuiabá (16° S, 56° W and 165 m asl) in the Brazilian savanna, south of the Amazon basin rain forest. The sampling device consisted of a stacked filter unit (SFU), which separates the aerosol into a coarse (2-10 µm equivalent aerodynamic diameter (EAD)) and a fine (<2 µm EAD) size fraction. The Multielemental analyses were done by a combination of PIXE (Particle-Induced X-Ray Emission) and INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis). Three main types of aerosol sources were identified: biomass burning, natural biogenic emissions and soil dust resuspension. During the dry season the fine mode aerosol originated predominantly from biomass burning emissions (they were responsible for about 64% of fine aerosol mass), while the coarse mode was dominated by soil dust particles (50 to 60% of the aerosol mass). During the wet season, biogenic aerosols were dominant particle type.

Keywords: Savanna, atmospheric aerosols, aerosol sources, biomass burning.

## INTRODUÇÃO

A floresta tropical e o cerrado, um tipo de savana tropical, são entre todos os ecossistemas globais os mais severa e extensivamente afetados pelas atividades antropogênicas a partir da queima de biomassa e de processos de ocupação e alterações no uso da terra. A transformação de uso da floresta vem sendo praticada historicamente dentro do então chamado "Arco do desmatamento" o qual inclui os estados de Mato Grosso, Amazonas, Rondônia, Acre, Pará, Amapá, Roraima e Tocantins localizados ao longo das fronteiras do sul e do leste da Bacia Amazônica.

Com mais de 5 milhões de km<sup>2</sup>, a bacia Amazônica tem a mais extensa floresta tropical, contendo a maior área de ecossistemas tropicais úmidos sobre a Terra. Entretanto, nas três últimas décadas o rápido desenvolvimento tem levado a um desmatamento de mais de 500.000 km<sup>2</sup> somente no Brasil. Isto conduziu a mudanças na composição atmosférica causadas pelo desmatamento e queima da biomassa, estas mudanças têm efeitos local, regional e global na química do ar e do clima.

A substituição da floresta e do cerrado modifica as interações entre solo, vegetação e atmosfera. Se grandes extensões são desmatadas poderemos esperar mudanças afetando os sistemas atmosféricos causadores das variações do tempo, os quais, quando somados por longo período, formam o clima. A queima natural ou acidental de vegetação, apesar do grande avanço tecnológico que a humanidade vem vivenciando, ou até justamente por causa dele, tornas-se por vezes incontrolada, atingindo grandes extensões de florestas, e grandes extensões de cerrado, ou outras vegetações menos densas.

As regiões tropicais têm alta disponibilidade de radiação solar ao longo do ano e características climáticas que tornam a atmosfera tropical um ambiente de alta reatividade química. Elas também são caracterizadas pela intensa liberação de gases traços biogênicos e aerossóis. Devido às altas temperaturas e turbulências geradas durante as queimadas as regiões tropicais apresentam uma intensa atividade convectiva vertical, que resulta num transporte de gases biogênicos e aerossóis para grandes altitudes onde eles podem ser transportados para longas distâncias das fontes emissoras e causar um impacto na química global atmosférica. Nesse contexto, a região Amazônica, contendo a maior área de ecossistemas tropicais do planeta, exerce um importante papel no clima da Terra. Essa região vem sofrendo profundas alterações, principalmente devido às atividades antropogênicas a partir de desmatamentos, queimadas e incêndios florestais.

A região urbanizada de Cuiabá possui características geográficas e climáticas que favorecem grandes concentrações de material particulado, que são emitidos para a atmosfera, durante as queimadas e incêndios florestais que ocorrem com freqüência na região.

O principal objetivo deste trabalho é avaliar as fontes emissoras de material particulado na atmosfera da cidade de Cuiabá e, em particular, definir o papel das emissões da queima de biomassa na degradação da qualidade do ar das áreas urbanas.

Neste estudo buscaram-se como objetivos específicos:

- Caracterizar a fração do material particulado inalável emitida pela queima de biomassa;
- Quantificar a contribuição das fontes nas concentrações do particulado medido;
- Caracterizar a composição química do material particulado;
- Identificar as principais fontes de emissão do material particulado fino e grosso.

# **CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### 1 – A ATMOSFERA

RAVEN et al., 1995, descreveram a atmosfera como a denominação dada à camada invisível de gases que envolvem a Terra, sendo constituída principalmente de nitrogênio e oxigênio. Ela é composta por uma série de cinco camadas concêntricas, a partir da superfície da Terra, assim distribuídas: troposfera, estratosfera, mesosfera, termosfera e exosfera.

A troposfera é a camada atmosférica mais próxima da superficie terrestre, situada de 10 km a 12 km de altitude. É nela que ocorrem à formação das nuvens e as correntes de convecção. Na troposfera a temperatura decresce rapidamente com a altitude à taxa de 6,5 °C/km. Esse fato favorece a dispersão dos poluentes na atmosfera. Entretanto, outros processos naturais podem alterar esse gradiente térmico negativo, reduzindo-o ou aumentando-o, chegando até mesmo a invertê-lo ocasionando um fenômeno prejudicial à dispersão dos poluentes denominado de inversão térmica. Devido ao intenso movimento de energia, e das significativas variações de temperaturas, a troposfera é a camada na qual ocorrem os fenômenos meteorológicos. O prefixo "tropo" significa mudança: todas as alterações nessa camada resultam no que chamamos de clima.

Na segunda camada, a estratosfera, os ventos são constantes (não turbulentos) e a temperatura é mais ou menos uniforme. Ela se estende de uma altitude de aproximadamente 12 km até 45 km acima da superfície da Terra. Existem pouquíssimas manifestações associadas às "condições meteorológicas".

A mesosfera é a camada imediatamente acima da estratosfera, e se estende de uma altitude de aproximadamente 45 km até 80 km acima da superfície da Terra.

A quarta camada é a termosfera que se estende de uma altitude de aproximadamente 80 km até uma faixa de 500 a 1.000 km (o limite superior não é bem definido).

A camada mais externa da atmosfera é a exosfera. Seus limites estão situados desde o final da termosfera até o espaço sideral.

A composição atual da atmosfera é composta principalmente de gases como o nitrogênio (78,10%), o oxigênio (21,94%), o argônio (0.93%) e o dióxido de carbono (0,03%). Outros gases também participam da sua composição, mas em pequenas concentrações, tais como: neon, hélio, metano, hidrogênio, xenônio e o ozônio entre outros que somados, representam menos de 0,03% (30 ppm) da composição total da atmosfera. As concentrações dos gases estão sujeitas as alterações químicas e fotoquímicas. Várias substâncias naturais e artificiais, como por exemplo, os clorofluorcarbonos (CFCs), estão se concentrando na atmosfera, modificando sua composição básica. O vapor d'água é o gás mais importante na atmosfera do ponto de vista de sua interação com a radiação solar e terrestre (STEPHENS, 1994). Na troposfera, o vapor d'água é especialmente importante devido ao seu papel na formação de nuvens e precipitação e por transportar quantidades significativas de energias na forma de calor latente. O vapor de água absorve primariamente na região espectral do infravermelho próximo. Nessa região, ele bloqueia a emissão térmica da superfície terrestre, com exceção da região compreendida entre 7 e 12 µm, chamada de "janela atmosférica". A atmosfera contém quantidades variáveis de vapor d'água que vão desde 0,02% (em volume) nas regiões áridas até 4% (em volume) nas regiões equatoriais úmidas.

A atmosfera contém também partículas sólidas e líquidas em suspensão (os aerossóis), de composição química e concentrações variáveis, como fumaça, matéria orgânica, sal marinho, pólen, etc., que procedem de fontes naturais e das construídas pelo homem.

# 2 – CARACTERIZAÇÃO GEOGRÁFICA, ECOSSISTEMAS E CLIMA DA REGIÃO MATO-GROSSENSE.

O Estado de Mato Grosso está situado na região Centro-oeste do país, destaca-se como a terceira maior Unidade da Federação, representando 901.420 km<sup>2</sup> de extensão territorial, correspondendo a 10,3% do território brasileiro. Mato Grosso tem fronteiras ao Norte com o Estado do Amazonas e Pará, a Leste com Tocantins e Goiás, ao Sul com Mato Grosso do Sul e o País da Bolívia e ao Oeste com a Bolívia e o Estado de Rondônia, e é considerado como uma das áreas periféricas em fase de maior expansão, situada dentro da Amazônia Legal.

O Estado é composto de três grandes ecossistemas, ilustrados na Figura 1, ao Norte a Floresta Amazônica (52%) que se transforma numa floresta de transição, o que ocorre num ecótono entre a floresta tropical da Bacia Amazônica central e o cerrado (41%) que domina a faixa central do Estado, e ao Sul o início do Pantanal (7%).



Figura 1 - Mapa de ilustração dos ecossistemas predominantes no Estado de Mato Grosso.

Mato Grosso é conhecido mundialmente por suas riquezas naturais e pelo seu potencial agropastoril, mineral e extrativismo vegetal. No processo de ocupação agrícola do Estado, pode-se constatar a prática de uma agricultura itinerante, em que a cada ano era derrubada uma nova área, procurando aproveitar a fertilidade do solo ao longo das margens dos rios, onde havia também abundância de fauna, a qual vem criando fortes impactos ambientais.

A ocupação desordenada do território Mato-grossense a partir da década de 70 tem criado forte impacto na estrutura natural desses ecossistemas. O desmatamento extensivo e conseqüente queima de biomassa implicam entre outros fatores na perda da cobertura vegetal primária e especialmente na redução da biodiversidade.

O clima úmido quente (equatorial) predomina ao norte de Mato Grosso na região amazônica e se caracteriza por temperaturas médias entre 24 °C e 26 °C e amplitude térmica anual (diferença entre a máxima e a mínima registrada durante um ano) de até 3 °C. As chuvas são abundantes (mais de 2.500 mm/ano) e regulares, causadas pela ação da massa equatorial continental. Ao sul do Estado o clima semiárido (tropical quente) predomina na região de cerrado. As chuvas são menos abundantes (mais de 1.500 mm/ano) e ocorrem no verão, pois mais de 70% das chuvas caem entre os meses de novembro e março. O inverno é muito seco e as chuvas são raras. À medida que se caminha para o interior o período da estação seca cresce, chegando até quatro meses.

## **3 – A REGIÃO DO CERRADO**

O cerrado constitui o segundo maior bioma do Brasil ocupando uma área de aproximadamente 2,0 x  $10^6$  km<sup>2</sup> (Figura 2) e abrigando um rico patrimônio de recursos naturais renováveis adaptados às condições climáticas, edáficas e ambientais que determinam a sua existência. O cerrado é uma savana tropical na qual

uma vegetação rasteira, formada principalmente por gramíneas, pequenas palmeiras e pequenas árvores estruturadas de aparência retorcida.



Figura 2 - Mapa da distribuição geográfica do cerrado nos estados brasileiros, ilustrando as regiões de transição entre a vegetação de cerrado e a floresta tropical úmida.

Um estudo da EMBRAPA e CIAT (Centro Internacional de Agricultura Tropical) identificou cerca de 25 unidades fisiográficas distintas e mais de 70 sistemas de terras diferentes para o cerrado. Contudo, ele é normalmente estruturado em cinco categorias principais (COUTINHO, 1978). Uma representação das diferentes fisionomias da vegetação do cerrado é apresentada na Figura 3. De acordo com RIBEIRO & WALTER (1998), as definições dessas diferentes categorias são as seguintes:

**Cerradão** - é uma formação florestal com aspectos xeromórficos. Caracteriza-se pela presença de espécies que ocorrem no cerrado *sensu stricto* e também nas florestas tropicais. A copa das árvores é predominantemente contínua e a cobertura arbórea varia de 50 a 90%. A altura média do estrato arbóreo varia de 8 a 15 metros, possibilitando condições de iluminação que promovem a formação de estratos arbóreos e herbáceos diferenciados. **Cerrado sensu stricto** - caracteriza-se pela presença de árvores baixas, tortuosas e com ramificações irregulares e retorcidas. Os arbustos são esparsos. Apresenta dossel descontínuo com uma vegetação predominantemente arbóreoarbustiva, com cobertura arbórea de 20 a 50% e altura média de 3 a 6 metros.

**Campo cerrado** - é um subtipo de vegetação arbóreo-arbustiva, com cobertura arbórea na faixa de 5 a 20% e altura média de 2 a 3 metros.

**Campo sujo** – é uma estrutura fisionômica exclusivamente herbáceoarbustiva, com arbustos esparsos e subarbustos que são, às vezes, formados pelos tipos menos desenvolvidos no cerrado *sensu stricto*. A vegetação lenhosa apresenta altura média de 2 metros e cobre menos que 5%.

**Campo limpo** – é uma fisionomia predominantemente herbácea, com arbustos raros e ausência completa de árvores.

A área restante é coberta por formas fisionômicas menos representativas, tais como, campo úmido, campo rupestre, veredas, matas ciliares e matas de galerias, entre outras.



Figura 3 - Representação pictórica das fisionomias de vegetação mais comuns no cerrado.

A maior parte do cerrado está localizada na região tropical, com uma temperatura média mensal superior a 18 °C. A precipitação varia de 600 a 2.200 mm, com cerca de 90% ocorrendo no período de outubro a abril (estação chuvosa).

Durante a estação das chuvas há uma grande produção de biomassa, especialmente gramas e gramíneas. Na estação seca, a maior parte da vegetação gramínea está inativa e a maior parte da sua biomassa aérea morre e seca (KLINK & SOLBRIG, 1996), favorecendo a ocorrência de incêndios.

Atualmente, a principal causa de queimadas no cerrado está associada a práticas agrícolas ou de pastagens; ou seja, o corte raso de áreas extensas para promover o crescimento de culturas, especialmente a soja (ALHO & MARTINS, 1995) e para o gerenciamento de pastagens naturais ou plantadas (COUTINHO, 1990). A recorrência das queimadas no cerrado depende da forma fisionômica e do tipo de manejo praticado na área.

#### 4 – QUEIMADAS E INCÊNDIOS FLORESTAIS EM MATO GROSSO

No Brasil a ocorrência de queimadas freqüentes e incêndios florestais é uma realidade e tem causado danos extremamente onerosos à sociedade e degradações ambientais irreparáveis ao ecossistema brasileiro. O impacto ambiental das queimadas preocupa a comunidade científica, ambientalista e a sociedade em geral, no Brasil como no exterior. O fogo não se limita às regiões tropicais, mas ocorre com freqüência, sob a forma de incêndios florestais, nos climas mediterrânicos da Europa, Estados Unidos, África do Norte, África do Sul, Chile e Austrália. Também acontecem sob a forma de incêndios florestais devastadores em áreas de floresta boreal, como no Alasca, Canadá, Finlândia e na Rússia. Em anos mais secos – como nos episódios do *El Niño* – o número e a extensão das queimadas e incêndios aumentam em todo o planeta, como ocorreu em Roraima em 1998.

Em Mato Grosso essa realidade não foge a regra do resto do país, uma vez que, o intenso e constante desmatamento e conseqüente queima da vegetação causam fortes impactos ao ecossistema regional. O fogo afeta diretamente a físico-química e a biologia dos solos, deteriora a qualidade do ar, levando até ao fechamento de aeroportos por falta de visibilidade, reduz a biodiversidade e prejudica a saúde humana. Ao escapar do controle atinge o patrimônio público e privado (florestas, cercas, linhas de transmissão e de telefonia, construções etc.). As queimadas alteram a química da atmosfera e influem negativamente nas mudanças globais, tanto no efeito estufa como no aumento da concentração de partículas de aerossóis, O<sub>3</sub>, CO, e outros gases como CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono), CH<sub>4</sub> (metano) e N<sub>2</sub>O (óxido nitroso) (HAO et al., 1990; ANDREAE, 1994; LIOUSSE et al, 2004).

O relatório especial do *Intergovernamental Panel on Climate Change* (IPCC -2000) observa que a queima de biomassa transfere para a atmosfera uma grande proporção (até 90%) do carbono acima da superfície, na forma de CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> (CRUTZEN et al., 1979) e particulados (ARTAXO et al., 1998). A proporção desses gases depende do tipo de material queimado e das condições da queima e essa por sua vez depende das características físicas e químicas do ecossistema associadas com fatores do meio ambiente (umidade, temperatura, velocidade e direção do vento) e do tipo de ignição (WARD et al., 1992).

Começam a surgir sistemas que visam monitorar, a partir de dados orbitais, a dinâmica mundial das queimadas, nos Estados Unidos e Europa. Os incêndios podem ser detectados operacionalmente com uso de dados de sensoriamento remoto. A tecnologia espacial é a única capaz de garantir o monitoramento sincrônico e diacrônico do fenômeno das queimadas e o Brasil é um dos poucos países do mundo a dispor de um sistema orbital de monitoramento de queimadas operacional.

O Monitoramento por Satélite já permite controlar as atividades antrópicas nas profundezas da floresta. É possível alcançar os lugares mais escondidos da Amazônia através de radares e sensores aerotransportados que, ligados a um satélite, oferecem imagens nítidas dos prejuízos que os homens provocam na natureza. Os incêndios podem ser detectados operacionalmente com o uso de sensoriamento remoto. O Brasil foi o primeiro país do mundo a implementar um sistema operacional para detecção de incêndios, utilizando-se de monitoramento orbital das queimadas em todo o território nacional, com base nas imagens do sensor *Advanced High Resolution Radiometer* (AVHRR) a bordo do satélite em órbita polar *National Oceanographic and Atmospheric Administration* (NOAA) (Figura 4).



Figura 4 - Imagem do satélite NOAA – 17 no Infravermelho Termal (Banda 4 - IR) obtida em 11 de julho de 2005 às 13 : 39 (UTC).

As imagens do satélite NOAA/AVHRR são recebidas diariamente pela antena da Embrapa Monitoramento por Satélite, bem como pelo INPE, IBAMA, INMET e algumas outras instituições no país.

