

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA AMBIENTAL

**CARACTERIZAÇÃO DE AEROSSÓIS NO PANTANAL
MATO- GROSSENSE**

ANNA CAROLINNA ALBINO SANTOS

**PROF. DR JOSÉ DE SOUZA NOGUEIRA
ORIENTADOR**

Cuiabá - MT, Fevereiro de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA AMBIENTAL

**CARACTERIZAÇÃO DE AEROSSÓIS NO PANTANAL
MATO- GROSSENSE**

ANNA CAROLINNA ALBINO SANTOS

*Dissertação apresentada ao
Programa Pós – graduação
em Física Ambiental da
Universidade Federal de
Mato Grosso, como parte dos
requisitos para obtenção do
título de Mestre em Física
Ambiental.*

PROF. DR JOSÉ DE SOUZA NOGUEIRA
ORIENTADOR

Cuiabá - MT, Fevereiro de 2014.

Dados Internacionais de Catalogação na Fonte.

A336c Albino Santos, Anna Carolinna.
Caracterização de Aerossóis no Pantanal Mato-Grossense / Anna Carolinna
Albino Santos. -- 2014
90 f. : il. color. ; 30 cm.

Orientador: José de Souza Nogueira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de
Física, Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental, Cuiabá, 2014.
Inclui bibliografia.

1. Cerrado. 2. Atmosfera. 3. Material Particulado. 4. Queimadas. 5. Emissões
Biogênicas. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Permitida a reprodução parcial ou total, desde que citada a fonte.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO
INSTITUTO DE FÍSICA
Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental

FOLHA DE APROVAÇÃO

TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO DE AEROSSÓIS NO PANTANAL MATO-GROSSENSE

AUTORA: ANNA CAROLINNA ALBINO SANTOS

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 17 de fevereiro de 2014, pela comissão julgadora:



Prof. Dr. José de Souza Nogueira
Orientador
Instituto de Física - UFMT



Profa. Dra. Franciele Bomfiglio Santanna
Examinadora Externa
Universidade de Cuiabá - UNIC



Profa. Dra. Luciana Varanda Rizzo
Examinadora Externa
Departamento de Ciências Exatas e da Terra
Universidade Federal de São Paulo / UNIFESP

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, pelos momentos difíceis que me deu força e coragem para enfrentá-los.

Aos meus pais, Maria de Fátima e Arcelino, que não mediram esforços durante toda minha trajetória de estudos e de vida.

AGRADECIMENTOS

- À Deus pelo dom da vida, por sempre me guiar em toda a trajetória e pela proteção concedida;
- À minha mãe por estar sempre ao meu lado me apoiando e guiando em toda minha vida, te amo!!!
- À minha irmã Daniela e meu cunhado Wanderson (comadre e compadre) pelo presente que irei receber daqui um mês, meu sobrinho e afilhado: João Pedro;
- À minha comadre Ariéli Braga e meu compadre Rafael Camargo pelo presente mais lindo que poderiam ter me dado, a nossa princesa: Letícia Camargo, amo vocês!!!
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior (CAPES) pela bolsa concedida e à FAPEMAT através do Programa de Apoio a Núcleos de Excelência (PRONEX) pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa processo n. 823971/2009;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental – PGFA e, em especial, ao Coordenador e orientador Professor Doutor José de Souza Nogueira (Paraná), pela oportunidade, pelo incentivo e apoio;
- À FAPESP pelo projeto AEROCLIMA 08/58100-2;
- Ao Professor Doutor Paulo Artaxo, seus colaboradores e equipe Física Atmosférica – USP,
- Ao Seu Alcides, Fernando e Fabinho por toda a montagem do experimento e todas as explicações dadas dos equipamentos;
- Ao Joel por todas as explicações com os equipamentos e análise estatística;
- À professora Luciana Rizzo pela ajuda e paciência a todas as vezes que solicitei com minhas inúmeras dúvidas, uma incrível orientadora e uma pessoa especial que tive a honra de conhecer;
- À Andrea Arana pelas explicações com a programação e todas as dúvidas;
- À técnica Ana Lúcia pelas análises realizadas dos filtros e todas as dúvidas em relação às técnicas utilizadas nas análises;
- À minha amiga que conquistei aqui no Mestrado: Hozana, pela sincera amizade, pela companhia e pelo imenso apoio recebido em todas as horas;

- A uma grande amiga: Tássila pelo incentivo e apoio nas horas que mais precisei nesses últimos anos;
- À colega do Grupo de Pesquisa em Aerossóis pela ajuda em campo e em análise dos dados Amanda Finger nos meus dois anos de Mestrado;
- Ao colega Rafael Palácios pela ajuda nas idas ao Pantanal no último ano de Mestrado;
- Ao amigo Francisco Amaral pela ajuda nos erros de português;
- À dona Doca e seu Adolfo por todo o auxílio nas hospedagens na base, ajuda com os filtros e com toda a atenção;
- À Pró-Reitoria de Pesquisa (Propeq) da Universidade Federal de Mato Grosso na pessoa do Sr. Ciríaco por colaborar na instalação, cessão de veículo e acompanhamento do experimento;
- À minha amiga Hevelyn por toda sua ajuda com as traduções;
- À Professora Iramaia Jorge Cabral de Paulo pela confiança e pelo convite em fazer o Mestrado na área da Física Ambiental;
- À Professora Marta Cristina de Jesus Albuquerque Nogueira por toda a dedicação e cuidado na hora de nossa apresentação;
- Ao Professor Doutor Denilton Carlos Gaio por toda a dedicação as nossas dúvidas e sempre nos auxiliando e incentivando;
- Ao Professor Doutor Marcelo Biudes e Geraldo Neves pela ajuda com os dados meteorológicos;
- Ao Professor Doutor Rodrigo Marques pelas viagens;
- Aos colegas da turma de 2011, Luiz de Anunciação, Marcos Fausto, Thiago Franco, Fahim e Willanny.
- A todos os Professores e colegas do Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental - PGFA pela oportunidade de aprendizagem e convivência;
- Ao Cesário, Jô e Soilce pela ajuda e colaboração sempre que solicitei;
- Enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente, colaboraram para minha formação acadêmica e na minha formação pessoal, deixo aqui meu muito OBRIGADA!!!

EPÍGRAFE

“Seja a mudança que você quer ver no mundo”.
Mahatma Gandhi

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIACOES.....	i
LISTA DE ILUSTRAOES	ii
LISTA DE TABELAS.....	v
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1. INTRODUO	1
1.1. PROBLEMÁTICA	1
1.2. JUSTIFICATIVA	2
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1. PANTANAL MATO-GROSSENSE.....	4
2.2. AEROSSÓIS	6
2.2.1. Composio Química das Partículas	12
2.2.2. Partículas Grossa (MPG) e Partículas Finas (MPF).....	15
2.2.3. Balanço Energético.....	16
2.2.4. Efeitos Adversos.....	20
2.3. INFLUÊNCIA DAS CONDIOES METEOROLÓGICAS SOBRE O AEROSSOL ATMOSFÉRICO	21
2.7. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS METEORLOGICOS	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS	23
3.1. LOCALIZAO E DESCRIO DA ÁREA DE ESTUDO	23
3.2 MÉTODO DE AMOSTRAGEM	26
3.2.1. Instrumentao utilizada para amostragem de aerossóis	26
3.2.2. Instrumentao utilizada para medida de variáveis meteorológicas.....	30
3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS.....	30
3.3.1 Análise Gravimétrica.....	30
3.3.2. Análise de <i>black carbon</i> por reflectância.....	32

3.3.3. Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (Fluorescence X Ray Energy Dispersive) para composição elementar.....	34
3.3.4. Coeficiente de Determinação (R^2).....	Erro! Indicador não definido.
3.4 MODELOS RECEPTORES.....	37
3.4.1. Análise Multivariada.....	37
3.4.2. Análise da Fatoração de Matrix Positiva - Positive Matrix Factorization (PMF).....	37
3.4.2.1 Função Perda (Loss Function).....	39
3.4.2.2. Preparação dos dados.....	40
3.4.2.3. Determinação do número de fatores.....	43
3.4.2.4. Outliers e Modelagem Robusta.....	42
3.4.2.5. Rotação dos fatores.....	42
3.4.2.6. Incerteza do modelo.....	43
3.4.2.7. Coeficiente de Determinação (R^2).....	44
3.5. ATRIBUIÇÃO DE FONTES DE AEROSSÓIS ATRAVÉS DE ANÁLISE DE MATRIZ DE FATORAÇÃO POSITIVA (PMF)	44
3.5.1. Preparação das amostras.....	44
3.5.2. Determinação do número de fatores.....	46
3.6. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS METEOROLÓGICOS.....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1. CARACTERÍSTICAS MÉDIAS DA COMPOSIÇÃO ELEMENTAR DO MATERIAL PARTICULADO	49
4.1.1. Precipitação, Temperatura, Umidade Relativa e Radiação	60
4.1.2. Análise dos resultados obtidos do PMF.....	
5. CONCLUSÃO.....	72
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
6.1 Citadas.....	75
6.2 Consultadas.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS

AFG: Amostrador de Particulado Fino e Grosso

Al: Alumínio

BAAP: Base Avançada de Pesquisa no Pantanal

B: Boro

BC: Black Carbon (Carbono Grafítico)

Ca: Cálcio

Ca⁺²: Cátion de Cálcio

Cl: Íon Cloro

Cd: Cádmiio

Co: Cobalto

COV: Compostos Orgânicos Voláteis

Cu: Cobre

Fe: Ferro

IFUSP: Instituto de Física da Universidade de São Paulo

K: Potássio

K⁺: Cátion de Potássio

LFA: Laboratório Física Atmosférica

LPM: Litros por minuto

Mg: Magnésio

Mg⁺²: Cátion de Magnésio

Mn: Manganês

Mo: Molibdênio

MPF: Material Particulado Fino

MPG: Material Particulado Grosso

Na⁺: Cátion de Sódio

NH₃: Amônia

NO₂⁻: Íon de nitrito

NO₃⁻: Íon de nitrato

NCN: Núcleos de Condensação de Nuvens

NCG: Núcleos de Condensação de Gelo

NH₄⁺: Cátion de Amônia

Ni: Níquel

P: Fósforo

Pd: Paládio

PI: Partículas Inaláveis

PPGFA: Programa de Pós-graduação em Física Ambiental

PTS: Partículas Totais em Suspensão

PVC: Policloreto de polivinila ou policloreto de vinil

Rb: Rubídio

RPPN: Reserva Particular do Patrimônio Natural

S: Enxofre

Se: Selênio

SESC: Serviço Social do Comércio

Si: Silício

SO₄⁻²: Íon Sulfato

V: Vanádio

V. divergens: *Vochysia divergens*

VOC_s: Compostos Orgânicos Voláteis

Zn: Zinco

Ti: Titânio

XRF: X - Ray Fluorescence (Fluorescência de Raios – X)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Processos dinâmicos dos aerossóis atmosféricos por classe de tamanho.....	7
Figura 2. Ilustração da atmosfera da Terra como um reator químico. Exemplos de processos naturais e antropogênicos produzindo gases e partículas na atmosfera. Processos subsequentes podem transformar e envelhecer estas partículas, bem como transportá-las através da atmosfera.	8
Figura 3. Representação esquemática dos mecanismos de formação do aerossol atmosférico.....	15
Figura 4. Centro Avançado de Pesquisas do Pantanal - Reserva Particular do Patrimônio Natural do Serviço Social do Comércio (SESC) – Baía das Pedras – Pantanal.....	Erro! Indicador não definido.
Figura 5. . Base de coleta de dados na estação Pantanal.....	26
Figura 6. Amostrador de particulado fino e grosso (AFG).. ..	28
Figura 7. Esquema do amostrador de Particulado fino e grosso (AFG) utilizado na campanha de coleta do material particulado.	29
Figura 8. Balança com precisão nominal de 1 mg (à esquerda) e o aparelho usado para remover a eletricidade estática dos filtros (à direita).	31
Figura 9. Refletômetro usado para a quantificação do BC.	33
Figura 10. Aparelho utilizado para quantificação elementar das amostras, utiliza indução por Raio-X.	36
Figura 11. Material particulado fino na estação seca em relação ao R ²	47
Figura 12. Material particulado grosso na estação seca em relação ao R ² ..	47
Figura 13. Série temporal da concentração de material particulado fino e BC, obtidos pelas técnicas de gravimetria e refletância, respectivamente, durante o experimento de amostragem no Pantanal.....	50
Figura 14. Variação da concentração de material particulado grosso e BC, obtidos pelas técnicas de gravimetria e refletância, respectivamente, durante o experimento de amostragem no Pantanal.....	51
Figura 15. Concentração de <i>black carbon</i> na moda fina e grossa.....	56

Figura 16. Precipitação mensal acumulada de abril de 2012 a agosto de 2013 no Pantanal.....	61
Figura 17. Variação da precipitação durante o período de amostragem em 2012 e 2013 e precipitação registrada pelo INMET entre os anos de 1983-1994 na região de Porto Cercado.....	63
Figura 18. Temperatura e umidade relativa do ar nos meses de abril de 2012 a agosto de 2013 no Pantanal.....	64
Figura 19. Radiação nos meses de abril de 2012 a agosto de 2013 no Pantanal.....	65
Figura 20. Fatores do material particulado fino e grosso em relação ao $Q_{robusto}$ para a estação seca e chuvosa.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limite de Detecção dos elementos	34
Tabela 2. Médias das concentrações de material particulado fino e grosso nas estações seca e chuvosa (Balbina, Manaus e Pantanal).....	54
Tabela 3. Valores médios, máximos, mínimos e desvios-padrão (DP) obtidos para a massa de material particulado fino e grosso na estação seca na campanha de amostragem no Pantanal (total de 40 filtros). Todas as concentrações estão em ng/m^3 , a não ser MPF, MPG e BC, que estão em $\mu\text{g/m}^3$	58
Tabela 4. Valores médios, máximos, mínimos e desvios-padrão (DP) obtidos para a massa de material particulado fino e grosso na estação chuvosa na campanha de amostragem no Pantanal (total de 09 filtros). Todas as concentrações estão em ng/m^3 , a não ser MPF, MPG e BC, que estão em $\mu\text{g/m}^3$	59
Tabela 5. Estatística descritiva das concentrações dos elementos (ng/m^3) analisados na moda fina (estação seca). Todas as concentrações estão em ng/m^3 , a não ser MPF e BC_F, em $\mu\text{g/m}^3$. Sendo que S/N significa Sinal/Ruído de acordo com Equação 7.....	67
Tabela 6. Estatística descritiva das concentrações dos elementos (ng/m^3) analisados na moda grossa (estação seca). Todas as concentrações estão em ng/m^3 , a não ser MPF e BC_F, em $\mu\text{g/m}^3$. Sendo que S/N significa Sinal/Ruído de acordo com Equação 7	67
Tabela 7. Valores da função objeto (Q) obtidos para os resultados do MPF, para 4 fatores e 3 fatores na moda fina para estação seca e chuvosa.....	68
Tabela 8. Porcentagem de participação das espécies (ng/m^3) nos fatores identificados no PMF na moda fina na estação seca. *MPF e BC ($\mu\text{g/m}^3$). As atribuições dessas fontes estão discutidas detalhadamente no texto. Fator 1: Queima da biomassa; solo e emissão biogênica; Fator 2: Queima da biomassa; Fator 3: Solo e Queima da biomassa; Fator 4: Combustíveis fósfil.....	70

Tabela 9. Porcentagem de participação das espécies (ng/m³) nos fatores identificados no PMF na moda grossa na estação seca. *MPF e BC (μg/m³). As atribuições dessas fontes estão discutidas detalhadamente no texto. **Fator 1:** Queima da biomassa; **Fator 2:** Ressuspensão do solo e queima da biomassa; **Fator 3:** Emissão biogênica; **Fator 4:** Emissão biogênica.....71

RESUMO

SANTOS, A.C.A.; 2014. Caracterização de aerossóis no Pantanal Mato-Grossense. 90 p. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental), Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2014.

O Pantanal constitui em uma região de enorme importância ecológica e socioeconômica. A região pantaneira é a maior área alagável contínua existente e tem-se apresentando interesse nos estudos relacionados ao clima para entender os mecanismos antrópicos e naturais que são capazes de regular a composição da atmosfera. Pode-se avaliar o impacto das queimadas e, sobretudo, determinar a variabilidade sazonal da concentração de aerossóis nessa região. O objetivo desse trabalho foi caracterizar a composição elementar de aerossóis, a variabilidade sazonal da concentração de material particulado, e avaliar as fontes de material particulado no Pantanal Mato-Grossense. As amostras de aerossóis atmosféricos foram coletadas de abril de 2012 a agosto de 2013 na Baía das Pedras, localizada no Pantanal Mato-grossense, Brasil. O dispositivo de amostragem consistiu em amostradores de particulado fino e grosso (AFG), que separam a fração fina do aerossol ($d_p < 2,5 \mu\text{m}$) e a fração grossa ($2,5 - 10 \mu\text{m}$). A análise de composição elementar foi realizada com Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva. Três tipos de fontes de aerossóis foram estimadas através do PMF (Positive Matrix Factorization): emissões biogênicas naturais, ressuspensão de poeira do solo e queima da biomassa. Na estação seca observou-se uma média de $0,00866 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o material particulado fino e $0,00721 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o material particulado grosso. A fração conhecida do MPF representou 20,8 % de sua massa na estação seca, sendo a do MPG representou 20,1 %. Na estação chuvosa observou-se uma média de $0,00424 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para MPF e $0,00544 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para MPG. A fração conhecida do MPF representou 24,5 % e MPG, 23,8 %.

Palavras-chave: Cerrado, atmosfera, material particulado, queimadas, emissões biogênicas.

ABSTRACT

SANTOS , A.C.A. ; 2014. Characterization of aerosols in the Pantanal of Mato Grosso. 90 p. Dissertation (MSc in Environmental Physics) , Institute of Physics , Federal University of Mato Grosso , Cuiabá , 2014.

The Pantanal is a region of enormous ecological and socioeconomic importance. The Pantanal is the largest wetland existing continuous and has been showing interest in climate-related studies to understand the anthropogenic and natural mechanisms that are able to regulate the composition of the atmosphere. Can assess the impact of fires and especially to determine the seasonal variability of aerosol concentration in this region. The purpose of this study was to characterize the aerosol elemental composition, the seasonal variability of concentrations, and to evaluate the sources of particulate matter in the Pantanal Mato Grossense. Atmospheric aerosol samples were collected from April 2012 to August 2013 at Baía das Pedras, located in Pantanal, Brazil. The sampling device consisted of particulate samplers (SFU – stacked filter units), which separates the fine fraction ($dp < 2.5 \mu\text{m}$) and the coarse fraction ($2,5 - 10 \mu\text{m}$) of the aerosols. The elemental analysis was done using X- ray fluorescence by dispersive energy. Three types of aerosol sources were determined for both seasons by PMF (Positive Matrix Factorization) analysis: natural biogenic emissions, resuspension of soil dust, and biomass burning, being sources of fine and coarse particles. In the dry season there was an average of $0.00866 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for fine particulate matter and $0.00721 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for coarse particulate matter. A known fraction of MPF represented 20.8 % of its mass in the dry season, with an MPG represented 20.1 %. In the rainy season there was an average of $0.00424 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for MPF and $0.00544 \mu\text{g}/\text{m}^3$ for MPG. A known fraction of MPF represented 24.5% and MPG, 23.8%.

Keywords: Cerrado, atmosphere, particulate matter, burning, biogenic emissions.

1. INTRODUÇÃO

1.1. PROBLEMÁTICA

A atmosfera está sujeita a diversas alterações originadas pelas ações antrópicas, sendo que a poluição atmosférica continua a ser um grande problema. O desenvolvimento industrial e urbano intensifica de forma crescente a emissão de aerossóis atmosféricos e gases traço, com efeitos sobre as propriedades físicas e químicas da atmosfera.

O Pantanal Mato-Grossense é uma região de enorme importância ecológica e socioeconômica, que se destaca pela sua vasta biodiversidade e pelo regime hidrológico peculiar. Apresentam dois regimes sazonais distintos, com épocas secas (de abril a setembro) e, a partir de outubro, épocas inundadas de acordo com a intensidade e a duração das precipitações. A água presente em períodos de inundação influencia nas trocas de energia entre a atmosfera e a biosfera dessa região.

Pesquisas realizadas nessa região nos últimos anos corroboram para um cenário mais complexo inserido nas mudanças climáticas, em que os aerossóis ocasionam alterações no clima, e também por causar sérios danos à saúde humana e aos ecossistemas.

Os aerossóis apresentam-se como partículas líquidas ou sólidas em suspensão num meio gasoso. Sua estrutura física e química depende da fonte de emissão, podendo ser de origem natural ou antrópica. As fontes naturais são aquelas evaporadas do mar sob a forma de spray, poeiras, pólenes, vulcões. As fontes antropogênicas são o desflorestamento para a prática agrícola no qual está envolvido

o aumento da concentração de CO₂, na agropecuária (pastagens), na urbanização (queima de combustível fóssil veicular e emissões industriais), as queimadas (causam alterações ciclo do carbono e de nutrientes) e os processos meteorológicos que afetam a duração dessas partículas na atmosfera.

A gravidade dos danos à saúde está fortemente relacionada com o tamanho e a composição das partículas que penetram no trato respiratório. Afetam também o ciclo de água regional pela indução de mudanças nas propriedades microfísicas das nuvens. O efeito dos aerossóis no saldo de radiação terrestre é bastante significativo, através da absorção ou espalhamento da radiação.

O estudo de aerossóis (caracterização química elementar) em conjunto com dados meteorológicos conduzirá a um melhor entendimento da dinâmica de poluentes na região. Além disso, fornecerá dados para futuros programas e projetos de controle, visto que na região não tem um monitoramento de poluição atmosférica e, assim investigar soluções para o mesmo.

1.2. JUSTIFICATIVA

As mudanças na atmosfera com o aumento da concentração de gases causadores do efeito estufa são uma consequência direta de diversas atividades antrópicas. A combinação de aerossóis e gases emitidos possui papel importante no balanço energético, podendo contribuir significativamente na estrutura da atmosfera, alterando sua estabilidade e, potencialmente, alterando o clima regional.

Os aerossóis e as nuvens são componentes básicos no balanço energético terrestre, embora seu papel ainda esteja longe de serem compreendido. Aerossóis e nuvens atuam nos dois lados do balanço, podendo atuar com efeito de aquecimento ou de resfriamento da superfície terrestre.

O Pantanal é de grande interesse nos estudos relacionados ao clima, devido ao seu regime de chuva e inundação que afeta de forma significativa a sua sazonalidade energética. A expansão das atividades antrópicas sobre o Pantanal nos últimos anos influencia fortemente a natureza e a vegetação local e esse aumento se dá principalmente por desmatamentos através da utilização do fogo para eliminar os restos de matéria orgânica resultante do corte e derrubada da mata local, ocasionando perda de biomassa e elevadas concentrações de dióxido de carbono no ar. Desta

forma, o Pantanal está sendo substituído pelo cultivo agrícola e pastagens para suprir as necessidades humanas, alterando a concentração dos aerossóis atmosféricos.

Além disso, os aerossóis nessa região podem ser indicadores de poluição, que pode acarretar alterações ao microclima ocasionando danos à saúde dos seres vivos.

Desse modo, o objetivo geral é caracterizar a composição elementar de aerossóis no Pantanal Mato-Grossense.

Assim, tem-se como objetivos específicos:

- Amostragem e caracterização do material particulado fino e grosso;
- Quantificar e identificar as principais fontes de emissões do particulado fino (MPF) e grosso (MPG) para ambas as estações seca e chuvosa, segundo critérios da estatística multivariada – Matriz de Fatoração Positiva (PMF);
- Analisar a estação seca e chuvosa em relação ao material particulado fino e grosso e o teor de *black carbon*;
- Analisar as variáveis meteorológicas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. PANTANAL MATO-GROSSENSE

O Pantanal é uma das maiores planícies sedimentares (160.000 km²) do globo, assim como uma das maiores extensões úmidas de água doce contínuas do planeta (JUNK et al, 2005). É a maior área alagável contínua que existe e, contrariamente a outras, caracteriza-se por ser uma planície sazonalmente inundada, sendo essas oscilações anuais do nível de água responsáveis pela regulação dos processos ecológicos ali existentes (DAMASCENO-JUNIOR et al., 2005).

Localizada na fronteira entre Bolívia, Brasil e Paraguai, grande parte de sua extensão (138.183 km²) localiza-se em território nacional, distribuída nos Estados do Mato Grosso (MT) e do Mato Grosso do Sul (MS), com 35 % e 65 %, respectivamente, além de também englobar o norte do Paraguai e o leste da Bolívia (charco boliviano). Seus limites territoriais são: chapadas, serras, cerrado do Brasil central (a leste), florestas semidecíduas (a nordeste) relacionadas com a floresta amazônica, floresta chaquenha seca (sul), originária da Bolívia e do Paraguai, e os contrafortes da Cordilheira dos Andes.

Formada no período quaternário, essa extensa planície foi preenchida com depósitos aluviais (fase argilosa e arenosa) de diversos rios que formam a bacia hidrográfica do Alto Paraguai. Sua baixa declividade dificulta o escoamento das águas; o que em combinação com o meso-relevo, origina o aparecimento de ambientes característicos, associados à vegetação em mosaico (SILVA et al., 2000).

Cerca de 65 % das espécies arbóreas no Pantanal dependem da distribuição sazonal da disponibilidade de água, sendo que 30 % estão restritas às áreas raramente alagadas e apenas 5 % vivem exclusivamente em zonas com prolongado alagamento (NUNES DA CUNHA e JUNK, 2004). Com isso, o Pantanal abriga uma das mais exuberantes e diversificadas reservas naturais do planeta, com biodiversidade única. Porém, apresenta alta vulnerabilidade (OLSON et al., 1998; MORAES et al., 2000).

O pulso de inundação - a flutuação anual do nível da água - regula os processos ecológicos ali ocorrentes (JUNK & DA SILVA, 1999), gerando uma periodicidade nas condições ambientais dos habitats. A flora e a fauna da planície pantaneira são oriundas dos biomas adjacentes (Cerrado, Chaco, Mata Atlântica e Amazônia) e apresentam baixas taxas de endemismos (JUNK & DA SILVA, 1999, DA SILVA et al., 2001).

Nessa região, são observados dois regimes sazonais distintos, estação seca (abril a setembro) e estação chuvosa (outubro a março), período que concentra 80 % do total anual de chuva. O trimestre mais chuvoso é de dezembro a fevereiro, e janeiro é o mês que apresenta o maior índice pluviométrico. Ocorrem cheias de diferentes proporções, variáveis, dos pontos de vista interanual e intra-anual. Existem diferenças climáticas de uma sub-região para outra de acordo com a distribuição da chuva e sua intensidade (GARCIA e CASTRO, 1986; RAO et al., 1996; MORAES et al., 2000).

