

INSTITUTO DE FÍSICA  
Serviço de Biblioteca e Informação  
Tombo: 747

MODELOS RECEPTORES APLICADOS À DETERMINAÇÃO  
DA ESTRUTURA DE FONTES DE AEROSSÓIS REMOTOS

SBI-IFUSP



305M810T0747

Paulo Eduardo Artaxo Netto

Tese apresentada ao Instituto de Física da  
Universidade de São Paulo para a obtenção  
do Título de Doutor em Ciências.

Orientador:  
Prof. Dr. Celso Maria de Queiroz Orsini

S 51.5113

A 785 m

D

ex. 1.

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação  
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Artaxo Netto, Paulo Eduardo

Modelos receptores aplicados à determinação da  
estrutura de fontes de aerossóis remotos. São  
Paulo, 1985.

Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo. Ins-  
tituto de Física. Departamento de Física Experimental.

Área de Concentração: Física Nuclear

Orientador: Prof. Celso Maria de Queiroz Orsini

Unitermos: 1.Pixe; 2.Pesa; 3.Aerossóis; 4.Modela-  
mentos; 5.Meio ambiente

USP/IF/SBI - 38/85

À Maria e ao Milton

## AGRADECIMENTOS

- Ao Celso, pela orientação recebida, e pelo trabalho em conjunto nestes últimos cinco anos.
- Ao Manfredo, que tem dispendido muitos anos de trabalho no desenvolvimento do PIXE.
- Ao Américo, Fátima, Samuel, Tarsis e Sophie, que em diversas partes deste trabalho contribuíram na preparação de expedições, nas amostragens e nas análises.
- Ao Max e o Philippe, que ajudaram bastante na parte de computação, quebrando muitos galhos.
- Ao Prof. Jack Winchester, da Florida State University, por valiosas discussões desde o início deste trabalho.
- Ao Alistair Leslie, Michael Darzi e Luiz Carlos Bouêres pelo suporte nas irradiações FSU e nas amostragens da Amazônia.
- À Marie Kaliva, ao José Pedro Costa da SEMA e à Sandra de Souza da FINEP, pelo suporte logístico e financeiro nas amostragens de Juréia.
- Ao pessoal do INPA, especialmente Sra. Maria de Nazaré Goês Ribeiro pelo apoio nas amostragens realizadas na Amazônia.
- À Ivanete, que pacientemente datilografou este trabalho, à Ida e a Bel que realizaram a revisão.

## RESUMO

Utilizando-se das técnicas de análise elementar PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) e PESA (Proton Elastic Scattering Analysis), foi feita uma aplicação de Modelos Receptores na determinação da estrutura de fontes de aerossóis de regiões remotas no Brasil.

O método PIXE foi utilizado na medida das concentrações de elementos com  $Z \geq 11$ , em um limite de detecção de  $1 \text{ ng/m}^3$ . O PESA determinou as concentrações de C, N e O na fração fina do aerossol amostrado na Amazônia. Foram realizadas amostragens em Juréia (SP), Fernando de Noronha, Arembepé (BA), Firminópolis (GO), Itaberaí (GO) e na Amazônia. Para a coleta do aerossol utilizou-se Impactadores em Cascata, Amostradores de Particulado Fino e Grosso e Amostradores de Filtro Sequencial. Para a identificação de fontes dos aerossóis amostrados, foram aplicados três Modelos Receptores: o Modelo de Balanço de Massa, a Regressão Linear Múltipla Stepwise e a Análise de Fatores Principais.

Em geral, as concentrações elementares e gravimétricas medidas para todas as localidades foram preditas dentro dos desvios experimentais, e foram satisfatoriamente explicadas pelos modelos. Três fontes de aerossóis foram discriminadas em termos quantitativos: o aerossol emitido pelo mar, o originário do solo e o relacionado à vegetação. A emissão de aerossóis pela vegetação é um resultado novo, e foi evidenciado nos três Modelos Receptores em todas as localidades amostradas. Na Amazônia e em Juréia, a floresta é a maior fonte de aerossóis, e é responsável por 60 a 80% da matéria particulada em suspensão no ar.

## ABSTRACT

The PIXE (particle induced X-ray emission), and PESA (proton elastic scattering analysis) methods were used in conjunction with receptor models for source apportionment of remote aerosols in Brazil.

The PIXE used in the determination of concentration for elements with  $Z \geq 11$ , has a detection limit of about  $1 \text{ ng/m}^3$ . The concentrations of carbon, nitrogen and oxygen in the fine fraction of Amazon Basin aerosols was measured by PESA. We sampled in Jureia (SP), Fernando de Noronha, Arembepe (BA), Firminópolis (GO), Itaberaí (GO) and Amazon Basin. For collecting the airborne particles we used cascade impactors, stacked filter units, and streaker samplers. Three receptor models were used: chemical mass balance, stepwise multiple regression analysis and principal factor analysis.

The elemental and gravimetric concentrations were explained by the models within the experimental errors. Three sources of aerosol were quantitatively distinguished: marine aerosol, soil dust and aerosols related to forests. The emission of aerosols by vegetation is very clear for all the sampling sites. In Amazon Basin and Jureia it is the major source, responsible for 60 to 80% of airborne concentrations.

	Página
<b>I – INTRODUÇÃO</b>	
I-1 – Aerossóis atmosféricos de regiões remotas	01
I-2 – O aerossol emitido pela atividade marinha e pelo solo	04
I-3 – A emissão de aerossol pela vegetação	06
I-4 – O PIXE, PESA e os Modelos Receptores	07
I-5 – A estrutura deste trabalho	09
<b>II – O MÉTODO PIXE DE ANÁLISE ELEMENTAR</b>	11
II-1 – Descrição básica	11
II-2 – A calibração quantitativa do PIXE	12
II-3 – O arranjo experimental do PIXE-IFUSP	17
II-4 – O arranjo experimental do PIXE-FSU	19
II-5 – O processamento dos espectros de Raios-X	20
II-6 – Limites de detecção, acurácia e reprodutibilidade	22
<b>III – A ANÁLISE DE ELEMENTOS LEVES POR PESA</b>	27
III-1 – A importância dos elementos leves	27
III-2 – O método PESA de análise elementar	29
III-3 – O arranjo experimental e a calibração do PESA-FSU	32
<b>IV – O MODELO DE BALANÇO DE MASSA (MBM)</b>	36
IV-1 – Introdução	36
IV-2 – Fundamentos do MBM	37
IV-3 – A utilização prática do MBM	41
IV-4 – A obtenção das assinaturas de fontes	42
IV-4-a – O aerossol originado do solo	43
IV-4-b – O aerossol emitido pelo mar	45
IV-4-c – As emissões de aerossóis por plantas	46
<b>V – A ANÁLISE DE FATORES PRINCIPAIS E A REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA STEPWISE</b>	49
V-1 – Propósitos da AFP	49
V-2 – Formulação da AFP	50
V-3 – Utilização prática da AFP	57
V-4 – A Regressão Linear Múltipla Stepwise	61
<b>VI – INSTRUMENTAÇÃO DE AMOSTRAGEM</b>	64
VI-1 – O Impactador em Cascata (IC)	66
VI-2 – O Amostrador de particulado Fino e Grosso (AFG)	69
VI-3 – O Amostrador de Filtro Seqüencial (AFS)	73
<b>VII – AMOSTRAGENS REALIZADAS</b>	74
VII-1 – Considerações gerais sobre as amostragens	74
VII-2 – Amostragens em Juréia	75
VII-3 – Amostragens em Goiás	76
VII-4 – Amostragens em Arembepe	77
VII-5 – Amostragens na Amazônia	78
VII-6 – Amostragens em Fernando de Noronha	80
<b>VIII – RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b>	82
VIII-1 – Metodologia de apresentação das medidas	82
VIII-2 – Resultados brutos das análises	82
VIII-3 – Análise das concentrações dos elementos leves	91
VIII-4 – Análise das curvas de distribuição de tamanho	92
VIII-5 – Comparação das concentrações medidas com resultados de outras localidades remotas	97

<b>IX – APLICAÇÃO DA ANÁLISE DE FATORES PRINCIPAIS</b>	99
IX-1 – Considerações gerais	99
IX-2 – Resultados de AFP para a Amazônia	100
IX-3 – AFP aplicada aos resultados de Arembepe	102
IX-4 – Análise AFP dos dados de Juréia na moda grossa	107
IX-5 – Análise AFP dos dados de Juréia na moda fina	110
IX-6 – Resultados da aplicação da Regressão Stepwise	112
<b>X – APLICAÇÃO DO MODELO DE BALANÇO DE MASSA</b>	119
X-1 – Formatação da apresentação dos resultados MBM	119
X-2 – Resultados MBM para Juréia	122
X-3 – Resultados MBM para Fernando de Noronha	125
X-4 – Resultados MBM para Arembepe	127
X-5 – Resultados MBM para Goiás	130
X-6 – Resultados MBM para a Amazônia	133
X-7 – Avaliação global da aplicação do MBM aos dados	142
<b>XI – CONCLUSÕES</b>	148
<b>APÊNDICE A1</b>	152
<b>APÊNDICE A2</b>	164
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	175



## I - INTRODUÇÃO

### I-1 - Aerossóis atmosféricos de regiões remotas

Aerossóis atmosféricos são partículas, líquidas ou sólidas, que se encontram em suspensão na atmosfera. Seus diâmetros variam de 0,01 a 20  $\mu\text{m}$ , e a concentração destas partículas na atmosfera em áreas remotas variam de 0,5 a 30  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , e em áreas urbanas, de 40 a 500  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (Hidy, G.M.; 1984).

Estes aerossóis se dividem em tamanho em duas frações: a fração fina, com diâmetro de partículas menores que 2  $\mu\text{m}$  e a fração grossa, com partículas maiores que 2  $\mu\text{m}$ . As partículas grossas são produzidas geralmente por processos mecânicos, como a ação do vento no solo e no mar, ou a pulverização e manipulação de matérias-primas industriais. O particulado fino, em sua maior parte, provém dos processos de conversão gás-partícula, mas pequenas componentes de solo e aerossol marinho normalmente também são medidas na moda fina (Friedlander, S.K.; 1977).

A Figura I-1 ilustra esquematicamente a concentração de aerossóis em função do diâmetro da partícula, mostrando alguns processos, fontes e mecanismos de remoção (Lippman, M.; 1980). O particulado grosso tem velocidades de sedimentação apreciável, e normalmente é gerado próximo ao local de amostragem. As partículas finas podem se deslocar por centenas de quilômetros.