Medidas utilizando sensoriamento remoto, com os satélites da série NOAA, GOES, TM-LANDSAT e recentemente, o sensor MODIS (*Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer*) vem sendo utilizado na detecção de focos de incêndio em vegetação. Sensores MODIS encontram-se a bordo dos satélites TERRA e ACQUA, lançados em 1999 e 2002, respectivamente, e circulam em torno do globo terrestre 16 vezes ao dia de pólo a pólo, produzindo duas imagens globais diárias. Os sensores MODIS obtêm medidas em 36 bandas espectrais (0,41 - 14 mm), com três diferentes resoluções espaciais (250 m, 500 m e 1 km), fornecendo a possibilidade de obtermos um quadro da espessura ótica de aerossóis em larga escala. Particularmente o MODIS fornece a possibilidade de detecção de focos de incêndios no canal termal, sem os problemas de saturação do sensor AVHRR.

O monitoramento orbital indica que o número de queimadas segue com tendência de crescimento anual, tanto em termos espaciais como em intensidade, mesmo se ocorrem declínios em alguns locais ou regiões. Na Bacia Amazônica, o índice de incidência de queimadas por quadrículas de 100 km<sup>2</sup> passou de 4,5

queimadas em 1997 para 7,5 em 2004. No Complexo do Pantanal, principalmente em sua região norte, esse mesmo índice passou de 2 queimadas para 8 queimadas por 100 km<sup>2</sup>. A região Centro-Oeste passou de 37% das queimadas do país em 1997 para 48% em 2004 (IBAMA/PREVFOGO, 2004). O Estado de Mato Grosso vem contribuindo nos últimos anos com a maior parte das queimadas na região, a figura 5 mostra a evolução de focos de calor nos últimos 15 anos (1990 a 2004).



Figura 5 - Gráfico demonstrativo de evolução de focos de calor em Mato Grosso -1990 a 2004. Fonte: IBAMA/PREVFOGO.

Os mapas elaborados indicam que se trata de fenômeno nacional, vinculado essencialmente à atividade agrícola, mas com importante variabilidade espacial e interanual. A Amazônia Legal, por exemplo, concentra mais de 80% das queimadas que ocorrem de forma constante no Brasil. Nas outras regiões, o padrão espacial também é descontínuo e mais difuso, com áreas de maior ou menor concentração. A região Centro-Oeste concentra mais de 35% das queimadas seguidas pelo Sudeste (29%) e Norte (24%). Os Estados que mais contribuíram nos últimos anos são: Mato Grosso (38%), Pará (27%), Maranhão (10%) e Rondônia (7%). A figura 6 mostra registros dos números de focos de calor ocorridos em 10 Estados durante o ano de 2004.



Figura 6 – Gráfico demonstrativo do *Ranking* dos 10 Estados que lideraram em nº de focos de calor no país em 2004. Fonte: IBAMA/PREVFOGO.

#### **5 – MATERIAL PARTICULADO**

O material particulado em suspensão é um termo genérico para uma grande classe de substâncias químicas existentes na atmosfera na forma de partículas. Fisicamente, apresentam-se como partículas sólidas ou líquidas em suspensão num meio gasoso e são definidas como aerossóis. As partículas de aerossol atmosférico podem ter origem natural (emissão direta da fonte como, por exemplo, poeira do solo suspensa pela ação do vento) ou antrópica (por exemplo, produtos de combustão de veículos, da queima de biomassa, emissões industriais, etc.).

HINDS (1982), DOCKERY & POPE (1994) apresentaram a descrição mais comumente utilizada para caracterizar as partículas de aerossol com relação ao seu tamanho. Essa caracterização pode ser feita a partir do seu raio ou diâmetro aerodinâmico, definido como o diâmetro equivalente ao de uma partícula esférica de densidade unitária ( $\rho_p = 1 \text{ g cm}^{-3}$ ) que possui a mesma velocidade de sedimentação da partícula em questão (HINDS, 1982; BARON & WILLEKE, 1992). O diâmetro pode variar entre 0,002  $\mu$ m e 100  $\mu$ m. As partículas grandes com diâmetro acima de 100  $\mu$ m não permanecem por muito tempo em suspensão e tendem a se precipitar rapidamente. As partículas de maior importância para os aspectos físico-químicos da atmosfera e para a saúde humana são as de diâmetro compreendido entre 0,002 a 10  $\mu$ m e são classificadas como material particulado inalável

As partículas de aerossóis podem ser classificadas em duas modas definidas por intervalos de tamanho onde se tem maior concentração de partículas (SEINFELD & PANDIS, 1998): partículas da moda fina, que possuem diâmetros menores que 2,5 µm, e partículas da moda grossa, com diâmetros acima de 2,5 µm. Alguns autores dividem as partículas de moda fina em duas categorias: ultrafinas, também chamadas de núcleos de Aitken ou moda de nucleação (partículas com diâmetro menor que 0,1 µm) e moda de acumulação; classificação mostrada na Figura 7.



Figura 7 - Esquema da distribuição de tamanho das partículas de aerossol atmosférico, mostrando as três modas, as principais fontes e os principais processos envolvidos no crescimento da partícula e na remoção em cada moda. Adaptado de PUESCHEL (1995) e WARK et al. (1998). As partículas grossas são geralmente constituídas por partículas primárias, produzidas a partir de processos mecânicos como ressuspensão de poeira de solo por ventos, erosão, sal marinho, cinzas de combustão e emissões biogênicas naturais, com predominância de compostos orgânicos como o pólen, esporos, e fragmentos de plantas, insetos, etc. As partículas finas são preferencialmente emitidas por processos de combustão, indústrias, veículos e partículas secundárias compostas de material carbonáceo, metais, compostos orgânicos e íons sulfatos, nitratos e amoníacos.

Na literatura, o termo material particulado atmosférico ou partículas em suspensão podem ser associados a diversos outros termos com material particulado em suspensão, aerossol, partículas totais em suspensão, partículas inaláveis, partículas respiráveis. O material particulado inalável (conjunto que engloba as partículas das modas fina e grossa cujo diâmetro é inferior a 10  $\mu$ m) penetra no sistema respiratório humano. As partículas grossas (PM<sub>10</sub>) ficam retidas nas vias aéreas superiores e podem ser depositadas na árvore traqueobrônquica. As partículas finas, menores que 2,5  $\mu$ m de diâmetro (PM<sub>2,5</sub>) depositam-se no bronquíolo terminal e alvéolos pulmonares.

O tempo de permanência dos aerossóis na atmosfera é, em geral, de dias a semanas. De acordo com CHARLSON & HEINTZENBERG (1995), os processos de remoção dos aerossóis da atmosfera ocorrem basicamente por deposição seca ou úmida. As partículas removidas por deposição seca sofrem a ação da gravidade, sendo mais eficiente na fração grossa do particulado. A deposição úmida ocorre por remoção de partículas dentro e abaixo das nuvens, devido às chuvas (SEINFELD & PANIS, 1998).

As partículas de aerossóis atmosféricos desempenham um papel significante no balanço radiativo atmosférico, entretanto, para a região Amazônica, de modo ainda desconhecido, devido à complexidade em caracterizar suas propriedades globalmente. Os efeitos radiativos diretos e indiretos das partículas de aerossóis em suspensão na atmosfera que influenciam o balanço radiativo dependem fortemente do tamanho da partícula e de sua composição química. As propriedades de espalhamento e absorção de radiação dependem também da morfologia da partícula e do tipo de mistura de partículas absorvedoras (*black carbon<sup>1</sup>*) e não absorvedoras de radiação (sulfatos, compostos orgânicos, etc.) (MARTINS et al., 1998a).

#### 6 – A QUEIMA DE BIOMASSA

De acordo com ANDREAE (1991), CRUTZEN & GOLDAMMER (1993) a ocorrência de queima de biomassa durante a estação seca está associada à alta taxa de emissão de matéria orgânica nas regiões amazônica e central do Brasil. Intensas queimadas antropogênicas são praticadas nessas regiões entre os meses de julho a outubro. Nas últimas décadas a região amazônica tem sofrido significativa mudança no padrão de uso do solo devido às atividades antropogênicas a partir de desmatamentos, queimadas e incêndios florestais. Estas alterações no uso do solo são responsáveis por emissões significativas de gases traços e partículas de aerossóis para a atmosfera, através das queimadas, tanto de áreas de pastagens quanto de floresta primária (ARTAXO et al., 1998, 2002, 2003), que são objeto de estudo do componente de química atmosférica do LBA – Experimento de Grande Escala da Biosfera e Atmosfera da Amazônia (ARTAXO, 2004).

A queima de biomassa se processa em três estágios: *ignition* (ignição), processo inicial no qual se tem pequena chama; *flaming* (combustão com chama), neste estágio a combustão é mais eficiente com presença visível de chamas e emissão de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, NO<sub>X</sub> e SO<sub>2</sub>; no terceiro estágio (*smoldering*), processo de baixa temperatura e ausência de chama, há emissão de grandes quantidades de compostos oxidados incompletamente (CO, CH<sub>4</sub>, e outros hidrocarbonetos). Tais processos envolvem diferentes reações químicas e como conseqüência produzem diferentes produtos, ressaltou ARBEX (2001).

Na época da seca a composição química da atmosfera amazônica sofre grandes mudanças devido às emissões de gases traços e partículas de aerossóis

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Uma das traduções possíveis para o termo *black carbon* seria o "negro de fumo". Neste trabalho será utilizada a terminologia inglesa *black carbon* (BC).

provenientes de queimadas de pastagens e florestas. Diversos autores têm mostrado que as emissões de gases traços e partículas de aerossóis pelas queimadas ocorrem de forma significativa e podem afetar o inventário das emissões globais (GUENTHER et al., 1995; ANDREAE & CRUTZEN, 1997; KAUFMAN et al., 1998; ANDREAE et al., 2002).

De acordo com YAMASOE (1990) e YAMASOE et al. (2000), durante a queima de vegetação de cerrado a quantidade de compostos orgânicos emitida é menor no estágio *flaming* comparado com o estágio *smoldering*. Para Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Zn e *black carbon* as concentrações relativas no estágio *flaming* são cerca de duas vezes maior daquelas no estágio *smoldering*. WARD & HAO (1991), observaram que as quantidades de enxofre, cloro e potássio na fração fina do material particulado são maiores durante as altas temperaturas no estágio *flaming* da queimada, e estes elementos apresentam uma boa correlação com a taxa de calor liberado. As emissões de *black carbon* também são maiores durante o estágio *flaming* (LOBERT & WARNATZ, 1993; KUHLBUSCH & CRUTZEN, 1996).

De acordo com CRUTZEN & ANDREAE (1990), a queima de biomassa é uma das mais importantes fontes antropogênicas de material particulado e de emissão de gases para a atmosfera. Elas ocorrem principalmente no ecótono entre a floresta tropical e o cerrado, onde o processo de desmatamento é mais intenso. Queimadas em regiões tropicais, ocorrem em vegetações do tipo cerrado, pastagens e florestas tropicais, constituem uma importante fonte de poluição atmosférica, emitindo grande quantidade de gases, tais como CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>, hidrocarbonetos, entre outros (CRUTZEN et al., 1979; CRUTZEN & ANDREAE, 1990); e de partículas de aerossóis (ARTAXO et al., 1998). A emissão de alguns desses gases, tais como, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros gases podem contribuir para o efeito estufa<sup>2</sup> global (HAO et al., 1990; HOUGHTON et al., 1996).

O material particulado decorrente da queima de biomassa é o poluente que apresenta maior toxicidade e o que tem sido mais estudado. Ele é constituído em seu

 $<sup>^{2}</sup>$  Os principais gases de efeito estufa são o vapor d'água, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ozônio troposférico, N<sub>2</sub>O e halocarbonetos (cloro-flúor-carbonos, CFC's), que são lançados na atmosfera devido às emissões de indústrias e queimadas.

maior percentual (cerca de 94%) por partículas finas e ultrafinas, ou seja, partículas que atingem as porções mais profundas do sistema respiratório. A tabela 1 apresenta uma descrição sucinta dos principais poluentes gerados no processo de queima de biomassa.

Tabela 1 - Principais poluentes provenientes da queima de biomassa. Adaptada de ARBEX et al., 2004.

Compostos	Exemplos	Fonte	Notas
Partículas	Partículas inaláveis	Condensação após combustão de	Partículas finas e grossas,
	(PM <sub>10</sub> )	gases; combustão incompleta de	Partículas grossas não são
		material inorgânico; fragmentos	transportadas e contém
		de vegetação e cinzas.	principalmente cinzas e material do
			solo.
	Partículas	Condensação após combustão de	No caso de fumaça proveniente da
	respiráveis	gases; combustão incompleta de	queima de biomassa comportam-se
		material orgânico.	como partículas finas
	Partículas finas	Condensação por combustão de	Transportadas através de longas
	(PM <sub>2,5</sub> )	gases; combustão incompleta de	distâncias. Produção primária e
		material orgânico.	secundária
Aldeídos	Acroleina	Combustão incompleta de	
		material orgânico	
-	Formaldeido	Combustão incompleta de	
		material orgânico	
Ácidos	Monóxido de	Combustão incompleta de	Transportado através de longas
inorgânicos	carbono (CO)	material orgânico	distâncias
	ozônio	Produto secundário de óxidos de	Presente somente adiante do fogo,
		nitrogênio e hidrocarbonetos	transportado através de longas
			distâncias.
	Dióxido de	Oxidação em altas temperaturas	Espécies reativas; a concentração
	nitrogênio (NO <sub>2</sub> )	do nitrogênio do ar	diminui com a distância do fogo.
Hidrocarbo	Benzeno	Combustão incompleta de	Transporte local; também reage
netos		material orgânico	com outras formas de aerossol
			orgânico.
Hidrocarbo	Benzopireno (BaP)	Condensação após combustão de	Compostos específicos que variam
netos		gases; combustão incompleta de	de acordo com a composição da
aromáticos		material orgânico.	biomassa
policíclicos			
(PAH <sub>s</sub> )			

ANDREAE et al. (1996a) estimaram que a queima de biomassa pudesse ser responsável por mais de 45% da emissão global de *black carbon* para a atmosfera, o qual é altamente eficiente na absorção da radiação solar (KUHLBUSCH & CRUTZEN, 1996; MARTINS et al., 1998a).

As queimadas e incêndios florestais nas regiões equatorial e tropical, durante a estação seca, lançam para a atmosfera grandes quantidades de fumaça e fuligem provenientes da combustão da biomassa. Estudos sobre a composição elementar dos aerossóis têm mostrado que a emissão de *black carbon*, o qual se sabe ser majoritariamente fuligem proveniente da combustão, está associado a conhecidos elementos traços de emissões de queimadas como, por exemplo: S, K, Cl, Ca e Zn, na fração fina do material particulado (YAMASOE, 1994; ECHALAR et al., 1998; ARTAXO et al., 1998). Esses componentes podem alterar as propriedades da atmosfera, sendo que as partículas são eficientes tanto no espalhamento (devido à presença de compostos orgânicos condensados, genericamente referidos como carbono orgânico) quanto na absorção de radiação solar (devido ao conteúdo de *black carbon*). Outro fator importante é que as partículas de fumaça atuam como núcleos de condensação de nuvens (NCN), podendo, dessa forma, alterar as propriedades físicas e óticas das nuvens, tais como distribuição do tamanho das gotas e albedo, KAUFMAN & NAKAJIMA, (1993); KAUFMAN & FRASER, (1997).

Durante a estação de queimadas, em virtude da emissão de aerossóis para a atmosfera, as regiões Norte e Centro-Oeste do Brasil ficam cobertas por espessa camada de fumaça. Entretanto, CRUTZEN & ANDREAE (1990), CACHIER et al. (1991) ressaltaram que, as altas temperaturas envolvidas nas regiões e turbulências geradas durante a queimada, são responsáveis por lançarem as partículas e gases para altas altitudes e sua inclusão na circulação geral troposférica. Como conseqüência dessa inclusão, esses produtos podem ser transportados à longa distância, e propagar assim o impacto dessas emissões a uma escala global. Este transporte resulta em uma persistente camada de fumaça espacialmente distribuída sobre uma extensa área, ao redor de 4 milhões de km<sup>2</sup>, em muito superior à área onde estão distribuídas as queimadas (GERAB et al., 1998; LONGO, 1999; YAMASOE, 1999; ANDREAE et al., 2001; STAUDT et al., 2001).

Em escalas regional e global as emissões de gases e partículas pela queima de biomassa desempenham um papel importante no balanço de radiação terrestre e no ciclo hidrológico (CRUTZEN & ANDREAE, 1990; KAUFMAN et al., 1998).

## 7 – PRINCIPAIS FONTES DE EMISSÃO DE MATERIAL PARTICULADO

A deposição seca e úmida de compostos atmosféricos na fase sólida ou líquida é importante caminho nos ciclos biogeoquímicos de diversos elementos e nutrientes essenciais para a floresta amazônica. Quantificar os fluxos de deposição seca e úmida de nutrientes é crucial para o entendimento das complexas interações entre a floresta e o meio ambiente atmosférico. As principais fontes de material particulado na Amazônia são: emissões primárias de aerossóis biogênicos emitidos a partir da própria floresta e pelo cerrado; emissões primárias de partículas oriundas de ressuspensão de poeira do solo pela ação do vento ou da turbulência gerada pelas queimadas; transporte a longa distância de poeira do Saara, junto com aerossóis marinhos, e emissões da África (ARTAXO et al., 1998; LONGO, 1999). Estas fontes e seus fluxos variam significativamente de intensidade ao longo do ano.

De acordo com SIMONEIT (1989), ARTAXO et al. (1990), TALBOT et al. (1990), as florestas emitem partículas de aerossóis diretamente, sob a forma de, por exemplo, grãos de pólen, bactérias, fragmentos de folhas entre outros. Uma parte importante das partículas biogênicas é constituída de partículas de formação secundárias, resultado da conversão gás-partícula de gases biogênicos (ANDREAE & CRUTZEN, 1997; ECHALAR et al., 1998). As partículas biogênicas são compostas basicamente de material orgânico e elementos traços, tais como, Na, P, S, K, Zn e Rb (ARTAXO et al., 1990, 1994). As partículas de aerossol também são produzidas durante a foto oxidação de biogênicos naturais hidrocarbonetos, como o isopreno, monoterpenos e outros gases. Os seus componentes na moda fina também afetam o balanço radiativo nas regiões tropicais (ARTAXO & HANSSON, 1995).