Com clima tropical, a região possui uma precipitação média anual entre 800 e 1200 mm e temperatura média anual do ar de 26 °C, com média da temperatura mínima de 20 °C (inverno) e média das máximas de 32 °C (verão). É possível a ocorrência de temperaturas frias próximas de 0 °C, quando da passagem de frente fria, no inverno. O Pantanal desempenha um papel fundamental na manutenção do ciclo hidrológico e do clima de grande parte da América do Sul (RAO et al., 1996).

Sabe-se que as queimadas na região do Pantanal são práticas bastante usuais, principalmente na segunda metade da estação seca (agosto – setembro). Entretanto, pouco se conhece sobre a taxa de deposição local de partículas oriundas da emissão de queimadas. Consequentemente, a extensão em que a queima da biomassa pode alterar a composição atmosférica local e regional necessita ser avaliada e quantificada (SOUZA, 2011).

2.2. AEROSSÓIS

Aerossóis atmosféricos são partículas líquidas e/ou sólidas em suspensão na atmosfera (SEINFELD e PANDIS, 1998). Muitas dessas partículas podem ser grandes e, portanto, facilmente visíveis, tais como a fumaça ou a fuligem. Entretanto, existem partículas com diâmetro da ordem de nanômetros, que somente podem ser vistas através de um microscópio.

Segundo Seinfeld e Pandis (1998), as partículas de aerossóis podem ser classificadas em duas modas: as partículas da moda fina (MPF), que possuem diâmetros menores que $2,5 \mu\text{m}$, e as partículas da moda grossa (MPG), com diâmetros acima de $2,5 \mu\text{m}$. Outros autores dividem as partículas de moda fina em duas categorias: ultrafinas, também chamadas de núcleos de Aitken (partículas com diâmetro menor que $0,1 \mu\text{m}$) e moda de acumulação, segundo a classificação mostrada na Figura 1.

Sua origem pode ser natural ou antrópica, sendo emitidos de forma direta (emissão primária) ou produzidos indiretamente (emissão secundária) segundo a Figura 2. Como exemplos de aerossóis primários, podemos citar: aerossóis marinhos, poeira de solo, emissões vulcânicas e partículas biogênicas. Os aerossóis secundários são produtos da conversão de gases em partículas, bem como da condensação de vapores sobre a superfície de partículas pré-existentes. Esse processo dá-se pela condensação de precursores gasosos como dióxido de enxofre (SO_2) e compostos orgânicos voláteis (COV), sob condições ambientais específicas (SEINFELD e PANDIS, 1998).

As principais fontes de particulado para a atmosfera são: veículos automotores, processos industriais, queima de biomassa, ressuspensão de poeira do solo, entre outros. O material particulado pode também se formar na atmosfera a partir de gases como dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x) e compostos orgânicos voláteis (COV_s), que são emitidos principalmente em atividades de combustão, transformando-se em partículas como resultado de reações químicas no ar (KULMALA, 2013).

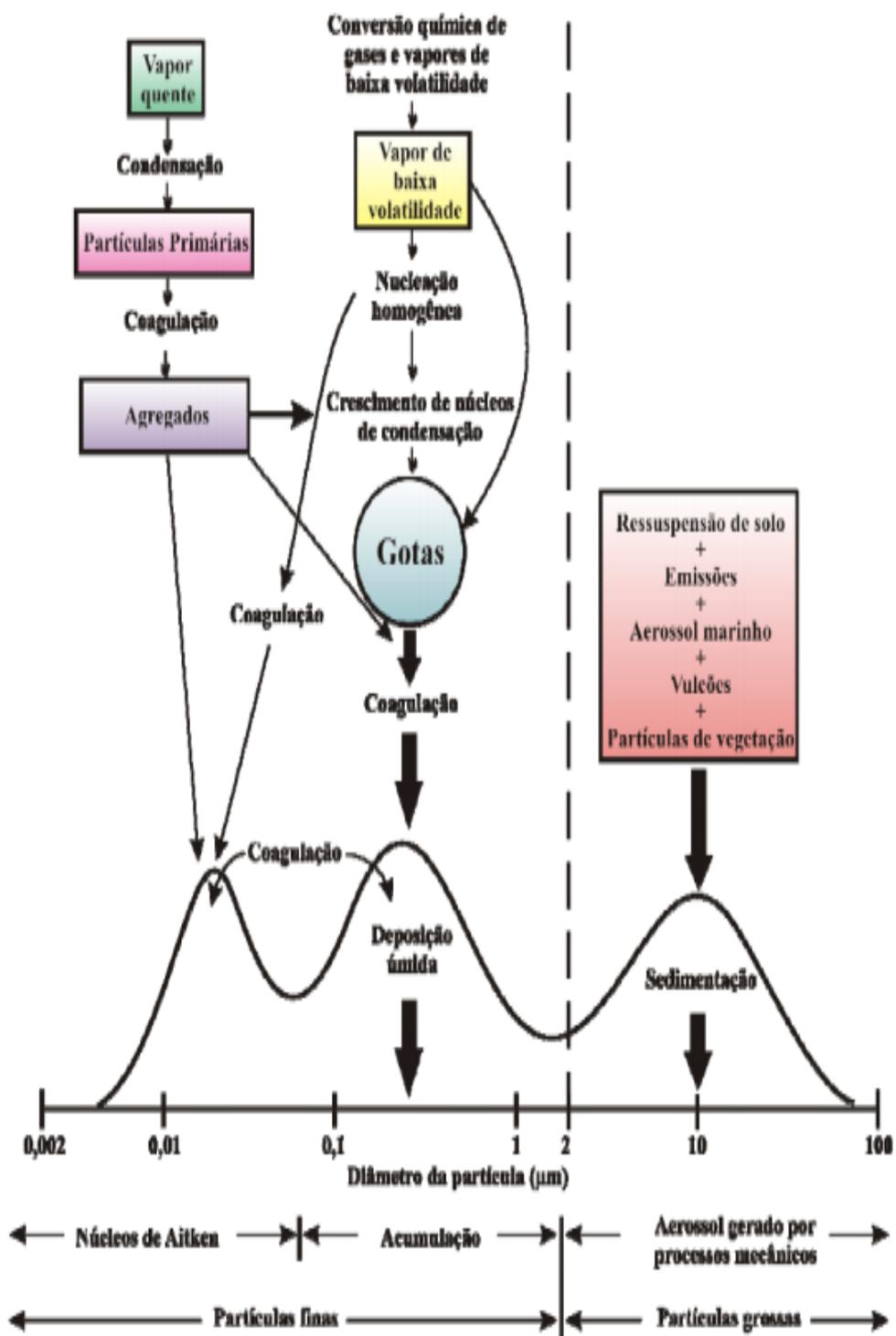


Figura 1. Processos dinâmicos dos aerossóis atmosféricos por classe de tamanho. Adaptado por Alves (2005). Fonte: Whitby e Cantrell, 1976.

Uma vez lançadas na atmosfera, as partículas de aerossóis interagem com o ambiente que as circunda e também entre si. Por meio de uma série de processos físico-químicos determinam a forma da distribuição de tamanho do aerossol (distribuição de massa, superfície e número em função do diâmetro da partícula).

Dessa maneira, podem ser sintetizados em processos dentro do elemento de volume, tais como: condensação, coagulação e nucleação; e os processos de transporte para dentro e fora do elemento de volume como a difusão e sedimentação.

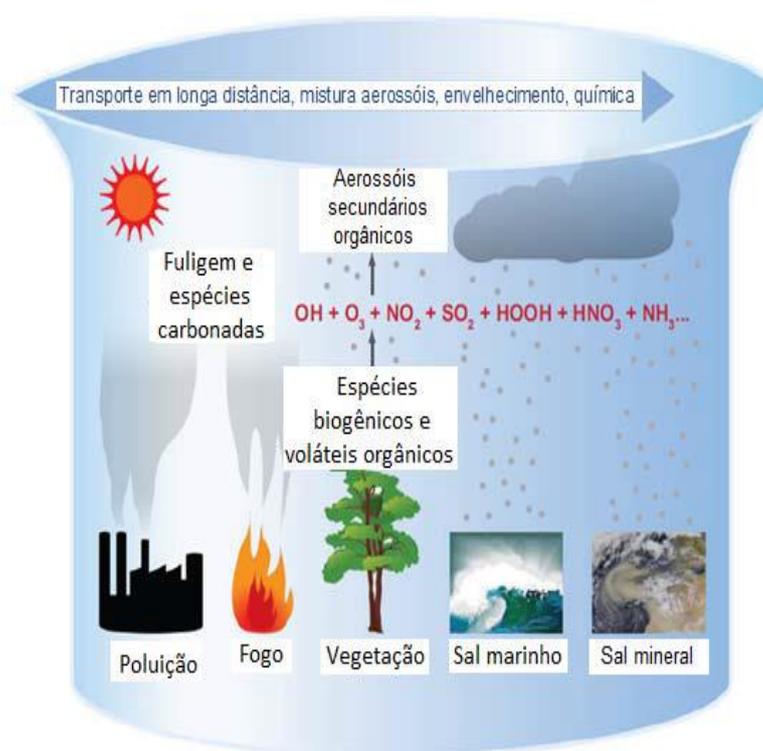


Figura 2. Ilustração da atmosfera da Terra como um reator químico. Exemplos de processos naturais e antrópicos produzindo gases e partículas na atmosfera. Processos subsequentes podem transformar e envelhecer estas partículas, bem como transportá-las através da atmosfera. Fonte: (Adaptado de PRATHER et al., 2008).

O espectro de tamanho de aerossóis apresenta diversas modas, com diferentes nomenclaturas. Partículas entre 50 nm e 1 µm, pertencentes à denominada moda de acumulação, têm o maior tempo de permanência na atmosfera, sendo

aproximadamente de uma semana. Estas são emitidas diretamente ou podem ser formadas por aglomeração de partículas menores. Durante a vida, essas partículas podem sofrer transformações por incorporação nas nuvens, condensação de vapores ou coagulação com partículas menores.

Existem diversas maneiras de classificar os aerossóis atmosféricos. *Partículas totais em suspensão (PTS)* são as partículas que apresentam diâmetro menor que 50 μm . *Partículas Inaláveis (PI ou PM_{10})* são partículas que apresentam diâmetro aerodinâmico menor que 10 μm . *Partículas Respiráveis ($PM_{2,5}$)* são as partículas que apresentam diâmetro aerodinâmico menor do que 2,5 μm . As partículas respiráveis penetram com facilidade no sistema respiratório e podem chegar aos alvéolos pulmonares, causando graves doenças respiratórias (XIAO, 2011).

As frações acima denominadas possuem diferentes propriedades físicas e químicas, diferentes processos de emissão e remoção da atmosfera, sendo esta forma de separação das partículas bastante empregada em estudos de qualidade do ar (FEEMA, 2004; CETESB, 2012) e mudanças climáticas (MALLONE, 2011).

O tempo de permanência dessas partículas na atmosfera depende basicamente de seu tamanho. Assim como as partículas grossas, partículas menores do que 50 nm também apresentam um pequeno tempo de residência na atmosfera. As partículas menores são removidas por difusão, e as maiores por sedimentação e impactação. As partículas da moda de acumulação, com tamanho intermediário, são as que possuem maior tempo de vida, pois ambos os processos de remoção são ineficientes nessa faixa de tamanho.

Sendo que as partículas totais em suspensão, as inaláveis e as respiráveis, por sua vez, possuem um tempo de permanência de dias a semanas na atmosfera e podem ser transportadas a longas distâncias por correntes de ar favoráveis, interferindo na química e na física da atmosfera, não somente em escala local, mas também em escalas regional e global.

Horvath (2000) considera que, com um tempo em torno de 10 dias e velocidade média de vento de 3 ms^{-1} , partículas com diâmetro entre 0,05 e 2 μm podem ser transportadas a 2500 km de distância. Artaxo e Hansson (1995) observaram a presença de cloro no particulado atmosférico em uma área na bacia Amazônica, a 2000 km de distância da costa do mar, evidenciando o transporte de

aerossol marinho por massas de ar para o interior da bacia Amazônica durante a estação úmida. Baars (2011) mostra a importância do transporte da Bacia Amazônica a qual recebe sazonalmente variáveis de aerossóis naturais de regiões distantes, incluindo aerossol marinho do Oceano Atlântico e pó do deserto Sahara (FORMENTI et al., 2001), são importantes fontes de nutrientes para a floresta. Estudos recentes sugerem que até mesmo aerossóis de queimadas são transportados da África em direção à Bacia Amazônica durante a estação chuvosa (BEN-AMI et al., 2010).

Dentre os processos de remoção de partículas de aerossóis, destacam-se os processos físicos de deposição seca e úmida. A primeira ocorre por ação da gravidade, em que as partículas se depositam em uma superfície. Pode ocorrer tanto em partículas maiores quanto em partículas menores que se aglutinam aumentando sua massa. Dessa forma, se depositam, ou seja, pode ocorrer por sedimentação e impactação (processos eficientes para partículas da moda grossa) (SEINFELD E PANDIS, 2006).

A deposição úmida ocorre pela incorporação de aerossóis por gotículas de nuvens e pela remoção de partículas através da precipitação (eficientes para a moda grossa e de acumulação) (SEINFELD E PANDIS, 2006).

O material particulado desempenha papéis importantes na atmosfera, com efeitos sobre o balanço radiativo, clima, química da atmosfera, formação de nuvens e ciclagem de nutrientes. Os estudos da química da atmosfera demonstram um cenário complexo dentro das mudanças climáticas, nos quais os materiais particulados têm impacto potencialmente importante no clima (IPCC, 2007), embora o conhecimento que se tem atualmente sobre as partículas de aerossol atmosférico (sulfatos, orgânicos, poeira, aerossol marinho, fuligem) não são totalmente satisfatórios para entender como eles influenciam o clima. Em particular, os aerossóis de queimadas modificam o balanço radiativo na superfície, absorvendo e espalhando a radiação solar (SANTANNA, 2008).

A alteração das propriedades ópticas da população de aerossóis devido às emissões de queimadas provoca também o aumento relativo da radiação difusa, que por sua vez pode afetar os fluxos turbulentos de calor sensível, calor latente, emissão

de CO₂ pela vegetação e taxas de reações fotoquímicas (OLIVEIRA et al., 2007; RIIPINEN et al., 2011; S. WU, 2012).

O efeito indireto dos aerossóis está relacionado à capacidade das partículas atuarem como núcleos de condensação de nuvens (NCN) e de gelo (NCG) (COSTA et al., 2012).

Os núcleos de condensação de nuvens (NCN) são higroscópicos, muitas partículas de sais e de ácidos são encontradas na atmosfera. Os NCN naturais têm-se como exemplo: – partículas de sal marinho (NaCl); – Partículas produzidas por emissões biogênicas de enxofre; – Produtos da queima da vegetação. Os NCN de atividades humanas têm-se como exemplo: – Poluentes da combustão de materiais fósseis reagem na atmosfera e formam ácidos e sais; – Dióxido de enxofre reage para formar ácido sulfúrico e sais de sulfato de amônia; – Óxidos de nitrogênio reagem para formar ácido nítrico que podem combinar com amônia e formar partículas de nitrato de amônia.

As nuvens contribuem para a produção de NCN: – Ingestão de dióxido de enxofre (SO₂) nas nuvens; – Reações químicas nas gotas de nuvens convertem SO₂ dissolvido em formas solúveis de sulfato; – Quando as gotas de nuvens evaporam, as partículas solúveis de sulfato são deixadas na atmosfera.

A região da Amazônia, mostrou-se recentemente que as partículas finas na faixa em que predominam os núcleos de condensação de nuvens (NCN) são compostas de material orgânico secundário formado pela oxidação de precursores biogênicos, enquanto que as partículas grossas são nucleadores de gelo constituídas de material biológico emitindo diretamente pela floresta (POSCHL et al., 2010).

Existem inúmeros instrumentos para medir e classificar partículas. Os instrumentos usam vários princípios para caracterizar as partículas, tais como deposição por inércia, condensação, espalhamento de luz ou mobilidade elétrica. Como a maioria das partículas não é esférica, o diâmetro equivalente é utilizado para caracterizar as propriedades das partículas (HORVATH, 2000). A dimensão do particulado no ar, uma das características mais relevantes, é geralmente expressa pelo diâmetro aerodinâmico (dp), e que pode variar, desde as menores dimensões moleculares (cerca de 2 Ångstrons), até 150 ou 200 µm.

Artaxo (1985) destaca que, em diversas áreas urbanas no litoral do Brasil, as partículas de origem do solo e o aerossol marinho se fazem presentes. Em áreas urbanas ou remotas a ação do vento sobre o solo levanta quantidades de poeira que permanece em suspensão no ar.

Além da emissão de pólen e esporos, pode haver abrasão das folhas pela ação do vento, e a transpiração das plantas pode lançar na atmosfera partículas contendo K e Ca (ARTAXO, 1985).

Uma parte importante das partículas biogênicas é constituída de partículas de formação secundárias, resultado da conversão gás-partícula de gases biogênicos (ANDREAE et al., 1997; ECHALAR et al., 1998).

Segundo Artaxo et al. (1988) e Artaxo et al. (1990), o material particulado de origem natural na Amazônia que são encontradas nas regiões da bacia onde têm-se a influência de atividades antrópicas é pequena e são uma mistura de emissões naturais da floresta, poeira do solo e transporte de aerossóis marinhos. Apontam também que a maior parte da massa do aerossol amazônico encontra-se na moda grossa (cerca de 70 % da massa total) e, que as emissões naturais da floresta predominam em termos de massa.

Os incêndios nas regiões norte e centro-oeste do Brasil causam enormes impactos nos ecossistemas e na atmosfera, aumentando significativamente a concentração de aerossóis e gases traço em escala local e regional (ANDREAE et al., 2012; ANDREAE et al., 2004; PROCOPIO et al., 2004; YAMASOE et al., 2000). A alteração da composição atmosférica decorrente das queimadas tem efeito sobre o balanço radiativo, sobre as reações fotoquímicas que ocorrem na atmosfera, e sobre as propriedades microfísicas das nuvens. Em longo prazo, esses efeitos podem provocar mudanças climáticas, inclusive em relação aos padrões de precipitação e, conseqüentemente, provocar mudanças nas características da cobertura vegetal da região (DOMINGUES et al., 2004).

2.2.1 Composição Química das Partículas

As partículas atmosféricas apresentam uma considerável variabilidade de elementos em sua composição, chegando a serem constituídas por centenas de compostos ou substâncias químicas diferentes (BARBOSA, 2007).

Os aerossóis atmosféricos são constituídos por íons inorgânicos e orgânicos solúveis em água (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- , SO_4^{2-} e outros), elementos inorgânicos insolúveis em água (argilo-minerais, óxidos de Fe e metais co-precipitados, e outros), *black carbon*, hidrocarbonetos (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e outros) e material biogênico (pólen, fragmentos de vegetais, bactérias e outros). Assim, as partículas procedentes de ressuspensão do solo, sejam pelo tráfego veicular ou pelo vento, apresentam, como elementos característicos, Al, Si, Fe, Ca, K, Ti, como afirmam Miranda et al. (2002), Lara et al. (2005), Pozza (2005).

Partículas procedentes de combustão incompleta em geral, isto é, veículos, indústrias e queimadas, apresentam maior abundância de partículas de fuligem, também conhecidas como negro de fumo. Em inglês este tipo de partícula é conhecido como *black carbon* (BC) e é essencialmente um poluente primário emitido durante combustão incompleta de biomassa ou combustível fóssil, que apresenta forte coeficiente de absorção de luz. Além do BC, Cu também constitui um traçador de emissões veiculares, como afirma Castanho (1999). BC, K e Cl na moda fina são os componentes típicos de emissões de queima agrícola, tais como a queima da cana-de-açúcar e queima de vegetação rasteira, como menciona Pozza (2005).

Artaxo e colaboradores (2002) realizaram um estudo com medidas de caracterização de aerossóis nas estações seca e chuvosa em Rondônia na Amazônia. Partículas de origem marinha apresentam-se ricas em Na e Cl. Já partículas com V e Ni, englobam as partículas da moda fina e grossas menores que 10 μm , as quais podem estar relacionadas a produtos de queima residual de combustível diesel, como é mencionado nos trabalhos de Miranda et al. (2002) e Queiroz et al. (2007).

Dependendo da região e tipos de fontes de partículas, os componentes solúveis representam aproximadamente 60 % da massa total das partículas atmosféricas e compreendem principalmente os íons Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} e NH_4^+ (HARRISON, 1993).

O conteúdo de carbonáceos inclui *black carbon* e carbono orgânico, assim como uma pequena porcentagem (menos 5 %) de carbono inorgânico principalmente presente como carbonato (BARBOSA, 2007).

O *black carbon* é um composto carbonáceo predominantemente presente na fração fina do aerossol produto de combustão incompleta. Representa a fração de

particulado de maior eficiência na absorção de radiação de comprimento de onda curta, influenciando de forma definitiva o balanço radiativo da atmosfera. Em um centro urbano a queima de diesel é a principal fonte de emissão de *black carbon*. Desta forma, em estudos de poluição urbana, este composto apresenta papel definitivo na identificação da emissão de poluentes de veículos a diesel (SEINFELD e PANDIS, 1998).

O carbono orgânico tem ambas as origens primária e secundária. O carbono orgânico primário é formado principalmente durante os processos de combustão como queima de combustíveis fósseis em área urbana e a queima de biomassa. Também é diretamente emitido como esporo e pólen de plantas e matéria orgânica do solo. O carbono orgânico secundário pode originar-se de diferentes processos como conversão gás-partícula de compostos orgânicos voláteis (COV's), condensação e adsorção física e química. Nas atmosferas urbanas destacam-se os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, ácidos nalcenóicos e ácidos dicarboxílicos alifáticos (ALVES, 2005). Na atmosfera natural, a fina fração de carbono orgânico é maior no dia do que à noite, talvez por causa da maior produção de aerossol orgânico secundário pela oxidação fotoquímica de gases precursores biogênicos (CHEN et al., 2009).

Partículas biogênicas primárias são constituídas de pólenes, esporos, bactérias, algas, fungos, fragmentos de folhas, excrementos e fragmentos de insetos, e geralmente apresentam $dp > 2 \mu\text{m}$. Uma fração significativa da partícula biogênica da moda fina em áreas florestadas como a Amazônia são aerossóis secundários, formados através da conversão gás partícula de orgânicos, nitrogênio e enxofre. Estas partículas são constituídas por material orgânico e elementos traços como Na, Mg, P, S, K, Zn e Rb (ARTAXO & HANSSON, 1995). Outros elementos como N, Ca e Fe são também macronutrientes encontrados em plantas superiores, enquanto Mn, B, Cu, Mo, Cl, Co, Si, Se e Ni são micronutrientes. Estes elementos estão frequentemente presentes em baixas concentrações ou são liberados em grandes quantidades por outras fontes e, portanto, não são geralmente usados como traçadores para aerossol biogênico (GUYON et al., 2003).

Partículas de fontes secundárias constituem uma parte importante dos aerossóis as quais resultam de mecanismos de nucleação e condensação de produtos

gasosos, podendo constituir-se três categorias principais: aerossóis de sulfato, aerossóis de nitrato e aerossóis orgânicos secundários (ALVES, 2005). A figura 3 apresenta o esquema das fontes de emissão direta e os mecanismos subsidiários da formação dos aerossóis em suspensão.

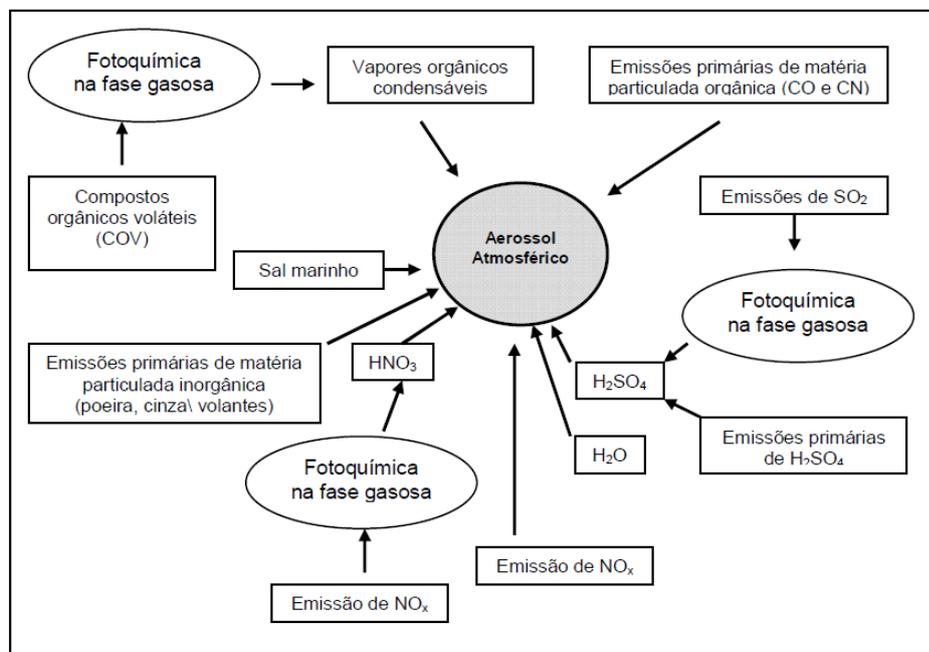


Figura 3. Representação esquemática dos mecanismos de formação do aerossol atmosférico, Alves (2005).

Espécies tais como amônia ou aminas são necessárias no processo de formação dos aerossóis secundários. As fontes de aminas são por atividades antrópicas (principalmente pecuária), mas cerca de 30 % das emissões surgem a partir da decomposição de matéria orgânica nos oceanos e 20 % da queima da biomassa e do solo (ALMEIDA et al., 2013). A amônia (NH_3) desempenha um papel importante na neutralização do ácido sulfúrico, transformando-o em sulfato de amônia (ALVES, 2005).

2.2.2 Partículas grossas (MPG) e Partículas finas (MPF)

A distribuição de tamanho das partículas é ditada pelos processos que geram o aerossol. Essas partículas também podem ser formadas na atmosfera a partir de reações químicas de gases como SO_2 , NH_3 e compostos orgânicos voláteis que são

emitidos principalmente em atividades de combustão e emissão biogênica. Já as partículas grossas resultam de processos mecânicos, operações de moagem e ressuspensão de poeira. Materiais geológicos tendem a dominar essa moda (POZZA, 2009).

De acordo com Seinfeld e Pandis (2006), as características da fração fina são determinadas por reações químicas, nucleação, condensação, coagulação, nuvens e processos de nevoeiro. São compostos de sulfatos, nitratos, amônia, carbono elementar, compostos aromáticos (Exemplo: aromáticos) e metais (Pb, Cd, V, Cu, Zn, Mn, Fe). Apresenta-se muito solúvel (higroscópicas). As principais fontes são: queima de carvão, óleo, madeira, gasolina, diesel, conversão gás-partícula a partir de NH_3 , SO_2 e compostos orgânicos voláteis (VOC_s), processos de alta temperatura, fundições e moinhos de aço. A distância de dispersão são de centenas de milhares de quilômetros, permanecendo na atmosfera de dias até semanas.