Os aerossóis interferem no balanço de radiação terrestre, desde que as partículas na moda fina são eficientes espalhadores de luz, e desempenham papel fundamental no mecanis-

mo de formação de nuvens. Apesar dessa importância, o conhecimento sobre as propriedades de aerossóis remotos ainda é muito limitado (Jaenicke, R.; 1980).

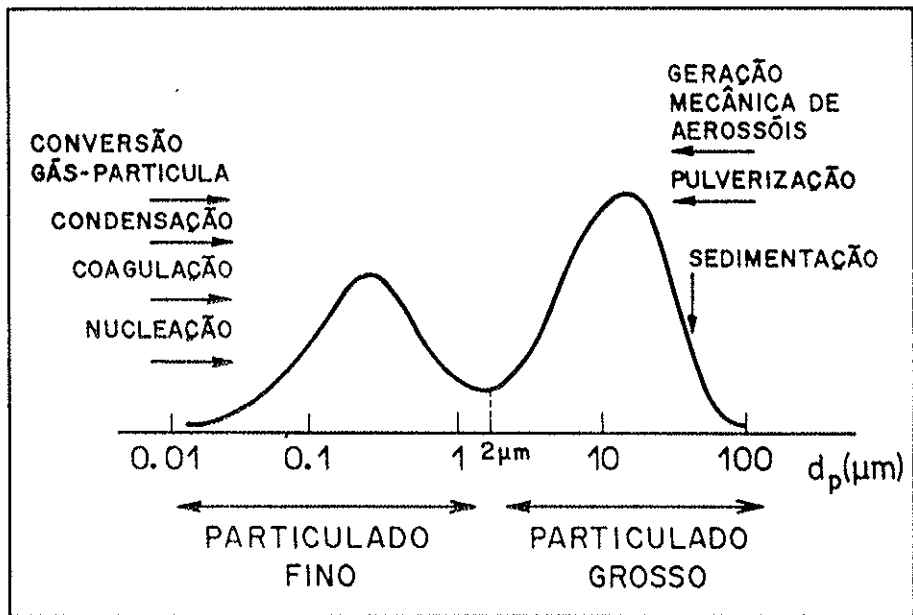


Figura I-1 - Esquema geral da concentração do aerossol em função do diâmetro da partícula.

Diversos estudos de propriedades de aerossóis remotos têm sido feitos nos últimos anos. Alguns envolvem a determinação de concentrações elementares por PIXE ou Fluorescência de Raios-X. Entre estes, podemos citar as medidas realizadas em Chacaltaya (Adams, F. et al; 1983), Norte da China (Winchester, J. W.; et al; 1981), Oceano Índico (Khemani, L.T.; et al; 1985), Pacífico Equatorial (Raemdomck, H.; et al; 1985), Suécia (Lannefors, H.; 1983), Ártico (Cahill, T.A.; et al, 1984c) e Antártica (Cunningham, W.C.; et al 1981). No continente sul americano, Lawson e Winchester realizaram algumas medidas na Amazônia, Arembepe, Punta Arenas e Chacaltaya (Lawson, D.; et al; 1978, Lawson, D.

et al; 1979b). Infelizmente, na época em que estas medidas foram realizadas, os Modelos Receptores ainda não haviam sido desenvolvidos, e a análise dos dados foi feita utilizando-se somente de fatores de enriquecimento, que é um método pobre e não quantitativo para o estudo de fontes de aerossóis.

A razão estimada para a injeção de partículas na atmosfera, por fontes naturais e antropogênicas é ilustrada na Tabela I-1 (obtida de Hidy, G.M.; 1984).

TABELA I-1 - TAXA DE EMISSÃO DE PARTÍCULAS INALÁVEIS PARA FONTES NATURAIS E ANTROPOGÊNICAS

AEROSSÓIS NATURAIS	VALOR ( $10^9$ KG/ANO)	AEROSSÓIS ANTROPOGÊNICOS	VALOR ( $10^9$ KG/ANO)
Solo	100-500	emissões diretas	10 - 90
Queimadas Naturais	3-150	conversão gás-partículas	
Aerossol Marinho	300	sulfato de $SO_2$	130 -200
Emissões Vulcânicas	25-150	nitrato de $NO_x$	30 - 35
Conversão de gás-partícula		hidrocarbonetos	15 - 90
Sulfato de gases naturais	130-200		
Sais de Amônia de $NH_3$	80-270		
Nitratos de $N_xO_y$	60-430		
Hidrocarbonetos de plantas	75-200		
Total	773-2200	Total	185-415

Vemos que as emissões naturais são 4 vezes superiores às antropogênicas, o que evidencia a importância do estudo dos aerossóis remotos. Nesta Tabela (e outras similares) vemos que normalmente não é contabilizada a emissão de aerossóis

4.  
pelas florestas, a não ser na forma de queimadas. O solo e o aerossol marinho são reconhecidos como fontes importantes, e apesar das enormes extensões das florestas, o aerossol de origem direta da vegetação não entra no balanço global. Só na emissão de pólenes e esporos, Bowen estima uma taxa de  $40 \times 10^9$  Kg/ano, (Bowen, H.J.M.; 1979) que corresponde a cerca de 17% das emissões de aerossóis pelo solo.

Uma melhor caracterização das concentrações de aerossóis remotos se faz necessária, principalmente no aspecto da utilização de técnicas nucleares sensíveis como o PIXE e o PESA. O uso de ferramentas matemáticas como os Modelos Receptores nas concentrações medidas deve fornecer novos e importantes elementos na estrutura de fontes dos aerossóis remotos.

#### I-2 - O aerossol emitido pela atividade marinha e pelo solo

Em diversas áreas urbanas no litoral do Brasil, o aerossol marinho e o particulado de origem do solo se fazem presentes (Orsini, C.; et al; 1985). Em áreas urbanas ou remotas, a ação do vento sobre o solo levanta quantidades de poeira, que permanecem em suspensão no ar.

A Figura I-2 ilustra o movimento de partículas de solo durante a erosão pelo vento. Partículas de 1 a 50  $\mu\text{m}$  são lançadas na atmosfera por este processo (Gillette, D.; 1980). O fluxo vertical de partículas pode ser relacionado com o fluxo de energia cinética fornecido pelo vento ao solo. Existe um limiar de velocidade do vento para a emissão de partículas. A distribuição de tamanho deste aerossol derivado do solo consiste na soma de duas Log-Normais, centradas em 1-10  $\mu\text{m}$  e 50  $\mu\text{m}$ . (Patterson, E.M.; et al; 1977).

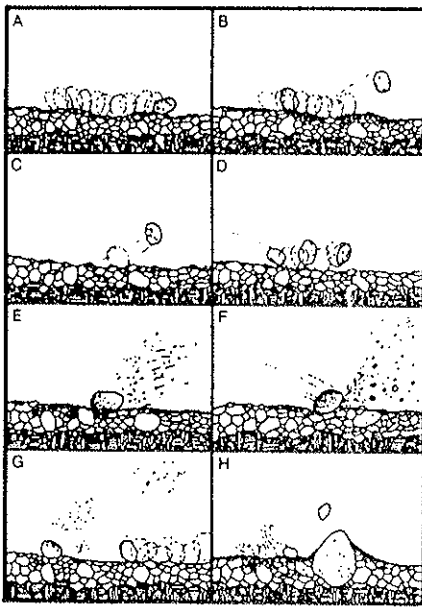


Figura I-2 - Movimento de partículas do solo durante a erosão pelo vento. Em G, vemos a combinação de vários mecanismos gerando partículas menores que  $10\ \mu\text{m}$ .

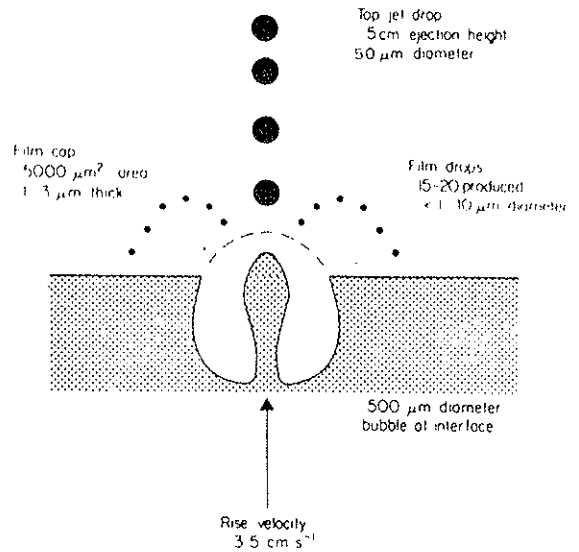


Figura I-3 - Produção de aerossóis pela interface mar - atmosfera. Partículas menores que  $10\ \mu\text{m}$  são produzidas na desintegração do filme de água gerado pela bolha de ar na interface.

O oceano é uma fonte prolífica de material particulado. O mecanismo de emissão nas praias ocorre através da quebra das ondas, formando um spray marinho pela ação do vento, produzindo partículas com diâmetro ao redor de  $100\ \mu\text{m}$ . Um segundo mecanismo, que ocorre no oceano aberto é ilustrado na Figura I-3. Partículas de  $50\ \mu\text{m}$  são produzidas e ejetadas na atmosfera. Um filme de 1 a  $3\ \mu\text{m}$  de espessura acompanha a ejeção e gera de 15 a 20 partículas com diâmetros de 1 a  $10\ \mu\text{m}$  (Winchester, J.W. 1981b). Alguns autores estimam que o oceano pode produzir inclusive partículas menores que  $0,1\ \mu\text{m}$  (Blanchard, D.C.; et al; 1980). A composição elementar dessas partículas é similar à da água do mar, mas um enriquecimento de material carbonáceo e elementos traços pode ocorrer (Fairall, C.W. et al; 1984, Van Grieken, R.

et al;1974).

### 1-3 - A emissão de aerossol pela vegetação

Modelos recentes do ciclo de enxofre (Moller, D.; 1984) estimam que em uma base global as fontes biológicas de enxofre atmosférico são maiores que as entradas antropogênicas. Muito pouco é conhecido sobre a formação biogênica de aerossóis.

Matéria orgânica volátil é emitida em grandes quantidades pelas florestas (Isidorov, V.A. et al; 1985), e a medida de cera de plantas no aerossol de áreas urbanas na Holanda (Wils, E.R.J. et al; 1982), sugere que este material orgânico seja acompanhado de elementos traços constituintes da vegetação. Beauford mediu a emissão de Zn, Cu, Pb e Mn pelas folhas de certas espécies (Beauford, W. et al; 1975), e encontrou um enriquecimento de zinco por um fator 10 000 em relação à sua concentração no solo da planta e nas folhas. A emissão de K, Na, Ca e Mg foi medida em um outro experimento (Beauford, W.; et al; 1977).