Os aerossóis pirogênicos provenientes de atividades de queimadas antropogênicas predominam em maior quantidade em relação ao total de aerossóis emitidos durante a estação seca. MAENHAUT (1996) ressaltou que a queima do cerrado é a principal fonte para os seguintes elementos na fração de moda grossa: P, K, Ca, Mn, Zn, Sr, I, material particulado e *black carbon*, isto em ambos os estágios: *flaming* e *smoldering*. Na fração fina, em ambos os estágios é a principal fonte para material particulado, *black carbon*, os halogênios (Cl, Br, I), K, Cu, Rb, Sb, Cs e Pb; e no estágio *flaming* é também uma proeminente fonte de Na e S.

# **CAPÍTULO II - MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **1- LOCAL DE ESTUDO**



Figura 8 - Mapa de localização da cidade de Cuiabá (16° S; 56° W), situada ao sul da Bacia Amazônica numa região de cerrado no Estado de Mato Grosso, Brasil.
Este estudo foi realizado na região urbanizada de Cuiabá, Capital do Estado de Mato Grosso, que está localizada ao sul da Amazônia numa região de cerrado, um tipo de savana tropical, a 16º latitude S e 56º longitude W, com altitude média de 165 m acima do nível do mar. O clima na região é do tipo *Aw*, segundo Köppen, e apresenta duas estações definidas como seca no inverno e úmida no verão. A estação seca se caracteriza pela baixa umidade do ar associada às altas temperaturas, propiciando a ocorrência de grandes quantidades de queimadas freqüentes e incêndios florestais, que são praticados na região. Durante as queimadas, são emitidas grandes quantidades de fumaça e partículas para a atmosfera, afetando a população local diretamente com o aumento do índice de doenças respiratórias e indiretamente por dificultar a visibilidade em estradas, o que causa o aumento do índice de acidentes, danos na rede elétrica que acarretam quedas de energia e o fechamento temporário de aeroportos.

#### 2 - METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM

Neste capítulo será descrita a campanha de amostragem de material particulado realizada no período de julho de 1992 a dezembro de 1995 na cidade de Cuiabá. Os métodos de amostragem serão descritos a seguir.

O local escolhido para amostragem dentro da cidade de Cuiabá, foi a sede do INPE – Cuiabá – MT, localizada no bairro Bosque da saúde, na Rua Hélio Ponce de Arruda s/n.

A campanha de amostragem para o estudo dos aerossóis, teve como objetivos principais, avaliar a emissão do material particulado proveniente da queima de biomassa e, em seguida, identificar as partículas de aerossóis e suas fontes, e determinar as relativas contribuições das fontes naturais e antropogênicas.

Para realização deste trabalho foi utilizado equipamento já tradicional como o amostrador de material de particulado fino e grosso (AFG). A descrição deste equipamento está detalhada na seção 3.1 deste capítulo. Este tipo de amostragem permite determinar algumas propriedades relevantes do material particulado inalável. A análise gravimétrica permitirá determinar a massa e a concentração do particulado nas frações fina e grossa. Através da análise de refletância se obtém a concentração do *black carbon* existente na fração fina do material particulado inalável. Para ajudar a alcançar os objetivos foram empregados modelos receptores, modelos de análise multivariada, tais como, análise de componentes principais (ACP) e análise de componentes principais (ACP) e análise de componentes principais absoluta (ACPA) (MAENAHUT, 1996). As coletas em longo prazo foram também realizadas para uma subseqüente análise multielementar de uma combinação de PIXE (*Particle Induced X Ray Emission*) e INAA (*Instrumental Neutron Activation Analysis*). A utilização de INAA permitiu obter dados mais precisos de elementos metálicos (Na, Al), e também fornecer dados adicionais de vários outros elementos, incluindo os metais e metalóides As, Se, In, Sb e o halogênio I (MAENHAUT et al., 2002). As descrições destas análises serão detalhadas nas seções 4 e 5 deste capítulo.

O material particulado inalável foi coletado pelo amostrador Fino e Grosso (AFG). As partículas de aerossóis são separadas em duas frações da moda fina e grossa, as quais compõem a concentração de massa total e a concentração elementar do material particulado inalável. A concentração elementar permite caracterizar a composição do material particulado e por meio de análises estatísticas identificarem as fontes da região amostrada.

Basicamente o material particulado emitido durante as queimadas é composto majoritariamente por materiais orgânicos e *black carbon*, o que corresponde entre 70 e 95% da massa do material particulado fino (FEREK et al., 1998; YAMASOE et al., 1999). O *black carbon* é definido como um composto carbonáceo produto de combustão incompleta. Este composto representa a fração de particulado de maior eficiência na absorção de radiação de comprimento de onda curta, o que influencia de forma definitiva o balanço radiativo da atmosfera (CASTANHO, 1999).

Na região de cerrado, a razão da concentração de *black carbon* para a concentração de massa do particulado fino apresenta marcante sazonalidade associada às queimadas freqüentes que são praticadas na região (ECHALAR et al., 1998).

#### 3 – DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA DE AMOSTRAGEM

#### 3.1 – Amostrador de Particulado Fino e Grosso

O Amostrador de Particulado fino e grosso (AFG) é um dispositivo bastante utilizado na coleta de partículas de aerossol ao nível da superfície do solo. O material particulado é coletado por impactação em filtros dispostos em série, em dois intervalos de tamanho pelos quais são separadas as frações fina e grossa do aerossol. A fração grossa (MPG) é definida por partículas com diâmetros aerodinâmicos maiores que 2,5  $\mu$ m. A fração fina (MPF) é definida por partículas de diâmetros aerodinâmicos aerodinâmicos menores que 2,5  $\mu$ m (PM<sub>2,5</sub>).

O AFG é feito de material plástico que apóia os filtros em dois estágios. No processo de filtração para coleta do material particulado, foram utilizados filtros de policarbonato da marca Nuclepore de 4,7 mm de diâmetro. No primeiro estágio é utilizado um filtro grosso com poros de 8 µm de diâmetro que retém por impactação inercial partículas grossas. No segundo estágio é utilizado um filtro fino, com poros de 0,4 µm que coletam a fração fina do particulado.

O AFG fica abrigado no interior de um *inlet* (HOPKE et al., 1997), o qual faz uma pré-seleção de partículas menores que 10  $\mu$ m na entrada de ar que é aspirado a um fluxo de 16 L/min. No orifício de entrada do ar atmosférico aspirado para o interior do *inlet* há um prato de impactação que contém uma cobertura de graxa apiezon AP101 (tipo H), no qual ficarão depositadas as partículas maiores que 10  $\mu$ m. A seguir as partículas menores que 10  $\mu$ m contidas no fluxo de ar serão impactadas no AFG.

O sistema de amostragem é constituído basicamente por uma caixa de proteção de chuva que abriga o *inlet* com o respectivo AFG, a uma altura de 2,8 m do solo. A figura 9a mostra o conjunto formado pelo integrador de volume (*Massflowmeter*), bomba e horímetro.



(a)



(b)

Figura 9 - (a) Foto de ilustração do conjunto formado pelo integrador de volume (*Massflowmeter*), bomba e horímetro. (b) Conjunto conectado ao *inlet* que abriga o Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG).

A figura 9b mostra o conjunto conectado ao *inlet* que abriga o Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG).

O AFG é conectado por uma tubulação de PVC a uma bomba de vácuo que faz sucção do ar atmosférico a um fluxo de 16 L/min. A tubulação passa por medidor de fluxo (*Massflowmeter*), com denominação em português de totalizador ou integrador de volume, que fornece a medida do fluxo de ar em tempo real e volume total de ar amostrado. Um Horímetro ligado ao circuito, fornece o tempo de amostragem integrado em horas. O esquema abaixo é mostrado na figura 10.



Figura 10 - Esquema do Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG) utilizado na campanha de coleta do material particulado.

As amostragens analisadas foram coletadas desde julho de 1992 a dezembro de 1995. O intervalo de tempo da coleta por amostra foi de 3 a 5 dias e o total de 180 amostras foi analisado.

#### 3.2 – Aetalômetro

O Aetalômetro é um instrumento que tem a finalidade de medir a concentração do *black carbon*, uma espécie importante de poluente do ar. O *black carbon* (BC, ou CE para o carbono elementar) é um componente ubíquo nas

emissões da combustão, sendo mais presente na exaustão do diesel e emissões de queimadas, entretanto é emitido de todas as fontes da combustão junto com outras espécies tais como compostos orgânicos tóxicos e carcinogênicos, e pode-se encontrar em toda parte.

O Aetalômetro usa uma filtração contínua e uma técnica ótica de transmissão para medir a concentração do BC em tempo real no local de amostragem. O instrumento mede a atenuação ótica do feixe de luz que atravessa o filtro amostrado. Essa atenuação ótica se deve a concentração do BC, por ser o particulado de maior eficiência de absorção da luz. Concentração do BC será obtida através do volume do ar amostrado e da atenuação ótica que estará diretamente relacionada com a massa de BC depositada no filtro. Esta técnica foi desenvolvida nos anos setentas pelo Dr. Tony Hansen, que fundou a *Magee Scientific Company* em 1986 para manufaturar o instrumento e promover seu uso em uma larga escala de aplicações na pesquisa. Desde o meado dos anos noventas, o instrumento ganhou uso difundido para a monitoração da qualidade do ar, testes de emissões, e pesquisa da saúde pública. O equipamento é mostrado na figura 11.



Figura 11 – Foto de ilustração do Aetalômetro compacto Magee AE-31 (método de absorção) para monitoramento contínuo de carbono elementar (*Black Carbon* – BC) e o monitoramento de diferentes aerossóis.

#### 4 – DESCRIÇÃO DA METODOLOGIA ANALÍTICA

#### 4.1 – Gravimetria

A análise gravimétrica foi utilizada para a determinação da massa do material particulado, das frações fina e grossa do material particulado coletado nos filtros do AFG. A massa do material depositado no filtro foi obtida através da diferença da massa do filtro antes e após a amostragem. A concentração do material particulado coletado nas frações fina e grossa correspondentes a cada filtro, foi determinada utilizando-se da massa e do valor do volume de ar amostrado registrado no totalizador.

Como a quantidade de material coletado é muito pequena, é necessário usar uma balança micro analítica de precisão nominal 1 micrograma, capaz de quantificar a variação de massa de cada filtro antes e após o processo de coleta, neste caso uma balança modelo M3 da marca Mettler. Esta balança está instalada em uma sala com temperatura e umidade controladas. Antes e após cada pesagem os filtros de policarbonato ficam expostos a fontes radioativas de <sup>210</sup>Po durante 24 horas para neutralizar as cargas elétricas agregadas a sua superfície, que podem alterar os resultados da pesagem.

Os filtros são montados no suporte do AFG e embalados em papel alumínio para serem transportados e amostrados no campo. Estes procedimentos são realizados em um laboratório que possui ambiente controlado adequado com temperatura de 20 °C e umidade relativa de 50% e os filtros são manuseados, dentro de uma capela, exclusivamente com pinças. Após serem amostrados em campo os filtros retornam ao laboratório, onde novamente sofrem uma climatização de 24 horas e são expostos às fontes radioativas, e a massa final é medida. Para cada filtro as massas são medidas duas vezes e se obtém a média das medidas antes e depois da amostragem. A diferença entre elas fornece a massa do material particulado agregado ao filtro durante a amostragem.

Para eliminar eventual ganho de massa devido à absorção de água ou contaminação no transporte e manuseio dos filtros, para cada lote dos AFG levados a

campo foi incluído um AFG que não foi amostrado, chamado de branco. A massa acrescida nos filtros brancos é cerca de 20 µg no fino e 4 µg no grosso

# 4.2 – Determinação da concentração de black carbon por Refletância

O *black carbon* é um composto presente majoritariamente na fração fina do material particulado. A técnica de refletância foi utilizada para determinar a concentração de *black carbon* nos filtros finos e grossos do AFG, pelo fato deste possuir alta seção de choque de absorção da luz visível.

O refletômetro utilizado foi o *Smoke Stain Refletometer*, *Diffusion System*, modelo M43D. Um raio de luz de uma lâmpada de tungstênio incide sobre o filtro fino colocado num suporte. A luz refletida pelo filtro é detectada por um foto sensor. Quanto menor a intensidade da luz refletida maior é a quantidade de *black carbon* presente no filtro, pois estaria absorvendo uma parcela maior da luz incidente. A curva de calibração da luz refletida pela quantidade de *black carbon* foi obtida empiricamente (LOUREIRO et al., 1994), dada pela equação 1, permite determinar a concentração de *black carbon* presente na amostra a partir da refletância medida.

$$BC\left(\frac{\mu g}{m^3}\right) = \left[ (30,09 \pm 0,15) - (15,454 \pm 0,007) * \log(R) * \left(\frac{A}{V}\right) \right]$$
(1)

onde R é a refletância (%), A é a área do filtro (14,4 cm<sup>2</sup>) e V o volume de ar amostrado (m<sup>3</sup>).

#### 4.3 – Análise PIXE – Emissão de Raio-X Induzido por Partículas

O PIXE (*Particle-Induced X-Ray Emission*) é um método analítico baseado na espectroscopia de raios-X. A teoria quântica estabelece que os elétrons de um átomo devam ocupar níveis de energia discretos a fim de serem estáveis. O bombardeio com os íons da energia suficiente (geralmente prótons de MeV) produzidos por um acelerador de íons, causará uma ionização nas camadas internas dos átomos em uma amostra, retirando elétrons dessa camada. Os elétrons das camadas externas irão tomar os seus lugares para substituírem vacâncias das camadas internas, porém somente determinadas transições são permitidas. Os raios-X de uma energia característica do elemento são emitidos. Um detector é usado para medir estes raios-X e gravá-los, sendo as intensidades convertidas em concentrações elementares (CAMPBELL, 1995).

O método tem a finalidade de identificar e quantificar a concentração de elementos químicos presentes nos filtros de policarbonato, com base nos espectros de raios-X. Ele é capaz de identificar e quantificar elementos de número atômico maior que 13 (Z>13), devido à absorção de raios-X de energias mais baixas na janela do detector, com limite de detecção da ordem de  $10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup>.

Em resumo, a equação 2 mostra que a quantificação da concentração de certos elementos químicos t(Z) na amostra em (átomos/cm<sup>2</sup>), é proporcional ao número de raios-X detectado (Nx), e inversamente proporcional à carga viva coletada Q:

$$t(Z) = \frac{1}{Y_{ef}} \left(\frac{N_x}{Q}\right)$$
(2)

onde  $Y_{ef}$  é definido na equação 3, por parâmetros do arranjo experimental e de grandezas físicas fundamentais, chamado fator de resposta:

$$Y_{ef}(Z) = \frac{\Omega}{4\pi} \sigma_x \xi \Gamma \frac{1}{q}$$
(3)

onde  $\Omega$  é o ângulo sólido subentendido pelo detector,  $\sigma_x$  é a seção de choque de produção de raios-X,  $\xi$  a eficiência do detector, T a transmitância de raios-X de absorvedores colocados entre a amostra e o detector e q é a carga da partícula incidente.

As grandezas da equação 3 que determinam o fator de resposta nem sempre se conhece com exatidão. Na prática o fator de resposta  $(Y_{ef})$  é obtido por meio da calibração com alvos de composição e espessura conhecidas.

A concentração final do elemento  $\left[C\left(\frac{g}{cm^3}\right)\right]Z$  é dada pela equação 4:

$$C(Z) = t(Z) \frac{S.A}{V.N_A}$$
(4)

onde t(Z) é a concentração na superfície do filtro (átomos/cm<sup>2</sup>), S a área do filtro (14,4 cm<sup>2</sup>), A massa atômica,  $N_A$  o número de Avogrado e V o volume de ar amostrado no filtro correspondente.

O filtro de policarbonato Nuclepore é um excelente coletor de substrato para análise PIXE. Além disso, como apenas um quarto do filtro de 47 mm de diâmetro é suficiente para o PIXE, à parte restante pode ser usada para análises de outras técnicas. Como a técnica PIXE não é destrutiva pode-se irradiar o filtro diversas vezes sem causar alterações na sua composição.

## 4.4 – Análise INAA - Análise Instrumental de Ativação do Nêutron

INAA (*Instrumental Neutron Activation Analysis*) é uma técnica analítica altamente sensível utilizada na determinação qualitativa e quantitativa de elementos em uma amostra com número atômico maior que 10 (Z>10). A análise instrumental de ativação do nêutron (INAA) consiste em colocar a amostra em um saco de polietileno e depositá-la em um recipiente, também de polietileno, para irradiação. O recipiente é irradiado, e os elementos contidos em cada amostra são submetidos à captação do nêutron tendo como resultado a formação de nuclídeos radioativos do produto. A energia da radiação emitida do núcleo do produto durante o decaimento radioativo indica de qual elemento o nuclídeo do produto foi formado e a quantidade de energia da radiação é diretamente proporcional à quantidade desse elemento. O comprimento da irradiação e da subseqüente contagem do raio gama depende da

meia vida do isótopo de interesse. As amostras são irradiadas e contadas por um tempo curto, segundos ou minutos, para ativar os elementos para os quais os produtos da captação do nêutron são relativamente de vida curta (por exemplo, F, Na, Mg, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Cu, Br, I). Similarmente, as amostras são irradiadas e contadas por horas, após um tempo de decaimento suficiente para permitir o decaimento dos componentes de vida curta da amostra, e determinar os elementos para os quais os produtos da captação do nêutron são de vida longa (por exemplo, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Hf, Ta, Au, Hg, Th, U).