A fração grossa é formada através de rompimentos mecânicos (moagem, abrasão de superfícies, entre outros), ressuspensão de poeira. São compostos de poeira ressuspensa (do solo, de ruas), cinzas de combustão, óxido de elementos da crosta (Si, Al, Ti, Fe), óxidos de CaCO_3 , NaCl, pólen, esporos de fungos, fragmentos de plantas e animais, desgaste de pneus. Esta fração apresenta-se pouco solúvel e não higroscópica. A distância de dispersão dessas partículas é menos que uma dezena de quilômetros, permanecendo na atmosfera de minutos até dias.

2.2.3 Balanço Energético

As interações entre as partículas atmosféricas e o meio ambiente são complexas. Elas desempenham papel essencial no processo de formação de nuvens e no balanço energético do planeta, e podem causar efeitos adversos à saúde humana quando em altas concentrações (BARBOSA, 2007; OLIVEIRA et al., 2007).

Os aerossóis atmosféricos afetam o clima diretamente, através da absorção e espalhamento da radiação solar, e indiretamente, alterando os mecanismos de formação de nuvens (FILHO, 2006).

O balanço de radiação é um componente crítico do sistema climático da Terra, e um aumento na concentração de aerossóis atmosféricos provoca uma alteração líquida no balanço de radiação, chamada radiação dos aerossóis

(RAMANATHAN et al., 2001; KAUFMAN et al., 2002; PROCÓPIO et al., 2004). Alterações importantes no balanço de radiação na superfície ocorrem como consequência da grande quantidade de partículas lançadas na atmosfera durante as queimadas (ARTAXO et al., 2006).

Alguns tipos de aerossóis como sulfatos, orgânicos, poeira, aerossol marinho, fuligem, entre outros, interceptam a entrada dos raios solares, aumentando o espalhamento da radiação solar para o espaço e reduzindo o fluxo de energia que chega à superfície da terra, produzindo assim um resfriamento. Alguns aerossóis como o *black carbon*, absorvem luz solar e deste modo, aquecem a atmosfera, mas também resfriam a superfície (ANDREAE et al., 2004).

Essas mudanças no balanço energético global são denominadas forçantes e são medidas em Watts por metro quadrado (W/m^2). As forçantes radiativas dos aerossóis dependem de vários parâmetros, e as incertezas existentes na determinação dessas forçantes, inclusive de seus sinais, leva muitas vezes à omissão do importante papel dos aerossóis nos modelos climáticos (ARTAXO et al., 2006)

Os aerossóis interagem com a luz solar, (ANDREAE e CRUTZEN, 1997) influenciando o balanço de energia do sistema Terra-atmosfera. A interação direta dos aerossóis com a radiação solar na coluna atmosférica reduz a incidência de radiação na superfície e causa uma forçante climática negativa. Esse efeito é denominado efeito direto dos aerossóis (HAYWOOD e BOUCHER, 2000; YU et al., 2006).

O efeito semidireto decorre do aquecimento de camadas atmosféricas causado pela presença de partículas absorvedoras de radiação solar, gerando uma camada atmosférica mais estável e seca e, conseqüentemente, inibindo a formação de nuvens (KOREN et al., 2004).

Mudanças nas propriedades físicas e químicas da população de aerossóis atmosféricos alteram as propriedades microfísicas das nuvens, com possíveis efeitos sobre as taxas de precipitação (RAMANATHAN et al., 2001). A maior parte dos estudos das propriedades dos núcleos de condensação e das nuvens na América do Sul concentra-se na região Amazônica e em menor extensão na região do Nordeste (COSTA et al., 2012).

Os efeitos radiativos diretos são menos conhecidos e possivelmente tem um maior impacto sobre a circulação atmosférica, pelo menos em escala regional sobre o Brasil e a América do Sul, em relação ao efeito indireto dos aerossóis associado às emissões dos centros urbanos e queimadas (COSTA et al., 2012).

A forçante radiativa resultante associada às nuvens advém da composição de dois termos: um negativo, associado ao espalhamento de radiação de onda curta, e outro positivo, que consiste em sua contribuição para o efeito estufa (COSTA et al., 2012).

Nuvens formadas em altitudes diferentes apresentam contribuições para a forçante radiativa, sendo o contraste mais obvio o que se verifica entre nuvens *cirrus* (para as quais o efeito estufa é predominante) e *stratocumulus* (cujos valores de fração de cobertura próximos da unidade e longo tempo de residência as tornam contribuintes significativas para o albedo planetário). Mudanças mesmo sutis em sua distribuição espacial e em suas propriedades microfísicas podem alterar sobremaneira o delicado balanço entre os dois termos citados acima.

Jones e Christopher (2010) estudaram as propriedades estatísticas da interação aerossóis-nuvens-precipitação sobre a América do Sul, averiguando os indicativos do efeito indireto dos aerossóis sobre os processos associados a nuvens quentes. Trabalharam com a hipótese de que, se os efeitos indiretos e também o semidireto se manifestarem em condições poluídas, como consequência da redução nos processos de colisão e coalescência ou aumento na estabilidade, deveria haver uma diminuição na precipitação estratiforme em comparação com condições mais limpas no mesmo ambiente. Comparando amostras sem chuva, com chuva e chuva intensa, concluíram, porém, que as condições atmosféricas de maior escala são mais importantes para o desenvolvimento da precipitação do que a concentração de aerossóis.

Não surpreendentemente, as maiores incertezas na forçante radiativa antrópica referem-se ao papel direto e indireto dos aerossóis no clima (IPCC, 2007). Os aerossóis emitidos em processos industriais e em queimadas na Amazônia têm um papel fundamental no balanço radiativo terrestre, e nos processos que regulam a microfísica de nuvens (COSTA et al., 2012).

As partículas de aerossóis também são intimamente ligadas ao ciclo hidrológico porque elas constituem os núcleos de condensação de nuvens, que juntamente com o vapor de água constituem as gotículas de nuvens.

Segundo Roberts et al. (2001), são denominados núcleos de condensação de nuvens (NCN), o material particulado que pode produzir gotas de nuvens com supersaturação menor ou igual a 2 %. A habilidade das partículas atuarem como NCN depende das propriedades físico-químicas como: atividade superficial, solubilidade e tamanho.

Artaxo et al.(1995), uma vez a gota formada, ela começa a crescer através de uma série de mecanismos físicos. Entre o momento em que a gota começa seu processo de crescimento com um diâmetro típico de 20 μm até a sua chegada ao chão, como gota de chuva, com um diâmetro típico de 1 a 2 mm, vários processos intermediários podem ocorrer.

O aumento em volume é proporcional ao raio da gota elevado ao cubo e isso corresponde a um aumento de até 1 milhão de vezes a partir do volume inicial. As correntes de ar ascendente dentro de uma nuvem se originam de ar aquecido pelo contato com o chão quente durante o dia. Essas correntes de ar sustentam as gotas de chuva dentro da nuvem enquanto as gotas são pequenas. Mas à medida que essas gotas crescem, torna-se mais difícil sustentá-las e eventualmente elas caem como chuva (COSTA et al., 2012).

As gotas crescem por condensação do vapor d'água e, de forma mais eficiente, pelo choque com outras gotinhas menores que vão se agregando à gota maior e aumentando seu volume. O peso das gotas já formadas vai desacelerando o fluxo de ar ascendente. Durante a fase anterior à chuva, as gotas sentem a ação da gravidade puxando-as para baixo, mas a bolha quente flutuando continua levando-as para cima na corrente ascendente, e a nuvem vai crescendo (COSTA et al., 2012).

Nesse momento, ocorre um papel importante da quantidade de aerossóis, e em particular dos NCN. Se o ambiente é relativamente limpo, não poluído, há poucos NCN. Na disputa pelo vapor de água existente, se houver alguns NCN relativamente grandes ou solúveis em água, estes vão crescer rapidamente, colidir com os menores e cair como chuva. A nuvem não tem muito tempo para crescer chegando ao máximo a altura de 4 ou 5 km (COSTA et al., 2012).

Caso a atmosfera esteja poluída, com um número muito grande de NCN, como na época de queimadas, a disputa pelo vapor de água disponível aumenta, as gotas crescem pouco e devagar enquanto a nuvem vai crescendo. Muitas vezes essas nuvens nem chegam a chover, as gotas evaporam e a água, junto com os aerossóis, não retorna ao chão, mas é levada pelos ventos a outros locais (COSTA et al., 2012).

As medidas de precipitação e umidade realizadas na estação Pantanal contribuirão para explicar as interações entre aerossóis e as nuvens, pois se observa como na época de queimadas, há uma diminuição na intensidade de chuvas e uma baixa na umidade e, assim um aumento na concentração de particulado na atmosfera e, na estação chuvosa, há um aumento na precipitação e aumento na umidade e, assim juntamente com o vapor de água constituem as gotículas de nuvens.

2.2.4 Efeitos Adversos

Segundo Jacob (1999), os aerossóis atmosféricos podem causar diversos efeitos ambientais. As queimadas ocorrem de maneira muito generalizada em certas regiões do mundo, tanto de forma espontânea por razão das condições climáticas secas ou pela ação do homem. Há estimativas bem aceitas (CRUTZEN e ANDREAE, 1990; HAO et al., 1994) que indicam que milhões de toneladas de aerossóis de queimadas são lançadas para a atmosfera a cada ano, ou seja, estima-se 80 % de todo os aerossóis de queimadas seja gerado na faixa tropical, sendo 43 % proveniente da queima de áreas de cerrado, 23 % de resíduos agrícolas, 18 % de floresta tropical e 16 % pelo uso de madeira como combustível (LEVINE et al., 1995).

Andreae et al. (2004), sugere que a fumaça produzida a partir das queimadas na Amazônia causam efeitos significativos sobre a microestrutura das nuvens, com uma redução no diâmetro médio das gotículas, inibindo a colisão-coalescência.

Eles ainda proporcionam sítios para reações químicas heterogêneas que ocorrem na atmosfera e servem de transporte de materiais não voláteis (KAVOURAS, 1999). Além disso, os aerossóis podem depositar-se no trato respiratório humano, podendo causar morte prematura, agravamento de asma, aumento de internações hospitalares e aumento de problemas respiratórios em

crianças (BRASSEUR, 1999). A trajetória da partícula inalada é função da carga elétrica da mesma, densidade, forma, tamanho e higroscopia.

Segundo Castro et al. (2003), as partículas maiores que 10 μm são efetivamente filtradas pelo nariz e pela nasofaringe, onde ficam depositadas e podem ser vistas em expectorações e/ou saliva. Partículas menores que 10 μm de diâmetro (material particulado inalável - PM_{10}) ficam retidas nas vias aéreas superiores e podem ser depositadas na árvore traqueobrônquica, agravando problemas como a asma em pessoas com deficiência respiratória. Por outro lado, as partículas menores que 2,5 μm de diâmetro (material particulado fino - $\text{PM}_{2,5}$) depositam-se nos brônquios terminais e nos alvéolos, agravando problemas respiratórios e podendo causar mortes prematuras.

Segundo Hobbs (1993), outro problema do material particulado na atmosfera é a redução da visibilidade. Aliás, cada partícula pode ser um núcleo de condensação de água ao seu redor.

2.3 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS SOBRE O AEROSSOL ATMOSFÉRICO

Para compreender todos os processos que ocorrem com poluentes atmosféricos (emissão, transformações químicas e físicas, transporte e dispersão), as condições meteorológicas devem ser consideradas (SAMPAIO, 2012).

A concentração dos aerossóis em uma determinada região está intimamente ligada com as condições meteorológicas observadas nessa área. Variáveis meteorológicas como chuvas, instabilidade do ar e ventos atuam de forma efetiva na qualidade do ar, determinando uma maior ou menor diluição das partículas, mesmo sendo mantidas as emissões (BARBOSA, 2007).

Já a temperatura é um parâmetro importante para a poluição do ar pela sua correlação com a intensidade da luz solar. A temperatura é a intensidade de calor existente na atmosfera. É causada pela energia solar que chega à superfície terrestre e aquece a atmosfera por meio da radiação. Sua alteração sazonal e diária pode influenciar as reações fotoquímicas, com a formação de poluentes secundários.

Segundo Vieira (2009), a velocidade e direção dos ventos, expressas pela rosa dos ventos, podem correlacionar informações que permitem conhecer a direção das

massas de poluentes do ar, identificando as fontes contribuintes e avaliando os resultados de medições. A estabilidade é determinada pela velocidade do vento e pelo gradiente térmico na vertical. Ausência de radiação solar, ausência de nuvens e ventos leves caracterizam uma atmosfera estável. Céu nublado e ventos fortes caracterizam a condição neutra da atmosfera. As condições para a ocorrência de instabilidade atmosférica são: radiação solar intensa e ventos de baixa velocidade. Quanto mais estável a atmosfera, menor será a diluição e o transporte do material particulado, contribuindo assim para o agravamento da poluição do ar, (HUSSEIN et al.,2006; CETESB, 2012.)

A precipitação é outro fator que atua com muita eficiência na remoção das partículas presentes na atmosfera, em maior ou menor grau, dependendo da sua intensidade. A ocorrência de precipitação pluviométrica, além de ser um indicador de que a atmosfera está instável, promove a remoção dos poluentes, pois uma parcela significativa destes é incorporada à água da chuva. Além disso, o solo úmido evita que haja ressuspensão das partículas para a atmosfera.

A radiação solar é a maior responsável pela dinâmica da atmosfera terrestre e pelas características climáticas do nosso planeta. A energia solar é a fonte primária de energia para todos os processos terrestres, desde a fotossíntese responsável pela produção vegetal e manutenção da vida, até o desenvolvimento de tempestades, furacões, ou seja, pela circulação geral da atmosfera e oceanos.

A umidade é o resultado do processo de evaporação das águas da superfície terrestre e do processo de evapotranspiração das plantas, ou seja, é a quantidade de vapor d'água presente na atmosfera. Dá origem as nuvens e precipitações. Quando o ar passa a conter a quantidade máxima de vapor d'água, dependente da temperatura e outros fatores, dizemos que este atingiu seu ponto de saturação. Umidade absoluta é a quantidade de vapor d'água, em gramas, contido no ar atmosférico, num dado instante. Já a umidade relativa é a porcentagem da quantidade de vapor d'água que o ar contém naquele determinado instante, em relação ao seu ponto de saturação.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 LOCALIZAÇÃO E DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A pesquisa foi conduzida em uma reserva natural protegida, Reserva Particular do Patrimônio Natural (RPPN) do Serviço Social do Comércio (SESC)-Pantanal, a 111 m de altitude (16°39' S, 56°47' W), sendo referido aqui como SESC Pantanal – Centro Avançado de Pesquisas do Pantanal (DALMAGRO, 2012) (Figuras 4 e 5). O site está localizado a cerca de 160 km de Cuiabá – MT. O solo da região é classificado como GLEISSOLO HÁPLICO Ta Distrófico típico, ou seja, os solos dessa classe apresentam mudança textural abrupta com acentuada diferença de textura do A para o horizonte B imediatamente subjacente, permeabilidade lenta ou muito lenta, profundidade de 150 cm e textura arenosa (MOREIRA e VASCONCELOS, 2007).

Este local tem como característica uma área de transição de vegetação mista entre floresta monodominante e pastagem natural que está sofrendo um processo de invasão por *V. divergens* (VOURLITIS, 2011). A topografia da várzea é praticamente plana, causando grandes inundações durante a estação chuvosa (DA CUNHA E JUNK, 2000), que normalmente ocorre entre dezembro e maio, com níveis de água variando entre 1-2 m de profundidade (DA CUNHA E JUNK, 2004). Durante a estação seca pode não haver precipitação mensurável e os recuos do nível de água ficam abaixo da superfície do solo.

Na proposta de Tarifa (2011), esta área se localiza na unidade climática III E2 (III - Clima Tropical Continental Mesotérmico Subúmido das Depressões e Pantaneais

do Médio Cuiabá), cuja precipitação anual fica em torno de 1300 a 1400 mm, apresentando de 7 a 8 meses de período seco (precipitação inferior a 100 mm mensais). Tarifa (2011) utilizou dados obtidos na estação meteorológica do INMET de Porto Cercado (Lat 16°31' Long. 56°23', período de 1983-1994, distante cerca de 4 km a sudeste da BAPP/UFMT). Entre abril e outubro os totais mensais foram inferiores a 100 mm, sendo que em junho, julho e agosto os valores foram próximos a zero. Em dezembro e janeiro os valores ficaram acima de 200 mm, sendo 250 mm em janeiro e 207 mm em dezembro. Esta série histórica dados entre 1983-1994 na região de Porto Cercado (a cerca de 4 quilômetros da BAPP/UFMT) serve de parâmetro para verificar o comportamento da precipitação no período estudado, podendo ser verificado se ocorreu um tempo mais seco ou mais úmido que a referida série histórica.

Com 4.200 hectares e seis quilômetros de frente para o rio Cuiabá, o Parque SESC Baía das Pedras é uma unidade da Estância Ecológica SESC Pantanal. Concentra parte da estrutura de lazer e projetos experimentais do Projeto SESC Pantanal (Site <http://www.sescpantanal.com.br>).

A unidade possui cavaliariças, áreas para convivência e trilhas para caminhadas. O SESC Pantanal vem desenvolvendo um trabalho de recuperação do solo e de aparelhamento do parque para que ele seja um espaço integrado de lazer e pesquisa. Desenvolve um importante trabalho de compostagem do lixo orgânico (Site <http://www.sescpantanal.com.br>).

Nas redondezas do sítio experimental está uma pequena cidade do Pantanal Mato-Grossense, Poconé que consiste sua atividade econômica na pecuária extensiva e no garimpo.

A atividade do garimpo possui a existência de enormes, profundas e extensas crateras nas imediações de Poconé, de onde mineradores retiram cascalho em suas frentes de garimpagem é inegável e tanto pode ser vista do alto quanto do solo. Essa ação, ainda que respaldada em licenciamento ambiental, precisa ser disciplinada antes que a relação do homem com o meio ambiente torne-se totalmente insustentável.

Além das crateras abertas a constante movimentação de caminhões transportadores de cascalho compromete a qualidade do ar, podendo causar problemas respiratórios e criando um clima de insegurança para pedestres.

A região Pantaneira apresenta dois regimes sazonais distintos, com épocas de secas (abril a setembro) e, a partir de outubro, épocas inundadas de acordo com a intensidade e a duração das precipitações.

Os preponderantes mecanismos envolvidos no aumento de componentes químicos na atmosfera do Pantanal são as atividades antropogênicas como o desflorestamento para a prática agrícola no qual está envolvido o aumento da concentração de CO₂, na agropecuária (pastagens), na urbanização (queima de combustível fóssil veicular e emissões industriais) e as queimadas causam alterações ciclo do carbono e de nutrientes (ECK et al., 2004).

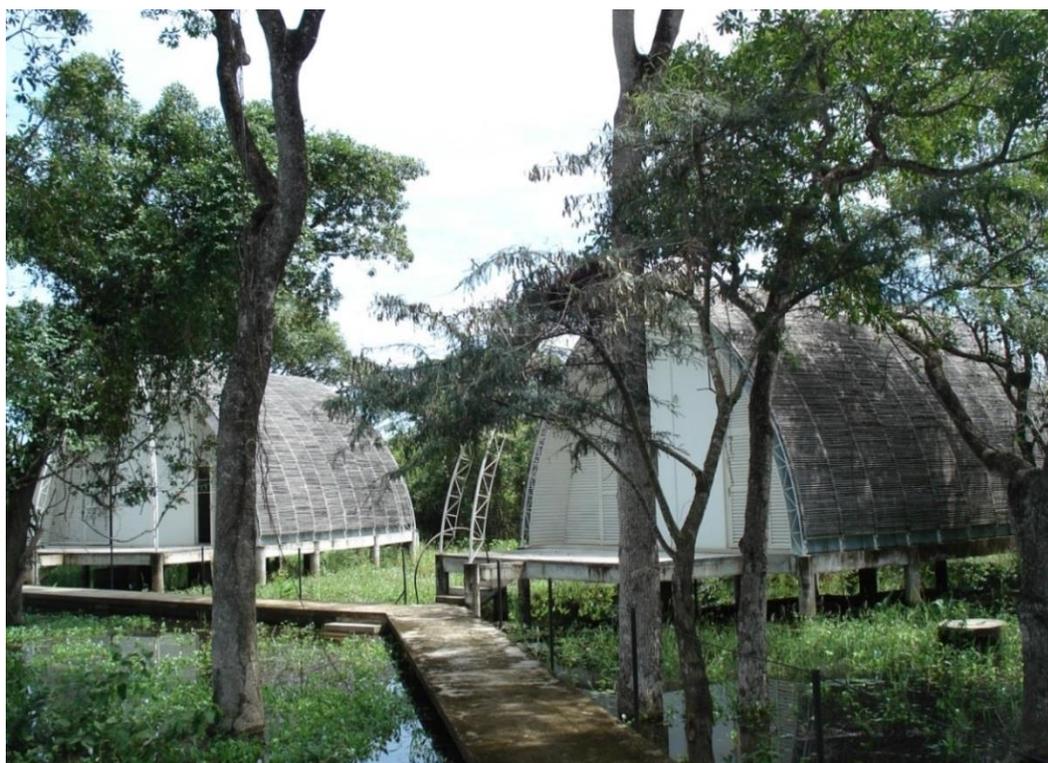


Figura 4. Centro Avançado de Pesquisas do Pantanal - Reserva Particular do Patrimônio Natural do Serviço Social do Comércio (SESC) – Baía das Pedras – Pantanal.



Figura 5. Base de coleta de dados na estação Pantanal.

3.2 MÉTODO DE AMOSTRAGEM

3.2.1 – Instrumentação utilizada para amostragem de aerossóis

A coleta utilizando filtros é um método simples e muito comum para amostragem de partículas de aerossóis. Os filtros permitem realizar análise elementar e iônica por uma série de técnicas analíticas. Os mecanismos pelos quais as partículas depositam-se nos filtros são a impaction, interception e diffusion, que são função do fluxo de ar no filtro, do diâmetro dos poros e do tamanho das partículas (HINDS, 1999).

O material particulado atmosférico foi coletado pelo Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG) que separa as partículas em duas frações de tamanhos. Uma fração grossa (MPG) definida por partículas com diâmetros entre 10 e 2,5 μm e outra fração fina (MPF) definida por partículas com diâmetros menores que 2,5 μm .

Para este estudo foram utilizados os dados coletados na estação Pantanal, analisados pelo Laboratório de Física Atmosférica (LFA) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP). As amostras de material particulado foram coletadas durante o período de abril de 2012 a agosto de 2013.

A caracterização química dos aerossóis foi realizada a partir da coleta de partículas em filtros por AFG (MAENHAUT et al., 2002), instalado em um "inlet" apropriadamente projetado, colocado a uma altura de 2,8 m do solo com proteção contra chuva e uma rede de nylon na entrada do inlet para prevenir a entrada de insetos (BARBOSA, 2007).

O AFG coleta em dois intervalos de tamanho as partículas de aerossóis, conforme esquema da Figura 6. O material particulado é coletado por impactação inercial, em dois filtros de policarbonato da Nuclepore dispostos em série. O primeiro estágio retém as partículas da fração grossa com a utilização de um filtro grosso com poros de 8 μm de diâmetro. As partículas da fração fina são retidas no segundo estágio, por meio de um filtro com poros de 0,4 μm de diâmetro. Ambos os filtros possuem 47 mm de diâmetro (ARTAXO, 2002). O fluxo típico durante a amostragem foi de 14 LPM. O tempo de integração de cada conjunto de filtros foi de aproximadamente 48 h na estação seca e 72 h na estação chuvosa. O fluxo mínimo 1,8 LPM foi de e máximo 16,7 LPM.



Figura 6. Amostrador de particulado fino e grosso (AFG). (PARKER et al., 1997; JOHN et al., 1983).

O AFG é conectado por uma tubulação de PVC a uma bomba de vácuo. A tubulação passa por um medidor de fluxo (Mass flowmeter), que mede o fluxo de ar em tempo real e volume total de ar amostrado. Cada circuito elétrico possui um horímetro que fornece o tempo de amostragem, integrado em horas de acordo com a Figura 7. Os dois filtros coletados pelo amostrador AFG foram analisados por gravimetria para determinação da massa da moda grossa e moda fina. Também foram realizadas análises de composição elementar e refletância. As técnicas analíticas utilizadas serão descritas a seguir.

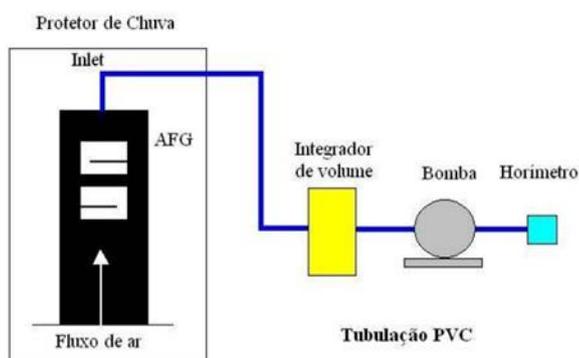


Figura 7. Esquema do amostrador de Particulado fino e grosso (AFG) utilizado na campanha de coleta do material particulado.

Foram coletadas 49 amostras de particulado no período de 16/abril a 23/outubro de 2012 e 10/fevereiro a 10/agosto de 2013, sendo 40 na estação seca e 09 na estação úmida. Entre novembro/2012 e janeiro/2013, uma série de problemas técnicos inviabilizou a coleta de amostras neste período, um deles foi devido à demora na construção do site, não conseguimos um número bom de filtros na estação chuvosa necessária para análise estatística, outro problema foi à queda da rede de energia na BAPP-UFMT, contudo, necessitamos mais coletas de filtros principalmente na estação chuvosa para análise das possíveis fontes existentes na base Pantanal.

Aconteceu casos de filtros que foram descartados da análise tanto gravimétrica quanto de *black carbon* e de fluorescência de Raios-X, devido a entrada de água no inlet, a mangueira estava solta do filtro quando íamos fazer a leitura no site, ou até mesmo medidas muito altas ou baixas de acordo com as estações em que se estava fazendo o estudo. Houve casos de entupimento na mangueira quando o fluxo caíria à zero, aconteceram casos que a bomba parou de funcionar podendo interferir no fluxo.

3.2.2 - Instrumentação utilizada para medida de variáveis meteorológicas

No Centro de Pesquisas Avançadas do Pantanal - Baía das Pedras está instalada uma torre micrometeorológica de 28 m de altura (16°39'50''S; 56°47'50''O, 120 m acima do nível do mar). A torre está localizada a 200 m da base de pesquisas avançadas do Pantanal, mantida pela UFMT, foi confeccionada em cantoneiras de ferro galvanizado, de modo a minimizar a deterioração da torre pela ação do tempo e ambiente, com sistema de para-raios e aterramento e todos acessórios inclusos.