A geração de partículas de diâmetro menor que  $0,6\mu\text{m}$  foi sugerida por Fish, através da ação de fortes campos elétricos nas pontas de cílios de folhas de pinheiros (Fish, B.R.; 1972).

Lawson sugere que, além da emissão de pólenes 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 (Lawson, D.R. et al; 1979b). Smith estima uma emissão de  $191 \times 10^9$  Kg/ano de particulados, envolvendo pólenes, reações fotoquímicas envolvendo terpenos e processos de conversão gás-partícula (Smith, W.H.; 1981).

O enriquecimento de metais no aerossol emitido por plantas levou uma companhia inglesa (Barringer, A.R.; 1978) a su

gerir que a amostragem de aerossóis poderia ser utilizada na <sup>7.7</sup>exploração geoquímica de jazidas minerais em áreas de florestas (Abercrombie, F.N. et al; 1978).

Este quadro de evidências só pode ser clarificado com a utilização de Modelos Receptores para o estudo das características de emissão de aerossóis por plantas. Esses Modelos podem discriminar facilmente as fontes solo e aerossol marinho, e o remanescente deve ser relacionado com a emissão de aerossóis pela vegetação.

#### 1.4 - O PIXE, PESA e os Modelos Receptores

As concentrações elementares de aerossóis remotos são mais baixas que as urbanas por uma ou duas ordens de grandeza. Em São Paulo, por exemplo, as concentrações de enxofre se situam na faixa de 1000 a 4000 ng/m<sup>3</sup> (Orsini, C.; et al; 1985), enquanto em áreas remotas encontramos concentrações de 30 a 400 ng/m<sup>3</sup> de enxofre (Artaxo, P.; et al; 1982). Para os metais Cr, Ni, Cu e Zn, as concentrações remotas situam-se na faixa de 0,1 a 10 ng/m<sup>3</sup> (Artaxo, P.; et al; 1982b). Portanto necessitamos de técnicas sensíveis e acuradas para determinar concentrações a níveis tão baixos. Dificilmente teríamos tido o mesmo sucesso na identificação de fontes de aerossóis remotos se outras técnicas analíticas, como Fluorescência de Raios-X, tivessem sido empregadas.

O PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) é uma técnica nuclear de análise multielementar que tem tido uma aplicação crescente no campo de aerossóis pela sua sensibilidade e acurácia (Johansson, S.A.E.; 1984). O Grupo de Estudos de Poluição do Ar (GEPA) do IFUSP vem aprimorando nos últimos 8 anos seu sistema PIXE.

O PESA (Proton Elastic Scattering Analysis) permite a medida de C, N e O com bons limites de detecção, em um arranjo experimental similar ao PIXE. O PESA é muito pouco empregado como técnica analítica, sendo de nosso conhecimento a existência de um único trabalho de aplicação de PESA a aerossóis remotos (Andreae, M.O.; et al; 1981).

Os Modelos Receptores trabalham as concentrações elementares medidas em um filtro (receptor) pelo PIXE e pelo PESA, e tentam estimar as origens desses aerossóis. Ao contrário dos modelos de dispersão, onde tenta-se estimar o impacto em um receptor, partindo-se das emissões da fonte, os Modelos Receptores trabalham somente com as concentrações medidas. Há basicamente três Modelos Receptores, que têm metodologias e premissas de validade bastante distintas. O Modelo de Balanço de Massa (MBM) parte de um conjunto de "assinaturas" de fontes, e através de uma regressão linear de variância efetiva, entre as "assinaturas" e as concentrações elementares observadas, o MBM estima o impacto de cada fonte, e a concentração esperada para cada elemento (Henry, R.C.; et al; 1984). O segundo Modelo Receptor é a Análise de Fatores Principais (AFP) onde a partir da variabilidade das concentrações elementares, estima-se alguns fatores que expliquem a maior parte da variância da base de dados. A AFP calcula a matriz de variância-covariância dos dados, e realiza uma análise de autovalores sobre a matriz de correlação, extraindo uma base ortogonal de autovetores que se identificam com as fontes (Hopke, P.K.; 1980). O terceiro Modelo é o chamado Regressão Linear Multipla Stepwise (RLMS), onde é realizada uma regressão stepwise entre a massa gravimétrica medida, e a concentração de determinados traçadores das fontes (Lioy, P. J.; 1985).



A RLMS é um Modelo recente, e só foi aplicada à área urbana de Nova York. O MBM tem sido utilizado em diversas áreas urbanas, e não temos conhecimento de aplicações do MBM a aerossóis remotos antes deste trabalho.

A AFP foi aplicada recentemente às medidas feitas em Chacaltaya, na Bolívia (Adams, F.; et al; 1983) e na Groelândia (Heidam, N.Z.; 1984), como complemento aos cálculos de Fatores de Enriquecimento.

O uso integrado dos três Modelos Receptores, como utilizaremos neste trabalho, é uma aplicação inédita, inclusive para áreas urbanas. A capacidade da AFP de não necessitar de assinaturas de fontes, e a do MBM de fornecer resultados quantitativos, resulta em um reforço altamente positivo, com um modelo compensando as deficiências do outro.

#### 1-5 - A estrutura deste trabalho

A fim de determinarmos a estrutura de fontes de aerossóis remotos de várias localidades, podemos descrever as várias etapas pelas quais iremos tentar atingir nosso objetivo.

O Capítulo II deste trabalho apresenta o método PIXE, seus procedimentos de calibração, operação e validação de seus resultados. Nesse capítulo é descrito o arranjo experimental do PIXE-IFUSP e do PIXE da Florida State University, que foi empregado em algumas análises.

O Capítulo III apresenta o PESA, seu procedimento de calibração e o arranjo experimental empregado. O papel do carbono, nitrogênio e oxigênio no aerossol também é discutido.

O Capítulo IV apresenta o Modelo de Balanço de Massa, seus fundamentos, e a utilização prática do MBM. O procedi

mento seguido para a obtenção das assinaturas de emissões de aerossóis do solo, mar e vegetação também é discutido.

O Capítulo V discute a Análise de Fatores Principais e a Regressão Stepwise. A formulação, a complexidade dos procedimentos e a utilização prática da AFP é discutida. A Regressão Stepwise também é apresentada neste capítulo, e sua potencialidade para auxiliar a obtenção das assinaturas de fontes é discutida.

As Capítulos VI e VII apresentam a instrumentação de amostragem, o Impactador em Cascata (IC), o Amostrador de Particulado Fino e Grosso (AFG) e o Amostrador de Filtro Sequencial (AFS). Uma descrição de cada local de amostragem, com os dados de coleta das amostras para cada local é apresentado no Capítulo VII.

O Capítulo VIII apresenta os resultados brutos das análises PIXE, PESA e gravimetria. Uma análise das curvas de distribuição de tamanho, e uma comparação das concentrações medidas com resultados de outras localidades remotas é apresentada. Devido à sua extensão, as tabelas de resultados são dirigidas ao Apêndice A1.

O Capítulo IX apresenta os resultados da aplicação de AFP e da Regressão Stepwise. A estrutura de fontes do aerossol de Juréia, Areembepe e Amazônia é analisada pela AFP. As concentrações de Juréia são analisadas pela Regressão Stepwise, e a participação dos elementos traçadores em cada fonte é revelada.

O Capítulo X apresenta os resultados MBM para cada localidade, e uma discussão da compatibilidade dos resultados da AFP, MBM e Regressão Stepwise são discutidos. Diversas saídas das análises MBM são dirigidas ao Apêndice A2.

As conclusões são então discutidas, com algumas sugestões de aprimoramento dos modelos empregados.

## II – O MÉTODO PIXE DE ANÁLISE ELEMENTAR

### II-1 – Descrição básica

A análise elementar do aerossol é fundamental para o estudo do relacionamento fonte-receptor (Winchester, J.W.; 1984). O PIXE (Particle Induced X-Ray Emission) é um método físico de análise multielementar que permite análises quantitativas para massas de até  $10^{-10}$  g. No PIXE, o alvo é irradiado com um feixe de íons (prótons, alfas,  $^{16}\text{O}$ , etc.), o que induz a emissão de raios-X característicos em átomos desse alvo. Esses raios-X são medidos por um detector de Si(Li), resultando em um espectro de raios-X. A análise desse espectro possibilita a obtenção quantitativa das massas dos elementos presentes no alvo. Para filtros de aerossóis atmosféricos e um tempo de irradiação de 3 a 20 minutos, podemos determinar quantitativamente todos os elementos contidos na amostra com  $Z \geq 11$  (sódio), até uma concentração de 0,1 ng por metro cúbico de ar.

O PIXE foi desenvolvido por S.A.E. Johansson e colaboradores, no Lund Institute of Technology (Johansson, S.A.E.; et al; 1970). Em 1972 um sistema similar foi implantado na Flórida State University (Johansson, T.B.; et al; 1975) pelo grupo do Prof. J. Winchester. O método obteve um rápido desenvolvimento. Hoje existem cerca de 80 laboratórios, espalhados por todo o mundo, que se utilizam desse método (Richter, F.W.; 1983). No Brasil, além do IFUSP (Orsini, C.Q. et al; 1977), o Laboratório Van der Graaf da PUC do Rio de Janeiro, sob a responsabilidade dos Profs. Alceu Pinho e Gilson Baptista também se utilizam do PIXE. (Pinho, A.G. et al; 1979) (Margulis, W.; 1977).

Atualmente, o PIXE está tendo intensa e diversificada aplicação. A última conferência PIXE, realizada em Heidelberg em 1983 (Martin, B.; 1984), reuniu 140 papers em seu proceeding, que foi publicado em Nuclear Instruments & Methods Vol. B3 (1984).

## 11.2 - A calibração quantitativa do PIXE

Para a determinação das concentrações elementares no aerossol, é fundamental estabelecermos uma relação entre o número de raios-X detectado em um fotopico do espectro de raios-X e a correspondente massa do elemento presente na amostra.

Uma vez que a calibração do nosso sistema PIXE foi objeto da Tese de Mestrado de Manfredo H. Tabacniks (Tabacniks, M.; 1983), faremos uma formulação sucinta do método.