O INAA não requer a dissolução da amostra e não depende mais das propriedades nucleares do que das atômicas do elemento de interesse, de modo que todas as fontes da incerteza ou da tendência em INAA sejam independentes daquelas associadas com a maioria das técnicas de análise química. Como quase todos os elementos contidos na amostra irão produzir produtos radioativos, o INAA pode ser usado para dar muita informação sobre uma quantidade relativamente pequena de amostra. Outras vantagens são atribuídas na aplicação da análise INAA, tais como: sensibilidade na determinação de alta precisão nas concentrações dos elementos, freqüentemente em ppm ou ppb; os erros de medidas menores que 3 a 5% são padrões; a potencialidade multielementar sobre 30 elementos pode ser determinada simultaneamente sem separação química; a manipulação limitada reduz a contaminação da amostra e acelera o processo analítico; a composição química e estrutura de cristal não afetam as análises elementares e facilitam nas identificações de possíveis isótopos.

#### **5 – DESCRIÇÃO DE MODELOS RECEPTORES**

A qualidade do ar ou o nível de poluição do ar é determinado pela interação entre as fontes de poluição e a atmosfera e pelas condições meteorológicas locais, que determinam uma maior ou menor dispersão dos poluentes presentes. Ela é determinada através de medidas de concentração de poluentes escolhidos como indicadores da qualidade do ar considerando aqueles poluentes que ocorrem em maior freqüência e que maiores danos causam ao meio ambiente.

Os modelos receptores são procedimentos matemáticos para identificar e quantificar as fontes de poluentes do ar atmosférico numa dada região (no receptor) com base nas concentrações das substâncias químicas medidas no receptor e geralmente sem a necessidade das descrições de emissões e de dados meteorológicos.

Em 1970, a agência responsável pela proteção ambiental nos Estados Unidos da América (*U.S. Environmental Protection Agency* – USEPA) veio a estabelecer quais eram os poluentes, ou seja, aqueles que poderiam causar danos à saúde pública e ao bem estar das pessoas. Os principais poluentes atmosféricos identificados foram: o material particulado inalável (partículas com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10  $\mu$ m), o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), o monóxido de carbono (CO), os óxidos de nitrogênio (NO e NO<sub>2</sub>) e os oxidantes fotoquímicos expressos como ozônio (O<sub>3</sub>). Em junho de 1997 estipulou-se um novo padrão para partículas inaláveis, o PM<sub>2,5</sub>, que pode penetrar mais profundamente no trato respiratório. Estudos mostram que a relação entre PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub> varia entre 0,35 e 0,60 (OSTRO & CHESNUT, 1998).

A utilização de modelos receptores teve como objetivo determinar a contribuição das principais fontes de poluentes presentes na atmosfera da cidade de Cuiabá. Dentre os modelos receptores incluem-se os modelos de Análise Multivariada, como Análise de Componentes Principais, Análise de Componentes Principais Absoluta e Análise Hierárquica de Cluster.

#### 5.1 – Modelos de Análise Multivariada

A denominação "Análise Multivariada" corresponde a um grande número de métodos e técnicas que utilizam simultaneamente todas as variáveis na interpretação teórica do conjunto de dados obtidos. Para que não haja qualquer mistificação dos métodos de análise multivariada convém lembrar que estes métodos padecem dos mesmos problemas de toda a estatística. A estatística tem uma *quasi*circularidade pouco explorada nos textos: pesquisamos para dizer algo significativo sobre o universo que elegemos, porém a pesquisa só será significativa se conhecermos suficientemente o universo para escolhermos adequadamente as variáveis e as condições de amostragem. A objetividade da pesquisa científica só começa depois da escolha das variáveis e das metodologias de análise, antes disto a atividade científica é completamente subjetiva.

Existem vários métodos de análise multivariada com finalidades bem diversas entre si. Quando o interesse é verificar como as amostras se relacionam, ou seja, o quanto estas são semelhantes segundo as variáveis utilizadas no trabalho, destacam-se dois métodos que podem ser utilizados: a análise de componentes principais (ACP) e a Análise de componentes principais absoluta (ACPA) (MOITA NETO, 2004).

#### 5.1.1 – Análise de Componentes Principais (ACP)

A análise de componentes principais é uma técnica estatística que pode ser utilizada para redução do número de variáveis e para fornecer uma visão estatisticamente privilegiada do conjunto de dados. A análise de componentes principais (ACP) fornece as ferramentas adequadas para identificar as variáveis mais importantes no espaço das componentes principais.

Os fundamentos da análise de componentes principais serão apresentados descrevendo os passos matemáticos e estatísticos a partir das necessidades de interpretação adequada da matriz de dados.

A análise das componentes principais nada mais é que o cálculo dos autovalores e correspondentes autovetores de uma matriz de variâncias-covariâncias ou de uma matriz de coeficientes de correlação entre variáveis. Seja uma base de dados constituída pela concentração elementar (p) elementos, chamadas de variáveis, por (n) amostras. O modelo ACP reduz a base de dados de (p) variáveis para um número menor (m) componentes principais que contenha o máximo possível de informações contidas na base original, portanto uma matriz reduzida (mxn), mais fácil de ser interpretada.

A análise das componentes principais é, portanto, uma técnica de transformação de variáveis. Se cada variável medida pode ser considerada como um eixo de variabilidade, estando usualmente correlacionada com outras variáveis, esta

análise transforma os dados de tal modo a descrever a mesma variabilidade total existente, com o mesmo número de eixos originais, porém não mais correlacionados entre si.

A análise das componentes principais inicia-se com o cálculo dos autovalores e correspondentes autovetores de uma matriz de variâncias-covariâncias ou de correlações entre variáveis e tal procedimento é conhecido como modo "R". O primeiro autovalor a ser determinado corresponderá à maior porcentagem da variabilidade total presente e assim sucessivamente.

Geralmente os dois ou três primeiros autovetores encontrados explicarão a maior parte da variabilidade presente. Quando o primeiro autovetor já explica 90 a 95% da variabilidade isso deve ser encarado com cuidado e verificado se não estão presentes variáveis com valores de magnitudes muito maiores que as demais.

Os autovetores correspondem às componentes principais e é resultado do carregamento das variáveis originais em cada um deles. Tais carregamentos podem ser considerados como uma medida da relativa importância de cada variável em relação às componentes principais e os respectivos sinais, se positivos ou negativos, indicam relações diretamente e inversamente proporcionais.

A matriz de carregamentos de cada variável nas componentes principais ao ser multiplicado pela matriz original de dados fornecerá matriz de contagens (*scores*) de cada caso em relação às componentes principais. Esses valores poderão então ser dispostos num diagrama de dispersão, em que os eixos são os dois componentes mais importantes, e mostrar o relacionamento entre os casos condicionados pelas variáveis medidas.

A primeira matriz obtida, resultado das inter-relações entre variáveis pode ser interpretado como um procedimento estatístico nos quais os dados seriam amostras de populações multidimensionais. Já a segunda matriz, que apresenta as inter-relações entre casos ou amostras, no sentido geológico, não são usualmente passíveis de serem submetidas a testes estatísticos.

#### 5.1.1.1 – Aplicação da Análise de Componentes Principais

Para se utilizar a análise de componentes principais há a necessidade de verificar inicialmente algumas hipóteses. A análise parte do princípio que a emissão das fontes é constante; que as substâncias químicas não interagem entre si; erros de medidas são aleatórios e não correlacionados; que a variabilidade das concentrações é devida às variações de emissão da fonte e não variações de incerteza na medida; o número de amostras deve ser maior que o número de variáveis (SEINFELD & PANDIS, 1998). HENRY et al. (1984, 1991), sugerem um número mínimo de amostras baseado no número de graus de liberdade da base, conforme equação 5.

$$n > 30 + \left(\frac{p+3}{2}\right) \tag{5}$$

Onde n é o número de amostras e p é o número de variáveis.

#### 5.1.1.2 – Padronização e Transformação Z

Uma maneira de resolver estes problemas, mantendo a informação estatística dos dados, é realizar uma transformação sobre o conjunto original dos dados de modo que cada variável apresente média zero e variância igual a um (autoescalonamento). Esta transformação (*z transformation*) expressa cada observação como o número de desvios padrões da média:

$$z_{ij} = \frac{d_{ij} - \bar{d}_j}{\sigma_j}, \text{ onde } \bar{d}_j = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m d_{ij} \quad \text{e } \sigma_j^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m \left( d_{ij} - \bar{d}_j \right)^2$$
(6)

 $z_{ij}$  são os elementos da matriz transformada;  $d_{ij}$  a concentração de elementos da amostra (*i*) e variável (*j*);  $d_j$  é a média das concentrações da variável (*j*) e  $\sigma_i$  é o desvio padrão das variáveis (*j*).

#### 5.1.1.3 - Covariância e Correlação

Partindo da matriz de dados D (*mxn*), obtém-se a matriz de covariância C, onde seus elementos são dados por:

$$C_{kj} = \frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^{m} \left( d_{ik} - \bar{d}_{k} \right) \left( d_{il} - \bar{d}_{l} \right) \text{ onde } \bar{d}_{k} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{m} d_{ik}$$
(7)

 $C_{kl}$  é grande e positivo quando, para a maior parte das amostras, os valores das variáveis k e *l* desviam da média na mesma direção. Portanto, a covariância de duas variáveis é uma medida de sua associação. Para cada elemento da matriz de covariância pode ser calculado o coeficiente de correlação, consequentemente a matriz de covariância pode ser transformada numa matriz de correlação R, onde seus elementos são dados por:

$$r_{kl} = \frac{C_{kl}}{S_k \cdot S_l} \tag{8}$$

onde  $s_k e s_l$  são os desvios padrões das variáveis k e *l*. Os valores de  $r_{kl}$  são uma covariância padronizada entre -l e + l.

#### 5.1.1.4 - Seqüência de cálculos

Se *A* for uma matriz simétrica de correlação de variâncias e covariâncias, de dimensões pxp, com termos  $a_{ij}$ , na qual os autovalores e os autovetores serão extraídos,  $V_i$  o i'ésimo autovetor, cujos termos são  $v_{ij}$  e  $\lambda_i$  o i'ésimo autovalor, tal relação pode ser expressa por:

$$(R - \lambda_i I) V_i = 0, \tag{9}$$

onde I é a matriz de identidade.

Através da matriz de correlação ( $R_{pxp}$ ) determinam-se p autovalores, que correspondem aos (p) componentes principais. Cada autovalor representa a variância dos componentes principais (Y). A variância obtida para cada componente indica o número de variáveis que o componente explica. Portanto, tira-se que a soma de todos os componentes resulta o número de variáveis total, conforme a equação 10.

$$\sum_{i=1}^{p} \sigma_{ii}^{2} = \sum_{i=1}^{p} Var(Y_{i}) = \lambda_{1} + \lambda_{2} + \dots + \lambda_{p} = p$$
(10)

Resolvendo a equação acima para  $\lambda$ , as raízes determinadas serão os autovalores.

Encontrados os autovalores, substituindo-os nas equações simultâneas e resolvendo-as, obtém-se para cada autovalor autovetores correspondentes, ou seja, as componentes principais.

Na relação matricial, da equação 11, determinam-se os autovetores (*l*) da matriz de correlação (R):

$$R l = \lambda I \tag{11}$$

Onde *l* são os autovetores,  $\lambda$  os autovalores, *R* é a matriz de correlação e *I* é a matriz de identidade.

Desse modo, obtém-se a matriz de autovetores (*Factor Loadings*), constituída por (p) vetores correspondentes a cada componente principal.

Algebricamente os componentes principais (Y) são combinações lineares das variáveis (d<sub>j</sub>), onde os coeficientes  $l_p^T$  (*loadings*) são os elementos da matriz dos autovetores, mostradas nas equações 12.

$$Y_{1} = l_{1}^{T} D = l_{11}d_{1} + l_{21}d_{2} + \dots + l_{p1}d_{p}$$

$$Y_{2} = l_{2}^{T} D = l_{12}d_{1} + l_{22}d_{2} + \dots + l_{p2}d_{p}$$

$$Y_{p} = l_{p}^{T} D = l_{1p}d_{1} + l_{2p}d_{2} + \dots + l_{pp}d_{p}$$
(12)

Em termos geométricos, as combinações lineares representam um novo sistema de coordenadas obtido a partir da rotação do sistema original (de coordenadas  $d_1, d_2, ..., d_p$ ), onde os novos eixos representam as direções de máxima variabilidade em ordem decrescente (Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub>,..., Y<sub>k</sub>), cuja variância é dada pelo autovalor  $\lambda$ , apresentada na equação 13.

$$Var(Y) = l^T R l = \lambda I \tag{13}$$

#### 5.1.1.5 – Rotação VARIMAX

A interpretação dos componentes principais retidos é realizada numa rotação de autovetores, mantendo-se a ortogonalidade entre eles, maximizando a variância dos quadrados dos *loadings* (cargas) para cada componente, ou seja, faz-se a rotação das componentes de tal forma a maximizar os *loadings* dos autovetores para valores mais próximos de um. Este método é denominado de rotação Varimax, muito utilizado com bons resultados na área da química da atmosfera (ARTAXO et al., 1995,1998; YAMASOE, 2000).

$$V = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^{m} \left[ \sum_{i=1}^{p} l_{ij}^{4} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{p} l_{ij}^{2}\right)^{2}}{p} \right]$$
(14)

V é a matriz de rotação varimax, l autovetores e p o número de variáveis.

Após a realização da rotação VARIMAX obtém-se a Matriz dos Autovetores (*factor loadings*), que será interpretada fisicamente.

#### 5.1.1.6 – Análise de Componentes Principais Absoluta (ACPA)

A Análise de Componentes Principais Absoluta quantifica as fontes identificadas pela Análise de Componentes Principais. Ela recupera as concentrações de cada amostra para as novas variáveis, os componentes principais, a partir da matriz de *factor loadings* (cargas fatoriais). Por meio de operações matriciais pode-se determinar a nova matriz dos *Factor Scores Absoluta* (A) mostrada na equação 15, que fornece a concentração de cada componente por amostra e a matriz *Factor Loadings Absoluta* (G), fornece a concentração de cada variável para cada componente, mostrada na equação 16 (CORREIA, 1998).

$$A_{nxk} = X_{nxp} \left( S \right)_{pxp}^{-1} L_{pxk}^{t} \left( LL^{t} \right)_{kxk}^{-1}$$
(15)

$$G_{kxp} = \left(A^{t} A\right)_{kxk}^{-1} A_{kxn}^{t} X_{nxp}$$
(16)

onde  $S_{ij} = \sigma_j Iij; ij = 1, 2, ..., p$ 

$$\sigma_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(d_{ij} - \bar{d}_j\right)^2}{n-1}}$$
(17)

#### 5.1.1.7 - Análise de Cluster (Cluster Analysis)

Na análise de agrupamentos (cluster analysis) a similaridade entre duas amostras pode ser expressa como uma função da distância entre os dois pontos representativos destas amostras no espaço n-dimensional. A maneira mais usual de calcular a distância entre dois pontos **a** e **b** no espaço n-dimensional é conhecida por distância euclidiana  $(x_{ab})$  e é dada por:

$$x_{ab}^{2} = \sum_{j=1}^{n} (d_{aj} - d_{bj})^{2}$$
(18)

Este tipo de medida é aplicado quando as variáveis são independentes entre si. Utilizando-se esta técnica por variável, cada *cluster* formado agrupa variáveis que possuem distância geométrica próxima, no espaço das variáveis. Cada cluster identifica a composição elementar caracterizando qualitativamente uma fonte ou um processo de emissão de poluente.

# 6 - CAMPANHAS EM LONGO PRAZO PARA MEDIDAS DE AEROSSÓIS NA AMAZÔNIA

Três estações de medidas em longo prazo foram instaladas e operadas; estas estações foram das poucas operadas continuamente em áreas continentais no hemisfério Sul. As estações foram instaladas em Serra do Navio, no Amapá, Cuiabá e Alta Floresta, em Mato Grosso. As amostras do aerossol atmosférico foram coletadas a partir do início dos anos noventas. A Figura 12 apresenta as concentrações de aerossóis em Alta Floresta, cidade localizada ao norte do estado de Mato Grosso numa região de transição entre a floresta tropical úmida e vegetação de cerrado.

A Figura 13 apresenta as concentrações de aerossóis em Cuiabá, cidade que se localiza na região onde a vegetação predominante é a de cerrado. Nestas duas figuras podemos observar o grande aumento nas concentrações de aerossóis em Alta Floresta e em Cuiabá durante a estação seca. A atmosfera das partes sul e leste da Amazônia é fortemente influenciada pelas emissões de gases e partículas de queimadas, durante o período de Junho a Outubro.



Figura 12 - Série temporal das concentrações de partículas de aerossóis em Alta Floresta, de 1992 a 1996. Em Agosto e Setembro, as concentrações atingem valores elevados, de até 500 μg/m<sup>3</sup>.



Figura 13 - Série temporal das concentrações de material particulado fino e grosso em Cuiabá de 1990 a 1996. Cuiabá está situada em região de cerrado. Resultados obtidos pelo Grupo de Estudos de Poluição do Ar (GEPA) da Universidade de São Paulo (USP).

# **CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Os resultados apresentados neste capítulo foram obtidos da análise da campanha de amostragem de material particulado realizada no período de julho de 1992 a dezembro de 1995 na cidade de Cuiabá. Primeiramente são apresentadas as concentrações médias elementares do material particulado inalável nas estações seca e úmida. Em seguida é analisada a variabilidade das séries temporais de concentração de massa de material particulado inalável e *Black Carbon*. Através da aplicação de modelos receptores são apresentados os resultados de identificação e quantificação de fontes de poluentes atmosféricos na região da cidade Cuiabá.