Na plataforma superior o piso foi preparado em tela de 4 m x 4 m, cercada por guarda corpo de proteção tubular, onde foram instalados equipamentos para coletas de dados micrometeorológicos, sendo também, ponto de observação. A torre foi composta por módulos de 2 m x 2 m, com finalidade de permitir a instalação de sensores e sistemas armazenamento de dados meteorológicos.

Os dados são coletados e armazenados em Dataloggers e, transmitidos via internet para o servidor localizado no Programa de Pós-Graduação em Física Ambiental, com médias de 30 minutos.

Os equipamentos utilizados para medir a Temperatura do ar e Umidade Relativa foram o Termohigrômetro (HMP155A, Vaisala), instalado a 2, 5, 8, 12 e 16 m, o Piranômetro (LI200X, LI-COR Biosciences, Inc., Lincoln, NE, USA) instalado a 20 m e Precipitação foi o Pluviômetro de báscula (TR-525M (Texas Eletronics, Inc., Dallas, TX, USA), instalado a 22 m.

3.3 MÉTODOS ANALÍTICOS

As técnicas de análise utilizadas sobre os filtros para determinação da concentração de material particulado, concentração de *black carbon*, e composição elementar são descritas na subseções seguintes (RIZZO,2006).

3.3.1 Análise Gravimétrica

A massa dos aerossóis coletados nos filtros do AFG foi determinada através da análise gravimétrica, cujo princípio resume-se a medir a massa do filtro antes e após a amostragem, em balança analítica de alta precisão, sensibilidade, com

temperatura e umidade controlada. A diferença entre as massas é devida ao material depositado nos filtros. Conhecendo-se o volume de ar amostrado, pode-se determinar a concentração do particulado coletado nas frações fina e grossa correspondente a cada filtro (BEGUM et al., 2010).

A determinação gravimétrica foi realizada em uma balança com precisão nominal de 1 μg (METTLER), ilustrada na Figura 8. Neste procedimento, antes da pesagem, os filtros são descarregados eletrostaticamente com um sistema de deseletrização da METTLER.

A análise gravimétrica tem um princípio bem simples, mas possui uma série de procedimentos para assegurar a qualidade da medida. A primeira etapa se baseia na definição de um lote de filtros de policarbonato que atenda à necessidade do período de amostragem, para evitar alterações entre lotes de fabricação. Antes e após cada pesagem as películas de policarbonato ficaram expostas a fontes radioativas de ^{210}Po , para neutralização das cargas elétricas presentes em sua superfície, podendo alterar os resultados da pesagem (ARANA, 2009).

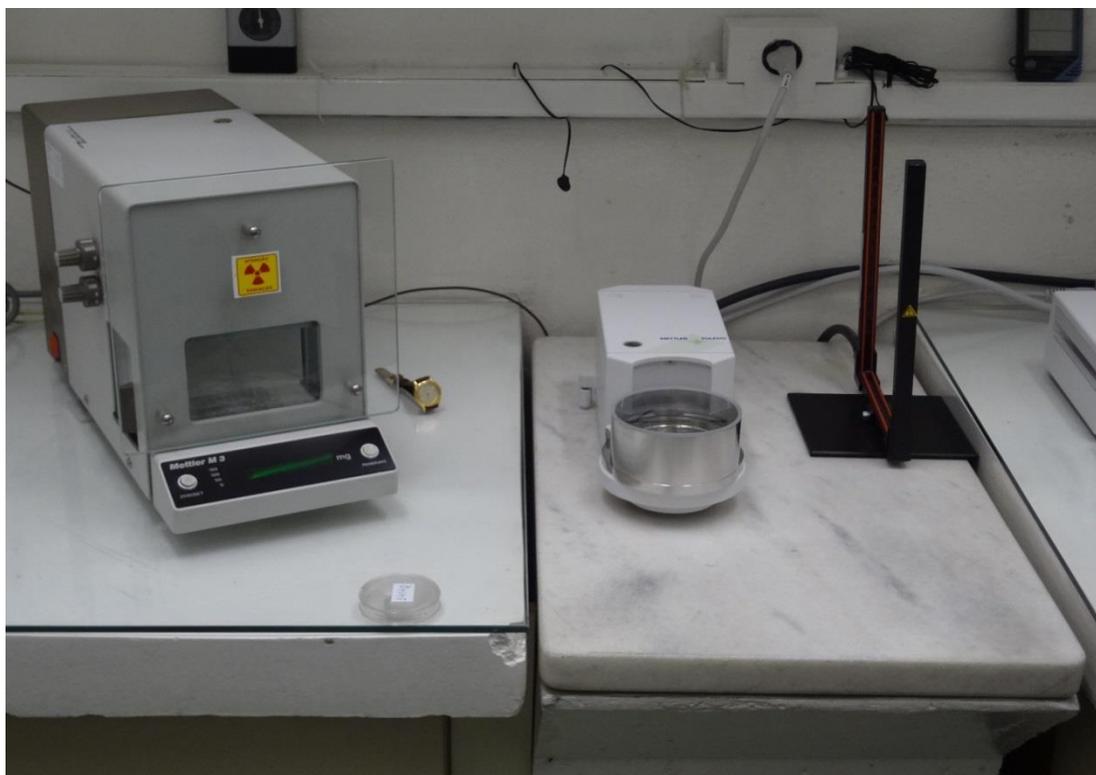


Figura 8. Balança com precisão nominal de 1 μg (à esquerda) e o aparelho usado para remover a eletricidade estática dos filtros (à direita).

Na segunda etapa, os filtros foram montados nos suportes do AFG e embalados em papel alumínio para serem levados a campo, onde realizamos as coletas. Estes procedimentos foram realizados dentro de um laboratório adequado e limpo, possuindo um ambiente controlado com temperatura de 20 °C e umidade relativa de 50 %. O manuseio dos filtros foi realizado exclusivamente com pinças dentro de uma capela limpa (ARANA, 2009).

Para quantificar a concentração elementar do material depositado nos filtros, é necessário um procedimento para subtrair a contaminação elementar presente nos filtros Nuclepore, já que estes possuem valores baixos de concentração de contaminantes (geralmente Br, S, Cl, Fe, Zn e outros elementos traços). Assim, realizou-se a análise de um conjunto de outros filtros que não sofreram amostragem, os chamados “filtros brancos”. Esses filtros pertencem ao mesmo lote de fabricação e são submetidos aos mesmos processos de análise que os filtros amostrados (montagem nos AFG, análise quantitativa, entre outros), à exceção da amostragem propriamente dita, sendo inclusive levados aos locais de amostragem.

Depois de serem levados a campo no Pantanal e amostrados, os suportes AFGs foram embalados novamente com papel alumínio, colocados em embalagens hermeticamente fechadas e trazidos para o laboratório em São Paulo. Da mesma forma que antes, também sofreram uma climatização de 24 h e foram expostos a fontes radioativas para neutralização de cargas elétricas. Finalmente, a massa final foi medida duas vezes para cada filtro, para diminuir as incertezas (ARANA, 2009).

A diferença de massa dos filtros antes e depois da amostragem fornece a massa de material particulado depositado durante a coleta nos filtros. Do resultado é ainda subtraída a média dos ganhos de massa adquiridos nos filtros brancos (ARANA, 2009).

3.3.2 Análise de *black carbon* por reflectância

A determinação das concentrações de *black carbon* (BC) foi feita pela técnica de refletância ótica antes e depois da coleta das partículas de aerossóis nos filtros. O processo se baseia na incidência de luz de uma lâmpada de tungstênio (W) na amostra, a qual reflete uma intensidade inversamente proporcional à quantidade

de *black carbon* presente. Como as partículas de *black carbon* absorvem luz com alta eficiência, tanto maior a quantidade presente, menor será a intensidade de luz refletida e detectada pelo foto sensor. Sendo que o aparelho foi ajustado com os filtros brancos para 100 % de reflexão (RIZZO, 2002).

A curva de calibração da luz refletida pela quantidade de *black carbon* foi obtida empiricamente de acordo com a Equação 1, a qual indica que a partir da refletância medida, pode-se obter a massa de *black carbon* presente na amostra (LOUREIRO et al., 1994).

$$BC \left[\frac{\mu g}{m^3} \right] = \left[(30,90 \pm 0,15) - (14,454 \pm 0,007) * \log(R) * \frac{A}{V} \right] \quad (1)$$

Sendo que:

R = Refletância (%);

A = Área do filtro (14,4 cm²);

V = Volume amostrado (m³).

O equipamento utilizado foi um refletômetro, marca “Diffusion Sistem Ltda” modelo “Smoke Stain Reflectometer – Model 43” (Figura 9).



Figura 9. Refletômetro usado para a quantificação do BC.

3.3.3 Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (Fluorescence X Ray Energy Dispersive) para composição elementar

A análise multielementar instrumental por fluorescência de raios-X (ED-XRF) pode detectar os seguintes elementos: Al, Si, P, S, Cl, Ar, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb e Ag que se baseia na medida das intensidades dos raios-X que são emitidos pelos componentes dos elementos químicos da amostra quando ela é devidamente excitada, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características dos elementos e das quais as intensidades estão relacionadas com a concentração de cada elemento (FILHO, 1999).

Os elementos identificados nesse trabalho foram: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Cd, Sb e Pb e os limites de detecção para cada elemento segundo a Tabela 1.

Tabela 1. Limite de Detecção dos elementos

Limite de Detecção (ng cm ⁻²)	
Na	38
Mg	47
Al	15
Si	7
P	4
S	4
Cl	2
K	2
Ca	2
Ti	5
V	3
Cr	2
Mn	3
Fe	4
Ni	2
Cu	2
Zn	2
As	4
Se	9
Br	5
Rb	4
Sr	12
Cd	28

Sb	20
Pb	9

O equipamento que está no Laboratório de Física Atmosférica – USP é um Epsilon Modelo Espectrômetro da PANalytical, ilustrado na Figura 10.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a expulsar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, os elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância (nível atômico ou subnível a ser preenchido). Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raios-X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (FILHO, 1999).

A técnica ED-XRF vem sendo utilizada principalmente para amostras sólidas, permitindo a determinação da concentração de vários elementos, sem a necessidade de destruir a amostra, ou seja, de modo instrumental, sem nenhum pré-tratamento químico. Para amostras líquidas pode-se recorrer a uma pré-concentração, empregando-se troca iônica, precipitação, quelação, entre outras (FILHO, 1999).

Apresenta uma alta velocidade analítica para análise semi-quantitativa de amostras de interesse agroindustrial, geológico e ambiental quando se utiliza tubos de raios X na excitação. Tem-se também utilizado fontes radioativas emissoras de raios X e/ou gama de baixa energia (^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd , ^{238}Pu , ^{241}Am) substituindo os tubos de raios X na excitação, tornando a análise ainda mais simples, barata e de maior facilidade de operação, mas com a desvantagem de perda de sensibilidade analítica. Mesmo assim, a ED-XRF com excitação por fontes radioativas tem encontrado inúmeras aplicações, principalmente na área industrial, geológica e de prospecção mineral, onde não há necessidade de uma alta sensibilidade analítica (FILHO, 1999).

Essa técnica tem sido muito usada nos últimos anos, tanto para análise qualitativa quanto para quantitativa, podendo atingir limites de detecção da ordem de

1 a 20 ppm para amostras sólidas (sem tratamento químico) e da ordem de 1 a 20 ppb para amostras líquidas (com tratamento de pré-concentração) (FILHO, 1999).



Figura 10. Aparelho utilizado para quantificação elementar das amostras utilizando indução por Raios-X.

3.4 MODELOS RECEPTORES

A utilização de modelos receptores tem por finalidade identificar as principais fontes de emissão do material particulado coletado. O modelo a ser usado no presente estudo será baseado no Método de análise multivariada de Análise de Fatoração de Matriz Positiva (PMF).

3.4.1 Análise Multivariada

A análise multivariada é uma ferramenta que permite a interpretação de uma base de dados com um número grande de variáveis por meio de tratamentos estatísticos. Para o estudo da poluição do ar, os modelos receptores são importantes para determinação de padrões de variação temporal e espacial dos poluentes e na quantificação de suas fontes (OYAMA, 2010).

Os métodos de análise multivariada, como a Análise de Componentes Principais, levam a uma redução da massa de dados, extraindo informação através da identificação de variáveis similares, de relações e correlações entre as variáveis. Com isso, este tipo de análise permite fazer previsões de algumas variáveis em função das outras. É aplicada ao estudo de partículas da atmosfera a análise multivariada, permitindo, a partir de medidas no receptor, identificar as fontes sem necessariamente conhecer as suas assinaturas, permitindo estimar a composição das mesmas (CASTANHO, 1999). Essa técnica tem sido amplamente utilizada em estudos de poluição atmosférica, na identificação de fontes emissoras (THURSTON e SPENGLER, 1985; YAMASOE et al., 2000; ARTAXO & HANSSON, 1995; ECHALAR et al., 1998).

3.4.2 Análise da Fatoração de Matriz Positiva - Positive Matrix Factorization (PMF)

Nesta pesquisa foi utilizado o modelo PMF 3.0 desenvolvido pela EPA dos EUA (NORRIS et al., 2008) para repartir a fontes de material particulado. A partir da concentração das espécies e respectivas incertezas, o programa calcula a quantidade de fontes, os tipos, perfis, contribuições relativas e a série temporal. PMF tem sido utilizada recentemente em diversos estudos, constituindo uma ferramenta confiável

para localizar e estimar fontes (CHAN et al 2010;. MORISHITA et al., 2011.; KERTESZ et al., 2010).

O modelo PMF é um desenvolvimento recente dentro da categoria de técnicas de análise de dados multivariada chamada Análise de Fatores, que se aplica na identificação e classificação de fontes de poluição (OYAMA, 2010).

PMF (Fatoração de Matriz Positiva, Positive Matrix Factorization) é um modelo receptor que se baseia em um fator de análise e tem sido usado com mais frequência quando a fonte dos perfis é desconhecida (USEPA, 2008).

Pode ser considerado um melhor aperfeiçoamento das técnicas multivariadas em que se aplica na área de poluição do ar. Incorpora as incertezas das variáveis associadas às medidas como peso. Pode forçar todos os valores na solução dos perfis e das contribuições a serem não negativos, tornando-se resultados mais reais que o método de Análise de Componentes Principais, porque uma fonte participa ou não na formação do poluente e não podendo ter uma contribuição negativa (REFF et al., 2007). É diferente da ACP que usa matrizes de correlação e covariância, sendo que o PMF usa o método dos mínimos quadrados em seu ajuste. Em que a principal diferença entre esses resultados que se obtém por esses modelos receptores é que a ACP apresenta valores negativos nas matrizes decompostas e que não é interpretado no modelo (PAATERO, 1997).

O modelo PMF se desenvolveu com base no trabalho de Paatero e Tapper (1994) e Paatero (1997). Existe um software disponível na internet que faz os cálculos do PMF, disponível no endereço: <http://www.epa.gov/air/basic.html>, onde se pode baixar o programa, sendo que a versão utilizada EPA PMF 3.0, o qual exige dois arquivos de entrada.

É ferramenta multivariada que analisa o fator e decompõe a matriz de dados da amostra em duas matrizes, ou seja, a composição química cada fator do perfil, e sua contribuição para cada amostra. Isto é, um conjunto de dados pode ser visto como uma matriz X de dados de dimensões i por j , em que i é o número de amostras e j são as espécies químicas que foram medidas. O objetivo da PMF é identificar (p) que é número de fatores, (f) que é o perfil de cada uma das fontes de espécies e (g) que é a quantidade de massa que contribui para cada fator de amostra individual segundo a Equação 2 (HIRANO, 2012):

$$x_{ij} = \sum_{K=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (2)$$

Onde e_{ij} é o resíduo de cada amostra/espécie.

3.4.2.1 Função Perda (Loss Function)

Os resultados são limitados para que em nenhuma amostra haja a contribuição de fonte negativa. PMF permite que todos os dados possam ser avaliados individualmente. Este recurso permite ao analista ajustar a influência de cada um dos dados, dependendo da confiança na medição. Por exemplo, os dados de detecção podem ser inferiores aos retidos para utilização no modelo, ou seja, quando não se tem muitos dados e, assim, com a incerteza associada ajustada de modo a estes pontos de dados terem menos influência sobre a solução de medições acima do limite de detecção.

A solução para PMF minimiza a função de objeto Q (Equação 3), com base em tais incertezas (u) (USEPA, 2008).

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad (3)$$

Os valores de g_{ik} e f_{kj} são ajustados até que um valor mínimo de Q (função perda) seja encontrado ou até que o número de iterações seja excedido (convergência), com a condição de que todos os elementos das matrizes sejam positivos. Q é a chamada Função Perda, definida como Paatero (1997), Norris et al. (2008).

Esta metodologia é semelhante à descrita por Thompson e Howarth (1976), todavia considera a incerteza associada com filtro branco subtração de cada amostra.

Para Hermman et al. (2009), uma das vantagens do uso do PMF reside no fato de que os pesos das medidas para a análise é influenciado pelas suas incertezas, i.e., valores abaixo do limite de detecção, outliers e valores perdidos possuem incertezas maiores que os demais dados de concentração e assim influenciam menos na determinação das fontes.

Para Oyama (2010), os valores de Q são parâmetros utilizados para avaliar o ajuste do modelo para representar os dados de entrada. E, assim, devem-se analisar os valores de Q , pois se a incerteza especificada para todos os dados da concentração reflete na incerteza verdadeira dos dados (compara-se e_{ij} e σ_{ij}), logo Q pode ser assintoticamente uma distribuição χ - quadrado. Dessa forma, o valor que se espera do χ - quadrado é o seu grau de liberdade que se define pela Equação 4.

$$Q_{teórico} = nm - p(n + m) \quad (4)$$

Onde: n = número das espécies

m = número das amostras

p = número de fatores

O valor esperado do χ - quadrado, calculado pelo grau de liberdade, também é chamado de $Q_{teórico}$, utilizado como referência na obtenção do $Q_{robusto}$. Portanto, existem três valores de Q para se avaliar no resultado do PMF, $Q_{verdadeiro}$ (considera todo o conjunto de dados), $Q_{robusto}$ (é calculado excluindo os outliers) e o $Q_{teórico}$ calculado pela Equação 4.

3.4.2.2 Preparação dos Dados

Na preparação de dados é realizada a escolha das espécies e das amostras que serão utilizadas na modelagem com o PMF, tomando-se os devidos cuidados: dados perdidos (filtros molhados, totalizador travou) e duplicação das medidas (fizeram-se as leituras duas vezes das amostras no equipamento de Fluorescência de raios-X e tirou-se a média e desvio - padrão).

Uma das escolhas utilizadas é a análise da razão “*Signal-to-Noise (S/N)*”:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_j = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - \sigma_{ij})^2}{\sum_{i=1}^n \sigma_{ij}^2}} \quad (5)$$

Onde x_{ij} = concentração da espécie j na amostra medida i e σ_{ij} = incerteza da concentração j na espécie i .

Essa razão mostra que as incertezas associadas aos dados de concentração são altas. Quanto maior essa razão tem-se menos ruído e, as incertezas serão menores nas medidas, sendo o contrário válido.

Observa-se que pelas séries temporais das espécies, a presença de outliers que consiste em conjuntos de dados, sejam eles grandes ou pequenos, podem conter elementos que não são consistentes com a distribuição do restante dos dados que compõe o conjunto, pontos que desviam em uma ou mais variáveis, impedindo a modelagem estatística e a correta análise dos dados (SANTANA GIROLDO e BARROSO, 2008) e, se removidos podem ser substituídos pela mediana (REFF et al., 2007).

Nesse trabalho, os dados perdidos por serem considerados outliers, foram substituídos pela mediana porque esse valor está menos sujeito a subestimativa das medições, como ocorre com a média (USEPA, 2008).

Para Reef et al. (2007), existem vários métodos para o cálculo das incertezas das concentrações, sendo que muitos consideram a incerteza analítica (parte experimental) no cálculo. As incertezas podem ser os erros de amostragem e analíticos, os quais podem ser fornecidos pelos laboratórios analíticos ou que se baseiam na precisão dos equipamentos. Norris et al. (2008) destaca que essas incertezas nem sempre estão disponíveis e sugere alguns métodos para o cálculo dessas incertezas que considera na maioria, o erro analítico e o limite de detecção mínimo.

Consideramos que a incerteza na medida para os elementos químicos seja de 5 %, pois a máquina EDXRF não dá o erro na medida, sendo que as amostras foram medidas três vezes e tirada à média e o desvio padrão. Já nas medidas do material particulado e *black carbon* utilizou 10 a 15 % de incerteza, pois foram medidas pela técnica de gravimetria e por reflectância.

3.4.2.3 Determinação do número de fatores

Uma das principais observações aos se utilizar o PMF é determinar o número de fatores. De acordo com Reff et al. (2007), não há uma maneira exata de saber quantos fatores devem ser extraídos do conjunto de dados durante a análise usando a programação, pois ela é empírica. Uma das melhores formas de se obter o melhor

valor de p é analisar o Q , porque se p aproxima o número de fatores do número de dados e suas incertezas respeitam o modelo bilinear, então o $Q_{\text{teórico}}$ deve ser igual a aproximadamente o número de pontos de dados da matriz x_{ij} . Um bom ajuste é considerado quando os valores de Q são próximos do $Q_{\text{teórico}}$. Se a solução que se encontrar não tiver validade física, outros valores de p devem ser testados até que seja encontrada.

3.4.2.4 Outliers e Modelagem Robusta

Os valores com altas concentrações do meio ambiente podem ter um peso maior na definição dos fatores que afetam os resultados (OYAMA, 2010). Para evitar este problema, aplica-se uma função filtro (h_{ij}) nos cálculos de Q , por mínimos quadrados:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}}{h_{ij} s_{ij}} \quad (6)$$

$$\text{Onde: } h_{ij}^2 = \begin{cases} 1 \\ \frac{|e_{ij}/s_{ij}|}{\alpha} \end{cases} \quad \text{se } |e_{ij}/s_{ij}| \leq \alpha \quad (7)$$

Em que α é o parâmetro chamado distância limite do outliers.

3.4.2.5 Rotação dos fatores

Existe uma restrição que é imposta pela não negatividade: mais de uma solução pode resultar em um valor mínimo de Q . A partir disso, pode-se encontrar um mínimo local do ajuste por mínimos quadrados. A existência de inúmeras soluções é referida como liberdade rotacional, contribuindo para a incerteza da solução (HOPKE, 2000).

De acordo com Paatero (1997), uma das características principais do PMF é que as rotações são parte do processo de ajuste. O método mais comum de rotação é chamado FPEAK, em que força as linhas e colunas das matrizes G e F a serem adicionadas e/ou subtraídas entre si até que se minimize a função erro. O grau de liberdade de rotação é reduzido se há valores reais zerados nas matrizes F e G . A

escolha é empírica para um determinado valor de FPEAK, porém é importante analisar o Q (HOPKE, 2000).

3.4.2.6 Incerteza do modelo

Segundo Reff et al. (2007), é possível avaliar as incertezas após o modelo ter sido rotacionado, as quais são de origem da variação temporal das fontes de aerossóis, dos erros de medidas, da variabilidade das amostras e dos erros nos processos de execução do programa, como rotação ambígua e o número de fatores mal especificados.

No ano de 1979 foi introduzido o bootstrap, que estima o erro padrão de um conjunto de dados, e precisamente a estabilidade e incerteza da solução (NORRIS et al., 2008). No bootstrap trabalha-se com um novo conjunto de dados independentes que são formados a partir do conjunto de dados iniciais com as mesmas dimensões. As rodadas com o bootstrap estimam os fatores por meio de cálculos de desvio padrão ou vários percentis dos perfis dos fatores do número de rodadas bootstrap que medem a acurácia das estimativas estatísticas (OYAMA, 2010).

As incertezas na concentração de espécies foram estimadas aplicando a seguinte fórmula ad hoc (ANTTILA et al., 1995.; VACCARO et al., 2007):

$$\sigma_{ij} = \sqrt{e_j^2 + (d_j x_{ij})^2} \quad (8)$$

Onde σ_{ij} é a incerteza da espécie j amostra i , e_j^2 é o limite de detecção do método de espécies j , d_j é a porcentagem de erro das espécies medidos em amostras de SPM, x_{ij} é a concentração da espécie na amostra i . A massa das fontes identificadas foi estimada utilizando a análise de regressão linear (MLR):

$$M_i = s_0 + \sum_{k=1}^p s_k g_{ik} \quad (9)$$

Onde M_i é a concentração de matéria em partículas na amostra, s_k é o coeficiente de regressão, g_{ik} a contribuição da fonte a ser encontrada no resultado da modelagem PMF.

3.4.2.7 Coeficiente de Determinação (R^2)

O coeficiente de determinação, R^2 , é a porcentagem da variação da variável dependente (a soma dos quadrados total) explicada pela variável independente(s).

O coeficiente de Determinação é calculado segundo a Equação 10 e 11:

$$R^2 \equiv \frac{\text{variação explicada}}{\text{variação total}} = \frac{\text{variação total} - \text{variação explicada}}{\text{variação total}} \quad (10)$$

$$\frac{SS_{total} - SS_{residual}}{SS_{total}} = \frac{SS_{regressão}}{SS_{total}} \quad (11)$$

3.5 ATRIBUIÇÃO DE FONTES DE AEROSSÓIS ATRAVÉS DE ANÁLISES DE MATRIZ DE FATORAÇÃO POSITIVA (PMF)

Um passo essencial na análise PMF é a determinação do número de fatores. Um método para a escolha do número de fatores é de avaliar o ajuste variável (Q), definido na Equação 6. Entretanto, o Q foi encontrado para diminuir suavemente o número de fatores e, contudo, da não dimensionalidade. É necessária a escolha do número de fatores para proporcionar resultados significativos, claros, que reduz a matriz de dados o quanto for necessário. Os modelos com mais de quatro fatores não são considerados significativos, pois reduzem a dimensionalidade da matriz de dados, no caso da estação Pantanal. . Foram realizados testes com 3, 4, 5, 6 e 7 fatores. Para o material particulado fino e grosso, o fator 4 foi o que apresentou um bom ajuste, sendo mais eficaz, reduzindo a dimensionalidade e, assim explicando as possíveis fontes de aerossóis no Pantanal.

3.5.1 Preparação das amostras

O conjunto de dados obtidos no experimento somou 49 amostras, sendo 40 amostras na estação seca e 09 amostras na estação chuvosa, porém os 09 na estação chuvosa não foram utilizados pela pouca quantidade de dados e, assim não respondendo a análise estatística, devido aos valores do $Q_{teórico}$ não se ajustaram ao $Q_{robusto}$ e $Q_{verdadeiro}$, ficando muito distantes os valores e não explicando as possíveis fontes. Contudo, nem todas as amostras foram consideradas válidas, devido algumas

amostras em que o volume de ar atravessou os filtros eram incompatíveis com o tempo de amostragem e do fluxo inicial e final e, sendo excluídas essas amostras para o objetivo de identificar as principais fontes formadoras do material particulado.