Considerando o eixo  $z$  como direção do feixe incidente, seja  $dX_p$  o número de raios-X produzidos por elemento de volume  $dx dy dz$  da amostra, onde a densidade volumétrica de átomos é  $N(x, y, z)$ , o feixe tem uma densidade superficial na secção transversal  $P(x, y)$ , e considerando  $\sigma_x(E)$  a secção de choque de produção de raios-X, com partículas de energia  $E$ , podemos escrever:

$$dX_p = \sigma_x(E) P(x, y) N(x, y, z) dx dy dz \quad (2-1)$$

Nem todos os fótons produzidos atingem o detector. A distância do detector ao alvo faz com que uma pequena fração  $\frac{\Omega}{4\pi}$  dos raios-X produzidos ( $dX_p$ ) penetre no detector. Este detector tem uma eficiência  $\epsilon$ , que é função da energia do raio-X. Uma parte da radiação produzida pode ser absorvida na própria amostra

(1 - T<sub>1</sub>) e outra parte é propositadamente absorvida por um sistema de colimação e absorvedores colocados entre o alvo e o detector (1 - T<sub>2</sub>). Levando em conta estes fatores, o número de raios-X detectados dN<sub>X</sub>, provenientes do elemento de volume dx dy dz, será:

$$dN_X = \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon \sigma_X(E) P(x,y) N(x,y,z) T_1 T_2 dx dy dz \quad (2-2)$$

Integrando esta expressão, podemos obter a relação procurada, que é a correspondência entre o número de raios-X detectados e o número de átomos presente na amostra. Neste ponto, várias simplificações da expressão (2-2) são realizadas, levando-se em conta as condições experimentais de irradiação:

- (1) Fazemos com que o feixe de partículas tenha uma distribuição uniforme sobre o alvo, utilizando-se de uma folha difusora fina. Dessa forma, fazemos  $P(x,y) = P$ , onde P é o número total de prótons incidentes sobre o alvo, por unidade de área.
- (2) Se a amostra irradiada é suficientemente fina, podemos desprezar a variação de energia do feixe enquanto este atravessa o alvo, permitindo escrever  $\sigma_X(E) = \sigma_X(E_0)$ , onde E<sub>0</sub> é a energia do feixe de partículas (Montenegro, E.C.; 1977).
- (3) Ainda para alvos finos, a auto-absorção de raios-X pela amostra é desprezada (T<sub>1</sub>=1). Na realidade o programa de análise de espectros HEX (Kaufman, H.C. et al, 1977) corrige este efeito, a partir da massa medida no alvo e dos coeficientes de absorção de raios-X .

Assumindo estas hipóteses de trabalho , integramos

(2-2):

$$N_x = \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon \sigma_x(E_0) P T_2 \int_V N(x,y,z) dx dy dz \quad (2-3)$$

Esta última integração depende de o alvo ser maior ou menor do que a secção transversal do feixe. No caso de alvo menor do que o feixe (por exemplo, amostras de Impactador em Cascata), todos os  $N$  átomos do alvo serão irradiados. Teremos, portanto:

$$\int_V N(x,y,z) dx dy dz = N \quad (2-4)$$

Se o alvo for maior do que o feixe, e homogêneo, se  $D$  for o número de átomos por unidade de área do alvo, cuja normal faz um ângulo  $\theta$  com a direção do feixe, teremos:

$$\int_V N(x,y,z) dx dy dz = D \frac{S}{\cos\theta} \quad (2-5)$$

Neste caso,  $S/\cos\theta$  é a área efetiva irradiada no alvo.

A massa  $m$  (em ng) se relaciona com o número de átomos irradiados na amostra ( $N$ ), com o número de Avogadro  $A_0$  (em  $\text{gmol}^{-1}$ ) e o átomo grama do elemento  $A$  (em g) pela expressão:

$$N = \frac{A_0 10^{-9}}{A} m \quad (2-6)$$

Analogamente, a densidade superficial de átomos  $D$  (em átomos  $\cdot \text{cm}^{-2}$ ) se relaciona com a densidade superficial de

massa elementar  $d$  (em  $\text{ng} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) pela expressão:

$$D = \frac{A_0 10^{-9}}{A} d \quad (2-7)$$

E, finalmente, o número de íons incidentes por centímetro quadrado  $P$  (íons  $\cdot \text{cm}^{-2}$ ) se relaciona com a carga total acumulada no copo de Faraday  $Q$  ( $\mu\text{C}$ ) de acordo com a expressão:

$$P = \frac{Q 10^{-6}}{q e S} \quad (2-8)$$

onde  $e$  é a carga do elétron (em Coulombs),  $q$  a carga da partícula incidente (em unidades da carga do elétron) e  $S$  é a área da secção transversal do feixe de íons.

Colocando estes termos na expressão (2-3), teremos:

$$N_x = \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon \sigma_x(E_0) \cdot 10^{-24} \frac{10^{-6} \cdot Q}{q e S} T_2 \frac{A_0 10^{-9}}{A} m \quad (2-9)$$

onde o fator  $10^{-24}$  converte  $\sigma_x(E_0)$  de barns para  $\text{cm}^2$ . Simplificando:

$$N_x = 3761 \frac{\Omega}{4\pi} \epsilon \frac{\sigma_x(E_0)}{q S A} T_2 Q m \quad (2-10)$$

Neste ponto, dois procedimentos diferentes de calibração são possíveis.

O primeiro envolve a medida de  $\Omega$ ,  $\epsilon$ ,  $T_2$  e  $S$  a partir do arranjo experimental e do detector de  $\text{Si}(\text{Li})$ . A secção de choque  $\sigma_x(E_0)$  para feixes de prótons e alfas já foi exaustivamente estudada na literatura (Montenegro, E.C. et al; 1984)

(Johansson, S.A.E. et al; 1976). Portanto, com a introdução destes valores na expressão (2-10) podemos ter uma relação entre  $\underline{N}_x$  e  $\underline{m}$  para cada elemento a ser determinado.

O segundo procedimento consiste em reescrevermos a expressão (2-10) utilizando-se do chamado "Fator de Resposta" R (em contagens  $\mu\text{C}^{-1} \cdot \text{ng}^{-1}$ ) do PIXE:

$$R = 3761 \frac{\Omega}{4\pi} \varepsilon \frac{\sigma_x(E_0)}{q S A} T_2 \quad (2-11)$$

e a relação entre  $\underline{N}_x$  e  $\underline{m}$  pode ser escrita:

$$N_x = R Q m \quad (2-12)$$

O procedimento consiste em irradiarmos alvos - padrões homogêneos com espessura conhecida possibilitando-nos fazer a determinação experimental de R:

$$R = \frac{N_x \cos\theta}{d S Q} \quad (2-13)$$

Uma vez calibrado o sistema para cada linha característica dos vários elementos a serem determinados, obtemos a massa do alvo irradiado, calculando

$$m = \frac{1}{R} \left( \frac{N_x}{Q} \right) \quad (2-14)$$

Este segundo procedimento de calibração utilizado no PIXE-SP e no PIXE da FSU e é o procedimento rotineiro de calibração da maioria dos sistemas PIXE (Richter, F.W., et al; 1984). São empregados alvos - padrões fornecidos pela Micromatter Co., (Micromatter Co.) com precisão de 5% em  $\underline{m}$



sa. Estes alvos-padrões são finos ( $\sim 50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) e homogêneos são depositados em Mylar e montados em anéis idênticos aos do amostrador de Impactador em Cascata.

### II-3 – O arranjo experimental do PIXE-IFUSP

O PIXE-SP está instalado na canalização 30A do Laboratório do Acelerador Pelletron, do Departamento de Física Nuclear da USP (Sala, O. et al, 1974).

Uma fonte de íons de Troca de Carga é utilizada para a produção de um feixe de partículas alfa. O feixe é acelerado pela máquina até a energia de 8 MeV e atinge a canalização da câmara PIXE com uma corrente da ordem de 100nA. O feixe incide em uma fina folha difusora de níquel de  $181 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , que homogeneíza o perfil. O feixe homogeneizado, agora com 7,93 MeV, é colimado por uma série de fendas de carbono e prata, com diâmetros decrescentes. O colimador final tem um diâmetro de 3,7mm e dista cerca de 4cm do centro do alvo a ser irradiado. O feixe, após passar pelo alvo, é coletado em um copo de Faraday.

A Câmara de Irradiação foi desenhada por Bouères e Tabacniks (Tabacniks, M., 1983) e é mostrada na figura II-1. O alvo é colocado em uma torre com capacidade para 8 amostras, e a torre é montada em uma mesa, que pode ser acionada horizontalmente para perfeita centralização do alvo. Uma luneta, oposta ao detector, montada a  $90^\circ$  em relação ao feixe, permite a checagem do posicionamento horizontal e vertical do alvo dentro de  $\pm 0,5\text{mm}$ . Uma bomba turbomolecular mantém um vácuo de  $\approx 2 \times 10^{-6}$  Torr na câmara de irradiação.

O detector de Si(Li) é um modelo especial da ORTEC,

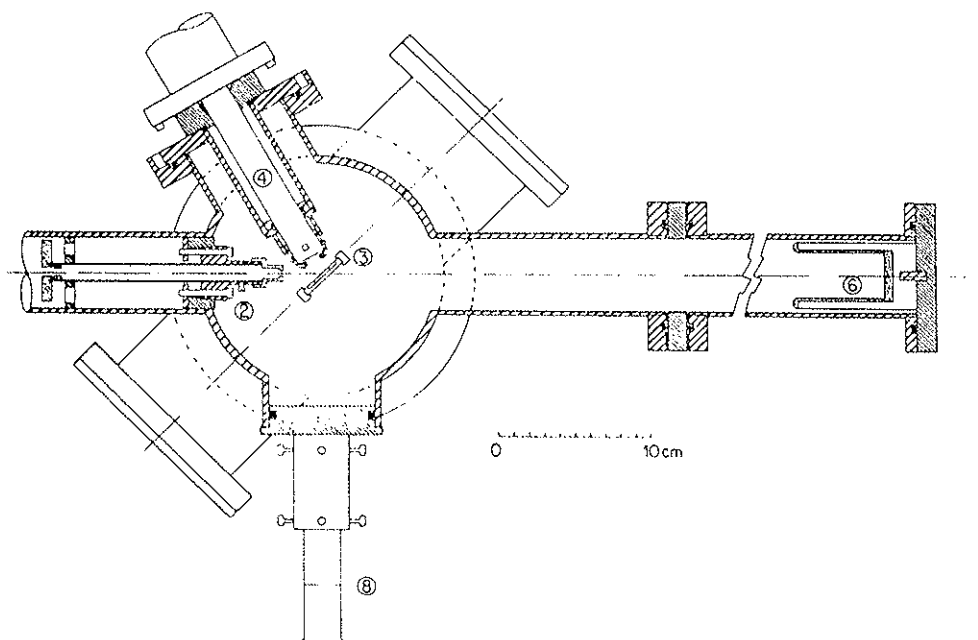


Figura II-1 - Secção horizontal da câmara de irradiação PIXE:  
 2- colimador de feixe ; 3- amostra ; 4- detector de Si(Li);  
 6- copo de Faraday; 8- sistema óptico de centralização de alvo.

feito para o nosso arranjo experimental. Possui resolução de 170 eV, com 4,0mm de diâmetro efetivo e janela de berílio de 8 $\mu$ m de espessura. A distância da janela ao alvo é de 1,7cm e o ângulo sólido de detecção é de  $0,0257 \pm 0,0029$  sr.