# 1 - CARACTERIZAÇÃO MÉDIA DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO MATERIAL PARTICULADO

Na campanha de amostragem em longo prazo realizada em Cuiabá no período de julho de 1992 a dezembro de 1995, foram coletadas pelo AFG amostras de particulado inalável nos filtros de Nuclepore, nas frações fina e grossa. A concentração de massa coletada nos filtros foi analisada por gravimetria e a composição elementar, obtida a partir da análise multielementar da combinação de PIXE e INAA. Os filtros fino e grosso de todas as amostras dos AFG, num total de 180, foram analisados para as concentrações do particulado fino e grosso, *black carbon* e 47 elementos, a partir do sódio (Na). As tabelas 2 e 3 apresentam os valores médios e desvio padrão das concentrações de massa e elementares para as estações seca e úmida distintamente do material particulado fino e grosso.

As concentrações médias apresentadas nas tabelas 2 e 3 mostram que podemos avaliar os diferentes valores entre as concentrações das frações de particulado medido entre a estação seca e do resto do ano. Comparando-se os valores de concentrações elementares da massa de particulado fino com a massa de particulado grosso, nota-se que há uma maior concentração de S na fração fina que na fração grossa, enquanto os elementos Al, Si, Ti e Fe apresentam maiores concentrações na fração grossa.

Os filtros de Nuclepore foram submetidos à análise gravimétrica e análise de refletância, as quais possibilitaram obterem-se concentrações de massa de partículas e concentrações de *black carbon*, para cada intervalo de tamanho, respectivamente.

No modelo de distribuição apresentado por SEINFELD, 1986, observa-se uma moda de distribuição de massa entre 0,1 e 1 µm, chamada fração fina, e uma moda grossa com diâmetros acima de 1,8 µm. O *black carbon* possui maior concentração de massa no intervalo da fração fina do aerossol, embora apresente uma pequena quantidade de concentração de massa na fração grossa na tabela 2. Isto é devido ao fato de este composto ser produto de combustão onde são formadas partículas finas. O intervalo de diâmetro médio onde se tem a maior concentração de BC também chama a atenção por ser coincidente ao intervalo de comprimento de onda de radiação visível, o que contribui com que as partículas de BC possuam alta seção de choque na absorção de radiação solar. Esta propriedade torna o BC um poluente de alta influência no balanço radiativo da atmosfera em uma escala regional (CASTANHO, 1999).

Comparando-se as concentrações de massa e elementares do material particulado, na estação seca e no resto do ano, verifica-se uma redução das concentrações médias na estação úmida. A redução nas concentrações elementares ocorre em proporções diferentes para cada elemento. Esta diferença se deve aos processos de produção e ou remoção das partículas da atmosfera em virtude das mudanças nas condições das estações do ano.

CAMPANHA DE AMOSTRAGEM EM CUIABÁ - ESTAÇÃO SECA											
	Material Particulado Grosso										
Elementos	Nº. Amostras	Mínimo (ng/m <sup>3</sup> )	Máximo (ng/m <sup>3</sup> )	Média (ng/m <sup>3</sup> )	D.P. (ng/m <sup>3</sup> )	Elementos	Nº. Amostras	Mínimo (ng/m <sup>3</sup> )	Máximo (ng/m <sup>3</sup> )	Média (ng/m <sup>3</sup> )	D.P. (ng/m <sup>3</sup> )
MPF (µg/m <sup>3</sup> )*	100	2,23*	65,52*	16,57*	12,57*	MPG (µg/m <sup>3</sup> )*	100	2,37*	91,02*	30,02*	18,37*
BC-AFG (µg/m <sup>3</sup> )*	100	0,42*	7,80*	2,77*	1,78*	BC-AFG (µg/m <sup>3</sup> )*	100	0,09*	2,58*	0,80*	0,57*
Na	100	6,17	173,40	33,57	28,63	Na	100	12,02	355,10	90,64	61,52
Mg	32	5,90	82,27	36,75	18,79	Mg	90	34,59	584,70	157,99	108,47
Al	100	9,73	285,40	123,35	66,38	Al	100	67,68	4622,00	1905,16	1014,22
Si	100	20,13	396,70	163,67	89,66	Si	100	129,20	6223,00	2603,35	1321,62
Р	60	1,58	15,55	6,89	3,47	Р	99	7,38	67,38	28,64	12,69
S	100	58,75	1141,00	384,62	240,55	S	99	27,84	672,70	156,85	120,16
Cl	86	2,61	63,57	17,03	12,99	Cl	100	3,70	123,80	42,05	25,67
K	100	49,72	1080,00	374,48	249,81	К	100	33,42	1495,00	517,06	318,62
Ca	100	3,92	133,40	23,71	17,22	Ca	100	23,75	1972,00	430,32	315,51
Sc	99	0,00	0,05	0,02	0,01	Sc	100	0,01	0,68	0,29	0,16
Ti	100	0,55	18,03	7,60	4,26	Ti	100	3,84	274,80	99,49	58,80
V	100	0,09	4,33	0,78	0,72	V	100	0,16	10,93	3,64	2,20
Cr	13	0,89	7,19	3,26	2,04	Cr	46	0,46	7,95	3,03	1,73
Mn	100	0,12	2,92	1,32	0,70	Mn	100	0,53	46,90	15,52	9,78
Fe	100	15,05	430,50	163,95	92,60	Fe	100	113,40	4393,00	1693,41	856,14
Co	38	0,01	0,11	0,03	0,02	Co	98	0,02	0,50	0,20	0,10
Ni	24	0,08	1,20	0,32	0,26	Ni	47	0,30	2,18	0,91	0,43
Cu	98	0,11	5,22	0,96	0,85	Cu	100	0,24	6,37	2,19	1,32
Zn	100	0,86	10,74	4,66	2,56	Zn	100	0,77	18,59	6,81	4,01
Ga	53	0,01	0,12	0,05	0,03	Ga	99	0,02	1,25	0,45	0,24
As	98	0,01	0,49	0,12	0,10	As	94	0,04	1,91	0,50	0,33
Se	15	0,04	0,58	0,25	0,14	Se	33	0,07	0,59	0,23	0,12
Br	93	0,56	13,76	4,35	2,79	Br	42	0,74	11,76	3,59	2,72
Rb	57	0,43	6,38	1,94	1,40	Rb	91	0,74	8,11	3,19	1,62
Sr	1	0,52	0,52	0,52	-	Sr	70	0,59	5,73	2,41	1,23
Zr	11	0,35	1,05	0,59	0,22	Zr	95	0,73	16,65	4,14	2,41
Nb	1	1,01	1,01	1,01	-	Nb	3	0,95	1,69	1,32	0,37
Mo	1	0,18	0,18	0,18	-	Мо	32	0,05	0,48	0,19	0,10
Ag	2	0,05	0,32	0,18	0,19	Ag	3	0,15	0,94	0,54	0,40
Cd	21	0,07	1,70	0,41	0,34	Cd	15	0,10	1,31	0,41	0,35
Sn	11	1,96	12,92	7,19	3,62	Sn	5	5,39	73,42	24,18	28,31
Sb	100	0,04	1,66	0,33	0,26	Sb	100	0,01	0,81	0,13	0,14
Ι	100	0,15	6,15	1,54	1,00	Ι	95	0,07	3,05	0,69	0,72
Cs	53	0,01	0,10	0,03	0,02	Cs	96	0,02	0,32	0,11	0,06
Ba	39	0,40	4,76	1,86	1,05	Ba	97	3,43	47,98	15,97	8,55
La	98	0,02	0,15	0,06	0,03	La	100	0,03	2,02	0,81	0,43
Ce	1	0,89	0,89	0,89	-	Ce	77	0,48	4,97	2,05	1,02
Sm	100	0,00	0,02	0,01	0,00	Sm	100	0,00	0,32	0,13	0,07
W	25	0,01	0,10	0,02	0,02	W	96	0,01	0,27	0,07	0,05
Pb	99	0,37	18,85	2,72	2,50	Pb	96	0,70	15,46	4,28	2,63
Th	70	0,01	0,16	0,05	0,03	Th	100	0,02	0,97	0,38	0,20

Tabela 2 – Concentrações elementares médias obtidas para o material particulado fino e grosso na campanha de amostragem em Cuiabá na estação seca.

D.P. = Desvio Padrão

CAMPANHA DE AMOSTRAGEM EM CUIABÁ - ESTAÇÃO ÚMIDA											
Material Particulado Fino						Material Particulado Grosso					
Elementos	Nº. Amostras	Mínimo (ng/m <sup>3</sup> )	Máximo (ng/m <sup>3</sup> )	Média (ng/m <sup>3</sup> )	D.P. (ng/m <sup>3</sup> )	Elementos	Nº. Amostras	Mínimo (ng/m <sup>3</sup> )	Máximo (ng/m <sup>3</sup> )	Média (ng/m <sup>3</sup> )	D.P. (ng/m <sup>3</sup> )
MPF (µg/m <sup>3</sup> )*	78	0,89*	17,94*	3,82*	2,63*	MPG (µg/m <sup>3</sup> )*	78	4,09*	30,77*	11,35*	6,05*
BC-AFG (µg/m <sup>3</sup> )*	78	0,24*	3,60*	0,77*	0,46*	BC-AFG (µg/m <sup>3</sup> )*	78	0,08*	0,76*	0,27*	0,15*
Na	77	1.06	73.45	14.53	15.57	Na	78	5.47	138.90	41.43	31.94
Mg	31	3.23	61.14	13.63	12.10	Mg	74	9.41	481.30	60.36	64.30
Al	78	9.31	167.00	48.64	35.24	Al	78	59.74	2435.00	661.39	516.62
Si	78	15.09	224.20	70.26	46.27	Si	78	94.85	3482.00	919.50	688.94
Р	44	0.68	8.35	2.41	1.72	Р	78	6.25	46.80	20.54	6.34
S	78	30.83	502.40	150.90	97.64	S	78	17.59	192.20	69.81	40.65
Cl	57	0.51	81.84	6.80	11.41	Cl	78	4.85	66.88	20.76	13.86
K	78	13.70	385.60	70.51	57.17	Κ	78	58.64	684.40	183.83	113.33
Ca	77	1.92	165.70	13.42	19.33	Ca	78	15.32	3153.00	226.70	388.80
Sc	77	0.00	0.03	0.01	0.01	Sc	78	0.01	0.36	0.10	0.08
Ti	77	0.58	12.75	2.91	2.24	Ti	78	2.82	112.90	30.62	25.00
V	78	0.03	2.83	0.44	0.41	V	78	0.17	6.31	1.63	1.32
Cr	6	0.71	2.27	1.17	0.59	Cr	44	0.34	2.71	0.98	0.52
Mn	78	0.11	1.74	0.48	0.30	Mn	78	0.57	14.73	4.15	2.99
Fe	78	6.43	274.50	76.55	56.70	Fe	78	70.37	2526.00	782.25	534.63
Co	36	0.00	0.03	0.01	0.01	Со	78	0.01	0.26	0.07	0.05
Ni	30	0.02	0.43	0.13	0.09	Ni	30	0.11	1.85	0.52	0.44
Cu	76	0.08	3.17	0.44	0.40	Cu	78	0.18	2.72	0.94	0.60
Zn	78	0.35	5.17	1.74	1.02	Zn	78	0.77	9.19	3.19	1.88
Ga	47	0.00	0.11	0.02	0.02	Ga	77	0.03	0.75	0.17	0.13
As	77	0.01	0.30	0.07	0.05	As	75	0.02	0.69	0.15	0.13
Se	17	0.02	0.18	0.07	0.04	Se	27	0.02	0.21	0.07	0.04
Br	64	0.23	4.24	0.90	0.67	Br	26	0.14	1.91	0.53	0.45
Rb	34	0.08	1.06	0.37	0.25	Rb	74	0.24	3.85	1.03	0.72
Sr	4	0.07	0.28	0.14	0.10	Sr	47	0.14	6.51	0.92	1.06
Zr	8	0.09	0.90	0.35	0.25	Zr	73	0.20	7.68	1.56	1.24
Nb	1	0.33	0.33	0.33	-	Nb	2	0.27	0.45	0.36	0.12
Mo	-	-	-	-	-	Mo	36	0.02	0.22	0.07	0.04
Cd	29	0.03	0.73	0.13	0.13	Cd	16	0.05	0.35	0.14	0.09
Sn	11	0.34	9.43	2.66	3.02	Sn	1	5.10	5.10	5.10	-
Sb	78	0.03	2.57	0.20	0.32	Sb	78	0.01	0.52	0.05	0.06
Ι	78	0.03	2.07	0.22	0.27	Ι	77	0.02	0.62	0.13	0.11
Cs	19	0.00	0.02	0.01	0.00	Cs	75	0.00	0.14	0.04	0.03
Ba	45	0.19	1.64	0.73	0.38	Ba	77	1.33	21.53	6.08	4.07
La	77	0.01	0.07	0.02	0.02	La	78	0.02	0.99	0.28	0.20
Ce	1	0.17	0.17	0.17	-	Ce	68	0.10	2.40	0.64	0.45
Sm	78	0.00	0.01	0.00	0.00	Sm	78	0.00	0.15	0.05	0.03
W	27	0.00	0.05	0.01	0.01	W	75	0.01	0.08	0.03	0.02
Pb	78	0.26	5.79	1.16	0.90	Pb	77	0.33	7.37	2.12	1.60
Th	63	0.00	0.05	0.02	0.01	Th	78	0.02	0.77	0.15	0.13

Tabela 3 – Concentrações elementares médias obtidas para o material particulado fino e grosso na campanha de amostragem em Cuiabá na estação úmida.

D.P. = Desvio Padrão

Foram excluídos os dados espúrios (*Outliers*). Os dados espúrios representam valores esporádicos que não representam à base de dados como um todo, mas sim um evento que pode ter sido realmente medido, porém único, ou uma contaminação na medida. Os dados espúrios podem influenciar na determinação dos fatores na análise de componentes principais de forma decisiva, sem estar de fato representando a variabilidade média da base de dados como um todo. Em geral o número de dados espúrios é pequeno, não atingindo mais de 1% da base de dados, portanto estes podem se eliminados sem acarretar uma alteração significativa na análise das mesmas (GERAB, 1996; CASTANHO, 1999).

A seguir é apresentada uma comparação entre as concentrações elementares médias obtidas nas campanhas de amostragens dos anos de 1992, 1993, 1994 e 1995 na cidade de Cuiabá. As comparações das concentrações elementares relativas à massa do particulado fino e grosso para as estações secas são apresentadas nas figuras 14 e 15 respectivamente.





Figura 14 – Fração das concentrações elementares relativas ao particulado fino, obtido para a estação seca nos anos de 1992 a 1995.

Na comparação das frações de concentração elementar do particulado fino para os quatro anos de amostragens, nota-se na figura 14, que há um aumento significativo da concentração do *black carbon*, o qual se deve possivelmente, ao aumento das queimadas na região. O S apresenta uma redução significativa ao longo dos quatro anos e os elementos característicos de poeira do solo, como Al, Si, Ti e Fe, apresentaram pequenas variações, com exceção no ano de 1993 os quais tiveram um aumento nas suas concentrações.



Figura 15 - Fração das concentrações elementares relativas ao particulado grosso, obtido para a estação seca nos anos de 1992 a 1995.

Verifica-se na figura 15, que a comparação das frações de concentração elementar do particulado grosso apresenta um aumento dos elementos Al, Si, K, Ca e Fe nos quatro anos com relação à concentração elementar do particulado fino. Elementos com Ga, Nb, La, Ce e Th aparecem em pequenas frações apenas no particulado grosso. A fração de concentração de *black carbon*, embora seja reduzida em relação à fração de concentração encontrada no filtro fino, ainda se faz presente no filtro grosso. A pequena variabilidade encontrada no decorrer dos anos na análise indica pouca variação da composição elementar relativa à massa do particulado emitido de um ano para outro.

As figuras 16 e 17 mostram a comparação das frações de concentração elementares relativa à massa do particulado fino e grosso para as estações úmidas nos anos 92/93, 93/94 e 94/95.



### Fração das Concentrações Elementares - Particulado Fino Estação úmida

Figura 16 – Fração das concentrações elementares, com relação ao particulado fino, obtido para a estação úmida dos anos 92/93, 93/94 e 94/94.

Nas estações úmidas há uma redução significativa das concentrações dos elementos na atmosfera devido à remoção dos aerossóis causada, principalmente pelas chuvas. A figura 16 mostra que na fração fina do material particulado é encontrada uma relativa contribuição dos aerossóis pirogênicos (componentes da queima de biomassa) como o BC, S, Cl, K, Zn, Br, Rb e I, embora os níveis de concentração absoluta fossem obviamente menores. As contribuições das frações elementares P, K e S indicam a presença dos aerossóis biogênicos (Componentes das emissões da vegetação). Por outro lado, as contribuições das frações elementares do Al, Si, Ti, e Fe (elementos característicos de poeira do solo) apontam para emissões de ressuspensão do solo.



Fração das Concentrações Elementares - Particulado Grosso Estação Úmida

Figura 17 – Fração das concentrações elementares , com relação ao particulado grosso, obtido para a estação úmida dos anos 92/93, 93/94 e 94/94.

As frações de concentrações elementares do particulado grosso nas estações úmidas apresentam um enriquecimento de I, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Pb e Th com relação ao anterior, mostradas na figura 16. Esses elementos apontam para emissões de poluentes urbanos provenientes das áreas urbanas da cidade de Cuiabá. As frações de concentrações elementares da ressuspensão de poeira do solo são evidenciadas pela contribuição do Al, Si, Ti e Fe. Relativamente às frações elementares do particulado grosso durante a estação seca, na estação úmida há um aumento significativo nas concentrações das frações elementares de Sn, Sb, Y, Nb, Mo e Cd. As demais frações apresentam pequenas variações.

# 2 - SÉRIE TEMPORAL DAS CONCENTRAÇÕES DO MATERIAL PARTICULADO INALÁVEL

A figura 18 mostra a série temporal da média das concentrações de particulado inalável ( $PM_{10}$ ), que representa a soma do particulado fino e grosso, das amostras coletadas nos anos de 1992 a 1995 na cidade de Cuiabá. Durante a estação seca os níveis de material particulado fino e grosso estiveram na faixa de 5 a 50 e 10 a 80 µg/m<sup>3</sup>, respectivamente.