Como explanado anteriormente, as amostras abaixo do limite de detecção mínimo deveriam ter um tratamento diferenciado em relação à substituição de sua concentração e de sua incerteza. Nesse trabalho, as concentrações não identificadas pelos aparelhos foram consideradas como concentrações perdidas (missing data).

A seguir foram escolhidas quais espécies seriam consideradas na análise. Não se aconselha a duplicação das espécies, ou seja, se, por exemplo, as concentrações do enxofre elementar forem utilizadas, as concentrações do íon sulfato não devem estar presentes na mesma análise, pois essa informação seria redundante.

Apesar do conjunto de dados fossem constituídos por poucas amostras, alguns elementos tiveram algumas de suas concentrações não identificadas (As, Ni, Cr, Cu, Mn, V, Se, Rb, Sr, Cd, Sb e Pb). Foram realizados testes iniciais com o modelo sem a substituição dos dados faltantes (missing data), sendo que o resultado obtido não permitiu um bom ajuste, uma vez que os valores do $Q_{\text{verdadeiro}}$ e Q_{robusto} foram muito distantes entre si e ambos distantes do $Q_{\text{teórico}}$, além dos altos valores dos resíduos das espécies trabalhadas.

Como no PMF a solução das equações é obtida com o Método dos Mínimos Quadrados, fez-se necessária a exclusão de outliers como os elementos como (Ni, Cr, Cu, V, Se, Rb, Sr, Cd, Sb e Pb) em algumas amostras por apresentarem valores nulos ou próximos de zero das amostras quando comparadas aos outros elementos e, assim interferindo na análise na Fluorescência, a entrada de água nos filtros, o volume de ar atravessou os filtros eram incompatíveis com o tempo de amostragem e do fluxo inicial e final e, assim evitar que esses dados tenham grande influência no ajuste, logo as concentrações que apresentaram esses valores requerem na exclusão da amostra.

Observa-se que pelas séries temporais das espécies, a presença de outliers que consiste em conjuntos de dados, sejam eles grandes ou pequenos, podem conter elementos que não são consistentes com a distribuição do restante dos dados que compõe o conjunto, pontos que desviam em uma ou mais variáveis, impedindo a modelagem estatística e a correta análise dos dados (SANTANA GIROLDO e

BARROSO, 2008) e, se removidos podem ser substituídos pela mediana (REFF et al., 2007).

Nesse trabalho, os dados perdidos por serem considerados outliers, foram substituídos pela mediana porque esse valor está menos sujeito a subestimativa das medições, como ocorre com a média (USEPA, 2008).

3.5.2 Determinação do número de fatores

Vários testes foram realizados na tentativa de se encontrar o melhor número de fatores que obtivessem resultados fisicamente reais. Foram realizados testes com 3, 4, 5, 6 e 7 fatores. Sendo que para analisar esses resultados, foram inspecionados os valores de Q . Para o material particulado fino e grosso, o fator 4 foi o que apresentou um bom ajuste. Os testes utilizados foram com 5, 6 e 7 e não tiveram um bom ajuste, uma vez que os valores de $Q_{\text{verdadeiro}}$ e Q_{robusto} foram muito distantes entre si e ambos distantes do $Q_{\text{teórico}}$. Além disso, observou-se se a razão entre $Q_{\text{verdadeiro}}/Q_{\text{robusto}}$ seria menor que 1,5.

Nas Figuras 11 e 12 estão mostrando os valores de R^2 para o fator 4, sendo este o melhor coeficiente de determinação representado para a moda fina e grossa na estação seca, chegando a 69 % para o Fator 1 explicado na moda fina e para a moda grossa na estação seca foi de 98 % para o Fator 3.

Para o Fator 2 foi de 49 %, Fator 3 foi de 37 % e Fator 4 foi 61 % na moda fina. Para o Fator 1 foi de 44 %, para o Fator 2 foi de 89 % e Fator 4 foi de 81 % na moda grossa.

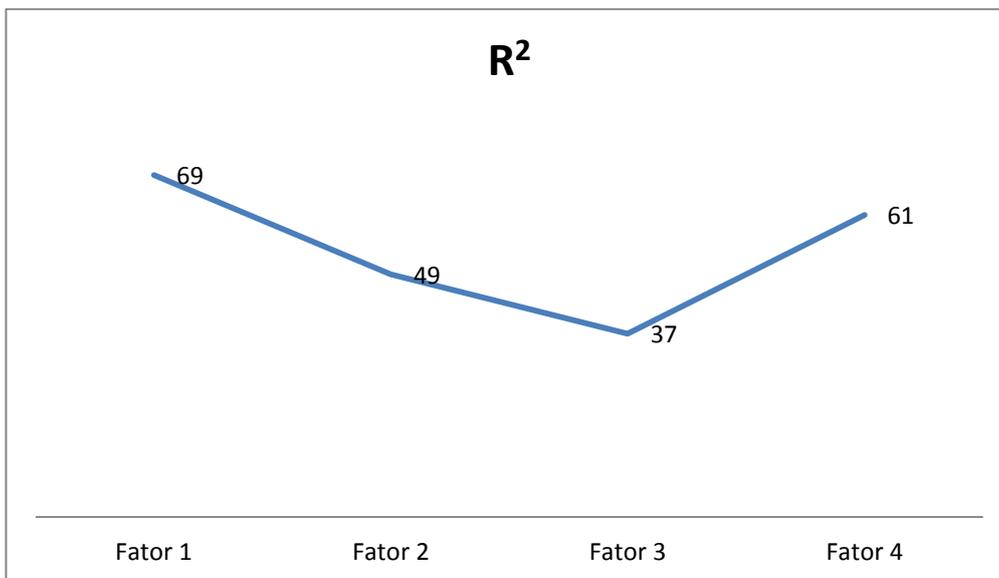


Figura 11. Material particulado fino na estação seca em relação ao R².

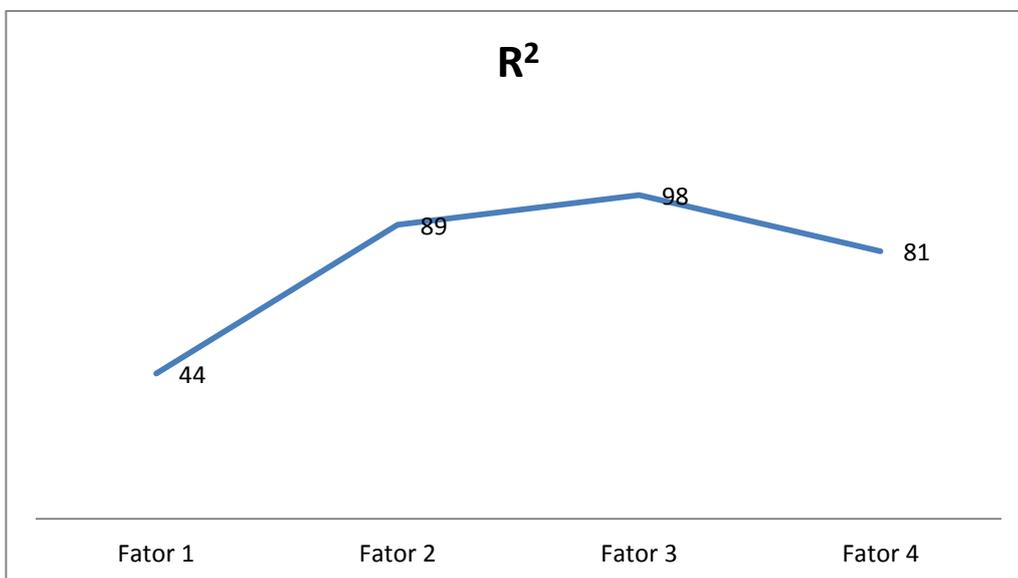


Figura 12. Material particulado grosso na estação seca em relação ao R².

3.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS METEORÓLOGICOS

Para a análise estatística dos dados das variáveis climatológicas (*Temperatura do ar, Radiação Global, Umidade*) foi aplicada a técnica do *bootstrap* com 1000 reamostragens, com a finalidade de se obter as médias e os intervalos de confiança não paramétrico dos resultados de acordo com o método proposto detalhadamente por Christie (2004) e assim permitira comparação de médias entre as variáveis sendo esse procedimento realizado no programa Excel da Microsoft.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados foram obtidos a partir da análise dos dados da campanha de amostragem de material particulado realizada no período de abril de 2012 a agosto de 2013 no Centro de Pesquisas Avançadas do Pantanal - Reserva Particular do Patrimônio Natural (RPPN) do Serviço Social do Comércio (SESC)-Pantanal. Um resultado bastante simples e importante é a concentração média das modas fina e grossa, bem como suas séries temporais. Depois são apresentadas as variáveis microclimáticas nas estações secas e chuvosas. Através da aplicação de modelos receptores são analisados os resultados da PMF, apresentando os resultados de identificação e quantificação de fontes na região do Pantanal.

4.1 CARACTERÍSTICAS MÉDIAS DO MATERIAL PARTICULADO

A concentração de massa coletada nos filtros foi analisada por gravimetria e a composição elementar, obtida a partir da análise multielementar de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva. Os filtros fino e grosso de todas as amostras de AFG, num total de 49, foram analisados para a concentrações de *black carbon* e de 25 elementos (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Sr, Cd, Sb e Pb).

Inicialmente, são apresentados os resultados obtidos na análise gravimétrica e da análise de refletância, na Figura 11 e 12, em que a escala no eixo x não é linear e marca o início e o término da amostragem dos filtros que foi de 16 de abril de 2012 a 10 de agosto de 2013, somando um total de 15 meses.

Na Figura 13, nota-se que as concentrações de BC fino acompanharam as variações das concentrações de material particulado fino, tanto na estação seca como chuvosa. O máximo de concentração de *black carbon* foi de $1,68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de MPF $18,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ observada no dia 12 de setembro de 2012, na estação seca. As maiores concentrações, tanto do material particulado fino, ocorreram de julho a início de outubro de 2012. Esses períodos são caracterizados pela baixa taxa de precipitação e pela diminuição da eficiência dos processos de remoção (estação seca), com muitas queimadas nessa estação.

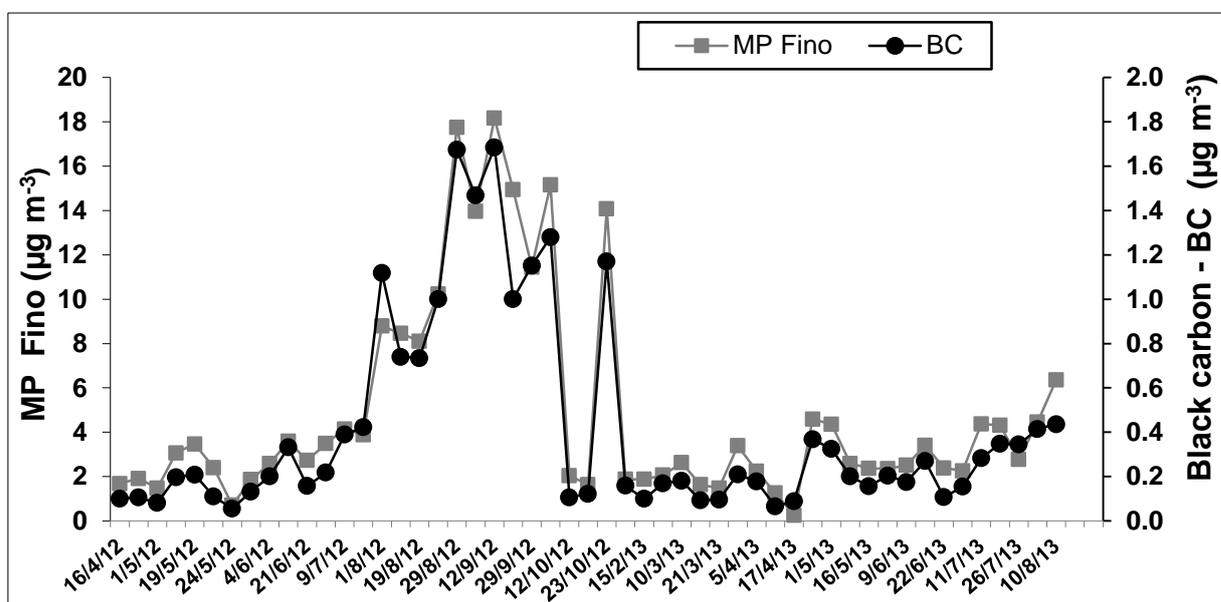


Figura 13. Série temporal da concentração de material particulado fino e BC, obtidos pelas técnicas de gravimetria e refletância, respectivamente, durante o experimento de amostragem no Pantanal.

Na Figura 14, nota-se que as concentrações de BC grosso acompanharam as variações das concentrações de material particulado grosso, tanto na estação seca como na chuvosa. O máximo de concentração de *black carbon* foi de $0,189 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no dia 04 de setembro de 2012 e de MPF foi de $12,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ no dia 10 de agosto de 2013. As maiores concentrações, tanto do material particulado grosso, ocorreram de agosto a início de outubro de 2012 e, se tivéssemos mais dados ano de 2013, poderíamos notar um aumento na concentração a partir do mês de agosto de 2013.

Observa-se que as concentrações de BC grosso e MPG diminuem a partir de outubro de 2012 devido a alta taxa de precipitação e um aumento de umidade, caracterizando a estação chuvosa no Pantanal.

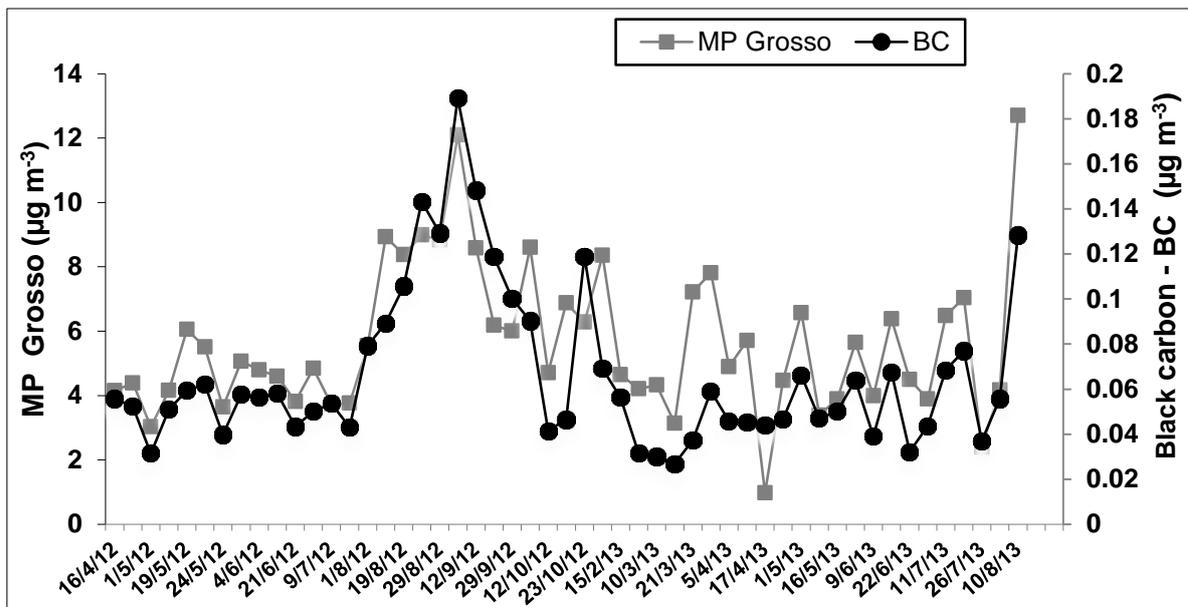


Figura 14. Variação da concentração de material particulado grosso e BC, obtidos pelas técnicas de gravimetria e refletância, respectivamente, durante o experimento de amostragem no Pantanal.

Na Figura 13 e 14, observa-se durante a estação seca até 90 % da concentração de *black carbon* está na fração fina do aerossol, resultados semelhantes foram encontrados por Marques (2011) em na cidade de Cuiabá. Também se verificou no mês de agosto/2012 as concentrações de MPF foram até nove vezes superiores (chegando a $18 \mu\text{g m}^{-3}$) do que o registrado nos meses de chuvosos tanto de 2012 quanto 2013 (valores em torno de $2 \mu\text{g m}^{-3}$). Para o MPG, pode-se notar concentrações até três vezes mais elevadas na estação seca que na estação chuvosa.

Segundo Artaxo et al. (2001), a Floresta Amazônica contribui significativamente no inventário de emissões de material particulado e de gases traços para a atmosfera, com significativa contribuição das componentes biogênica e

pirogênica. O desmatamento e as queimadas são as principais causas das alterações na composição da atmosfera amazônica.

Artaxo et al. (1990) destaca que o conjunto das partículas de material particulado presente na atmosfera da bacia Amazônica é fruto da contribuição de emissões de florestas, queimadas e partículas de poeira de solo resultante da interação entre ventos e superfície. As partículas de outras regiões, como o sal marinho e poeira do deserto do Saara também são eventualmente observadas (ARTAXO et al., 1990; LONGO, 1999; YAMASOE, 2000; PROCÓPIO, 2005).

Partículas de aerossóis antropogênicos são geradas em grande concentração de massa e número através das queimadas após o desmatamento e manutenção das pastagens na Bacia Amazônica, principalmente no final da estação seca (ARTAXO et al., 1998; ARTAXO et al., 2002; GUYON et al., 2004)

Em Mato Grosso essa realidade não foge a regra, uma vez que o intenso e constante desmatamento e conseqüente queima da vegetação causam fortes impactos ao ecossistema regional. O fogo afeta diretamente a biologia e físico-química dos solos e, assim deteriorando a qualidade do ar, levando até o fechamento de aeroportos por falta de visibilidade, reduzindo a biodiversidade e prejudica a saúde humana. Ao fugir do controle atinge o patrimônio público e privado (cercas, construções, florestas, linhas de transmissão e de telefonia, entre outras). 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, O₃, CO, e outros gases como CO₂ (dióxido de carbono), CH₄ (metano) e N₂O (óxido nitroso) (HAO et al., 1990; ANDREAE et al., 1994).

De acordo com Crutzen e Andreae (1990), a queima da biomassa é uma das mais importantes fontes antropogênicas de aerossóis e de emissão de gases traços para a atmosfera. Ocorrem principalmente no ecótono entre a floresta tropical e o Cerrado, onde o processo de desmatamento é mais intenso.

Andreae e colaboradores (1997) estimaram que a queima de biomassa pudesse ser responsável por mais de 45 % da emissão global de *black carbon* para a atmosfera e, ser altamente eficiente na absorção da radiação solar (KUHNBUSCH e CRUTZEN, 1996).

Segundo Artaxo et al. (1998), 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 do material particulado 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).

Esses componentes podem alterar as propriedades da atmosfera, sendo que as partículas são eficientes tanto no espalhamento (devido à presença de compostos orgânicos condensados, os quais se referem 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 e, pode alterar as propriedades físicas e óticas nas nuvens, como a distribuição do tamanho das gotas e no albedo (KAUFMAN e FRASER, 1997).

Durante a estação seca, em virtude da emissão de aerossóis para a atmosfera, as regiões Centro – Oeste e Norte do Brasil ficam cobertas por espessa camada de fuligem. No entanto, Crutzen e Andreae (1990) destacou-se que, as elevadas 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 resultado dessa inclusão, esses produtos podem ser transportados à longa distância, e propagarem assim o impacto dessas emissões a uma escala global, resultando em uma persistente camada de fumaça espacialmente distribuída sobre uma extensa área, ao redor de 4 milhões de km², em muito superior à área onde estão distribuídas as queimadas (ANDREAE et al., 2001; GERAB et al., 1998; LONGO, 1999).

Em Balbina (Amazônia Central), Artaxo et al. (2006) observa valores significativamente maiores durante a estação seca para as concentrações de BC e PM_{2,5}, sugerindo que as emissões de queimadas estão alterando a atmosfera nessa região. Com é uma área que se caracteriza predominantemente por uma floresta

nativa, as concentrações de aerossóis estão sendo alterada por emissões de queimadas provenientes de transporte a longa distância.

De acordo com a Tabela 2 observam-se as concentrações de material particulado fino e grosso nas estações seca e chuvosa.

Tabela 2. Média das concentrações de material particulado fino e grosso nas estações seca e chuvosa (Balbina, Manaus e Pantanal)

	Estação seca			Estação chuvosa		
	MPF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MPG ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	BC_F ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MPF ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MPG ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	BC_G ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Balbina	5,4	6,7	0,418	3,4	7,8	0,250
Manaus ZF2- TT24	4,87	5,95	0,325	1,65	6,19	0,094
Pantanal	0,00866	0,00314	0,00076	0,00425	0,00544	0,00014

As médias das concentrações de MPF chegaram a $0,00866 \mu\text{g}/\text{m}^3$, enquanto que os de BC_F foram de $0,00076 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação seca para o Pantanal, sendo concentrações menores que as cidades observadas (Manaus, Balbina).

Em Manaus, na estação ZF2-TT24 na estação seca, os valores médios de material particulado fino foram de $4,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e em Balbina foi de $5,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Na estação chuvosa, para Manaus foi $1,65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e para Balbina, $3,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sendo esse aumento na concentração na moda fina, o qual pode indicar possíveis influências de queimadas de pequeno porte nessa região e até mesmo transporte de longa distância de partículas emitidas de queimadas de outras regiões (ARANA, 2009). Sendo que a concentração de BC_F para Manaus foi de $0,325 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação seca e, na estação chuvosa, BC_G foi de $0,094 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em Balbina, na estação seca, BC_F foi de $0,418 \mu\text{g}/\text{m}^3$, na estação chuvosa, BC_G foi de $0,250 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ARANA, 2009).

Em Alta Floresta, as concentrações da moda fina são em torno de 2 a $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a estação chuvosa (Schafer, 2008). Artaxo et al. (2002) destaca que as concentrações de BC em áreas fortemente influenciadas por queimadas pode atingir valores de 10.000 a $30.000 \text{ ng}/\text{m}^3$ ao invés dos baixos valores da ordem de $1680 \text{ ng}/\text{m}^3$ observados na estação seca no Pantanal.

As médias das concentrações de MPG chegaram a $0,00314 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para a estação seca, enquanto que as de BC_G, $0,00014\mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação chuvosa para o Pantanal, sendo concentrações menores que as cidades observadas (Manaus, Balbina).

Em Manaus na estação chuvosa a concentração de partículas grossas foi de $6,19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e na estação seca, $5,95 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (ARANA, 2009). Enquanto que BC na fração grossa em Manaus, na estação ZF2-TT24, foi de $0,094 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Em Balbina, observa-se que a concentração da moda grossa na estação chuvosa é de $7,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e, na estação seca, $6,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Schafer et al. (2008), em Alta Floresta de agosto de 1992 a fevereiro de 2005, encontrou as concentrações de PM_{10} em torno de 9 a $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ na estação chuvosa e, que indicou pouca influência de emissões de queimadas na região.

Filho (2006) observou na estação seca $2,41 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de BC e na estação chuvosa $0,73 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A variação do *black carbon* de uma estação para outra foi de 69,5 % enquanto que a variação da massa do particulado inalável foi de 66,8 %. A redução das médias de concentrações de BC na estação chuvosa é também devido às chuvas que são frequentes nesse período. As altas concentrações de *black carbon* na fração fina do material particulado durante a estação seca na região de Cuiabá devido as grandes quantidades de incêndios que ocorrem nesse período. A razão de BC/MPF indica uma alta variabilidade oscilando entre 8 e 44 % com um valor médio de 20 %. Na estação seca a média da concentração do particulado grosso foi de 64 % do PM_{10} enquanto que na estação chuvosa sobe para 74 % do PM_{10} . Na média o particulado grosso representa 69 % do particulado total inalável nas duas estações do ano.

A Figura 15 mostra a série temporal de concentração de BC nas modas fina e grossa dos aerossóis. Observa-se que há uma maior concentração de BC na fração fina do aerossol. A redução das médias de concentrações de BC na moda grossa na estação chuvosa é também devido às chuvas que são frequentes nesse período.

Observa-se que as maiores concentrações de BC fino e grosso, foram de 1,7 e $0,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ durante a estação seca e chuvosa no Pantanal. De acordo com Artaxo et al. (2000) e Maenhaut et al. (2002), os valores de concentração de BC acima de $7,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ foram observados em regiões onde ocorrem intensas queimas de biomassa durante a estação seca .

Segundo Castanho (1999), o intervalo de diâmetro médio onde se tem a maior concentração de *black carbon* é coincidente ao intervalo de comprimento de onda de radiação visível e, contribuindo para que as partículas de BC tenham uma alta seção de choque na absorção da radiação solar. Esta propriedade torna o BC um poluente de alta influência no balanço radiativo da atmosfera em escala regional. A concentração de *black carbon* na moda grossa permanece constante ao longo do ano, indicando fontes de caráter mais local e de emissão constante.

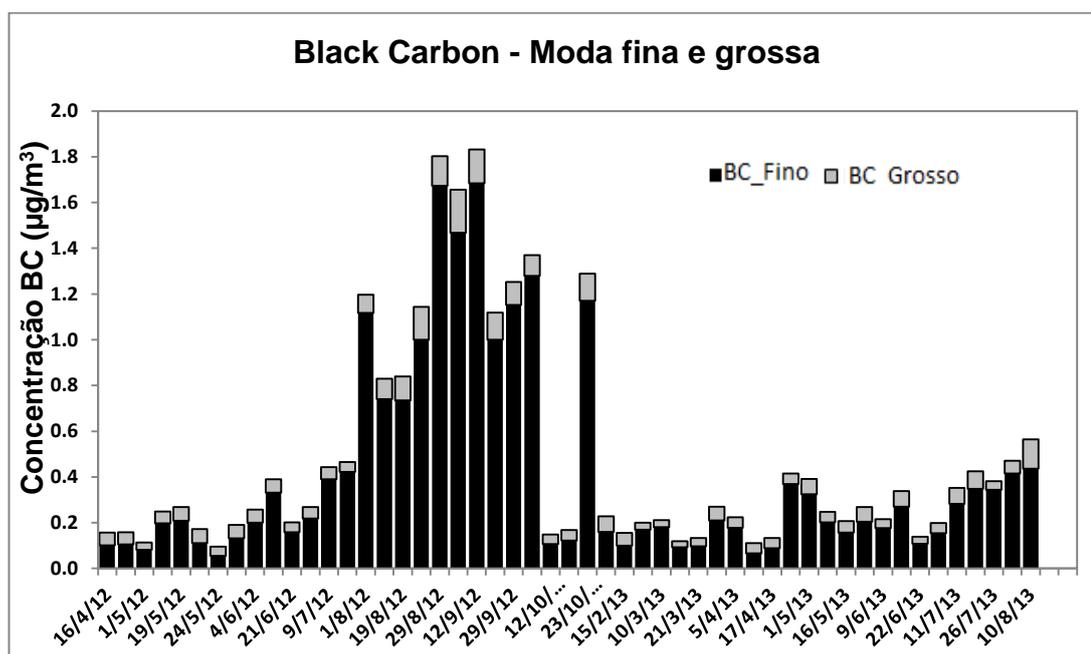


Figura 15. Concentração de *black carbon* na moda fina e grossa.