Entre o detector de Si(Li) e a amostra, colocamos um absorvedor de Mylar com 100 $\mu$ m de espessura e um "furo" de 1,2mm de diâmetro. A transmissão deste absorvedor é o termo  $T_2$  da expressão (2-10) e sua função é reduzir a contagem dos raios-X com energias menores que 4KeV, onde se concentra o background característico do PIXE, causado pela radiação de freamento dos elétrons secundários gerados na amostra ( Kaji, H. et al; 1977). Este absorvedor ajuda a equalizar o fator de

resposta do PIXE e permite aumentar a intensidade do feixe, melhorando a taxa de contagens na parte mais energética do espectro de raios-X.

A eletrônica é a usual em espectroscopia de raios-X, utilizando um amplificador ORTEC 572, com a saída de Pile-up Rejector em anticoincidência com o sinal amplificado. Um ADC Northern de 100MHz digitaliza o sinal, que é processado pelo sistema de aquisição de dados SADE do Pelletron. O espectro de raios-X é armazenado em fita magnética no IBM/360 do Pelletron.

Uma particularidade importante do PIXE-SP é que o sistema pode detectar os elementos Na e Mg, não normalmente medidos em outros sistemas. Isto se deve ao detector com janela de  $8\mu\text{m}$  e ao absorvedor com furo. Entretanto, dependendo do tipo e da quantidade de massa no alvo, a auto-absorção destes raios-X no próprio alvo pode ser grande, e a correção pode não ser adequada. Para alvos de AFG, isto não é problema, pois o loading de aerossóis é de cerca de  $20\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , muito abaixo dos valores críticos de auto-absorção para sódio e magnésio. Em alvos de Impactador em Cascata (IC), devido ao aerossol se concentrar em determinado ponto, pode haver problemas de auto-absorção, apesar da correção que o programa de redução de espectros PIXE, o HEX, realiza a partir das massas medidas no alvo. Em geral, as concentrações de Na e Mg no PIXE-SP têm um erro da ordem de 30%, contra 10 a 20% para os demais elementos (Tabacniks, M.; 1983).

#### II-4 - O arranjo experimental do PIXE-FSU

Entre dezembro de 1980 e março de 1981, realizamos um período de irradiações PESA e PIXE na Uni-

versidade Estadual da Flórida, em Tallahassee.

O acelerador é um Super FN Tandem Van der Graaf com 10 MV de Tensão no terminal fornecido pela High Voltage Engineering Corp. em 1970. É utilizado um feixe de prótons de 5 MeV, com uma intensidade de 500 nA antes do sistema de varredura de feixe, que consiste na deflexão eletrostática gatilhada pelos pulsos de raios-X. O feixe no alvo é de cerca de 100 nA, e a detecção dos raios-X se faz a  $135^{\circ}$ .

O sistema é bastante similar ao PIXE de São Paulo e apresenta aproximadamente os mesmos limites de detecção e acurácia. O PIXE-FSU não consegue determinar as concentrações de sódio e magnésio devido à janela de berílio do detector de Si(Li), que é de 25  $\mu\text{m}$ .

#### II-5 – O processamento dos espectros de Raios-X

Em ambos os sistemas PIXE (SP e FSU) foi utilizado o programa HEX, para a obtenção das concentrações elementares a partir dos espectros de raios-X do PIXE (Kaufmann, H.C. et al; 1977).

O programa HEX é baseado em um modelo físico na análise PIXE. Alguns vínculos entre os 15 parâmetros de ajuste são modelados a partir do bremsstrahlung dos elétrons secundários e dos espalhamentos Compton de gamas de alta energia. A absorção de raios-X, pela amostra, pelo detector de Si (Li) e por absorvedores externos é calculada a partir de parâmetros não lineares.

Os picos característicos de raios-X são ajustados a partir de uma gaussiana, com correção de tail de baixa energia para cada pico. Uma grande biblioteca, com as energias de

todas as transições de raios-X e os coeficientes de absorção de massa, faz parte integral do software.

Uma particularidade importante do HEX é a correção de auto-absorção que o programa realiza nas concentrações calculadas. Através de um processo iterativo, a própria massa medida é combinada com os coeficientes de absorção  $\mu(E)$  da biblioteca do HEX, para o cálculo da auto-absorção. A massa medida é recalculada e, na próxima iteração do sistema, o processo é repetido até a minimização do  $\chi^2$  global do espectro.

O HEX está implantado no Burroughs B 6900 do CCE-USP e normalmente roda com 700 canais para a determinação simultânea da concentração de 16 a 22 elementos. Cada ajuste demora aproximadamente 2 minutos de CPU, e a precisão dos ajustes vai desde 1% para os picos mais intensos, a 30% para as concentrações próximas do Limite de Detecção.

A Figura II-2 mostra um ajuste sobre um espectro obtido na FSU com prótons de 5MeV, absorvedor de 350 $\mu$ m de Mylar com furo de 9%.

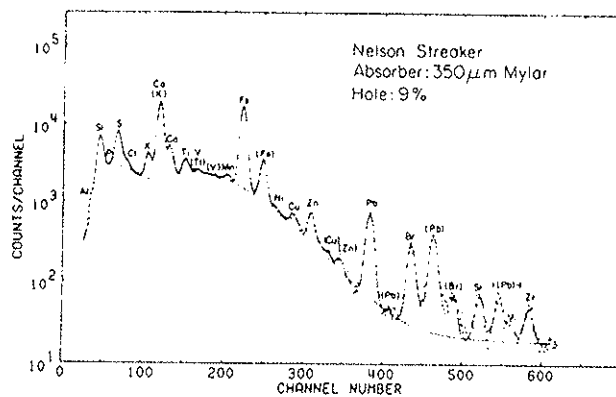


Figura II-2 Ajuste realizado pelo programa HEX sobre um espectro de raios-X, onde foram detectados 17 elementos na amostra.

II-6 - Limites de detecção, acurácia e reprodutibilidade

Uma das razões para o rápido crescimento da aplicação do PIXE é o seu baixo Limite de Detecção, juntamente com uma boa acurácia e uma reprodutibilidade que dão ao método características muito confiáveis.

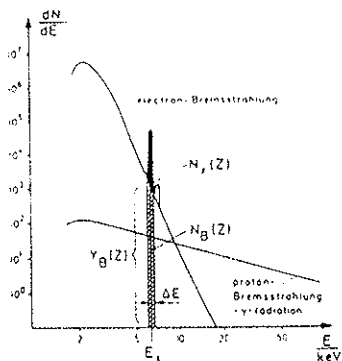


Figura II-3- Espectro esquemático do PIXE, mostrando os parâmetros importantes na definição do Limite de Detecção.

A figura II-3 mostra esquematicamente a definição de Limites de Detecção para um espectro PIXE. A integral de contagens de um pico característico  $N_x(Z)$  se superpõe à integral de contagens do background  $N_B(Z)$ , que, por sua vez, vale o número de contagens  $Y_B(Z)$  vezes a largura do fotopico  $\Delta E$ . O Limite de Detecção  $N_{xmin}(Z)$  é definido como  $N_{xmin}(Z) = 3\sqrt{N_B(Z)}$  (Richter, F.W.; 1984).

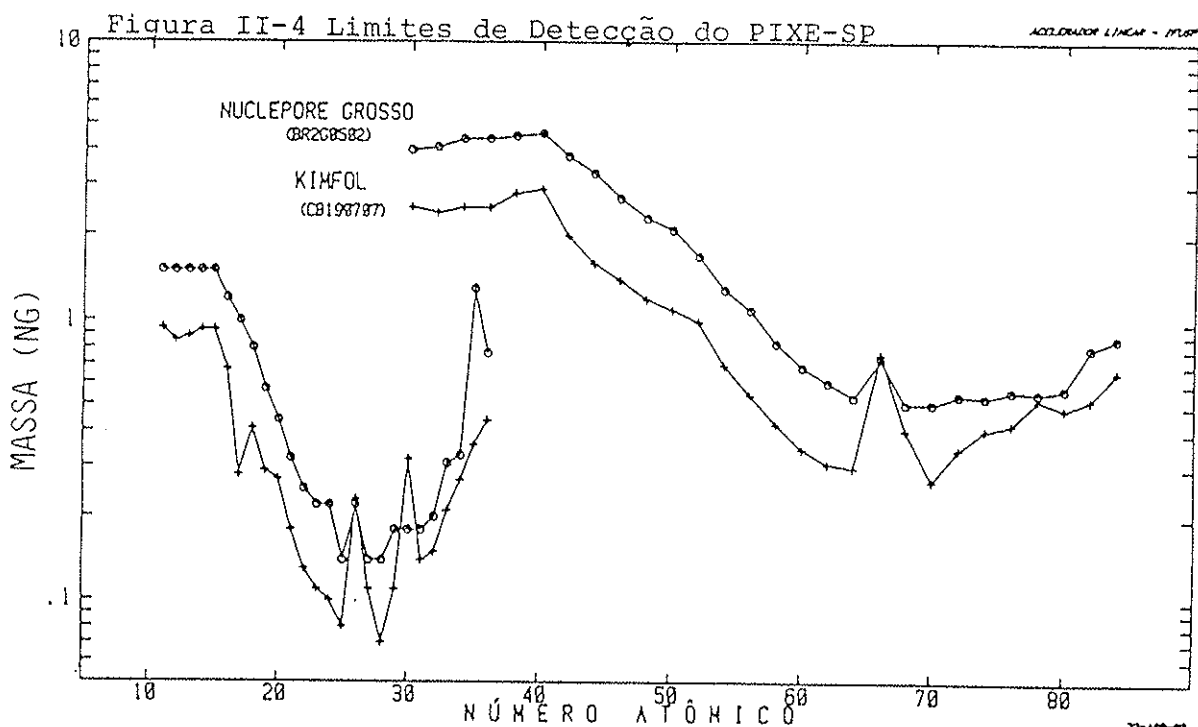


Figura II-4 Limites de Detecção do PIXE-SP

Um sistema PIXE que utilize prótons de 2 MeV e outro utilizando feixe de partículas alfa de 8 MeV apresentam praticamente o mesmo Limite de Detecção (Cahill, T. et al; 1984). As condições cinemáticas de detecção e os absorvedores utilizados permitem otimizar os Limites de Detecção para a faixa de elementos que interessam para uma aplicação específica.