Figura 18 – Série temporal das concentrações de material particulado inalável (PM<sub>10</sub>), dado pela soma do particulado fino e grosso, obtidos pela análise gravimétrica dos filtros do AFG.

É possível observar na figura 18 a variabilidade anual nos máximos de concentrações durante a estação seca. Essa variabilidade se deve aos fatores climáticos e econômicos e também aos padrões de precipitação. A susceptibilidade das concentrações de poluentes às condições meteorológicas é visível quando se observa as baixas concentrações do material particulado nos meses de novembro a maio comparado com os demais meses. Nesses meses há a ocorrência de intensas chuvas no período, e estas por sua vez promovem a remoção do particulado da atmosfera. A chuva também reduz a concentração de poeira do chão reduzindo o

material particulado do solo. O contrário ocorre nos meses de junho a outubro onde há uma estiagem com redução na precipitação. Observou-se que na estação seca a média de concentração do particulado grosso foi de  $64 \pm 15\%$  (± o desvio padrão da série de medidas) do PM<sub>10</sub>, enquanto na estação úmida esta razão sobe para 74 ± 10% do PM<sub>10</sub>. Na média o particulado grosso representa 69 ± 13% do particulado total inalável nas duas estações do ano.

As concentrações do material particulado inalável ( $PM_{10}$ ) podem atingir valores que chegam a mais de 130 µg/m<sup>3</sup> em média de alguns dias, devido às baixas umidades relativas e as altas temperaturas que caracterizam as estações secas, propiciando as ocorrências de queimadas na região. A atmosfera da cidade de Cuiabá possui concentração de material particulado suspenso dentro dos limites toleráveis pelas normas do CONAMA n°3/90, que estabelece padrão de qualidade de ar de 150 µg/m<sup>3</sup> para o material particulado inalável em médias de 24 horas.

São altas as concentrações de *black carbon* na fração fina do material particulado durante a estação seca na região (tabela 2), devido as grandes quantidades de incêndios que ocorrem nesse período. A figura 19 mostra uma série temporal da razão de BC/MPF. Esta razão indica uma alta variabilidade oscilando entre 8 e 44% com um valor médio de  $20 \pm 6,1\%$ .



Figura 19 – Série temporal da razão entre o *black carbon* e o material particulado fino (BC/MPF).

As figuras 20 e 21 mostram uma série temporal de 24 horas, obtidas das concentrações de *black carbon* medidas pelo Aetalômetro, nos anos de 1993 e 1994 respectivamente na cidade de Cuiabá. Observou-se que, de uma forma geral, as concentrações de *black carbon* acompanham a mesma variabilidade anual do particulado inalável obtido pelo AFG nos mesmos períodos. Na média dos períodos, obteve-se na estação seca 2,41  $\mu$ g/m<sup>3</sup> de BC e na estação úmida 0,73  $\mu$ g/m<sup>3</sup>. A variação do BC de uma estação para outra foi de 69,5% enquanto que a variação da massa do material particulado inalável foi de 66,8%. A redução das médias de concentrações de BC na estação úmida é também devido às chuvas que são freqüentes nesse período.



Campanha de Amostragem em Cuiabá 1993 Média de 24 horas

Figura 20 – Série temporal das concentrações de *black carbon*, em média de 24 horas obtidas pelo monitor Aetalômetro. Campanha de amostragem para o ano de 1993.



### Campanha de Amostragem em Cuiabá 1994 Média de 24 horas

Figura 21 – Série temporal das concentrações de *black carbon*, em média de 24 horas obtidas pelo monitor Aetalômetro. Campanha de amostragem para o ano de 1994.

# 3 – COMPARAÇÃO DE MEDIDAS REALIZADAS PELO AFG E O AETALÔMETRO

Durante as campanhas de amostragem realizadas em Cuiabá foi utilizado, além do AFG, o monitor Aetalômetro para medir as concentrações de *black carbon*, em 1993 e 1994. A seguir é feita uma comparação entre os resultados destes equipamentos.

A figura 22 mostra a série temporal das concentrações de *black carbon* obtidas pelos diferentes equipamentos. As medidas de BC obtidas por refletância do AFG apresentam-se em geral acima das medidas de BC do Aetalômetro. A metodologia utilizada no Aetalômetro e as medidas de refletância realizadas nos filtros do AFG baseiam-se nas propriedades de absorção de luz do material particulado. As diferenças encontradas entre as medidas de BC podem ser devido a alguns fatores. As concentrações de *black carbon* medidas no AFG foram obtidas das

amostras nos filtros Nuclepore coletadas no intervalo de tempo de 3 a 5 dias, enquanto as concentrações do BC foram obtidas em intervalos de tempo real em média de 24 horas pelo Aetalômetro.



Figura 22 – Série temporal das concentrações de *black carbon* (BC). Resultados obtidos no monitor Aetalômetro e no amostrador AFG. Comparações das medidas efetuadas nos anos de 1993 e 1994.

A figura 23 apresenta uma regressão linear entre as concentrações de BC do Aetalômetro e o AFG. Observa-se que não há uma boa correlação entre elas com R<sup>2</sup> em torno de 0,6.

A comparação da concentração de BC do aetalômetro com o AFG ficou um pouco prejudicada, devido à redução do número de resultados obtidos pelo aetalômetro que foram registrados em tempo real, em intervalos de 10 em 10 min, durante o período da campanha de amostragem dos anos de 1993 a 1994, enquanto os filtros do AFG foram amostrados em intervalos de 3 a 5 dias. A análise de refletância tem limitações para grandes concentrações de BC. Nas baixas concentrações (BC < 1  $\mu$ g/m<sup>3</sup>) os resultados são melhores.



Figura 23 – Regressão linear entre medidas de concentração de *black carbon*, obtidas pelo Aetalômetro e análise de refletância dos filtros finos do AFG em médias de 24 horas.

# **CAPÍTULO IV – ANÁLISE DOS RESULTADOS**

Os dados foram processados utilizando o *software* SPSS 12.0 *for Windows* (*Statistical Package for the Social Sciences*) que faz todas as operações necessárias à obtenção de componentes principais e agrupamento hierárquico, incluindo o tratamento prévio de padronização e escalonamento dos dados, que propiciarão na identificação e quantificação de fontes nas estações seca e úmida para os particulados fino e grosso.

# 1 – IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DO MATERIAL PARTICULADO FINO E GROSSO PARA A ESTAÇÃO SECA

#### 1.1 – Análise de Componentes Principais das frações fina e grossa

A análise de componentes principais obtida para o material particulado fino e grosso foi realizada sobre uma extensa base de dados com 49 variáveis e 99 amostras (para a ACP do particulado fino foi retirado o elemento Ge). A tabela 4 apresenta a matriz das cargas fatoriais (*factor loadings*) obtida para as frações fina e grossa do material particulado da estação seca. As comunalidades que apresentam os maiores valores indicam que as componentes obtidas explicam a maior parte da variabilidade de cada variável.

A comunalidade é importante para se controlar a validade da ACP. Comunalidade muito baixa para determinada variável significa que o modelo não explica satisfatoriamente esta variável, devendo ser reavaliado ou incluído mais uma componente (CASTANHO, 1999).
	Erecão Fire				Freeão Oreano				
	0	Fração Fina		•					
Variáveis	de Biomassa	Ressuspensão de poeira	Urbano 1	Urbano 2	Comuna- lidade	Ressuspensão de poeira	de Biomassa	Aerossol Biogênico	Comuna- lidade
MD	0.97	0.28	0.18	0.02	0.00	0.76	0.52	0.06	0.00
	0.07	0.20	-0.10	0.02	0.90	0.70	0.52	0.00	0.90
6	0.02	0.42	-0.23	0.04	0.94	0.70	0.59	0.13	0.09
S K	0.00	0.15	0.00	0.07	0.00	0.51	0.04	0.23	0.04
r. V	0.05	0.42	-0.14	0.02	0.94	0.81	0.46	0.09	0.94
ř	-0.01	-0.29	0.36	-0.04	0.94	-0.79	-0.15	-0.26	0.00
	0.78	0.36	-0.09	-0.10	0.86	0.42	0.56	-0.02	0.87
	0.76	0.18	0.06	0.07	0.69	0.63	0.53	-0.06	0.76
Br	0.72	0.27	-0.03	-0.05	0.75	0.04	0.61	0.12	0.74
Sr	-0.69	-0.36	0.40	-0.05	0.81	0.41	0.62	-0.17	0.64
Zn	0.64	0.58	-0.18	0.28	0.90	0.64	0.52	0.26	0.81
Lu	-0.60	-0.28	0.56	-0.02	0.89	0.88	0.10	-0.05	0.79
Ва	-0.56	0.10	0.44	0.23	0.72	0.88	0.20	0.18	0.88
Zr	-0.55	-0.07	0.41	-0.03	0.68	0.81	0.20	0.00	0.72
Si	0.21	0.95	-0.09	0.07	0.96	0.96	0.22	0.03	0.98
Fe	0.13	0.95	0.02	0.07	0.94	0.95	0.17	0.10	0.97
AI	0.20	0.95	-0.02	0.02	0.95	0.96	0.22	-0.01	0.98
Sc	0.21	0.95	-0.02	0.08	0.96	0.97	0.18	0.02	0.98
Sm	0.26	0.94	-0.02	0.09	0.97	0.96	0.18	0.04	0.97
Ti	0.24	0.94	-0.06	0.07	0.96	0.93	0.24	-0.02	0.94
La	0.27	0.90	-0.05	0.11	0.92	0.96	0.15	0.05	0.97
Mn	0.49	0.76	-0.12	0.18	0.90	0.78	0.47	0.08	0.88
Ca	0.31	0.47	-0.08	-0.06	0.45	0.52	0.61	0.02	0.73
Cr	-0.33	-0.06	0.79	-0.11	0.79	-0.04	0.01	0.13	0.79
Co	-0.14	0.05	0.72	0.13	0.60	0.89	0.20	0.05	0.91
Eu	-0.48	-0.29	0.59	0.13	0.74	0.47	-0.14	0.16	0.77
As	0.16	0.37	-0.56	0.44	0.76	0.62	0.33	-0.25	0.82
Mg	-0.15	0.10	0.54	0.21	0.80	0.53	0.55	-0.13	0.70
Mo	-0.53	-0.14	0.33	-0.15	0.84	-0.02	0.00	0.00	0.80
Se	-0.19	-0.16	0.45	0.03	0.78	-0.01	-0.20	-0.25	0.69
Rb	0.37	0.07	0.40	-0.03	0.73	0.69	0.24	-0.02	0.59
V	0.09	0.40	0.02	0.71	0.79	0.86	0.27	0.09	0.88
Ni	-0.46	0.04	0.34	0.64	0.82	0.23	0.35	-0.28	0.57
Pb	0.22	0.11	-0.08	0.56	0.62	0.53	0.28	0.12	0.59
Ag	-0.54	-0.28	0.43	0.01	0.94	-0.28	-0.05	-0.09	0.96
Th	-0.17	0.41	0.35	-0.10	0.75	0.95	0.17	0.06	0.97
Cu	0.44	0.18	-0.04	0.39	0.74	0.73	0.28	0.25	0.78
Cd	-0.31	-0.05	0.08	-0.04	0.76	-0.11	0.03	-0.02	0.87
Sb	0.18	0.44	-0.21	0.30	0.77	0.37	0.56	0.22	0.83
Р	-0.02	0.10	0.09	0.05	0.81	0.53	0.49	0.21	0.66
Au	0.00	0.05	0.01	0.14	0.80	0.24	0.18	0.66	0.59
Ce	-0.19	-0.35	0.38	-0.22	0.66	0.58	-0.09	-0.19	0.61
Cs	-0.10	0.17	0.15	0.31	0.65	0.92	0.19	0.05	0.91
Ga	-0.12	0.28	0.06	0.08	0.77	0.82	0.28	-0.02	0.81
Ge	-	-	-	-	-	-0.74	-0.01	-0.41	0.79
In	-0.49	0.09	0.38	-0.07	0.69	-0.03	-0.04	-0.14	0.83
Na	0.28	0.06	0.03	-0.07	0.65	0.49	0.23	-0.29	0.55
Nb	-0.68	-0.26	0.35	-0.03	0.73	-0.56	-0.01	-0.25	0.77
Sn	-0.30	-0.16	-0.15	-0.04	0.76	-0.34	-0.18	-0.14	0.88
W	-0.11	-0.05	0.05	0.00	0.73	0.46	0.04	0.14	0.67
Autovalor	17.95	6.48	2.99	1.83	-	26.25	4.75	1.17	-

Tabela 4 – Matriz das cargas fatoriais (*factor loadings*) obtida a partir da ACP das frações fina e grossa do aerossol amostrado em Cuiabá durante a estação seca. Estação Seca

Na fração fina, após a rotação VARIMAX, quatro componentes foram identificadas, explicando 80,0% da variabilidade dos dados. Uma componente carregada com MP, BC, K, S, Cl, Br, Zn e I, estão associados com a queima de biomassa (emissão de aerossóis pirogênicos). Outra componente está altamente carregada com elementos Al, Si, Fe, Ti, Sc, La, Sm, Mn, Ca e Th e são atribuídos à ressuspensão de poeira do solo. Duas componentes urbanas, denominadas de urbano 1 e urbano 2, por apresentarem, distintamente, cargas fatoriais de elementos traçadores ou característicos de poluição urbana. Uma carregada com os elementos V, Cu, As, Sb e Pb e outra com Co e Eu, estas componentes podem estar associadas com as emissões de poluição da área urbana de Cuiabá.

A ACP identificou, após a rotação VARIMAX, três componentes na fração grossa do particulado explicando 80,7% da variabilidade dos dados. A primeira é atribuída a ressuspensão de poeira do solo e está altamente carregada com os elementos Fe, Al, Si, Ti, Sc, Th, Sm, La e também Ca, V, Mn, K, MP e Pb estão correlacionados com esta componente. A presença do Pb sugere que o aerossol de poluição da área urbana pode também ser incluído nesta componente, de acordo com ECHALAR et al., 1998. A segunda componente é atribuída às emissões da queima de biomassa, entretanto pode ser notado que deve haver alguma contribuição de emissões biogênicas e os seguintes elementos estão associados a esta componente: MP, Cl, S, I, K, Br, Sr, e Mn. A terceira componente mostra a presença do P, indicando que pode lhe ser atribuída às emissões biogênicas.

### 1.2 – Análise por Agrupamento das frações fina e grossa

A Análise hierárquica de Agrupamentos (HCA), do inglês *hierarchical cluster analysis*, é um método multivariado de aprendizagem não supervisionada. O objetivo da HCA é exibir os dados em um espaço bidimensional, de maneira a enfatizar os seus agrupamentos e padrões naturais. Assume-se que a distância entre os pontos (objetos ou variáveis) reflete a similaridade de suas propriedades, portanto quanto mais próximos estiverem os pontos no espaço amostral, mais similares eles serão. Os resultados são fornecidos na forma de dendogramas, que agrupam objetos ou variáveis em função das similaridades (variando de 0, para similaridade total, até 25, para total dissimilaridade) ou das distâncias. Existem várias maneiras de agrupar os pontos. As medidas de similaridade mais usadas são a distância euclidiana e o coeficiente de correlação. As técnicas de agrupamento mais usadas são as baseadas na distância do ponto vizinho mais próximo e na distância média dos outros pontos. O dendograma, portanto, relaciona os elementos que têm grau de semelhança e associação por agrupamento das componentes principais, obtidas na ACP, os quais caracterizam as fontes ou processos de formação de poluentes.

Para análise de Agrupamento hierárquico de variáveis foram realizadas sobre as mesmas bases de dados da estação seca utilizadas na ACP. Foi aplicado o método Ward, do SPSS, que é considerada uma das melhores estratégias para agrupamento hierárquico. A figura 24 mostra os dendogramas relativos à análise por agrupamento com a finalidade de fornecer uma idéia qualitativa do grau de associação entre os elementos dos aerossóis fino e grosso, para a estação seca. Os números situados na horizontal da parte superior da figura do dendograma (de 0 a 25) representam o coeficiente de semelhança que agrupam os elementos das componentes principais obtidas na ACP. Os números na vertical, correspondem a ordem seqüencial do MP, BC e dos 47 elementos da base de dados utilizados na ACP.

Conforme mostrou a ACP, foi identificado um agrupamento com elementos que caracterizam a queima de biomassa tais com o BC, MP, K, I, Br e S, tanto na fração fina como na fração grossa do aerossol amostrado durante a estação seca. Um segundo grupo com elementos característicos de poeira solo, Al, Sc, Sm, Si, Fe, La e Mn. A análise por agrupamento ratifica o grupo de elementos associados à poluição urbana retida na fração fina do aerossol, tais como V, Cu, As, Sb e Pb. Na fração grossa (figura 24b) a análise por agrupamento complementa a ACP, identificando o P como um elemento característico com emissões biogênicas, associado com K, S e Mn.



a) Estação seca - Fração fina





Figura 24 – Dendogramas obtidos pela análise de agrupamento utilizando as variáveis obtidas na estação seca dos aerossóis a) fino e b) grosso.

# 1.3 – Análise de Componentes Principais Absoluta das frações fina e grossa.

A figura 25 mostra a média de contribuição estimada pela análise de componentes principais absoluta (APCA) para cada componente identificada na massa do particulado fino e grosso associada a cada fonte. A componente urbana na fração fina contribui apenas com 15% do MPF. A queima de biomassa é claramente uma fonte dominante na estação seca, com uma contribuição média com cerca de 64% do MPF. A ressuspensão de poeira solo é responsável, em média, com cerca de um quinto do MPF.

A ressuspensão do solo é uma fonte principal do particulado grosso em Cuiabá durante a estação seca. Como mostra a figura 25b, ela é em média, responsável por cerca de 57% do MPG. As emissões biogênicas e a queima de biomassa contribuem com 4 e 39% do MPG, respectivamente.



#### Fontes de Emissão de MPF Estação Seca

(a)



Figura 25 – Contribuições das fontes de emissões de material particulado a) fino e b) grosso em termos da porcentagem média da massa do aerossol durante a estação seca.