Segundo a Tabela 3 e 4, comparando-se as concentrações do material particulado na estação seca e chuvosa, observa-se uma redução das concentrações médias na estação úmida. Essas reduções nas concentrações elementares ocorrem em proporções diferentes para cada elemento traço e é devido a mudanças sazonais nos processos de produção e/ou remoção das partículas da atmosfera. São apresentados os valores de mínimo, máximo, média e desvio padrão das concentrações de massa elementares para as estações seca e chuvosa distintamente do material particulado fino e grosso.

Para a estação Pantanal, considerando os resultados para todo o período, verificou-se que a massa de *black carbon* correspondeu em média a 7,5 % da massa do Material Particulado Fino (MPF) e 1,9 % do Material Particulado Grosso (MPG).

Somando-se estes resultados com a análise elementar, no total foi conhecido 22,7 % da composição do MPF, e 22 % do MPG. Como se trata de uma análise elementar, e na atmosfera geralmente os elementos se apresentam na forma de óxidos, pode-se afirmar que o resultado foi satisfatório, até porque estudos mostram que em locais com elevada umidade relativa, (superior a 80 %), mais de 50 % da massa dos aerossóis pode ser de água (ZHANG et al., 1993). Também foi observado que durante a estação seca houve predomínio do MPF em relação ao MPG, ocorrendo o contrário durante a estação chuvosa.

Analisando as amostras considerando a estação seca (Tabela 3) separadamente, se verificou que a fração conhecida do MPF representou 20,8% de sua massa, sendo que cerca de 67% desta parte conhecida era composta pelas concentrações do *black carbon*, S e K, o que indica a influência das queimadas. As concentrações de Al, Si, Fe, Na, Ca, Ni, Cu, Zn, Ti, V e Cr representaram 31,5 % da fração conhecida o que pode indicar ação da ressuspensão de poeira do solo. Isto indica que as queimadas e a ressuspensão de poeira do solo podem responder por 98,5% dos elementos determinados.

Diversos estudos realizados no Mato Grosso indicam que estes elementos podem estar associados à queima de biomassa bem como ressuspensão de poeira do solo. A fração do MPG da estação seca teve 20,1% de sua composição conhecida e considerando as fontes referidas acima para o MPF, 79% da fração conhecida pode ser atribuída a ressuspensão de poeira do solo (Al, Si, Fe, Na, Ca, Ni, Cu, Zn, Ti, V e Cr) enquanto que 15,6 % correspondem aos elementos que podem ter como origem a queima de biomassa (*black carbon*, S e K). Isto pode ser explicado, pois a fração grossa do material particulado pode ser oriunda de quebra mecânica e ressuspensão de poeira, enquanto que a fração fina tem sua origem mais ligada a reações químicas, como a reação de conversão gás-partícula.

Tabela 3. Valores médios, máximos, mínimos e desvios-padrão (DP) obtidos para a massa de material particulado fino e grosso na estação seca na campanha de amostragem no Pantanal (total de 40 filtros). Todas as concentrações estão em ng/m^3 , a não ser MPF, MPG e BC, que estão em $\mu\text{g/m}^3$

CAMPANHA DE AMOSTRAGEM NO PANTANAL - ESTAÇÃO SECA									
Material particulado fino					Material particulado grosso				
Elem	Mín ng/m^3	Máx ng/m^3	Média ng/m^3	D.P ng/m^3	Elem	Mín ng/m^3	Máx ng/m^3	Média ng/m^3	D.P ng/m^3
*MPF	1.48	18.16	8.66	6.24	*MPG	3.14	12.09	7.21	2.28
*BC	0.09	1.68	0.76	0.59	*BC	0.03	0.19	0.09	0.05
Na	0.00	69.53	14.02	18.76	Na	0.00	64.94	14.91	16.43
Mg	0.00	48.23	11.87	16.12	Mg	8.86	103.62	41.73	31.70
Al	5.43	485.75	151.3	150.71	Al	7.72	994.19	294.7	300.27
Si	8.74	534.37	206.1	179.69	Si	15.33	1158.3	437.3	396.99
P	2.20	16.05	8.30	4.21	P	5.95	61.70	21.80	17.45
S	44.41	505.80	237.9	153.32	S	14.15	53.82	30.93	11.84
Cl	0.00	11.60	1.87	3.04	Cl	0.00	24.90	8.18	8.34
K	21.51	444.65	205.5	155.25	K	58.08	173.89	105.5	32.84
Ca	2.72	38.67	18.87	12.42	Ca	6.41	142.49	58.11	37.62
Ti	0.51	52.30	14.35	15.27	Ti	0.00	112.66	29.12	32.02
V	0.00	0.29	0.04	0.09	V	0.00	1.91	0.16	0.47
Cr	0.00	2.29	0.52	0.63	Cr	0.00	1.55	0.27	0.46
Mn	0.00	2.67	1.19	0.98	Mn	0.39	9.85	3.48	3.11
Fe	5.66	568.15	157.9	161.01	Fe	9.96	1139.4	310.5	317.88
Ni	0.00	0.69	0.18	0.24	Ni	0.00	1.22	0.28	0.39
Cu	0.00	1.01	0.28	0.34	Cu	0.00	3.29	0.68	0.83
Zn	0.32	6.45	2.25	1.74	Zn	0.18	6.80	1.56	1.70
As	0.06	0.39	0.17	0.12	As	0.05	0.39	0.17	0.12
Se	0.00	1.81	0.32	0.59	Se	0.00	1.82	0.34	0.49
Br	0.00	6.20	1.34	1.65	Br	0.00	1.23	0.30	0.40
Rb	0.00	0.18	0.01	0.04	Rb	0.00	1.18	0.25	0.47
Sr	0.00	0.00	0.00	0.00	Sr	0.00	0.74	0.04	0.18
Cd	0.00	10.26	1.72	2.52	Cd	0.00	7.71	1.03	2.21
Sb	0.00	18.51	1.09	4.49	Sb	0.00	14.36	1.78	3.71
Pb	0.00	1.17	0.15	0.35	Pb	0.00	0.97	0.10	0.26

Analisando as amostras da estação chuvosa (Tabela 4), se verificou que foi possível conhecer 24,5 % da concentração do MPF e 23,8 % do MPG. No MPF os

elementos que podem ser atribuídos à queima de biomassa representaram 51,7 % da concentração conhecida enquanto os que indicam a ressuspensão de poeira do solo representaram 46,3 %. No MPG, 75,4 % da concentração conhecida era composta pelos elementos que podem indicar contribuição do solo, enquanto 19,8 % eram oriundos de elementos que podem indicar a ação de queima de biomassa. É importante ressaltar que durante a estação chuvosa, os elementos S, K e Zn podem indicar também características de emissão biogênica no MPF, bem como os elementos P, K, Zn do MPG podem ser provenientes de emissão biogênica. Estes resultados se indicam fontes semelhantes com estudos realizados por Marques (2011), Artaxo et al. (2006 e 2002) e Maenhaut et al. (2002).

Da Tabela 3 e 4 pode-se afirmar que as menores foram V, Ni, Zn, Se, Rb, Zr, Cd e Pb, com valores que não ultrapassaram de 5 ng/m^3 . As maiores concentrações médias foram do alumínio (Al) - de $216,55 \text{ ng/m}^3$, seguido pelo ferro (Fe) $248,62 \text{ ng/m}^3$, e silício (Si) - $315,49 \text{ ng/m}^3$ na fração grossa. 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 enxofre (S) na fração fina do que na fração grossa, e pode-se afirmar, que as altas concentrações na fração grossa de Al, Si e Fe são devido, principalmente à ressuspensão do solo. Esta suposição será confirmada na seção 4.2.3, com as análises de atribuição de fontes por PMF.

Tabela 4. Valores médios, máximos, mínimos e desvios-padrão (DP) obtidos para a massa de material particulado fino e grosso na estação chuvosa na campanha de amostragem no Pantanal (total de 09 filtros). Todas as concentrações estão em ng/m^3 , a não ser MPF, MPG e BC, que estão em $\mu\text{g/m}^3$

CAMPANHA DE AMOSTRAGEM NO PANTANAL - ESTAÇÃO CHUVOSA

Material particulado fino					Material particulado grosso				
Elem	Mín ng/m^3	Máx ng/m^3	Média ng/m^3	D.P ng/m^3	Elem	Mín ng/m^3	Máx ng/m^3	Média ng/m^3	D.P ng/m^3
*MPF	0.26	17.74	4.25	3.62	*MPG	0.97	12.70	5.44	2.45
*BC	0.00	1.67	0.26	0.43	*BC	0.03	1.17	0.14	0.19
Na	0.00	42.31	8.67	9.54	Na	0.00	33.90	9.00	9.37
Mg	0.00	48.23	9.85	12.6	Mg	4.68	103.62	34.21	25.3
Al	8.49	485.75	125.70	113.	Al	18.02	994.19	250.50	224

Si	14.54	534.37	174.76	140.	Si	35.92	1274.4	360.48	321.
P	0.83	15.32	6.36	3.09	P	3.12	40.42	17.80	10.4
S	38.04	435.79	155.93	107.	S	0.00	63.19	21.31	11.4
Cl	0.00	8.21	1.05	1.85	Cl	0.00	19.49	5.96	4.73
K	15.23	444.65	121.74	115	K	21.03	200.14	94.94	33.5
Ca	2.39	38.87	14.51	10.6	Ca	9.89	142.49	44.23	32.0
Ti	0.75	52.30	11.62	11.2	Ti	1.62	112.66	24.73	23.4
V	0.00	0.52	0.07	0.15	V	0.00	1.91	0.19	0.37
Cr	0.00	1.31	0.39	0.33	Cr	0.00	1.55	0.31	0.36
Mn	0.00	2.87	1.11	0.79	Mn	0.00	9.85	2.62	2.52
Fe	13.23	568.15	143.47	121	Fe	26.94	1139	286.42	236
Ni	0.00	0.96	0.14	0.21	Ni	0.00	1.22	0.14	0.27
Cu	0.00	1.01	0.27	0.26	Cu	0.00	3.29	0.39	0.57
Zn	0.20	10.38	1.99	1.98	Zn	0.00	2.79	0.92	0.56
As	0.03	0.37	0.13	0.10	As	0.03	0.37	0.11	0.08
Se	0.00	0.87	0.06	0.17	Se	0.00	1.82	0.12	0.32
Br	0.00	6.20	0.80	1.23	Br	0.00	1.93	0.21	0.40
Rb	0.00	0.26	0.02	0.06	Rb	0.00	1.18	0.15	0.31
Sr	0.00	1.92	0.11	0.40	Sr	0.00	1.57	0.05	0.25
Cd	0.00	10.26	0.94	1.96	Cd	0.00	10.65	1.05	2.35
Sb	0.00	2.74	0.09	0.45	Sb	0.00	14.36	0.86	2.53
Pb	0.00	4.09	0.57	0.75	Pb	0.00	0.97	0.06	0.18

Como foi explicado para o MPF 20,8 % e MPG foi de 20,1 % na estação seca e na estação chuvosa, MPF 24,5 % e MPG 23,8 %. Espera-se que o restante do total dos 100 % explicados seja a parte dos orgânicos e água.

4.1.1 Precipitação, Temperatura, Umidade Relativa e Radiação

A Figura 16 mostra a precipitação mensal acumulada no sítio experimental de abril de 2012 a agosto de 2013. É possível distinguir na série temporal a estação seca e seus mínimos de precipitação entre os meses de abril a setembro. A diminuição na ocorrência de chuvas é concomitante com o aumento de queimadas na região e, assim, há um aumento na concentração de particulado na atmosfera. A precipitação pluviométrica acumulada durante todo o período seco estudado foi 583,8 mm, enquanto que no período chuvoso foram 1169,5 mm.

Nas proximidades do sítio experimental está uma pequena cidade do Pantanal Mato-Grossense, Poconé que consiste sua atividade econômica na pecuária extensiva e no garimpo. Há uma ampla variedade de habitats e, dentro de uma distância de poucas dezenas de metros, pode mudar o tipo de vegetação. A vegetação da região é influenciada por diversos fatores, como o tipo de solo, o stress pelo fogo, a intensidade de pastejo pelo gado, a limpeza manual ou mecanizada de áreas para pecuária e a amplitude e a duração da inundação. Áreas de cerrado predominam na região, ocorrendo também habitats florestais e campos limpos, além de habitats aquáticos.

Existem atividades fora do Pantanal como: – Hidroelétricas – potenciais alterações nos habitats de espécies aquáticas ou semiaquáticas – nutrientes variação hidrológica; – Poluição – alterações na cadeia trófica; – Mineração – assoreamento e poluição; – Agricultura/pecuária – poluição, erosão, assoreamento; – Desenvolvimento urbano – poluição.

Para Barbosa (2007), as variáveis meteorológicas como chuvas, instabilidade do ar atuam de forma efetiva na qualidade do ar, determinando uma maior ou menor diluição das partículas, mesmo sendo mantidas as emissões.

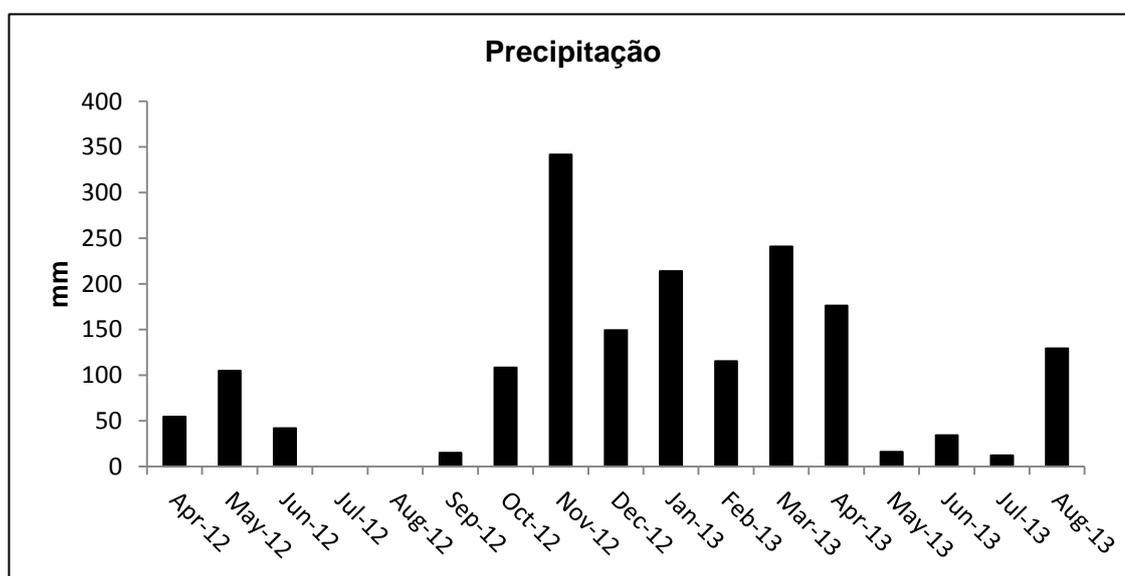


Figura 16. Precipitação mensal acumulada de abril de 2012 a agosto de 2013 no Pantanal.

Na Figura 17 observou-se que durante o ano de 2012, os meses de maio, junho, outubro e novembro apresentaram volume de precipitação superior ao registrado entre 1983-1994. Em novembro foi registrado mais que o dobro do volume de precipitação (342 mm) do que a média registrada entre 1983-1994 (185 mm), e em maio se registrou 105 mm, valor bem superior à média de 1983-1994 (67 mm). Em novembro, o volume de precipitação foi influenciado pela ocorrência de três eventos da Zona de Convergência do Atlântico Sul (ZCAS), bem como pela atuação em altos níveis da Alta da Bolívia (CPTEC, 2012).

Em maio, o excedente de precipitação teve sua origem em decorrência da ação de dois sistemas frontais bem como da formação de zonas de convergência de umidade (ZCOU), que afetaram o norte de Mato Grosso do Sul e o sul do Mato Grosso (CPTEC, 2012). Nos outros meses de 2012 se verificou uma precipitação inferior a média registrada entre 1983-1994, como em abril onde se registrou 55 mm, sendo que entre 1983-1994 se registrou 93 mm, e setembro onde se registrou 15 mm, sendo registrados 63 mm entre 1983-1994.

Entre janeiro e julho de 2013, os meses de março (241 mm), abril (176 mm) e junho (34 mm) apresentaram valores de precipitação superior a média de 1983-1994. Em março e abril atuaram as ZCOU, ZCAS além de sistemas frontais que atingiram a área no dia 14 de cada mês (CPTEC, 2013). Enquanto que janeiro, fevereiro, março e julho os valores ficaram abaixo do registrado pela série histórica 1983-1994.

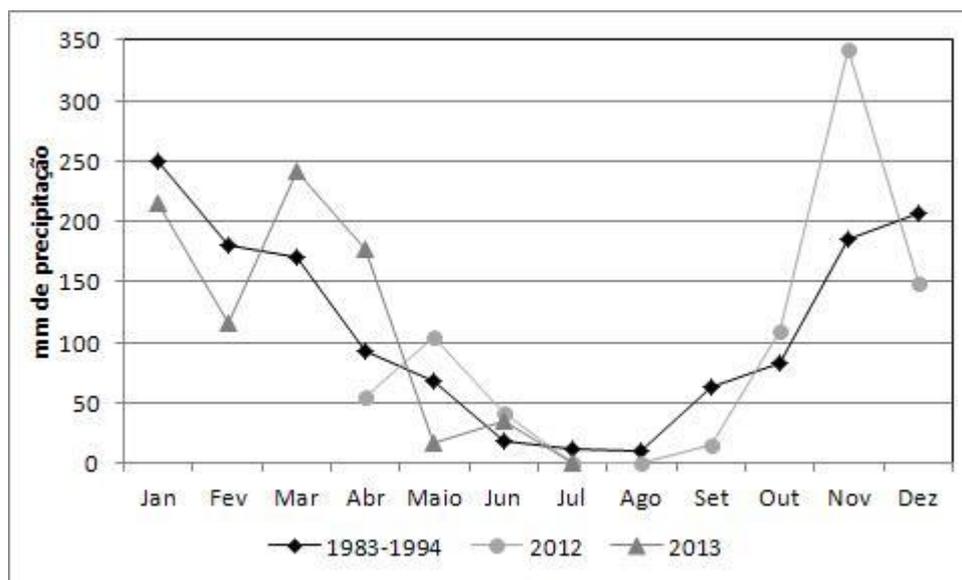


Figura 17. Variação da precipitação durante o período de amostragem em 2012 e 2013 e precipitação registrada pelo INMET entre os anos de 1983-1994 na região de Porto Cercado (TARIFA, 2011).

Considerando o número de focos de queimadas registrados em Mato Grosso disponibilizados pelo Monitoramento Orbital e Risco de Fogo do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE, 2013), foram registrados 26.017 focos de calor em 2012 e 17.823 focos no ano de 2013. De maneira geral reflete a variação sazonal da precipitação no estado, que em geral apresenta uma estação seca entre abril e setembro, sendo que neste período se concentrou o maior número de focos, sendo 21.531 em 2012 e 13.119 em 2013. Entre alguns dos motivos para a realização da queimada, deve ser considerado que se trata de um método barato para a limpeza de áreas que serão destinadas posteriormente a atividades de pecuária e agricultura.

Na estação seca, temperaturas amenas abaixo de 20 °C podem ser observadas na Figura 18. Esses eventos ocorrem devido ao efeito da continentalidade e da influência das massas frias de origem polar, comum nos meses de junho e julho. Nos meses de setembro e outubro, predominaram temperaturas superiores a 35 °C ocasionadas pela forte radiação solar.

De um modo geral, as frentes frias que atingem a região no período seco, atuam aumentando a emissão de queimadas e conseqüentemente o aumento das emissões de poluição principalmente das partículas finas.

A umidade relativa do ar é um parâmetro meteorológico que evidencia o tipo de massa de ar que está atuando sobre a região. No período úmido, o regime com alta umidade e baixa temperatura atua reduzindo as fontes de ressuspensão do solo e as emissões biogênicas da fração fina. Já no período seco, o regime com baixa umidade e alta temperatura atua aumentando as fontes de ressuspensão do solo, e propicia o aumento de atividades de queima da biomassa. Observou-se uma umidade mínima de 19 % na estação seca e uma máxima de 90 % na estação chuvosa, de acordo com a Figura 18.

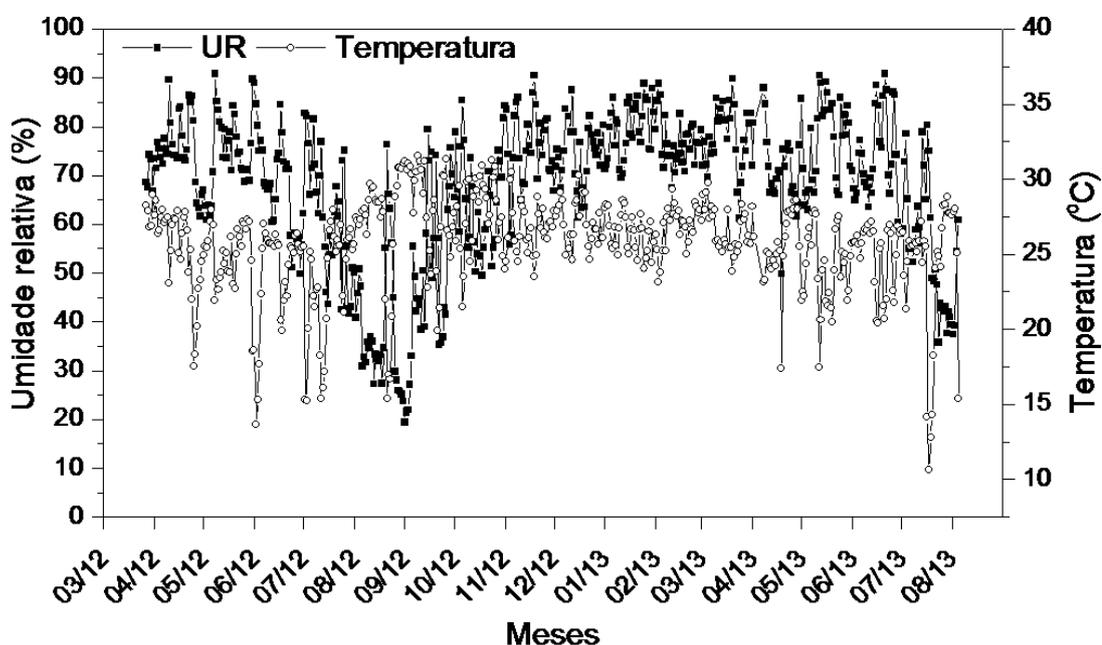


Figura 18. Temperatura e umidade relativa do ar nos meses de abril de 2012 a agosto de 2013 no Pantanal.

Segundo Rizzo (2006), os aerossóis naturais primários e secundários interagem fortemente com a radiação solar através de absorção e espalhamento de luz e, assim influenciam no balanço de energia na superfície e nas taxas de reações fotoquímicas na troposfera. A máxima radiação foi de 322 W m^{-2} de acordo com a Figura 19.

Nota-se que a radiação global obteve variações menos abruptas no período seco do que no chuvoso. O período chuvoso mostrou mais variações do que o

período seco, provavelmente devido à umidade da atmosfera em razão das chuvas mais frequentes nesse período que provocou variações mais abruptas na radiação global. Essas variações mais abruptas no período chuvoso também foram observadas por Biudes (2008).

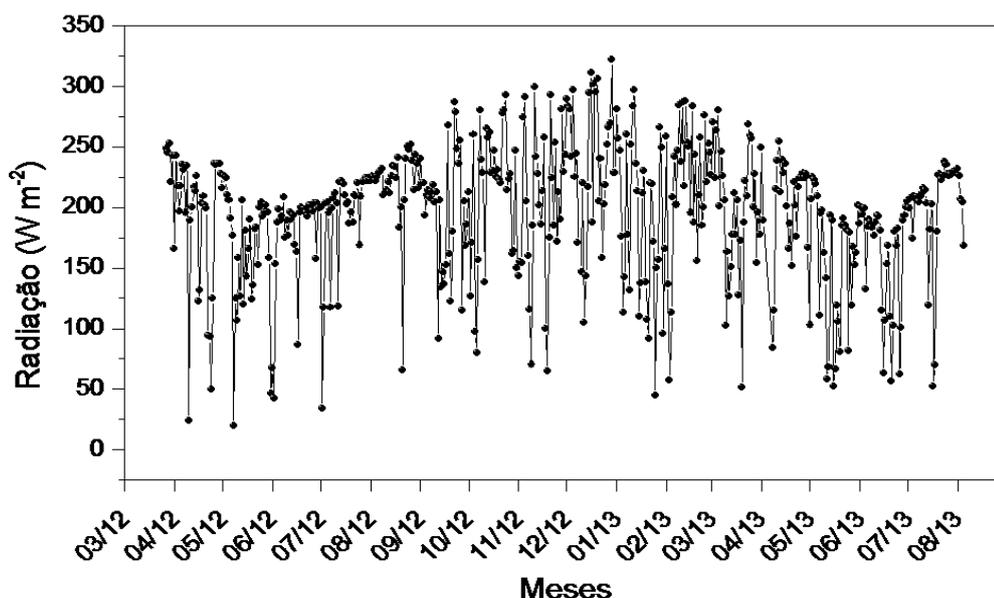


Figura 19. Radiação global na faixa do espectro solar - luz visível nos meses de abril de 2012 a agosto de 2013 no Pantanal.

4.1.2 Análise dos resultados obtidos do PMF

Para a análise do PMF foram consideradas as amostras da estação seca com 40 amostras, sendo que os dados na estação chuvosa que são apenas 09 amostras, não foram utilizados devidos serem poucas não possibilitando uma estatística devida e, assim necessitando de mais dados coletados para a estação chuvosa.

A Tabela 5 apresenta a estatística descritiva dos dados da moda fina (estação seca) utilizados no PMF. Foram retirados os elementos: As, Ni, Cr, Cu, V, Se, Rb, Sr, Cd, Sb, Mn e Pb, por apresentarem um número muito inferior de amostras quando comparados aos outros elementos, o que dificultaria na hora do processamento do PMF e confundir os resultados quanto as fontes da estação Pantanal.

Antes da escolha das espécies, foram realizados testes com todas, porém foram retiradas essas por apresentarem um número muito inferior de amostras

quando comparadas a outros elementos, e assim interferindo na hora de rodar a programa dando resultados não condizentes.