No caso do PIXE-SP, dentro do procedimento normal de irradiação, com colimador de  $\phi = 3,5$  mm e carga acumulada de  $10\mu\text{C}$ , o Limite de Detecção em termos de massa em nanogramas detectável dentro da área do feixe pode ser visto na figura II-4 para um filtro de Nuclepore e um alvo de Kimfol (usado no Impactador em Cascata). Nesta figura vemos que, na região do ferro, nosso Limite de Detecção é de cerca de 0,2 ng. O Limite de Quantificação (LQ) para um erro na concentração menor que 30% é de aproximadamente 3 vezes este valor, ou seja,  $LQ \approx 0,6$  ng. Para alvos de Impactador em Cascata (menores do que o feixe), com volume médio de  $1\text{ m}^3$  na amostragem, temos uma concentração mínima quantificável de  $\approx 0,6\text{ ng/m}^3$  para o ferro. No caso do sódio esta concentração é de  $\approx 3\text{ ng/m}^3$ .

Os Limites de Detecção do sistema PIXE-FSU podem ser vistos na Tabela II-1. Um alvo de Nuclepore e um alvo de Mylar foram irradiados com a mesma carga utilizada em análises de rotina. Como podemos ver, os Limites de Detecção são similares ao sistema PIXE-SP, com exceção dos elementos leves, onde o PIXE-FSU não consegue detectar Na e Mg, e seu Limite de Detecção para Al e Si é mais elevado do que o do PIXE-SP.

A acurácia de ambos os sistemas PIXE depende basicamente da precisão dos alvos de calibração, do método de coleção de carga, do processamento dos espectros e do procedimento geral de calibração. O PIXE-FSU e o PIXE-SP adotam os mesmos

TABELA II-1 - LIMITES DE DETECÇÃO DO SISTEMA PIXE-FSU PARA UM ALVO DE NUCLEPORE E UM ALVO DE KIMFOL (MASSA EM NG NA ÁREA DE IRRADIAÇÃO)

ELEMENTO	L.D. NUCLEPORE	L.D. KIMFOL (NG)	ELEMENTO	L.D. NUCLEPORE (NG)	L.D. KIMFOL (NG)
Al	76.9	5.28	Fe	6.48	0.38
Si	43.8	2.92	Ni	5.81	0.35
P	42.2	2.74	Cu	6.23	0.35
S	34.1	2.15	Zn	5.69	0.34
Cl	27.3	1.81	Br	8.96	0.50
K	17.5	1.09	Pb	21.3	1.15
Ca	13.5	0.79	Sr	1.31	0.79
Ti	9.25	0.56	Rb	1.13	0.67
V	8.09	0.51			
Cr	7.38	0.43			

procedimentos, alvos de calibração e programa de análise de espectros de raios-X. Os alvos de calibração são fornecidos pela Micromatter, uma companhia especializada na fabricação de alvos evaporados para calibração PIXE e XRF. A precisão e a acurácia dos alvos fornecidos é de 5%. Levando-se em conta a coleção de carga no copo de Faraday, sua integração e o processamento dos espectros de raios-X, estimamos a acurácia de ambos os sistemas em 15% para os elementos mais pesados que o Si. Para o Al e o Si, devido à auto-absorção, a acurácia é da ordem de 25%, dependendo da quantidade de massa no alvo, e para o Na e o Mg no PIXE-SP, a acurácia é de cerca de 30%.

A reprodutibilidade obtida a partir de várias irradiações do mesmo alvo pode ser analisada na Tabela II-2. As concentrações em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  correspondem a um filtro grosso de AFG (Nuclepore de  $8,0 \mu\text{m}$  de poro) amostrado na Mina de Morro Velho e irradiado 4 vezes no mesmo período de máquina. A última coluna



dessa tabela corresponde à variância da dispersão de 4 medidas, divididas pela média ( $\sigma/\text{média} \times 100\%$ ). Podemos ver que, para a maioria dos elementos, a reprodutibilidade fica dentro de 7% e, para os elementos com concentrações próximas do Limite de Detecção, a reprodutibilidade é de aproximadamente 15%.

TABELA II-2 - CONCENTRAÇÕES EM  $\mu\text{G}/\text{M}^3$  NA FRAÇÃO GROSSA DO AEROSSOL DA MINA DE MORRO VELHO DETERMINADAS EM 4 IRRADIAÇÕES DIFERENTES PARA ANÁLISE DE REPRODUTIBILIDADE.

ELEMENTO	ESPECTRO CARGA ( $\mu\text{C}$ ) $\chi^2$ AJUSTE	MV 240106	MV 240107	MV 240108	MV 240704	VARIAÇÃO RELATIVA (%)
Na		2,11	2,20	1,93	2,16	5,8
Mg		11,8	11,8	11,1	11,3	3,2
Al		2,74	2,19	2,20	2,03	13,5
Si ( $\times 10^3$ )		1,35	1,44	1,32	1,38	3,7
P		2,02	1,80	1,91	1,96	4,7
S		54,6	59,3	54,2	56,4	4,1
Cl		1,29	1,05	1,20	1,34	10,5
K		1,57	1,69	1,54	1,75	6,0
Ca		43,5	46,4	42,8	44,5	3,5
Ti		0,11	0	0	0,14	-
V		0,19	0,15	0,18	0,19	10,2
Mn		2,87	3,06	2,92	2,86	3,3
Fe ( $\times 10^3$ )		1,35	1,44	1,32	1,38	3,8
Ni		0,96	0,82	0,74	1,07	16,2
Cu		3,62	3,71	3,53	3,83	3,5
Zn		1,06	1,07	0,80	0,97	14,2
As		1,59	1,60	1,66	1,53	3,3

O sistema PIXE-SP foi intercalibrado com o PIXE da Universidade de Ghent, na Bélgica (Tabacniks, M.; 1983), e para  $15 < Z < 30$ , a razão das medidas SP/BÉLGICA vale  $0,97 \pm 0,20$ . Portanto, a concordância foi muito boa para esta faixa de ele

mentos. Para  $Z < 15$ , esta razão aumenta até um fator de 1,9. Como a intercalibração foi feita em alvos de IC medidos em Goiás, a correção de absorção de raios-X pode ser a responsável por esta diferença entre os dois sistemas.

O sistema PIXE-SP também foi intercalibrado com o PIXE da FSU (Artaxo, P.; 1981) utilizando amostras coletadas na Amazônia. Os resultados dos dois laboratórios concordaram dentro de 20% para a faixa de elementos de  $13 < Z < 30$ . O PIXE-FSU foi intercalibrado com 8 outros sistemas similares (Camp, D.C. 1980), e concorda dentro de um desvio máximo de 20% com as concentrações médias deste grande estudo de intercalibração de PIXE.

Uma ampla intercomparação de análise de aerossóis por 8 diferentes métodos analíticos (PIXE, XRF, ICP, INAA, absorção atômica, análise por ativação por fótons, métodos de química úmida e Cromatografia Iônica), realizada em 1984 em Marburg (Bombelka, E. et al; 1984), mostrou uma concordância dentro de 10% entre o PIXE e métodos alternativos de análise elementar realizadas para S, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sb e Pb.

O PIXE é um método analítico preciso, confiável, rápido e multielementar. Para obter estas qualificações, seu arranjo experimental tem que ser cuidadosamente desenhado, e os protocolos de calibração e testes de reprodutibilidade têm que ser rigorosamente obedecidos.

### III – A ANÁLISE DE ELEMENTOS LEVES POR PESA

#### III-1 – A importância dos elementos leves

Os elementos com número atômico  $Z < 11$  compõem cerca de 60% a 95% da massa do aerossol em suspensão na atmosfera. Estes elementos compõem a "matriz do aerossol" e são o carbono (C), o oxigênio (O), o nitrogênio (N) e o hidrogênio (H) (Cahill, T.A. et al; 1984).

Destes elementos, o mais importante é o carbono, que sozinho representa de 30% a 60% da massa total do aerossol em áreas urbanas ou remotas (Daisey, J.M. et al; 1984 e Raemdonck H. et al; 1985). A componente atmosférica do ciclo do carbono tem um papel fundamental na geoquímica terrestre, e a fase de aerossol é uma das mais importantes neste ciclo (Wolff, C.T. ; 1981).

A fração carbonácea do aerossol é dividida em duas partes: a componente orgânica e a componente de carbono elementar. O carbono orgânico é emitido naturalmente pelas florestas, sob a forma de hidrocarbonetos, terpenos e outros compostos (Isidorov, V.A. et al; 1985), e participa ativamente das reações envolvendo o ciclo de carbono em áreas remotas (Crutzen, P.; 1983). O carbono elementar é não volátil e tem uma estrutura similar à da grafite e, por isso, é frequentemente chamado de "carbono grafítico" (Cass, G.R. et al; 1984).

O carbono elementar é produzido em grandes quantidades em queimadas (Leslie, A.; 1981) e é liberado em partículas menores do que  $1 \mu\text{m}$ . Sua presença na atmosfera degrada nitidamente a visibilidade (Pratsinis, S. et al; 1984), devido às

suas propriedades de absorção ótica. A distribuição de tamanho de partículas de carbono (Miguel, A.H. et al; 1984) tem um papel fundamental nos cálculos recentes dos efeitos de uma guerra termonuclear global, o chamado "inverno nuclear" (Sagan, C. et al; 1985 e Turco, R.P. et al; 1983).

A identificação das fontes da componente carbonácea do aerossol é dificultada pela reatividade química de alguns dos compostos da fração orgânica, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (Miguel, A.H.; 1984b). A conversão gás-partícula e a adsorção de inorgânicos no carbono grafítico complicam a utilização de Modelos Receptores na fração carbonácea do aerossol (Hering, S.V. et al; 1984b).

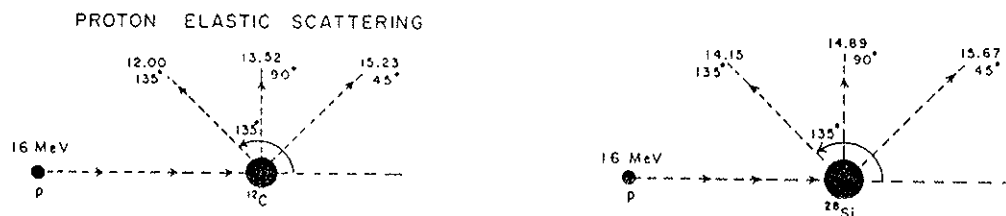
O nitrogênio e o oxigênio desempenham um papel menos importante que o carbono. A fase de particulado do ciclo de nitrogênio é muito pouco conhecida (Crutzen, P.J.; 1979).