### 2 – IDENTIFICAÇÃO DE FONTES DO MATERIAL PARTICULADO FINO E GROSSO PARA A ESTAÇÃO ÚMIDA

### 2.1 – Análise de Componentes Principais das frações fina e grossa

A análise de componentes principais foi realizada sobre a base de dados das frações fina e grossa do particulado com 49 variáveis e 80 amostras, obtidos na estação úmida (para a ACP do particulado fino foi retirado o elemento Ge). A tabela 5 apresenta a matriz das cargas fatoriais (*factor loadings*) obtida para as frações fina e grossa do material particulado da estação úmida e suas respectivas comunalidades.

Após a análise de componentes principais (ACP) com a rotação VARIMAX, cinco componentes foram identificadas, na fração fina do aerossol, explicando 86,8% da variabilidade dos dados. A primeira componente está altamente carregada com os elementos Lu, Sr, Cr, Co, Mo, Th, Rb, Ag, Ba, Ce e In e lhe foi atribuída às emissões biogênicas. Entretanto, alguns elementos desta componente podem estar associados à queima de biomassa e às emissões urbanas. A segunda componente mostra uma alta associação com os elementos Al, Fe, Si, Sc, Sm, Ti, La, Mn e Ca, que têm características de composição do solo, portanto, essa componente foi identificada como ressuspensão de poeira do solo. As componentes três e cinco estão altamente carregadas com os seguintes elementos As, Pb, Cu, Sb, Zn, V e Ni, que estão associados às emissões de poluição da área urbana de Cuiabá. A quarta componente apresenta os elementos I, Sn e BC, e foi atribuída à queima de biomassa.

A ACP identificou quatro componentes na fração grossa do aerossol, após a rotação VARIMAX, explicando 87,8% da variabilidade dos dados. A primeira componente está altamente carregada com os elementos característicos do solo (Fe, Al, Si, Ti), a essa componente foi atribuída a ressuspensão de poeira do solo. Também está correlacionado com esta componentes a MP, K, Mn, Sc, Th e o Pb. A segunda e terceira componentes estão associadas a elementos que podem estar indicando uma fonte de poluição urbana, tais como: Br, Mo, Ag, As, Cu e Pb. A terceira componente está carregada com S, Sr, Ca, Mg e P, e lhe foi atribuída às emissões biogênicas.

Fração Fina							Fração Grossa				
Variáveis	Aerossol	Ressusp.	Urbano	Queima de	Urbano	Com.	Ressusp.	Urbano	Aerossol	Urbano	Com.
	Biogênico	de poeira	1	Biomassa	2		de poeira	1	Biogênico	2	
PM	-0.81	0.41	0.08	0.02	0.11	0.92	0.95	-0.07	0.23	0.15	0.99
BC	-0.67	0.55	0.12	0.26	0.22	0.91	0.87	-0.01	0.21	0.30	0.94
S	-0.66	0.34	0.05	-0.14	0.21	0.79	0.68	0.28	0.36	0.32	0.82
К	-0.79	0.44	0.05	0.09	0.15	0.94	0.97	-0.01	0.20	0.07	0.98
Y	0.84	-0.43	-0.12	-0.15	0.00	0.95	-0.03	0.25	-0.03	0.06	0.86
I	-0.77	0.40	0.02	0.28	0.05	0.92	0.83	0.26	0.06	-0.01	0.79
CI	-0.25	-0.03	0.04	-0.68	0.06	0.78	0.52	-0.24	0.20	0.11	0.63
Br	-0.34	0.14	0.10	0.15	0.28	0.82	-0.26	0.85	0.09	-0.09	0.87
Sr	0.64	-0.46	-0.01	-0.07	-0.06	0.78	0.33	-0.13	0.80	0.06	0.84
Zn	-0.25	0.35	0.66	0.12	0.38	0.85	0.79	0.03	0.29	0.33	0.89
Lu	0.90	-0.23	-0.05	-0.04	-0.09	0.88	0.92	-0.06	0.15	0.04	0.88
Ba	0.86	0.12	-0.09	0.03	0.14	0.82	0.93	-0.01	0.12	0.16	0.94
Zr	0.54	0.05	-0.09	-0.30	0.05	0.88	0.79	-0.21	-0.38	-0.02	0.84
Si	-0.31	0.93	0.04	-0.05	0.05	0.97	0.93	-0.21	0.22	0.14	0.98
Fe	-0.14	0.95	0.08	0.06	-0.03	0.95	0.95	-0.02	0.10	0.18	0.96
AI	-0.24	0.95	0.06	-0.03	-0.03	0.97	0.98	-0.10	0.06	0.08	0.99
Sc	-0.12	0.95	0.07	-0.03	0.07	0.96	0.97	-0.10	0.07	0.15	0.99
Sm	-0.16	0.96	0.10	0.02	0.09	0.98	0.98	-0.09	0.06	0.13	0.99
Ti	-0.32	0.91	0.08	0.01	0.12	0.98	0.94	-0.16	0.15	0.22	0.98
La	-0.22	0.94	0.06	0.08	0.12	0.97	0.98	-0.07	0.06	0.11	0.99
Mn	-0.36	0.80	0.09	0.10	0.33	0.92	0.95	-0.16	0.17	0.16	0.98
Ca	-0.32	0.36	-0.04	-0.18	0.05	0.84	0.28	-0.16	0.90	0.11	0.95
Cr	0.83	-0.19	-0.06	-0.14	0.16	0.82	-0.03	0.88	-0.13	0.06	0.83
Co	0.73	0.33	0.00	-0.01	-0.01	0.82	0.94	-0.03	0.19	0.16	0.96
Eu	0.82	-0.34	0.01	-0.09	0.01	0.90	0.12	0.83	-0.12	0.17	0.78
As	-0.48	0.27	0.27	0.08	0.56	0.78	0.46	-0.10	0.15	0.46	0.85
Mg	0.12	0.14	-0.04	0.26	-0.09	0.89	0.48	-0.22	0.79	0.09	0.93
Мо	0.84	-0.26	-0.18	0.03	-0.20	0.89	0.04	0.53	-0.12	-0.38	0.87
Se	0.69	-0.30	-0.02	0.01	0.01	0.70	-0.16	0.75	-0.21	0.06	0.79
Rb	0.78	-0.07	-0.07	-0.18	0.18	0.74	0.76	0.00	-0.51	-0.06	0.90
V	0.03	0.48	0.10	0.03	0.77	0.91	0.88	0.12	0.12	0.28	0.93
Ni	0.57	0.03	0.11	-0.06	0.74	0.91	0.43	0.36	0.56	0.11	0.88
Pb	-0.05	0.12	0.97	0.00	0.06	0.97	0.71	0.17	0.11	0.58	0.91
Ag	0.88	-0.36	0.01	-0.04	0.05	0.98	-0.25	0.88	-0.09	-0.11	0.91
Th	0.76	0.27	0.01	-0.06	-0.08	0.82	0.84	-0.06	0.45	0.12	0.95
Cu	-0.01	0.01	0.98	-0.01	-0.03	0.97	0.52	-0.01	0.16	0.70	0.82
Cd	0.59	0.08	0.32	-0.10	0.08	0.89	-0.35	0.47	-0.09	-0.22	0.91
Sb	-0.06	0.44	0.49	-0.09	0.26	0.85	0.37	-0.02	0.07	0.73	0.90
Р	-0.04	-0.35	-0.03	0.01	0.19	0.83	0.12	-0.29	0.60	-0.01	0.55
Au	0.12	-0.28	0.05	-0.09	-0.12	0.85	0.01	-0.05	-0.04	-0.02	0.89
Ce	0.72	-0.26	0.01	0.07	-0.23	0.77	0.59	0.20	-0.41	0.09	0.91
Cs	0.77	-0.29	0.11	-0.12	0.16	0.83	0.93	-0.12	0.19	0.09	0.93
Ga	0.32	0.28	0.11	0.23	0.03	0.79	0.75	0.00	0.09	0.18	0.95
Ge	-	-	-	-	-	-	0.11	0.30	0.55	0.04	0.75
In	0.79	-0.06	-0.06	0.01	-0.09	0.93	0.30	0.36	0.11	-0.08	0.91
Na	-0.79	0.06	-0.07	-0.23	-0.01	0.86	0.65	-0.16	0.18	0.04	0.67
Nb	0.84	-0.31	-0.07	0.04	-0.01	0.88	-0.57	0.47	-0.41	-0.16	0.85
Sn	-0.15	-0.04	-0.01	0.93	0.01	0.91	-0.60	0.29	-0.05	-0.13	0.76
W	0.75	-0.10	0.00	0.11	0.06	0.71	0.55	0.02	0.20	-0.07	0.84
autovalor	21.07	8.41	3.48	2.60	1.89	-	26.09	6.30	3.99	3.34	-

Tabela 5 – Matriz dos autovetores (*factor loadings*) obtida a partir da ACP, das frações fina e grossa do aerossol amostrado em Cuiabá durante a estação úmida. Estação Úmida

### 2.2 – Análise por Agrupamento das frações fina e grossa

A análise de agrupamento hierárquico foi realizada sobre a base de dados do material particulado fino e grosso para a estação úmida, produzindo os dendogramas mostrados nas figuras 26a e 26b.





b) Estação úmida - Fração grossa

Figura 26 – Dendogramas obtidos pela análise de agrupamento utilizando as variáveis obtidas na estação úmida dos aerossóis a) fino e b) grosso.

Os dois dendogramas mostram para a estação úmida as frações fina e grossa do aerossol, uma associação entre o grupo de elementos característicos do solo, como o La, Sm, Al, Sc, Ti, Fe e Mn. A análise de agrupamento mostra no dendograma uma associação de elementos provenientes de emissões da queima de biomassa, como K, I, Na, S, BC e MP. Outro agrupamento destacado pelos dendogramas das duas frações, são os elementos associados à poluição urbana, tais como V, Ni, Cu, Sb, As e Pb. Na fração grossa do aerossol (figura 26b) o dendograma agrupa os elementos traçadores da fonte de emissões biogênicas, como o Mg, Ca, Sr e P.

# 2.3 – Análise de Componentes Principais Absoluta das frações fina e grossa.

A figura 27a mostra de forma ilustrativa a porcentagem de concentração de particulado fino medida, associada a cada fonte. Os resultados da ACPA para o particulado fino na cidade de Cuiabá durante a estação úmida evidenciam as emissões biogênicas como uma fonte dominante das partículas finas, contribuindo com cerca de 58% do MPF. As demais fontes, tais como, ressuspensão de poeira do solo, poluição urbana e queima de biomassa são responsáveis por 28, 13 e 1% do MPF, respectivamente.





Figura 27 – Contribuições das fontes de emissões de material particulado a) fino e b) grosso em termos da porcentagem média da massa do aerossol durante a estação úmida.

Os resultados da ACPA (figura 27b) ressaltam que, também na estação úmida a ressuspensão de poeira do solo é uma fonte dominante das partículas grossas, contribuindo com cerca de 68% do MPG. A poluição urbana e as emissões biogênicas são responsáveis, cada uma, por 16% do MPG.

## CAPÍTULO V - CONCLUSÃO

Recorrendo a metodologias analíticas e de amostragem, foi possível obter a identificação, caracterização e quantificação das principais fontes de emissões de poluentes para a região urbana da cidade de Cuiabá. Em campanha de amostragem em longo prazo, foi coletada uma extensa base de dados com informações sobre o aerossol atmosférico.

Durante o período da estação seca foi observada grande variabilidade das concentrações atmosféricas de material particulado inalável, mostrando uma marcante sazonalidade, com valores de 130  $\mu$ g m<sup>-3</sup> ou mais durante os meses de agosto e setembro todos os anos.

Foram identificadas três principais fontes de emissão de aerossol: queima de biomassa, emissões de biogênico natural de vegetação e ressuspensão de poeira do solo. O estudo analítico também identificou pequenas contribuições de fontes urbanas locais, as quais atingiram cerca de 15% da massa do aerossol na estação úmida.

Uma grande diferença na contribuição de cada fonte de emissão de material particulado na atmosfera foi observada entre as estações seca e úmida e para as frações fina e grossa. As emissões de queima de biomassa dominaram a moda fina do aerossol durante a estação seca, em virtude do aumento das queimadas na região com cerca de 64% da massa do aerossol.. Por outro lado, a ressuspensão de poeira do solo dominou a moda grossa nesta estação, com cerca de 57% da massa do aerossol. Durante a estação úmida os aerossóis biogênicos, que resultam das emissões naturais de vegetação, tiveram contribuições marcantes em ambas as frações fina e grossa do aerossol. Durante esta estação, a fração grossa foi dominada também pela ressuspensão de poeira do solo, contribuindo cm cerca de 68% da massa do aerossol.

A tabela 6 sintetiza a contribuição, em porcentagem, das fontes de emissão do material particulado fino e grosso obtida na ACPA, identificada pela ACP.

particulado_inito e grosso has estações seca e unitad.								
	Estaçã	io Seca	Estação Úmida					
Fontes	Fração Fina	Fração Grossa	Fração Fina	Fração Grossa				
Queima de Biomassa	64%	39%	1%	16%				
Ressuspensão de poeira	21%	57%	28%	68%				
Poluição Urbana	15%	-	13%	16%				
Aerossol Biogênico	-	4%	58%	-				

Tabela 6 – Contribuição das fontes de emissão de material particulado fino e grosso nas estações seca e úmida.

A observação na razão da concentração de *black carbon* (BC) para a concentração de massa do particulado fino (MPF), isto é, a participação do BC na fração fina do aerossol, mostra uma marcante sazonalidade associada à periodicidade das queimadas na estação seca. Isto sugere um grande impacto dos aerossóis pirogênicos na mudança do balanço radiativo da atmosfera, com conseqüências no ecossistema Amazônico. Os altos valores de concentrações do particulado fino na atmosfera podem causar significante espalhamento da radiação solar pelos aerossóis, possibilitando dessa maneira um aquecimento radiativo da atmosfera, devido às propriedades de absorção das partículas de *black carbon*.

#### 1 – Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestão para futuros trabalhos que poderão complementar o estudo de aerossóis atmosféricos em regiões urbanas da Amazônia segue alguns tópicos considerados como importantes e necessários.

A utilização de outros equipamentos pode ser útil na quantificação em modelos receptores, permitindo a identificação da emissão de material particulado para atmosfera de regiões urbanas. Por exemplo, o Monitor de Carbono para obtenção de concentrações de carbono orgânico e *black carbon* em tempo real. O monitor TEOM (*Tapered Oscilating Monitor*) para medir a concentração de particulado presente na atmosfera em tempo real. O impactador em cascata inercial MOUDI (*Micro Orifice Uniform Deposit Impactor*), com deposição uniforme utilizado para amostragem de particulado atmosférico, que permite a separação das partículas em diferentes intervalos de tamanhos e o Monitor de Gases DOAS (*Diferential Optical Absortion Spectroscopy*) que obtém concentração de gases por medidas de espectroscopia ótica.

Um estudo do perfil vertical das concentrações de aerossóis e gases na atmosfera juntamente com monitoramento meteorológico, tais como: o vento, a temperatura, umidade relativa do ar e a chuva, visando uma melhor compreensão na dinâmica destes compostos e nos processos de remoção e de envelhecimento das partículas na atmosfera. O conhecimento da composição e tamanho das partículas e suas propriedades higroscópicas possibilitariam identificar a influência destes compostos na formação de nuvens e na alteração das condições climáticas regionais.

Um estudo das propriedades óticas do aerossol urbano através de imagens por satélites visando identificar qual o impacto radiativo em escala regional.

### **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

### **BIBLIOGRAFIAS CITADAS**

ALHO, C. J. R. & MARTINS, E. S. **De Grão em Grão, o Cerrado Perde Espaço. Documento para discussão**. WWF/PROCER, Brasília, 1995.

ANDREAE, M. O. & CRUTZEN, P. J. Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. Science 276, 1052-1058, 1997.

ANDREAE, M. O. Biomass burning: Its history, use and distribution and its impact on environmental quality and global climate, in Global Biomass Burning: Atmospheric, Climate and Biospheric Implications, edited by J. S. Levine, 1991, p. 3-21, MIT Press, Cambridge Mass.

ANDREAE, M. O.; ANDERSON, B. E.; BLAKE, D. R.; BRAD SHAW, J. D.; COLLINS, J. E.; GREGORY, G. L.; SACHSE, G. W.; SHIPHAM, M. C. Influence of plumes from biomass on atmospheric chemistry over the equatorial and tropical South Atlantic during CITE 3. Journal of Geophysical Research 99D, 12793-12808, 1994.

ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; FISCHER, H.; FREITAS, S. R.; GREGOIRE, J. M.; HANSEL, A.; HOOR, P.; KORMANN, R.; KREJCI, R.; LANGE, L.; LELIEVELD, J.; LINDENGER, W.; LONGO, K.; PETERS, W.; de REUS, M.; SCHEEREN, B.; SILVA DIAS, M. A. F.; STRÖM, J.; van VELTHOVEN, P. F. J.; WILLIAMS, J. Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere

**by deep convection in the equatorial region**. Geophysical Research letters 28 (6), 951-954, 2001.

ANDREAE, M. O.; ALMEIDA, S. S.; ARTAXO, P.; BRANDÃO, C.; CARSWELL, F. E.; CICCIOLI, P.; CULF, A.; ESTEVES, J. L.; GASH, J.; GRACE, L.; KABAT, P.; LELIEVELD, J.; MALHI, Y.; MANZI, A. O.; MEIXNER, F. X.; NOBRE, A.; NOBRE, C.; RUIVO, M. A. de L.; SILVA-DIAS, M. A. F.; STEFANI, P.; VALENTINI, R.; JOUANNE, J. von; WATERLOO, M. **Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments.** Journal of Geophysical Research, 107 (D20): 8.066 – 8.091, doi: 10.1029/2001JD000524, 2002.

ARBEX, M. A. Avaliação dos efeitos do material particulado proveniente da queima de cana-de-açúcar sobre a morbidade respiratória na população de Araraquara-SP. 204 f. Tese de Doutoramento, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo 2001.