De acordo com a Tabela 5, observa-se que para a moda fina, o valor de $Q_{robusto}$ menor é 17,9 para o fator 7 na estação seca. Para a moda grossa, na mesma estação, o menor valor foi de 658,7 para o fator 7 e, assim e melhor representada na Figura 20. Observa-se que os melhores valores de $Q_{robusto}$ são os do fator 4, comparados com o $Q_{verdadeiro}$ e $Q_{teórico}$, e assim melhor explicam as possíveis fontes apesar da relação $Q_{verdadeiro}/Q_{robusto}$ serem de 1,6.

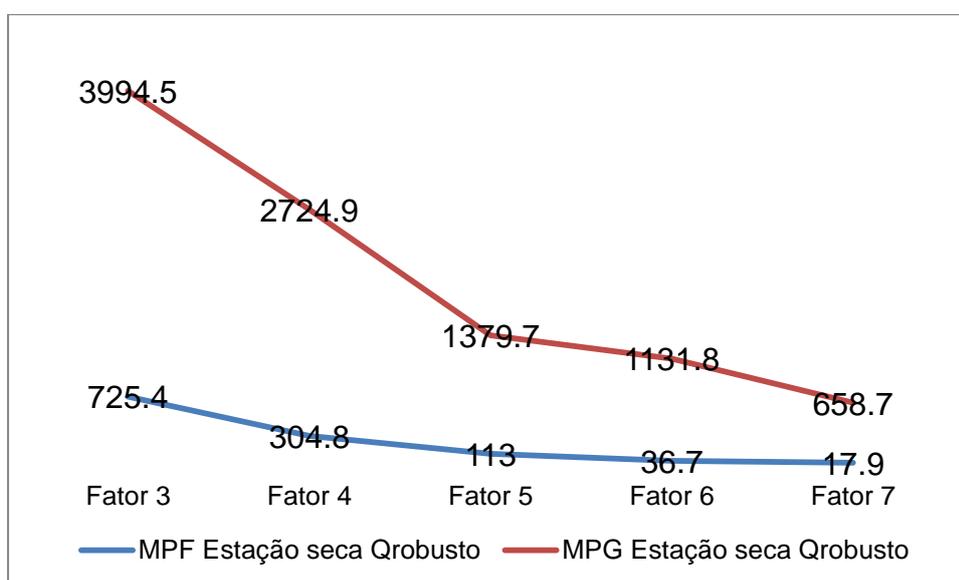


Figura 20. Fatores do material particulado fino e grosso em relação ao $Q_{robusto}$ para a estação seca e chuvosa.

Nas Tabelas 5 e 6 não se observa valores S/N das espécies abaixo de 0,2 tanto na estação seca quanto na chuvosa. De acordo com Norris et al. (2008), valores de S/N abaixo de 0,2 indicam que as incertezas são altas quando comparadas com as concentrações medidas pelos equipamentos. Assim observa-se que as incertezas experimentais não prejudicaram o ajuste do modelo. No entanto, deve-se lembrar de que esses dados apresentam uma grande variabilidade em função da variabilidade das fontes e da meteorologia. As espécies apresentaram altos valores S/N, o que tem forte influência nos resultados de atribuição de fontes.

Assim, determinados o número de fatores e as espécies consideradas, o programa foi executado 7 vezes – sendo que o aconselhável no mínimo é 5 vezes – a

fim de se obter o valor mínimo de Q. Os resultados obtidos quando se rodou no programa apresentaram os menores valores de Q para o fator 7, e essa por sua vez teve a rotação de FPEAK (com o valor de 0,05), que serão discutidos a seguir.

Tabela 5. Estatística descritiva das concentrações dos elementos (ng/m^3) analisados na moda fina (estação seca). Todas as concentrações estão em ng/m^3 , a não ser MPF e BC_F, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Sendo que S/N significa Sinal/Ruído de acordo com Equação 5

Elementos	S/N	Média	Percentil 25	Mediana	Percentil 75	Máximo
FPM	0.5074	0.1462	0.58817	0.7307	0.96824	1.90462
BC_F	0.8877	0.0047	0.00679	0.00839	0.01179	0.02835
Na_F	1.069	0.0756	0.27333	0.48815	1.58125	27.0009
Mg_F	0.9416	0.2339	0.87416	1.21296	2.11401	5.1812
Al_F	1.0211	0.9011	5.17464	8.85748	18.1685	49.7096
Si_F	1.2159	1.7958	7.16539	13.1012	24.02337	63.7211
P_F	2.2186	0.1558	0.43442	0.80309	1.28133	2.02114
S_F	1.3111	0.2523	0.77548	1.00864	1.30182	60.9923
Cl_F	1.6452	0.0189	0.2327	0.3125	0.51979	18.0318
K_F	0.6508	1.0513	3.57324	4.57277	5.88271	10.007
Ca_F	2.0682	0.4946	1.14961	1.66572	2.52188	7.12459
Ti_F	1.1413	0.0808	0.47459	0.81617	1.92179	5.63289
Fe_F	1.0149	1.3471	6.51739	9.80536	19.47042	56.9721
Zn_F	2.172	0.0155	0.02988	0.04059	0.06232	2.38475
Br_F	1.3715	0.0071	0.02605	1.48282	1.48282	1.48282

A Tabela 6 apresenta a estatística descritiva dos dados na moda grossa (estação seca) utilizados no PMF.

Tabela 6. Estatística descritiva das concentrações dos elementos (ng/m^3) analisados na moda grossa (estação seca). Todas as concentrações estão em ng/m^3 , a não ser MPF e BC_F, em $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Sendo que S/N significa Sinal/Ruído de acordo com Equação 5

Elementos	S/N	Média	Percentil 25	Mediana	Percentil 75	Máximo
COM	5.6667	0.9744	3.9211	4.8713	6.4550	12.6975
BC_G	5.6667	0.0313	0.0453	0.0560	0.0786	0.1890
Na_G	1.2673	1.5118	5.4665	7.1541	11.6542	33.9044

Mg_G	19.0000	4.6771	17.4832	24.2592	42.2802	103.6239
Al_G	19.0000	18.0221	103.4928	177.1496	363.3701	994.1921
Si_G	19.0000	35.9168	143.3078	262.0240	480.4674	1274.4211
P_G	19.0000	3.1156	8.6884	16.0618	25.6267	40.4229
S_G	1.9424	5.0452	15.5096	20.1176	23.9093	63.1934
Cl_G	1.0794	0.3769	4.6540	5.9761	7.8136	19.4916
K_G	19.0000	21.0256	71.4649	91.4553	117.6542	200.1406
Ca_G	19.0000	9.8909	22.9922	33.3143	50.4375	142.4918
Ti_G	19.0000	1.6162	9.4917	16.3234	38.4359	112.6577
Fe_G	19.0000	26.9419	130.3479	196.1072	389.4084	1139.4414
Zn_G	2.1372	0.3090	0.5975	0.7996	1.2032	2.7891
Br_G	0.7985	0.1421	0.4914	0.4914	0.4914	1.9331

Na Tabela 7 são apresentados os valores de $Q_{\text{teórico}}$, $Q_{\text{verdadeiro}}$ e Q_{robusto} na estação seca. Observa-se uma maior aproximação do MPF entre os Q, diferente do MPG que está mais distante os valores do $Q_{\text{verdadeiro}}$ e Q_{robusto} , podendo ser solucionado com a coleta de mais dados no site, para melhor explicação das possíveis fontes, separando as fontes melhor.

Tabela 7. Valores da função objeto (Q) obtidos para os resultados do MPF, para 4 fatores na moda fina e grossa para estação seca

Estação_seca	MPF	MPG
Q	Valores	Valores
Teórico	380	380
Verdadeiro	517,9	4347,9
Robusto	304,8	2724,9

Uma vez com as variáveis ajustadas, a classificação dos fatores obtida pela análise MPF foi considerada compatível e esses resultados são apresentados na Tabela 12 e Tabela 13 para a moda fina e grossa na estação seca.

No PMF um único elemento pode contribuir para a classificação de diversas fontes. Todavia, é o conjunto de elementos agrupados num mesmo fator que determina a fonte.

Sendo assim, na Tabela 8, moda fina (estação seca), no Fator 1, notam-se baixas porcentagens dos elementos de MPF, BC_F, Br, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Fe e Zn provenientes da queima da biomassa, solo e emissão biogênica no Pantanal.

Para Barbosa (2007), na cidade de Cuiabá, BC, S, K, Zn, Br, I e massa de MPF foram as variáveis associados com a componente 1 que pode ser classificada como fonte de queima de biomassa, uma vez que para Guyon et al. (2004), Maenhaut et al. (2002) e Yamasoe et al. (2000), a presença de BC, K e S na fração fina do aerossol durante a estação seca, são indicadores característicos de emissões de queimadas.

Para Arana (2009), em Manaus, pela análise de fatores e cluster, altos valores de BC (traçador de emissões de queimadas) e os elementos Br, S, Cl, K e Zn; Poeira do solo, devido aos valores altos para os elementos Ti, Fe, Al, Si, Mn e Ca, traçadores de emissões de solo; Emissão biogênica natural representada pelos altos valores de P, o qual permanece isolado dos outros elementos também associados por emissões biogênicas.

No Fator 2, notam-se as porcentagens dos elementos: MPF, BC_F, P, S, K e Br provenientes da queima da biomassa no Pantanal. De acordo com Arana (2009), BC, S, K, Br, I e massa de MPF foram as variáveis associadas com a componente principal 1 que pode ser classificado como fonte de queima da biomassa, uma vez que a presença de BC, K e S na moda fina do aerossol durante a estação seca, são indicadores característicos de emissões de queimadas de acordo com Guyon et al., (2004), Maenhaut et al, (2002) e Yamasoe et al., (2000)).

No Fator 3, notam-se porcentagens dos seguintes elementos: Al, Si, Ca e Fe provenientes de ressuspensão do solo, pode ser associadas as proximidades do site há tráfego veicular. As partículas procedentes de ressuspensão do solo, sejam pelo tráfego veicular ou pelo vento, apresentam, como elementos característicos, Al, Si, Fe, Ca, K, Ti, como afirmam Miranda et al. (2002), Lara et al. (2005), Pozza (2005). Artaxo et al. (2006) destaca que as concentrações de Al, Si e Fe (elementos associados à ressuspensão de partículas do solo) aumentam do período de seca para estação chuvosa. No Pantanal, observa-se que a concentração de poeira do solo aumentou significativamente na estação seca, já que na estação chuvosa o solo está completamente inundado e não há contribuição local de poeira do solo.

Arana (2009), em Balbina, pela análise de fatores e cluster, altos valores de BC (traçador de emissões de queimadas) e os elementos Br, S, Cl, K e Zn provenientes da queima da biomassa.

No Fator 4 notam-se altas porcentagens dos elementos Na e S que podem ser provenientes de combustíveis fósil e para uma melhor compreensão necessita-se de mais dados.

Tabela 8. Porcentagem de participação das espécies (ng/m^3) nos fatores identificados no PMF na moda fina na estação seca. *MPF e BC ($\mu\text{g/m}^3$). As atribuições dessas fontes estão discutidas detalhadamente no texto. **Fator 1:** Queima da biomassa, solo e emissão biogênica; **Fator 2:** Queima da biomassa; **Fator 3:** Solo e queima da biomassa; **Fator 4:** Combustíveis fósil

Elementos	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
MPF	0.4430	0.1771	0.1954	0.0370
BC_F	0.0064	0.0017	0.0020	0.0002
Na_F	0.0000	0.0000	0.1031	5.0200
Mg_F	1.3812	0.1389	0.0901	0.0782
Al_F	11.3400	0.0000	0.0087	0.8551
Si_F	16.5880	0.1569	0.2202	1.1708
P_F	0.0353	0.4686	0.4104	0.0000
S_F	0.6012	0.2329	0.0000	1.5054
Cl_F	0.0000	0.0000	4.7921	0.2338
K_F	2.3462	1.3599	1.3690	0.2153
Ca_F	1.5109	0.2028	0.1779	0.0614
Ti_F	1.0749	0.0034	0.0000	0.0782
Fe_F	12.8790	0.1961	0.1605	1.0286
Zn_F	0.0242	0.0084	0.0108	0.0010
Br_F	0.0000	0.7740	0.0000	0.1865

Na Tabela 9, moda grossa (estação seca), no Fator 1, há presença P, S, BC_G provenientes da queima da biomassa no Pantanal. Filho (2006) mostrou que a ACP identificou um agrupamento com elementos que caracterizam a queima da biomassa tais como BC, MP, K, I, Br e S, tanto na fração fina como na grossa durante a estação seca.

No Fator 2, há presença de Al, Si, Ca, Ti e Fe provenientes da poeira do solo. e BC_G, S, K, Br provenientes da queima da biomassa no Pantanal. Artaxo et al. (2006) destaca que as concentrações de Al, Si e Fe (elementos associados à

ressuspensão de partículas do solo) aumentam do período de seca para estação chuvosa). Para Barbosa (2007), pode ser identificado como fonte de ressuspensão do solo, pois apresenta associação com Al, Si, Sc, Ti, Mn, Zr, La, Sm, Th, que são elementos característicos da composição do solo.

Arana (2009) observou-se os elementos Al, Fe, Si, Zn e Ca provenientes de poeira do solo devido aos altos valores de loadings.

No Fator 3 e 4, há presença de S, P, K e Zn provenientes de emissão biogênica no Pantanal. Segundo Filho (2006) há contribuição de emissões biogênicas associados aos seguintes elementos (MP, Cl, S, I, K, Br, Sr, Mn e P). Filho (2006) pela análise de agrupamento que complementa a ACP identificou o P como um elemento característico como emissões biogênicas, associado com K, S e Mn.

Arana (2009) observou-se os traçadores identificados pelos elementos P e K provenientes de emissão biogênica.

Tabela 9. Porcentagem de participação das espécies (ng/m^3) nos fatores identificados no PMF na moda grossa na estação seca. *MPF e BC ($\mu\text{g/m}^3$). As atribuições dessas fontes estão discutidas detalhadamente no texto. **Fator 1:** Queima da biomassa; **Fator 2:** Ressuspensão do solo e queima da biomassa; **Fator 3:** Emissão biogênica; **Fator 4:** Emissão biogênica

Elementos	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
COM	1.494	2.240	1.793	0.000
BC_G	0.022	0.022	0.015	0.006
Na_G	2.465	0.000	0.000	9.284
Mg_G	9.844	19.649	2.151	2.201
Al_G	61.981	179.680	2.761	4.600
Si_G	114.940	227.640	0.000	7.511
P_G	3.583	0.000	14.215	0.000
S_G	12.690	2.335	4.956	0.958
Cl_G	0.000	0.597	2.797	2.237
K_G	23.539	29.669	41.322	0.000
Ca_G	13.321	17.358	4.165	4.317
Ti_G	5.204	18.152	0.562	0.029
Fe_G	58.196	212.210	12.876	3.627
Zn_G	0.346	0.210	0.214	0.032
Br_G	0.456	0.000	0.000	0.000

5 CONCLUSÃO

Utilizando metodologias analíticas e de amostragem, foi possível obter a caracterização e identificação das principais fontes de material particulado para a região do Pantanal.

Em campanha de amostragem foram coletadas 49 amostras, sendo utilizadas 40 na estação seca e descartadas as 09 amostras na estação chuvosa, pois não teve como obter as fontes e nem uma possível análise na mesma estação. Na estação chuvosa a análise do PMF não foi satisfatória, devido aos problemas técnicos em relação à construção do site, pois a nossa estação começou montada dentro de uma barraca, tendo muitas dificuldades principalmente na estação seca com o excesso de calor danificando alguns equipamentos, à parte elétrica, motorista que nos transportasse até a base toda semana, mais pessoas que pudessem ajudar nas coletas e, assim não podendo coletar mais dados na parte da estação chuvosa. Porém quando se planeja fazer pesquisa temos de contar como os vários imprevistos que possam ocorrer e assim tentar solucioná-los podendo atrasar o estudo e, como no Mestrado só se tem dois anos e, para montar uma estação demora no mínimo dois anos para tudo estar funcionando corretamente, mas mesmo com todos esses problemas conseguimos encontrar as possíveis fontes que estão interferindo no Pantanal.

Para futuros trabalhos sugiro que se tome o devido cuidado nas pessoas que se confia para construir uma estação, fazer vários orçamentos, pois foi um dos maiores problemas encontrados, pois uma obra que se era para fazer com um mês demoraram praticamente uns cinco meses para ficar pronta e assim prejudicando na vida útil dos equipamentos e conseqüentemente na perda de alguns desses equipamentos. Contar

com mais pessoas para fazer a viagem ao site, porque não é sempre que conseguimos conciliar as disciplinas do Mestrado, fazer trabalho a campo, depois coletar, fazer as análises e assim começar a fazer interpretação dos possíveis resultados, quanto mais colaboradores melhor! Gostaria de ter ido mais vezes a São Paulo para acompanhar mais de perto as análises da caracterização dos filtros, porém os quinze dias que pude acompanhar deu para ter uma noção de como é todo o trabalho em laboratório.

Quanto mais você puder participar de sua pesquisa melhor será para você escrever e interpretar seus resultados, porque ninguém melhor do que você para explicar quando se acompanha de perto todas as etapas.

Na estação seca observou-se uma média de $0,00866 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o material particulado fino e $0,00721 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o material particulado grosso. Isso se deve ao fato que na estação seca há um aumento na concentração de *black carbon* e na moda fina o que indica a influência das queimadas caracterizada por essa estação. A fração do material particulado grosso na estação seca se deve a contribuição da ressuspensão de poeira do solo, porém pode ter influência da queima da biomassa também, em que a fração grossa pode ter origem de quebra mecânica e ressuspensão de poeira.

Na estação chuvosa observou-se uma média de $0,00424 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para MPF e $0,00544 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para MPG. Para o material particulado fino se deve a contribuição de emissão biogênica e para o material particulado grosso se deve a ressuspensão de poeira do solo e emissão biogênica.

Foram identificadas três principais fontes de emissão de aerossol pela Matriz de Fatoração Positiva (PMF), na moda fina na estação seca e na moda grossa estação chuvosa foi apresentada quatro fatores, os quais explicavam uma mesma emissão. As fontes são: emissão biogênica, ressuspensão do solo e queima da biomassa. Os elementos Na e S podem ter origem de combustíveis fósseis podendo ser mais bem aprofundada fazendo outras análises de trajetórias, sugestão para futuros trabalhos.

A partir dos resultados pode averiguar que para a precipitação foi possível distinguir na série temporal a estação seca e seus mínimos de precipitação entre os meses de abril a setembro e, a diminuição na ocorrência das chuvas é influenciada com o aumento de queimadas na região e, assim, um aumento na concentração de

aerossóis. Na estação chuvosa, observa-se o inverso, há um aumento na precipitação e conseqüentemente uma diminuição na concentração de particulado no Pantanal.

Em relação à temperatura, observam-se temperaturas amenas abaixo de 20 °C devido à influência das massas frias comum nos meses de junho e julho no período de seca e, atuam aumentando a emissão de queimadas e conseqüentemente há um aumento da concentração de particulado. Nos meses de setembro e outubro predominam as temperaturas superiores a 35 °C ocasionadas pela forte radiação solar.

No período úmido, o regime com alta umidade e baixa temperatura atua reduzindo as fontes de ressuspensão do solo e as emissões biogênicas da fração fina. Já no período seco, o regime com baixa umidade e alta temperatura atua aumentando as fontes de ressuspensão do solo, e propicia o aumento de atividades de queima da biomassa.

Nota-se que a radiação global teve variações menos abruptas no período seco do que no chuvoso. O período chuvoso mostrou mais variações do que o período seco, provavelmente devido à umidade da atmosfera em razão das chuvas mais frequentes nesse período que provocou variações mais abruptas na radiação global.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6.1 Citadas

ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: Perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859-870, 2005.

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**, v. 99, p. 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**, v. 28, n.6, p. 951-954, 2001.

ANDREAE, M. O.; E CRUTZEN, P. J.; Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. **Science**, 276, p. 1052 – 1056, 1997.

ANDREAE, M. O., D. ROSENFELD, P. ARTAXO, A. A. COSTA, G. P. FRANK, K. M. LONGO, AND M. A. F. SILVA-DIAS: Smoking Rain Clouds over the Amazon. **Science**, v. 303, p. 1337-1342, 2004.

ANDREAE, M. O.; ARTAXO, P.; BECK, V.; BELA, M.; FREITAS, S.; GERBIG, C.; LONGO, K.; MUNGER, J.W.; WIEDEMANN, K.T.; WOFSY, S.C. Carbon monoxide and related trace gases and aerosols over the Amazon Basin during the wet and dry seasons. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v.12, p. 6041-6065, 2012.

ALMEIDA, I. T. **A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto**, 1999. 186 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica – Departamento de Engenharia de Minas, Universidade de São Paulo.

ALMEIDA, J.; SCHOBESBERGER, S.; KÜRTE, A.; ORTEGA, I. K.; KUPIAINEN-MÄÄTTÄ, O.; PRAPLAN, A. P.; ADAMOV, A.; AMORIM, A.; BIANCHI, F.; BREITENLECHNER, M.; DAVID, A.; DOMMEN, J.; DONAHUE, N.M.; DOWNARD, A.; DUNNE, E.; DUPLISSY, J.; EHRHART, S.; FLAGAN, R. C.; FRANCHIN, A.; GUIDA, R.; HAKALA, J.; HANSEL, A.; HEINRITZI, M.; HENSCH, H.; JOKINEN, T.; JUNNINEN, H.; KAJOS, M.; KANGASLUOMA, J.; KESKINEN, H.; KUPC, A.; KURTÉN, T.; KVASHIN, A.N.; LAAKSONEN, A.; LEHTIPALLO, K.; LEIMINGER, M.; LEPPÄ, J.; LOUKONEN, V.; MAKHMUTOV, V.; MATHOT, S.; MCGRATH, M.; NIEMINEN, T.; OLENIUS, T.; ONNELA, A.; PETÄJÄ, T.; RICCOBONO, F.; RIIPINEN, I.; RISSANEN, M.; RONDO, L.; RUUSKANEN, T.; SANTOS, F. D.; SARNELA, N.; SCHALLHART, S.; SHNITZHOFFER, R.; SEINFELD, J. H.; SIMON, M.; SIPILÄ, M.; STOZHKOVA, Y.; STRATMANN, F.; TOMÉ, A.; TRÖSTL, J.; TSAGKOGEORGAS, G.; VAATTOVAARA, P.; VIISANEN, Y.; VIRTANEN, A.; VRTALA, A.; WAGNER, P. E.; WEINGARTNER, E.; WEX, H.; WILLIAMSON, C.; WIMMER, D.; YE, P.; YLI-JUUTI, T.; CARSLAW, K. S.; KULMALA, M.; CURTIUS, J.; BALTENSBERGER, U.; WORSNOP, D.; VEHKAMÄKI, H.; KIRKBY, J. Molecular understanding of sulphuric acid–amine particle nucleation in the atmosphere. **Nature**. v. 502, p. 359-363, 2013.

ARANA, A. **A composição elementar do aerossol atmosférico em Manaus e Balbina**, 2009. 98 p. Dissertação (Mestrado em Clima e Ambiente) – INPA - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Universidade Estadual do Amazonas.

ARTAXO NETTO, P. E. **Modelos receptores aplicados à determinação da estrutura de fontes de aerossóis remotos**, 1985. 188 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

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-Atmosphere**, v. 95, n. D10, p. 16971-16985, 1990.

ARTAXO, P.; HANSSON H. C. Size distribution of biogenic aerosol particles from the Amazon Basin. **Atmospheric Environment**, v. 29, n. 3, p. 393-402, 1995.

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**, v. 103, p. 31837-31848, 1998.

ARTAXO, P.; CAMPOS, R. C.; FERNANDES, E. T.; MARTINS, J. V.; XIAO, Z.; LINDQVIST, O.; JIMÉNEZ, F.; MAENHAUT, W. Large scale mercury and trace element measurements in the Amazon basin. **Atmospheric Environment**, v. 34, p. 4085-4096, 2000.

ARTAXO, P.; ANDREAE, M.O.; GUENTHER, A.; ROSENFELD, D. Unveiling the lively interactions between the biosphere and the Amazonian atmosphere. **Atmospheric Chemistry**, v. 45, p. 12-15, 2001.

ARTAXO, P.. Aerosol sampling and analysis, in: Environmental Monitoring Handbook, edited by Alex Guenther. McGraw-Hill, New York, USA, ISBN: 0-07-135176-0, 2002.

ARTAXO, P.; MARTINS, J. V.; YAMASOE, M. A.; PROCÓPIO, A. S.; PAULIQUEVIS, T. M.; ANDREAE, M. O.; CORDOVA, A. M. L.. Physical and chemical properties of aerosols in the wet and dry seasons in Rondônia, Amazonia. **Journal of Geophysical Research**, v. 107, 2002.

ARTAXO, P.; GATTI, L. V.; CORDOVA, A. M. ; LONGO, K.M. ; FREITAS, S.R. ; PAULIQUEVIS, THEOTONIO ;PROCOPIO, A.S. ; RIZZO, L. V. Química atmosférica na Amazônia: A floresta e as emissões de queimadas controlando a composição da atmosfera amazônica. **Acta Amazonica**, v. 35, p. 185-196, 2005.

ARTAXO, P.; OLIVEIRA, P. H.; LARA, L. L.; PAULIQUEVIS, T. M.; RIZZO, L.V.; JUNIOR, C.P.; PAIXÃO, M. A.; LONGO, K. M. ; FREITAS, S.; CORREIA, A. Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia. **Revista Brasileira de Meteorologia**. v. 21, p. 168-189, 2006.

BAARS, H.; ANSMANN, A.; ALTHAUSEN, D.; ENGELMANN, R., ARTAXO, P.; PAULIQUEVIS, T.; SOUZA, R. Further evidence for significant smoke transport from Africa to Amazonia, **Geophysical Research Letters**, v. 38, p. 1– 6, 2011.

BARBOSA, A. M. **Caracterização elementar sazonal do PM₁₀ e a influência das condições meteorológicas em Cuiabá – MT**, 2007.104 p. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental) – Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso.

BRASSEUR, G.P.; ORLANDO, J.J.; TYNDALL, G.S. **Atmospheric Chemistry and Global Change**. New York, NY: Oxford University Press, 1999.

BEN-AMI, Y.; KOREN, I.; RUDICH, Y.; ARTAXO, P.; MARTIN, S. T.; ANDREAE, M. O. Transport of North African dust from the Bodele depression to the Amazon Basin: a case study, **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 7533–7544, 2010.

BEGUM, B.A.; BISWAS, S.K.; MARKWITZ, A.; HOPKE, K. P. Identification of Sources of Fine and Coarse Particulate Matter in Dhaka, Bangladesh. **Aerosol and air Quality Research**, v.10, p. 345-353, 2010.

BIUDES, M.S. **Balanco de Energia em área de vegetação monodominante de cambará e pastagem no norte do Pantanal**. 2008. 142p. Tese (Doutorado em Agricultura Tropical) - Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade Federal de Mato Grosso.