O método analítico mais utilizado para a análise de carbono é uma técnica de separação térmica diferencial, que permite a determinação quantitativa das várias frações do material carbonáceo (Miguel, A.H. et al; 1984). Não existem ainda métodos difundidos e aceitos para a análise de nitrogênio e oxigênio no aerossol. Para a análise de flúor, é possível a utilização de uma técnica nuclear, complementar ao PIXE, chamada Próton Induced Gamma-ray Emission (PIGE) (Lappalainen, R. et al; 1983), que utiliza a reação  $^{19}\text{F}(p, \alpha \gamma)^{16}\text{O}$ , com a detecção do decaimento do  $^{16}\text{O}$  por um detetor Ge(Li).

O método PESA (Particle Elastic Scattering Analysis) é talvez o que reúna o melhor conjunto de vantagens, podendo detectar simultaneamente com boa sensibilidade e acurácia os elementos C,N,O,F,Na,Mg e Al.

O método PESA (Proton Elastic Scattering Analysis) foi desenvolvido para complementar a análise PIXE, estendendo a faixa de elementos detetáveis até o carbono. Ainda para o Na, Mg, Al e Si, o PESA tem bons Limites de Detecção, sendo seus resultados comparáveis com os do PIXE.

Figura III-1 - Espalhamento de um próton de 16 MeV por  $^{12}\text{C}$  e  $^{28}\text{Si}$ .



O PESA atua como um espectrômetro de massa, de modo que a perda de energia do próton espalhado depende da massa do núcleo-alvo (Figura III-1). A amostra é bombardeada com projéteis de massa  $M$  e energia  $E_{\text{inc}}$ . Depois de uma colisão elástica com um núcleo atômico de massa  $A$ , a partícula incidente emerge com uma perda de energia  $\Delta E = E_{\text{esp}} - E_{\text{inc}}$  que para um ângulo de espalhamento de  $90^\circ$  é colocada como:

$$\Delta E = 2E_{\text{inc}} / (1 + A/M) \quad (3-1)$$

Portanto, para um dado  $E_{\text{inc}}$  e  $M$ , podemos medir a massa  $A$  do núcleo-alvo medindo  $\Delta E$ , o qual é a energia perdida no processo de espalhamento (Jolly, R.K. et al; 1971).

A energia dos prótons espalhados, para uma energia  $E_{\text{inc}} = 16$  MeV em função do ângulo de espalhamento pode ser visto na Figura III-2. Se utilizarmos um detetor a um ângulo de  $135^\circ$  em relação ao feixe, teremos uma separação de 65 KeV entre o  $^{28}\text{Si}$  e o  $^{27}\text{Al}$ . Entretanto, precisamos utilizar detetores de área grande, para melhorar a estatística dos eventos, e isto nos obriga a coletar prótons espalhados para vários ângulos, alargando o pico de espalhamento devido às condições cine

máticas (Nelson, J.W. et al; 1977). Este efeito pode ser analisado na Figura III-3, com a variação da energia do próton em função do ângulo subtendido pelo detetor. Para um ângulo de espalhamento de  $135^\circ$ , utilizamos detetores colimados a  $2^\circ$ , para restringir esta perda de resolução cinemática a no máximo 50 KeV.

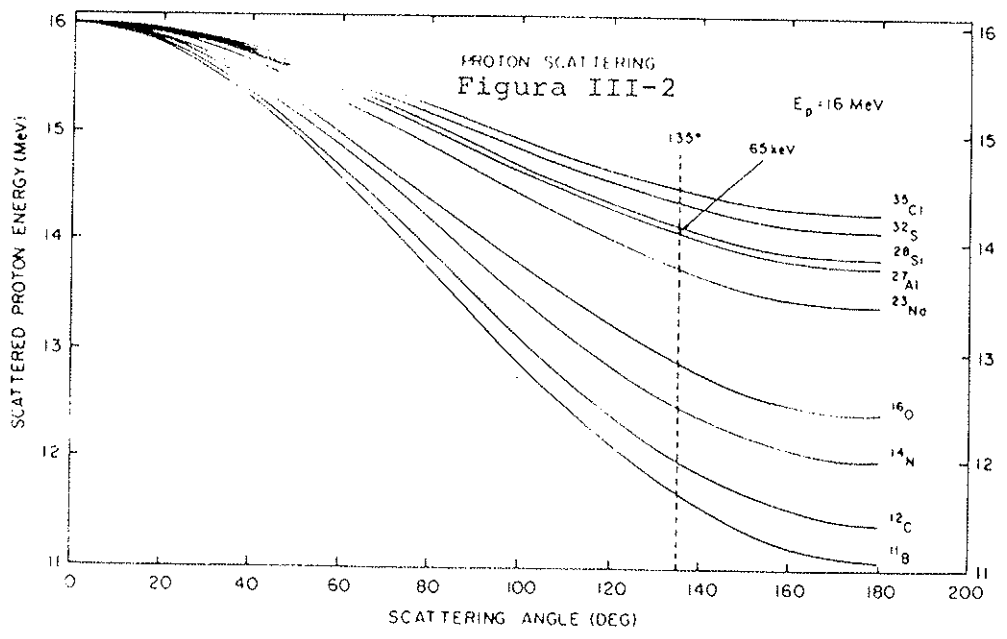
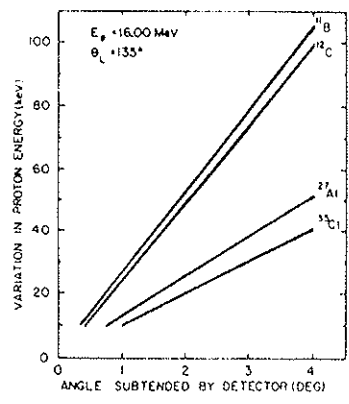


Figura III-3 -Variação de energia dos prótons espalhados versus o ângulo visto pelo detetor.



A perda de energia  $dE/dx$  do feixe de prótons atravessando a amostra também altera a cinemática e o poder de resolução do método. Para uma amostra de  $2 \text{ mg/cm}^2$  de aerossol depositado em Nuclepore, esta perda de energia é da ordem de 60 KeV para um feixe de prótons de 16 MeV (Nelson, J.E. et al ; 1978), reduzindo portanto a resolução que pode ser obtida nos

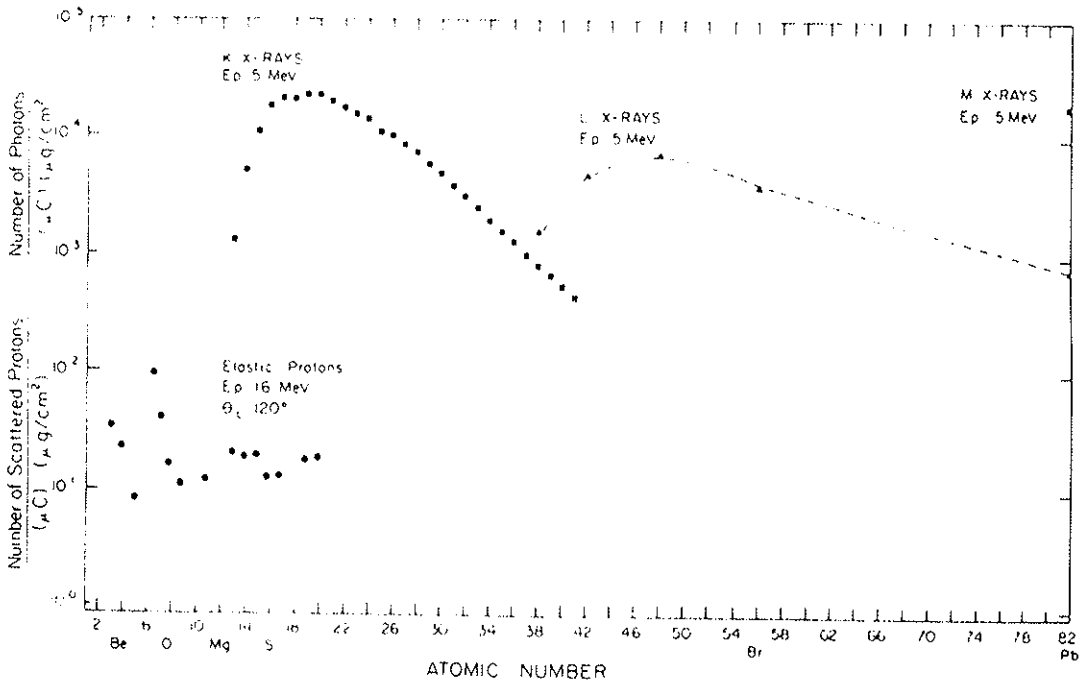


Figura III-4 - Eficiência geral do PIXE +PESA

As secções de choque de espalhamento nuclear são aproximadamente 1000 vezes menores que as secções de choque atômicas do PIXE (Nelson, J.W.; 1977b). Este efeito pode ser visto claramente no sistema PIXE + PESA da Florida State University, na Figura III-4, na qual a eficiência do PESA é mostrada nos mesmos termos que a do PIXE. O efeito desta eficiência menor é parcialmente contrabalançado pelos backgrounds mais baixos para os espectros PESA, pelo uso de correntes e cargas mais elevadas no PESA e pela presença de maiores quantidades de elementos leves na matéria particulada em suspensão no ar.

Como no PESA os alvos são irradiados em alto vácuo, com pressão de  $1 \times 10^{-6}$  Torr, e o feixe de prótons aquece levemente o alvo, a componente de carbono volátil do alvo provavelmente se evapora, e por esta razão as concentrações de carbono reportadas no PESA são concentrações de carbono elementar.