ARBEX, M. A.; CANÇADO, J. E.; PEREIRA, L.A.A.; BRAGA, A.L. F.; SALDIVA, P. H. N. **Queima de biomassa e efeitos sobre a saúde**. Jornal Brasileiro de Pneumologia, 30(2), 2004.

ARTAXO, P.; MAENHAUT, W.; STORMS, H.; van GRIEKEN, R. Aerosol characteristics and source for the Amazon Basin during the wet season. Journal of Geophysical Research-Atmospheres 95 (D10), 16971-16985, 1990.

ARTAXO, P. & HANSSON, H. C. Size distribution of biogenic aerosol from the Amazon Basin. Atmospheric Environment, vol. 29, No. 3, 1995, p. 393-402.

ARTAXO, P.; CASTRO, W. E.; FREITAS, M.; LONGO, K. M. Receptor Modelling of Atmospheric aerosols in the urban area of Sao Paulo. In: **Applied Research on** 

**air pollution using nuclear-related analytical techniques**. IAEA (International Atomic Energy Agency). Publication NAHRES-26, 5-1, 1995, p. 5-11.

ARTAXO, P.; FERNANDES, E. T.; MARTINS, J. V.; YAMASOE, M. A.; HOBBS,
P. V.; MAENHAUT, W.; LONGO, K. M.; CASTANHO, A. Large scale aerosol source apportionment in Amazônia. Journal of Geophysical Research 103, 31837-31848, 1998.

ARTAXO, P.; MARTINS, J. V.; YAMASOE, M. A.; PROCÓPIO, A. S.; PAULIQUEVIS, T. M.; ANDREAE, M. O.; GUYON, P.; GATTI, L. V.; CORDOVA, A. M. **Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry season in Rondônia, Amazonia**. Journal of Geophysical Research 107 (D20) 8.081-8.095, dói: 10.1029/2001JD000666, 2002.

ARTAXO, P.; LARA, L. B. L. S.; PAULIQUEVIS, T. M. Dry and wet deposition in Amazonia: from natural biogenic aerosols to biomass burning impacts. IGAC Newsletter, 27: 12-16, 2003.

ARTAXO, P. Mudanças climáticas globais e a Amazônia. Ciência Hoje, 35 (206): 40-42, 2004.

BARON, P. A. & WILLEKE, K. Chapter: Gas and Particle Motion. In: Aerosol Measurement: Principles, Technicles, and Applications. New York, Van Nostrand Reinhold, 1992. p. 23-40.

CACHIER, H.; GAUDICHET, A.; ARTAXO, P.; BERGAMETTI; CHATENET, B. G.; LECLOAREC, M. F.; LIOUSSE, C.; MASCLET, P.; QUISEFIT, J. P.; e YOBOUÉ, V. Aerosol measurements during biomass burning in tropical Africa savannas. In: "CEC Cost. Biatex Joint Meeting Report", editors: Angeletti, G., Beilke, S., Slanina, J., Delft, Holanda, 91-98, 1991. CAMPBELL, J. L. Instrumentation, Fundamentals, and quantification. In: **Particle Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)**. Editores: JOHANSSON, S. A. E.; CAMPBELL, J. L.; MALMQVIST, K. G. John Wiley & Sons, New York, 1995. p. 19-99.

CASTANHO, A. D. A. A Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Paulo. Dissertação de mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Paulo. 1999.

CHARLSON, R. J. & HEINTZENBERG, J. Introduction. In: Aerosol Forcing of Climate. Editores: R. J. Charlson e J. Heintzenberg. John Wiley & Sons, Chichester, Inglaterra, 1995, p. 1-10.

CORREIA, A. L. Aerossóis Atmosféricos na Antártica: sazonalidade, composição elementar e relação com "*El Niño*". Dissertação de mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Paulo. 1998.

COUTINHO, L. M. Fire in the Tropical Biota-Ecosystem Processes and Global Challenges. J. G. Goldammer (ed.). Ecological Studies Vol. 8A. Springer Verlag, Berlin, 1990.

COUTINHO, L. M. **O conceito de cerrado**. Revista Brasileira de Botânica 1, 17-23, 1978.

CRUTZEN, P. J. & ANDREAE, M. O. Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles. Science, Volume 250, Issue 4988, 1990, p. 1669-1678.

CRUTZEN, P. J. & GOLDAMMER, J. G. Fire in the Environment: The Ecological, Atmospheric, and Climatic Importance of Vegetation Fires, (Dahlem

Workshop Reports, Environmental Sciences Research Report 13, Wiley, Chichester, UK), 1993.

CRUTZEN, P. J.; L. E. HEIDT, L. E.; KRASNEC, J. P.; POLLOCK, W. H. SEILER, W. Biomass burning as a source of atmospheric gases CO, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, CH<sub>3</sub>, Cl and COS. Nature, 282, 253-256, 1979.

DOCKERY, D. W. & POPE III, C. A. Acute respiratory effects of particulate air pollution. Annu. Rev. Public. Health, v. 15, 1994, p. 107-32.

ECHALAR, F.; ARTAXO, P.; GERAB, F.; YAMASOE, M. A.; MARTINS, J. V.; MAENHAUT, W.; HOLBEN, B. N. Long-term monitoring of atmospheric Aerosols in the Amazon basin: Source identification and apportionment. Journal of Geophysical Research 103, Issue D24, 1998, p. 31849-31866.

FEREK, R. J.; REID, J. S.; HOBBS, P. V.; BLAKE, D. R. e LIOUSSE, C. Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil. Journal of Geophysical Research 103 D24, 32107-32118, 1998.

GERAB, F.; ARTAXO P.; GILLET, R.; AYRES, G. **PIXE, PIGE and ion** chromatography of aerosol particles from northeast Amazon Basin. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 136-138, 955-960, 1998.

GERAB, F. Técnicas Analíticas Nucleares Aplicadas à Medida em Larga escala de Aerossóis Atmosféricos na Região Amazônica. Tese de Doutoramento, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.1996.

GUENTHER, A.; HEWITT, C. N.; ERICKSON, D.; FALL, R.; GERON, C. A global model of natural volatile organic compound emissions. Journal of Geophysical Research, 100: 8.873-8.892, 1995.

HAO, W. M.; LIU, M. H.; CRUTZEN, P. J. Estimates of annual and regional releases of CO<sub>2</sub> and other trace gases to the atmosphere from fires in the tropics. Based on the FAO statistics for the period 1975-1980. In: Goldammer. J. G. (Ed), Fire in the tropical Biota. Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1990. p. 440-462.

HENRY, R. C.; LEWIS, C. W.; HOPKE, P. K.; WILLIAMSON, H. J. **Review of Receptor Models Fundamentals**. Atmospheric Environment, vol. 18, N.8, 1984. p. 1507-1515.

HENRY, R. C. Multivariate Receptor Models. In: Receptor Modeling for Air Quality Management. Amsterdam, Elsevier, 1991. p. 117-147.

HINDS, W. C. Aerosols Technology – Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles. John Wiley & Sons, New York, 1982.

HOUGHTON, J. T.; MEIRA FILHO, L. G.; CALLANDER, B. A.; HARRRIS, N.; KATTENBERG, A.; MASKELL, K. (Eds) Climate Change 1995: The Science of Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, UK. 1996.

HOPKE, P. K., XIE, Y.; RAUNEMA, T.; BIEGALSKI, S.; LANDSBERGER, S.; MAENHAUT, W.; ARTAXO, P.; COHEN, D. Caracterization of the Gent Stacked Filter Unit PM<sub>10</sub> Aerosol Science Technology, 27, 1997. p. 726-735.

IBAMA/PREVFOGO, **Relatório Geral: PREVFOGO – 2004**. Centro de Prevenção e Combate aos Incêndios Florestais. Cuiabá – MT. 2004.

KAUFMAN, Y. J. & FRASER, R. S. Confirmation of smoke particles effect on clouds and climate forcing. Science 277, 1636-1639, 1997.

KAUFMAN, Y. J.; HOBBS, P. V.; KIRCHHOFF, V. W. J. H.; ARTAXO, P.; REMER, L. A.; HOLBEN, B. N.; KING, M. D.; WARD, D. E.; PRINS, E. M.; LONGO, K. M.; MATTOS, L. F.; NOBRE, C. A.; SPINHIME, J. D.; JI, Q.; THOMPSON, A. M.; GLEASON, J. F.; CHRISTOPHER, S. A.; TSAY, S. –C. **Smoke, clouds, and Radiation-Brazil (SCAR-B) experiment**. Journal of Geophysical Research 103 D24, 31783-31808, 1998.

KAUFMAN, Y. J.; NAKAJIMA, T. Effect of Amazon smoke on cloud microphysics and albedo – Analysis from satellite imagery. J. Applied Meteor. 32. 729-744, 1993.

KLINK, C. A. & SOLBRIG, O. T. Biodiversidad y Funcionamiento de Pastizales y Sabanas e América Latina. G. Sarmiento & M. Cabido (eds). CYTED y CIELAT, Venezuela, 1996.

KUHLBUSCH, T. A. & CRUTZEN, P. J. Black carbon, the carbon cycle, and atmospheric carbon dioxide. In: Levine, J. S. (Ed), Biomass Burning and Global Change, Vol. 1, Remote Sensing, Modeling and Inventory Development, and Biomass Burning in Africa. MIT Press, Cambridge, MA, 1996. p. 160-169.

LIOUSSE, C.; CACHIER, H.; GRÉGOIRE, J. M.; PENNER, J.; LAVOUÉ, D.; HOBBS, P.; SCHOLES, M.; BARBOSA, P. ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; Deriving global quantitative estimates for spatial and temporal distributions of biomass burning emissions. In: GRANIER, C.; ARTAXO, P.; REEVES, C. (eds). **Emissions of trace gases and aerosols into the atmosphere**, Kluwer Academic Publishers, London, ISBN: 1-4020-2166-6, 2004.

LOBERT, J. M. & WARNATZ, J. Emissions from the combustion process in vegetation. In: Fire in the Environment – The Ecological, Atmospheric and Climatic Importance of Vegetation Fires. Crutzen, P. J., Goldammer, J. G. (eds.), Wiley, Chichester, 1993. p. 15-37.

LONGO, K. M. Estudos de partículas de Aerossóis e Gases Traços na Atmosfera da Bacia Amazônica: Influências das circulações Regionais e de Larga Escala. Tese de Doutoramento, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

LOUREIRO, A. L.; RIBEIRO, A. C.; ARTAXO, P.; YAMASOE, M. A. Calibration of Refletometer system to measure black carbon and field intercomparation in the Amazon Basin. 5<sup>th</sup> international conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Berkley, Califórnia, USA, 1994.

MAENHAUT, W. "Global Change" related and other atmospheric aerosol research at the university of Gent and role of PIXE therein. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 189/110, 419-428, 1996.

MAENHAUT, W.; KOPPEN, G.; ARTAXO, P. Long-term study of atmospheric aerosol in Cuiabá, Brazil: Multielemental composition, sources and impacts of biomass burning, in Biomass Burning and Global Change, edited by Joel Levine, pp. 637 – 652, MIT Press, Cambridge, Mass., 1996a.

MAENHAUT, W.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M.-T.; ARTAXO, P. Long-term study of atmospheric aerosols in Cuiabá, Brazil: Multielemental composition, sources and source apportionment. J. Aerosol Sci. Vol. 30, Suppl. 1, pp. S259-S260, 1999.

MAENHAUT, W.; FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, M.-T.; RAJTA I.; ARTAXO, P. Twoyear study of atmospheric aerosols in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 189, 243-248, 2002. MARTINS, V. J.; ARTAXO, P.; LIOUSSE, C.; REID, J. S.; HOBBS, P. V.; KAUFMAN, Y. J. Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil. Journal of Geophysical Research 103 (D4), 32041-32050, 1998a

MOITA NETO, J. M. **Estatística multivariada. Uma visão didática-metodológica**. Revista de filosofia e ensino. 2004.

NOBRE, C. A.; WICKLAND, D.; KABAT, P. I. The large scale biosphereatmosphere experiment in Amazonia (LBA), IGBP Newsletter Issue No. 45, 2001.

OSTRO, B. & CHESNUT, L. Assessing the health benefits of reducing particulate matter air pollution in the United States. Environ. Res., v. 74, 1998, p. 94 – 106.

PUESCHEL, R. F. – **Composition, Chemistry and Climate of the Atmosphere**. Editor: H. B. Singh. Van Nostrand Reinhold, New York, 1995. p. 120-175.

RAVEN, P. H.; BERG, L. R.; JOHNSON, G. B. **Environment**. Fort Worth, Saunders College Publishing, 1995.

RIBEIRO, J. F. & WALTER, B. M. T. **Cerrado: ambiente e flora**. S. M. Sano & S. P. de Almeida (eds). EMBRAPA-CPAC. Planaltina, 1998.

SEINFELD, J. H. Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. John Wiley & Sons, New York, 1986.

SEINFELD, J. H. & PANDIS, S. N. Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, New York, 1998.

SIMONEIT, B. R. T. Organic matter of the troposphere V: Application of molecular marker analysis to biogenic emissions into Troposphere for source reconciliations. J. Atmos. Chem. 8, 251-275, 1989.

STAUDT, A. C.; JACOB, D. J.; LOGAN, J. A.; BACHIOCHI, D.; KRISHNAMURTI, T. N.; SACHSE, G. W. Continental sources, transoceanic transport, and interhemispheric exchange of carbon monoxide over Pacific. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 106 (D23), 32571-32589, 2001.

STEPHENS, G. L. **Remote Sensing of the Lower Atmosphere**, Oxford University Press, New York, Estados Unidos da América, 1994.

TALBOT, R.W.; ANDREAE, M. O.; BERRESHEIM, H.; ARTAXO, P.; GARSTANG, M.; R.C. HARRISS, R. C.; K.M. BEECHER, K. M. & LI, S. M. 'Aerosol chemistry during the wet season in central Amazonia: the influence of long-range transport', Journal of Geophysical Research, 95D:16955-16970, 1990.

WARD D. E. & HAO, W. M. **Projections of emissions from burning of biomass for use in studies of global and climate atmospheric chemistry**. Proceedings of the National Air and Waste Management Association, Meeting, 91-128.4, Air and Waste Management Association, Vancouver, BC, June 24-29, 1991.

WARD D. E.; SUSSOT, R. A.; KAUFMAN, J. B. Smoke and fire characteristics for cerrado and deforestation burns in Brazil: BASE-B Experiment. J. Geophy, Res. 97, 1992. p. 14601-19.

WARK, K.; WARNER C. F.; DAVIS, W. T. Air pollution its origin and control.3. ed. Menlo Park, California, Addison-Wesley, 1998.

YAMASOE, M. A. Estudo da composição elementar e iônica de aerossóis emitidos em queimadas na Amazônia. Dissertação de mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo. São Paulo. 1994.

YAMASOE, M. A. Estudo de Propriedades Ópticas de Partículas de Aerossóis a partir de uma Rede de Radiômetros. 273 f. Tese de Doutoramento, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo. 1999.

YAMASOE, M. A.; ARTAXO, P.; MIGUEL, A.H.; ALLEN, A. G. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. Atmospheric Environment 34, 1641-1653, 2000.

### **BIBLIOGRAFIAS CONSULTADAS**

BARBOSA, R. I. Savanas da Amazônia: Emissão de gases do efeito estufa e material particulado pela queima e decomposição da biomassa acima do solo, sem a troca do uso da terra, em Roraima, Brasil. Doctoral Dissertation. Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA) /Universidade do Amazonas (UA), Manaus, Amazonas, Brasil, 212 p., 2001.

FEARNSIDE, P. M. Global warming and tropical land use change: greenhouse gas emissions from biomass burning, decomposition, and soils in forest conversion, shifting cultivation, and secondary vegetation. Climatic Change, 46, 115-158, 2000.

MORAN, E. F.; BRONDIZIO, E.; MAUSEL, P.; et al. Integrating Amazonian vegetation, land-use, and satellite data. BioScience, 44,329-338, 1994.

NOBRE C. A; SELLERS, P. J.; SHUKLA, J. Amazonian deforestation and regional climate change. Journal of Climate, 30f: 957 – 987, 1991.

NOBRE, C. A.; FISCH, G.; NOBRE. A. D.; MARQUES, A. O. **Balanço de energia**, **vapor d'água e CO2 em áreas de floresta tropical na Amazônia central**. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), relatório apresentado ao INPE e INPA; 14 f: 373 – 386 1999.

POTH, M.; ANDERSON, I. C.; MIRANDA, H. S.; MIRANDA, A. C.; RIGGAN, P. J. The magnitude and persistence of soil NO, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> fluxes from burned tropical savanna in Brazil. Global Biogeochemical Cycles, Volume 9, Issue 4, 1995. p. 503-514.

PRIANTE FILHO, N.; HAYASHI, M. M. S.; NOGUEIRA, J. DE S.; CAMPELO JUNIOR, J. H.; NUNES, P. C.; SOUZA, L. S. E.; COUTO, E. G.; HOEGER, W.; RAITER, F.; TRIENWEILER, J. L.; MIRANDA, E. J.; PRIANTE, P. C.; PEREIRA, L. C.; BIUDES, M. S.; FRITZEN, C. L.; LACERDA, M.; SULI, G. S.; SHIRAIWA, S.; MARCELINO, T.H.; SILVEIRA, M.; VOURLITIS, G. L. Comparison of the Mass and Energy Exchange of a Pasture and a Mature Transitional Tropical Forest of a Southern Amazon Basin during the Wet-Dry Season Transition. Global Change Biology, Urbana - IL - USA, v.10, 2004. p. 863-876.

SKOLE, D. L. & TUCKER, C.J. Tropical deforestation and habitat fragmentation in the Amazon: satellite data from 1978 to 1988. Science, 260, 1905-1910, 1993.

WRÓBEL, A.; ROKITA, E.; MAENHAUT, W. **Transport of traffic-related** aerosols in urban areas. The Science of the total Environment 257, 199-211, 2000.