CHAN, Y.C.; HAWAS, O.; HAWKER, D.; VOWLES, P.; COHEN, D.; STELCER, E.; SIMPSON, R.; GOLDING, G.; CHRISTENSEN, E. Using multiple type composition data and wind data in PMF analysis to apportion and locate sources of air pollutants. **Atmospheric Environment**, v.45(2), p.439-449, 2010.

CASTANHO, A. D. A. **A determinação quantitativa de fontes de particulado na atmosfera da cidade de São Paulo**. 1999, 1999. 140 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

CASTRO, H. A.; GOUVEIA, N.; CEJUDO, J. A. E. Questões metodológicas para a investigação dos efeitos da poluição do ar na saúde. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, vol. 6 (1), 2003.

CETESB (2012). Padrões, índices. Acessado em 22/05/2012. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa??es-B?sicas/22-Padr?es-e-?ndices>.

COSTA, A. A.; JÚNIOR, T.M. P.; SOUZA, E. P; YAMASOE, M.; MARTINS, J.A.; ANDRADE, M. F; BARBOSA, H. M. J. Aerossóis atmosféricos e nuvens. Cap. 6, v.1. In: Primeiro Relatório de avaliação nacional – Base científica das mudanças climáticas, 2012.

CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS (CPTEC), 2012. **Boletim Climanalise 2012.** Disponível em: <http://climanalise.cptec.inpe.br/~rclimanl/boletim/> Acesso em 05 de janeiro de 2014.

CENTRO DE PREVISÃO DE TEMPO E ESTUDOS CLIMÁTICOS (CPTEC), 2013. **Síntese Sinótica Mensal de 2013.** Disponível em: <http://www.cptec.inpe.br/noticias/faces/noticias.jsp?idConsulta=&idQuadros=109>. Acesso em 05 de janeiro de 2014.

CHRISTIE, D.; Resampling with Excel. Teaching Statistics, v. 26, n.1, p. 9-14, 2004.

CRUTZEN, P. J. E ANDREAE, M. O. Biomass burning in the tropics: impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles. **Revista Science**, n. 4988, p. 1669-1678, 1990.

DALMAGRO, H.J. **Capacidade Fotossintética de duas espécies invasoras do Pantanal e do Cerrado**, 2012. 77 p. Tese (Doutorado em Física Ambiental)- Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso.

DAMASCENO-JUNIOR, G. A.; SEMIR, J.; SANTOS, F. A. M.; LEITÃO FILHO, H. F. Structure, distribution of species and inundation in a riparian forest of Rio Paraguai, Pantanal, Brazil. **Flora** 200, v. 2, p. 119-135, 2005.

DA CUNHA, C.N., JUNK, W.J. The impact of Flooding on Distribution of woody plants communities along in the Pantanal of Poconé, Mato Grosso, Brazil. **Int. J. Ecol. Environ. Sci.**, v.27, n.525, p.63-70, 2000.

DA CUNHA, C.N.; JUNK, W.J. Year-to-year changes in water level drive the invasion of *Vochysia divergens* in Pantanal grasslands. **Appl. Veg. Sci.** , v.7, p.103-110, 2004.

DA SILVA, C.J.; Wantzen, K.M.; NUNES DA CUNHA, C.; Machado, F.A. Biodiversity in the Pantanal wetland, Brazil, p. 187-215. In: Gopal, B.; JUNK, W.J.; Davis, J.A. (Eds). **Biodiversity in wetlands: assessment, function and conservation**. Leiden, Backhuys Publ., v. 2, p.317, 2001.

DOMINGUES, M. O.; MENDES JR., O.; CHAN CHOU, S.; ABREU SÁ, L. D. DE; MANZI, A. O. Análise das condições Atmosféricas Durante a 2º Campanha do Experimento Interdisciplinar do Pantanal Sul Mato-Grossense. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v.19, n.1, p. 73-88, 2004.

ECHALAR, F.; ARTAXO, P.; MARTINS, J. V.; YAMASOE, M.; GERAB, F. MAENHAUT, W.; HOLBEN, B. Long-term monitoring of atmospheric aerosols in the Amazon Basin: Source identification and apportionment. **Journal of Geophysical Research**, vol. 103, n. D24, p. 31.849-31.864, 1998.

ECK, T. F.; HOLBEN, B. N.; REID, J. S.; O'NEILL, N. T.; SCHAFER, J.; DUBOVIK, O.; SMIRNOV, A.; YAMASOE, M.A.; ARTAXO, P.; High aerosol optical depth biomass burning events: a comparison of optical properties for different source regions. *Geophysical Research Letters*, v.30, n.20, p.2.035-2.048, 2004.

EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0. Fundamentals and User Guide, USEPA Office of Research and Development, 2008.

EPA – (Agência Ambiental Norte Americana, 2011). **Air and radiation**. Acessado em 12/06/2012. Disponível em: <http://www.epa.gov/air/basic.html>.

FEEMA. FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE. **Relatório Anual da Qualidade do Ar - 2003**. Rio de Janeiro. 2004.

FILHO, V.F.N. **Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de Raios-X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**, 1999.

FILHO, E. O. A. **Avaliação das fontes de emissão de material particulado na atmosfera da cidade de Cuiabá**, 2006. 87 p. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental) – Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso.

FORMENTI, P.; ANDREAE, M. O.; LANGE, L.; ROBERTS, G.; CAFMEYER, J.; RAJTA, I.; MAENHAUT, W.; HOLBEN, B. N.; ARTAXO, P.; LELIEVELD, J. Saharan dust in Brazil and Suriname during the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA) – Cooperative LBA Regional Experiment

(CLAIRE) in March 1998, **Journal of Geophysical Research**, v. 106, p. 14919–14934, 2001.

GARCIA, E. A. C., CASTRO, L. H. R. “**Análise da frequência de chuva no Pantanal Mato-Grossense**”. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v. 21, n. 9, p. 909-925, 1986.

GUYON, P. GRAHAM, B.; ROBERTS, G. C.; BRACERO, O. L. M.; MAENHAUT, W.; ARTAXO, P.; ANDREAE, M. O. Source of optically active aerosol particles over the Amazon forest. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 1039- 1051, 2004.

HAO, W.; LIU, M. H.; CRUTZEN, P. J. Estimates of annual and regional releases of CO₂ 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, p. 440-462, 1990.

HAO, W. M. E LIU, M. H. **Spatial and temporal distribution of biomass burning**. Global Biogeochemical Cycles, n. 4, p. 495–503, 1994.

HARRISON, R. M. **Pollution. Causes, Effects & Control**. Cambridge. The Royal Society of Chemistry. 389 p. Cap - Chemistry of the troposphere p.157-176, 1993.

HERMANN, J. G.; BRINKMAN, G. L.; DUTTON, S. J.; HANNIGAN, M. P.; MILFORD, J. B.; MILLER, S. L., Assessing Positive Matrix Factorization model fit: a new method to estimate uncertainty and bias in factor contributions at measurement time scale, **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, p. 497–513, 2009.

HAYWOOD, J.; BOUCHER, O. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. **Reviews of Geophysics**, v. 38, p. 513 –543, 2000.

HINDS, W.C. Aerosol Technology: properties, behavior and measurement of airborne particles, John Wiley & Sons, 1999.

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

HOPKE, P. K. A guide to Positive Matrix Factorization, Prepared for Positive Matrix Factorization Program, Postdam, Nova York, by Department of Chemistry, Clarkson University, 2000.

HOPPER, D.L.; SAGADY, J.L.; PATERSON, K.G. Analysis of Air Quality Data Using Positive Matrix Factorization. **Environmental Science & Technology**. Department of Civil and Environmental Engineering, Michigan Technological University, Houghton, Michigan, v. 33, p. 635 – 641, 1999.

HORVATH, H. Aerosols - an introduction. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.51, p. 5-25, 2000.

HUSSEIN, T.; KARPPINEN, A.; KUKKONEN, J.; HARKONEN, J.; AALTO, P. P.; HAMERI, K.; KERMINEN V. M.; KULMALA, M. Meteorological dependence of size-fractionated number concentrations of urban aerosol particles. **Environmental Pollution**, v. 40, p. 1427-1440, 2006.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS – INPE. Monitoramento de focos ativos por estado: Mato Grosso – Brasil. 2013. Disponível em http://www.inpe.br/queimadas/estatisticas_estado.php?estado=MT&nomeEstado=MATO%20GROSSO. Acesso em 5 janeiro de 2014.

JACOB, D.J. **Introduction to Atmospheric Chemistry**. Princeton, NJ: Princeton University Press, 1999.

JOHANSSON, S.A.; CAMPBELL, J.L.; PIXE: A novel technique for elemental analysis. John Wiley and Sons, Chichester, 1988.

JONES T. A.; CHRISTOPHER, S. A.. Statistical properties of aerosol-cloud-precipitation interactions in South America. **Atmos. Chem. Phys.**, 10, p. 2287-2305, 2010.

JUNK, W. J.; DA SILVA C. J.. **O conceito do pulso de inundação e suas implicações para o Pantanal Mato Grossense**, p. 17 – 28. In: Anais do II Simpósio sobre Recursos Naturais e Sócio – econômicos do Pantanal – Manejo e Conservação. Corumbá, EMPRAPA Pantanal, p. 535, 1999.

JUNK, W.J.; Pantanal: a large South American wetland at a crossroads. **Ecological engineering**. 24, p. 391-401, 2005.

KAVOURAS, I.G.; LAWRENCE, J.; KOUTRAKIS, P.; STEPHANOU, E.G.; OYOLA, P. Measurement of particulate aliphatic and polynuclear aromatic hydrocarbons in Santiago do Chile: source reconciliation and evaluation of sampling artifacts. **Atmospheric Environment**, v.33, p. 4977-4986, 1999.

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

KERTÉSZ, Z.; SZOBOSZLAI, Z.; ANGYAL, A.; DOBOS, E.; BORBÉLY-KISS, I. Identification and characterization of fine and coarse particulate matter sources in a middle European urban environment. **Nuclear instruments and Methods in Physics Research**. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 268 (11-12), p.1924-1928, 2010.

KERMINEN, V.M. Relative roles of secondary sulfate and organics in atmospheric cloud condensation nuclei production. **Journal of Geophysical Research**, v.106 (D15), p.17321-17333, 2001.

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

KOREN, I.Y.; KAUFMAN, Y. J.; REMER, L. A.; MARTINS, J. V. Measurement of the effect of Amazon smoke on inhibition of cloud formation, **Science**, v. 303, p. 1342–1345, 2004.

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, Remote Sensing, Modeling and Inventory Development, and Biomass Burning in Africa*. **MIT Press, Cambridge, MA**, v. 1, p. 160-169, 1996.

KULMALA, M.; KONTKANEN, J.; JUNNINEN, H.; LETHTIPALO, K.; MANNINEN, H. E.; NIEMINEN, T.; PETÄJÄ, T.; SIPILÄ, M.; SCHOBESBERGER, S.; RANTALA, P.; FRANCHIN, A.; JOKINEN, T.; JÄRVINEN, E.; ÄIJÄLÄ, M.; KANGASLUOMA, J.; HAKALA, J.; AALTO, P. P.; PAASONEN, P.; MIKKILÄ, J.; VANHANEN, J.; AALTO, J.; HAKOLA, H.; MAKKONEN, U.; RUUSKANEN, T.; MAULDIN, R. L.; DUPLISSY, J.; VEHKAMÄKI, H.; BÄCK, J.; KORTELAJNEN, A.; RIIPINEN, I.; KURTÉN, T.; JOHNSTON, M. V.; SMITH, J. N.; EHN, M.; MENDEL, T. F.; LEHTINEN, K. E. J.; LAAKSONEN, A.; KERMINEN, V-M; WORSNOP, D. R. Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. **Science**, v. 339, p. 943-946, 2013.

LARA, L. L., ARTAXO, P., MARTINELLI, L. A., CAMARGO, P. B., VICTORIA, R. L., FERRAZ, E. S. B. Properties of aerosols from sugar-cane burning emissions in Southeastern Brazil. **Atmospheric environment**, v. 39, p.4627-4637, 2005.

LEVINE, J. S. et al. Biomass burning: a driver for global change. **Environmental Science and Technology**, p. 120–125, 1995.

LONGO, K. M. **Estudos de partículas de aerossóis e gases traços na atmosfera da Bacia Amazônica: Influência das circulações regionais e de larga escala**, 1999. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo
LOUREIRO, A.L.; RIBEIRO, A. R.; ARTAXO, P. Assesment of accuracy in aerossol sampling and elemental analysis, 4 th, International Aerosol Conference, Los Angeles, Califórnia, 1994.

MAENHAUT, W.; FERNÁNDES-JIMÉNEZ, M.F.; RAJTA,I.; ARTAXO, P. Two-year study of atmospheric aerossol in Alta Floresta, Brazil: Multielemental composition and source apportionment. **Nuclear Instruments and Methods B**. v. 189, p.23-249, 2002.

MALLONE, S.; STAFOGGIA, M.; FAUSTINI, A.; GOBBI,G. P.; MARCONI, A.; FORASTIERE, F. Saharan Dust and Associations between Particulate Matter and Daily Mortality in Rome, Italy. **Environmental Health Perspectives**, v.119 (10), p.1409-1414, 2011.

MARQUES, R. **Avaliação temporal da composição química das águas de chuva e do material particulado inalável: estudo aplicado a Cuiabá-MT**. 2011, 129 p. Tese (Doutorado em Ciências – Meteorologia), Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – IAG, Universidade de São Paulo – USP.

MIRANDA, R. M., ANDRADE, M. F., WOROBIEC, A., VAN GRIEKEN, R. Characterization of aerosols particles in the São Paulo Metropolitan Area. **Atmospheric environment**, v. 36, p. 345-352, 2002.

MIRANDA, R.M. **Estudo comparativo da poluição urbana em algumas capitais do Brasil**. Apresentação no Seminário da Pós Graduação do Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – IAG, abril de 2008.

MORAES, A. S. et al. **“EMBRAPA PANTANAL: 25 anos de pesquisas em prol da conservação do Pantanal. “Corumbá – MS”**. In: III Simpósio sobre Recursos

Naturais e Sócio-Econômicos do Pantanal. Os Desafios do Novo Milênio, 55 p., 27 a 30 de novembro, 2000.

MOREIRA, M. L. C.; VASCONCELOS, T.N.N. Mato Grosso: solos e paisagens. Cuiabá: Entrelinhas, 2011.

MORISHITA, M.; KEELER, G. J.; KAMAL, A.S.; WAGNER, J.G.; HARKEMA, J. R.; ROHR, A. C.. Identification of ambient PM 2.5 sources and analysis of pollution episodes in Detroit, Michigan using highly time-resolved measurements. **Atmospheric Environment**, v. 45, p. 1627-1637, 2011.

NORRIS, G.; WADE, K.; FOLEY, C. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0 Fundamentals & User Guide, U. S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, Washington, 2008.

NUNES DA CUNHA, C., JUNK, W. J., "Year-to-year Changes in Water Level Drive the Invasion of *Vochysia divergensin* Pantanal Grasslands". **Applied Vegetation Science**, v. 7, p. 103-110, 2004.

OLIVEIRA, P. H.; ARTAXO, P.; PIRES, C.; DE LUCCA, S.; PROCÓPIO, A.; HOLBEN, B.; ROCHA, H. R. The effects of biomass burning aerosol and clouds on the CO₂ flux in Amazônia. **Tellus B**, v. 59, n. 3, p. 338-349, 2007.

OLSON, D., DINERSTEIN, E., CANEVARI, P., DAVIDSON, I., CASTRO, G., MORISSET, V., ABELL, R., TOLEDO, E., **Freshwater Biodiversity of Latin America and Caribbean: A Conservation Assessment**. In: Report of a Workshop on the Conservation of freshwater Biodiversity in Latin America and Caribbean. Biodiversity Support Program. Washington, DC: World Wildlife Fund, Inc., ISBN 1-887531-29-7, p.70, 1998.

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

PAATERO, P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.37, p.23-35, 1997.

POSCHL, U.; MARTIN, S. T.; SINHA, B.; CHEN, Q.; GUNTHER, S. S.; HUFFMAN, J. A.; BORRMANN, S.; FARMER, D. K.; GARLAND, R. M.; HELAS, G.; JIMENEZ, J. L.; KING, S. M.; MANZI, A.; MIKHAILOV, E.; PAULIQUEVIS, T.; PETTERS, M. D.; PRENNI, A. J.; ROLDIN, P.; ROSE, D.;

SCHNEIDER, J.; SU, H.; ZORN, S. R.; ARTAXO, P.; ANDREAEE, M. O. Rainforest Aerosols as Biogenic Nuclei of Clouds and Precipitation in the Amazon. **Science** (New York, N.Y.), v. 329, p. 1513-1516, 2010.

POZZA, S. A. **Identificação das fontes de poluição atmosférica na cidade de São Carlos-SP**. São Paulo. 2005. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.

POZZA, S. A. **Características temporais da concentração de material particulado na atmosfera da cidade de São Paulo**, 2009. 141 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.

PRATHER, K. A.; HATCH, C D.; GRASSIAN, V. H. Analysis of Atmospheric Aerosols. **The Annual Review of Analytical Chemistry**, v.1, p.485–514, 2008.

PROCOPIO, A. S.; ARTAXO, P.; KAUFMAN, Y. J.; REMER, L. A.; SCHAFER, J. S.; HOLBEN, B. N. (2004). Multiyear analysis of amazonian biomass burning smoke radiative forcing of climate. **Geophysical Research Letters**, v. 31(L03108), 2004.

PROCÓPIO, A. S. **Forçante radiativa direta dos aerossóis na região Amazônica devido à queima da biomassa**, 2005. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

QUEIROZ, P. G. M., JACOMINO, V. M. F., MENEZES, M. A. B. C. Composição elementar do material particulado presente no aerossol atmosférico do município de Sete Lagoas, Minas Gerais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p.1233-1239, 2007.

RAMANATHAN, V.; CRUTZEN, P. J.; KIEHL, J. T.; ROSENFELD, D. Aerosols, climate, and the hydrological cycle. **Science**, v.294(5549), p.2119–24, 2001.

RAO, V. B., CAVALCANTI, I. F. A., HADA, K., “Annual Variation of Rainfall over Brazil and Water Vapor Characteristics over South America”. **Journal of Geophysical Research**, v.101, n.D21, p. 26539-26551, 1996.

REFF, A.; EBERLY, S.I.; BHAVE, P.V. Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods. **Journal of the Air & Waste Management Association**. v. 57, p. 146–154, 2007.

RIIPINEN, I.; PIERCE, J. R.; YLI-JUUTI, T.; NIEMINEN, T.; HAKKINEN, S.; EHN, M.; JUNNINEN, H.; LEHTIPALO, K.; PETAJA, T.; SLOWIK, J.; CHANG,

R. ;SHANTZ, N. C.; ABBATT, J. ; LEAITCH, W. R.; KERMINEN, V. M.; PANDIS, D. R.; DONAHUE, N. M.; KULMALA, M.. Organic condensation-a vital link connecting aerosol formation to climate forcing. **Atmospheric Chemistry Physical**, 11, p. 387-423, 2011.

RIZZO, L. V. **Modelamento de propriedades físicas e químicas de aerossóis e suas interações com gases traços na Amazônia**, 2002, 240 p.. Masters Thesis Instituto de Física da USP, São Paulo, São Paulo.

RIZZO, L. V. **Os fluxos turbulentos de partículas e de compostos orgânicos voláteis, e a distribuição vertical de aerossóis na baixa troposfera da Amazônia**, 2006, 226 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

ROBERTS, G.C., ANDREAE, M. O., ZHOU, J. e ARTAXO, P. Cloud condensation nuclei in the Amazon Basin: “Marine” conditions over a continent. **Geophysical Research Letters**, v.28 (14), p.2807-2810, 2001.

SANTANA, G.; BARROSO, F. R. **Alguns métodos robustos para detectar outliers multivariados**, 2008. Dissertação (Mestrado em Estatística) – Instituto de Matemática e Estatística, Universidade de São Paulo.

SAMPAIO, E.F. **Metais associados ao material particulado na região central da cidade de Goiânia e os possíveis agravos à saúde da população**. Goiânia. 124 p. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Saúde) – Ciências Ambientais e Saúde, Pontifícia Universidade Católica de Goiás, 2012.

SCHAFER, J. S.; ECK, T. F.; HOLBEN, B. N.; ARTAXO, P.; DUARTE, A. F. Characterization of the optical properties of atmospheric aerosols in Amazonia from long-term AERONET monitoring (1993-1995 and 1999-2006). **Journal of Geophysical Research**. v. 113, p. 1-16, 2008.

SCHKOLNIK, G.; FALKOVICH, A. H.; RUDICH, Y.; MAENHAUT, W.; ARTAXO, P. A New Analytical Method for the Determination of Levoglucosan, Saccharidic Compounds and 2- methylerythritol and its Application to Smoke and Rainwater Samples. **Environmental Science and Technology**, v.39(8), p.2.744-2.752, 2005.

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

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N.; **Atmospheric Chemistry and Physics: from air pollution to climate change**, New York: John Wiley & Sons, Inc, 2006.

SILVA, M. P., MAURO, R.; MOURAO, G., COUTINHO, M. Distribuição e Quantificação de Classes de Vegetação do Pantanal Através de Levantamento Aéreo. **Revista Brasileira de Botânica**, v.23, p. 143-152, 2000.

SOUZA, R. L. M. **Balço de energia na camada limite superficial sobre o Pantanal sul Mato – grossense – estação seca**, 2011. 121 p. Dissertação (Engenharia Civil) – COPPE – Programa de Pós – graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil.

SILVA DIAS, M.A.F.; ARTAXO, P.; ANDREAE, M. O. Aerosols impact clouds in the Amazon Basin. **GEWEX Newsletter**, v.14 (4), p.4-6, 2004.

S.WU, L. J. MICKLEY, J. O. KAPLAN, AND D. J. JACOB. Impacts of changes in land use and land cover on atmospheric chemistry and air quality over the 21st century. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v.12, p.1597–1609, 2012.

TABACNIKS, M.H. **Os elementos na matéria**. São Paulo. Tese de Livre Docência – Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2005.

TARIFA, J.R.; **Mato Grosso: clima – análise e representação**. Cuiabá: Entrelinhas (Série Recursos Naturais e Estudos Ambientais da Secretaria de Estado de Planejamento e Coordenação Geral – SEPLAN-MT), 2011.

THOMPSON, M.; HOWARTH, R. J.. Duplicate analysis in geochemical practice. Part I. Theoretical approach and estimation of analytical reproducibility. **Analyst**. v. 101, p. 690-698, 1976.

THURSTON, G. D.; SPENGLER, J. D. A multivariate assessment of meteorological influences on inhalable particle source impacts. **Journal of Climate and Applied Meteorology**, v. 24, p.1245-1256, 1985.

VIANA, M.; KUHNBUSCH, T. A. J.; QUEROL, X.; ALASTUEY, A.; HARRISON, R. M.; HOPKE, P. K.; WINIWARTER, W.; VALLIUS, M.; SZIDAT, S.; PRÉVÔT, A. S. H.; HUEGLIN, C.; BLOEMEN, H.; WAHLIN, P.; VECCHI, R.; MIRANDA, A. I.; KASPER-GIEBL, A.; MAENHAUT, W.; HITZENBERGER, R. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. **Journal of Aerosol Science**. v. 39, p. 827-849, 2008.

VIEIRA, N. R. Poluição do ar: indicadores ambientais. Editora E-papers, Rio de Janeiro. 220 p., 2009.

VOURLITIS, G.L.; LOBO, F.A.; BIUDES, M.S.; ORTÍZ, C.E.R.; NOGUEIRA, J.S. Spatial variations in soil chemistry and organic matter content across a *Vochysia divergens* invasion front in the Brazilian Pantanal. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.75, p.1553-1560, 2011.

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**, v. 34, p. 1641-1653, 2000.

YU, H.; KAUFMAN, Y. J.; CHIN, M.; FEINGOLD, G.; REMER, L. A.; ANDERSON, T. L.; BALKANSKI, Y.; BELLOUIN, N.; BOUCHER, O.; KAHN, R.; CHRISTOPHER, S.; DE COLA, P.; KAHN, R.; KOCH, D.; LOEB, N.; REDDY, M.S.; SCHULZ, M.; TAKEMURA, T.; ZHOU, M. A review of measurement-based assessments of the aerosol direct radiative effect and forcing. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v.6 (3), p.613–666, 2006.

WHITBY, K. T.; CANTRELL, B. K. Atmospheric Aerosols: Characteristics and Measurement. International Conference on Environmental Sensing and Assessment (ICESA), Institute of Electrical and Electronic Engineers (IEEE). Las Vegas, NV. September 14-19, 1976.

XIAO, Z.; ZHANG, Y.; HONG, S.; BI, X.; JIAO, L.; FENG, Y.; WANG, Y. Estimation of the Main Factors Influencing Haze, Based on a Long-term Monitoring Campaign in Hangzhou, China. **Aerosol and Air Quality Research** 11, 873-882, 2011.

OYAMA, B. S. **Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo**. 2010. 93p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

ZHANG, X. Q.; et al. Mixing characteristics and water content of submicron aerosols measured in Los Angeles and at the grand canyon. **Atmospheric Environment**. Part A. General Topics, Volume 27, Issue 10, July, 1593-1607, 1993.

6.2 Consultadas

ALMEIDA, I. T. **A poluição atmosférica por material particulado na mineração a céu aberto**, 1999. 186 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica – Departamento de Engenharia de Minas, Universidade de São Paulo.

GERAB, F. **Técnicas analíticas nucleares aplicadas à medida em larga escala de aerossóis atmosféricos na região amazônica**, 1996. 215 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

LUCCA, S de. **Sensoriamento remoto de aerossóis em alta resolução espacial na região amazônica**, 2009. 139 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

NETTO, P. E.A. **Modelos receptores aplicados à determinação da estrutura de fontes de aerossóis remotos**, 1996. 199 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.

SANTANNA, F.B. **Propriedades óticas do aerossol atmosférico na região Sul de Mato-Grosso – MT**. 2008. 93 p. Dissertação (Mestrado em Física Ambiental) – Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso.

SOARES, I. P. **Avaliação do uso de diferentes modelos receptores para determinação da contribuição das fontes de partículas totais em suspensão**, 2011. 153 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo.

TALBOT, R. W.; ANDREAE, M. O; BERRESHEIM, H.; ARTAXO, P.; GARSTANG, M. ; HARRISS, R. C.; BEECHER, K. M. Aerosol chemistry during the wet season in central Amazonia: The influence of long-range transport. **Geophysical Research Letters**, v.95, p.16955–16969, 1990.

TRINDADE, C. C. **Avaliação do uso de diferentes modelos receptores com dados de PM_{2.5}: Balanço químico de massa (BQM) e fatoração de matriz positiva (FMP)**, 2009. 144 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Engenharia Ambiental do Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo.