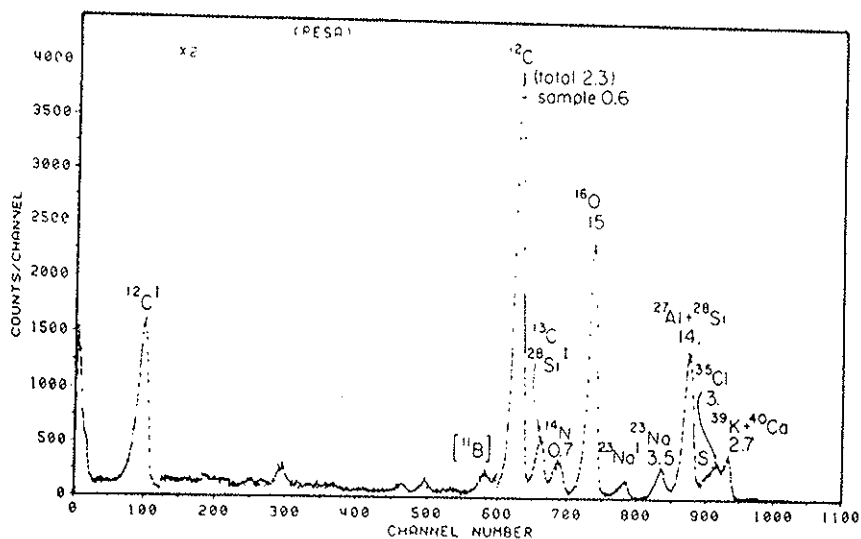


Figura III-5 - Espectro PESA de uma amostra de Impactador, onde os números sobre os picos são as concentrações daqueles elementos em microgramas por metro cúbico de ar.

O PESA pode também ser utilizado para a medida da razão isotópica  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ , e os resultados destas medidas concordam dentro de 2% com os valores esperados desta razão para carbono contemporâneo (Anttila, A. et al; 1972).

### III-3 -- O arranjo experimental e a calibração do PESA-FSU

O PESA implantado na Florida State University utiliza um feixe de prótons de 16 MeV, e com detecção dos prótons espalhados a  $135^\circ$ . O detetor de barreira de superfície mede 6 x 50 mm e possui um colimador especial para melhorar as condições cinemáticas de detecção. A câmara de irradiação PESA é a mesma do PIXE. Um espectro típico para uma amostra de Impactador em Cascata pode ser visto na Figura III-5. Os picos com índice I correspondem aos espalhamentos inelásticos e não são utilizados no cálculo das massas.



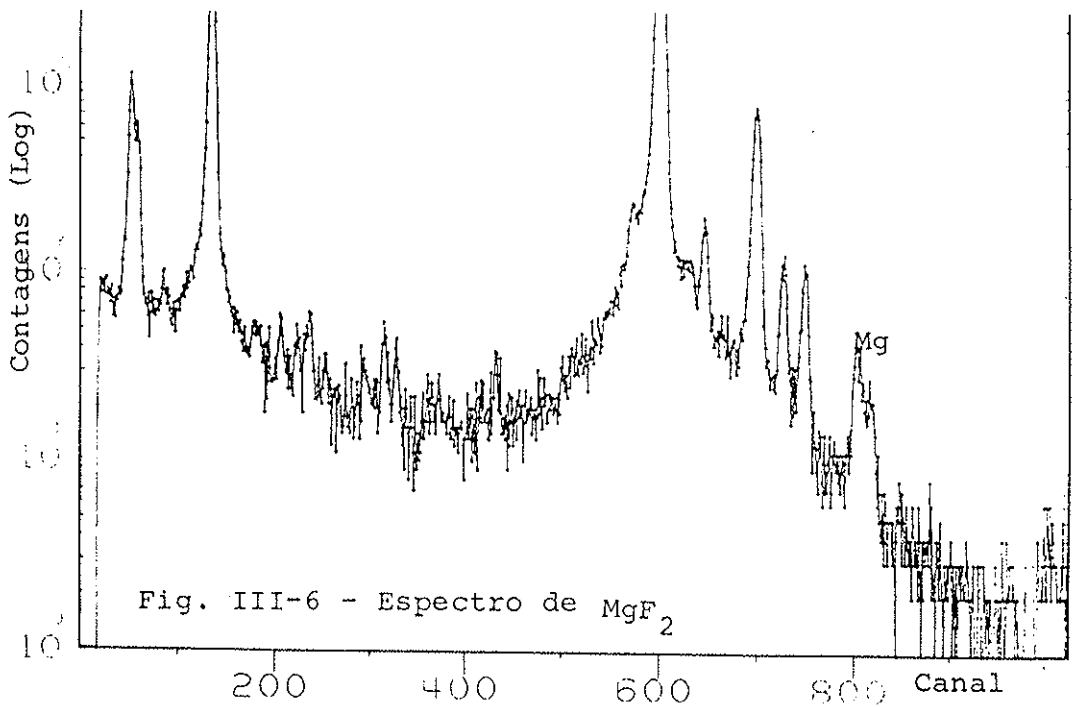


Fig. III-6 - Espectro de  $MgF_2$

A calibração do PESA é realizada seguindo os mesmos procedimentos da do PIXE. Um conjunto de alvos-padrões da Micromatter são irradiados, e o fator de resposta do sistema é determinado em unidades de contagens/ $\mu g/cm^2/\mu c$ . A Figura III-6 mostra os espectros obtidos com a irradiação de alvos-padrões de  $MgF_2$  ( $63 \mu g/cm^2$ )  $NaCl$  ( $46 \mu g/cm^2$ )

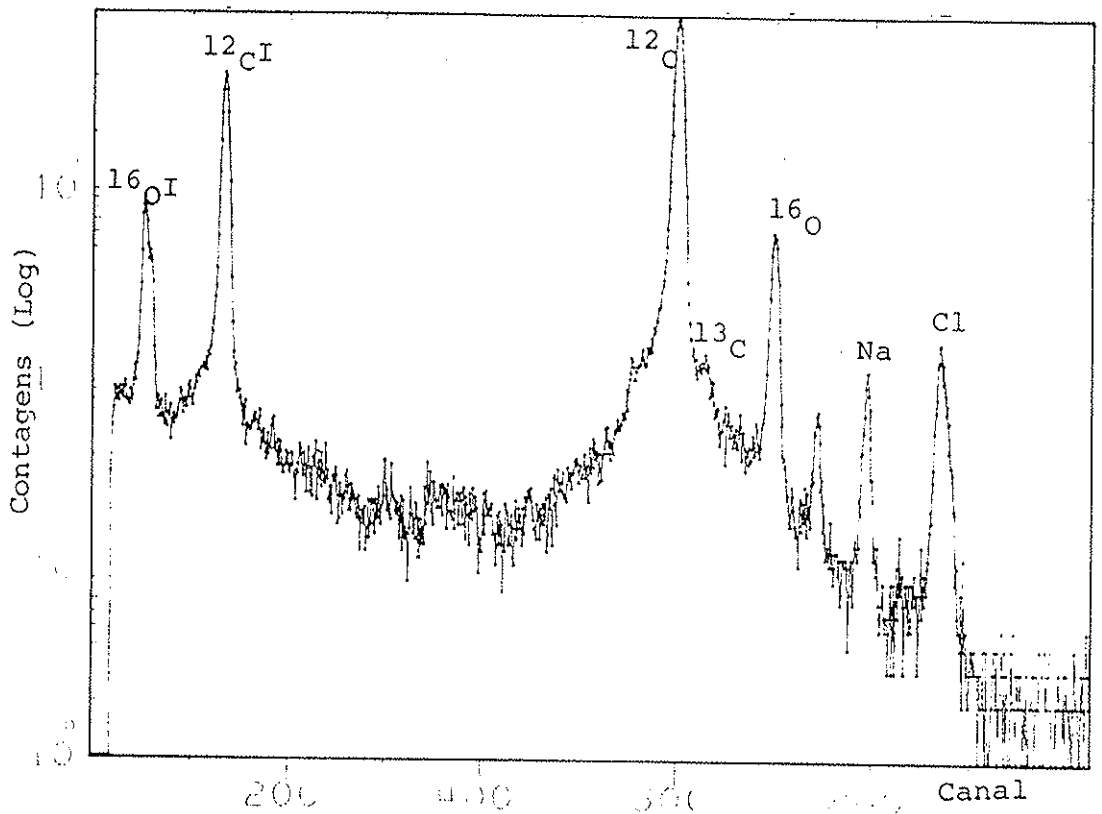


Figura III-6 - Espectro PESA do  $NaCl$

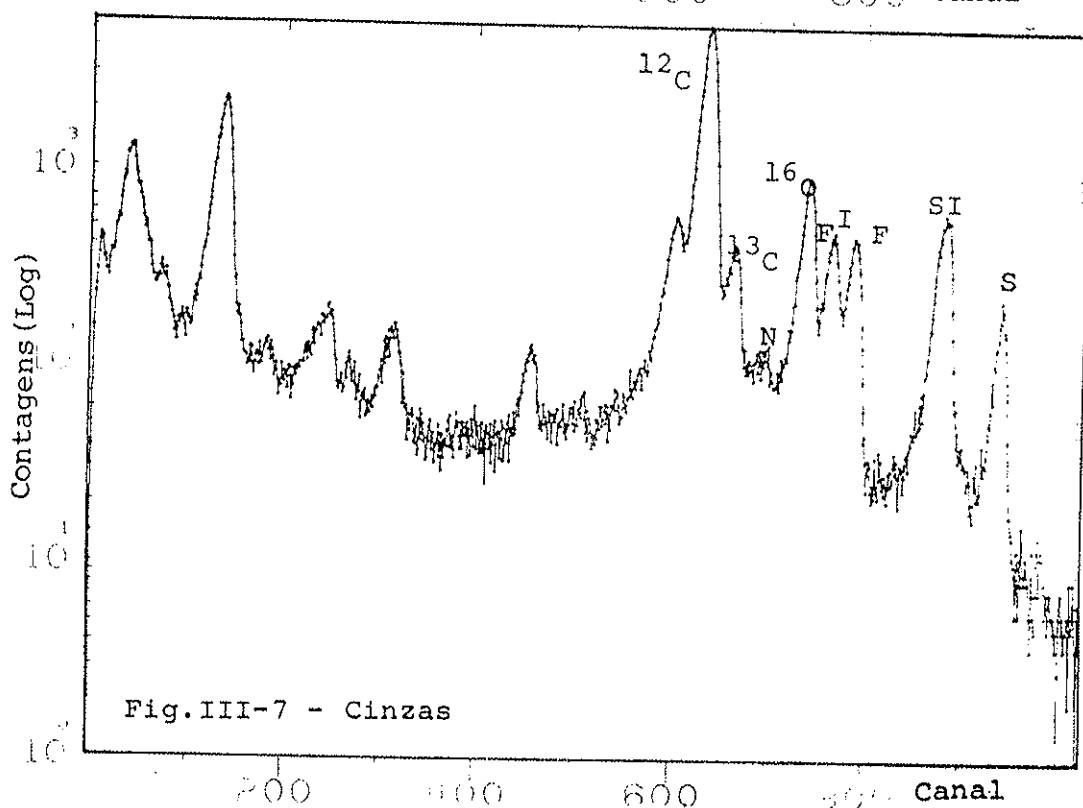
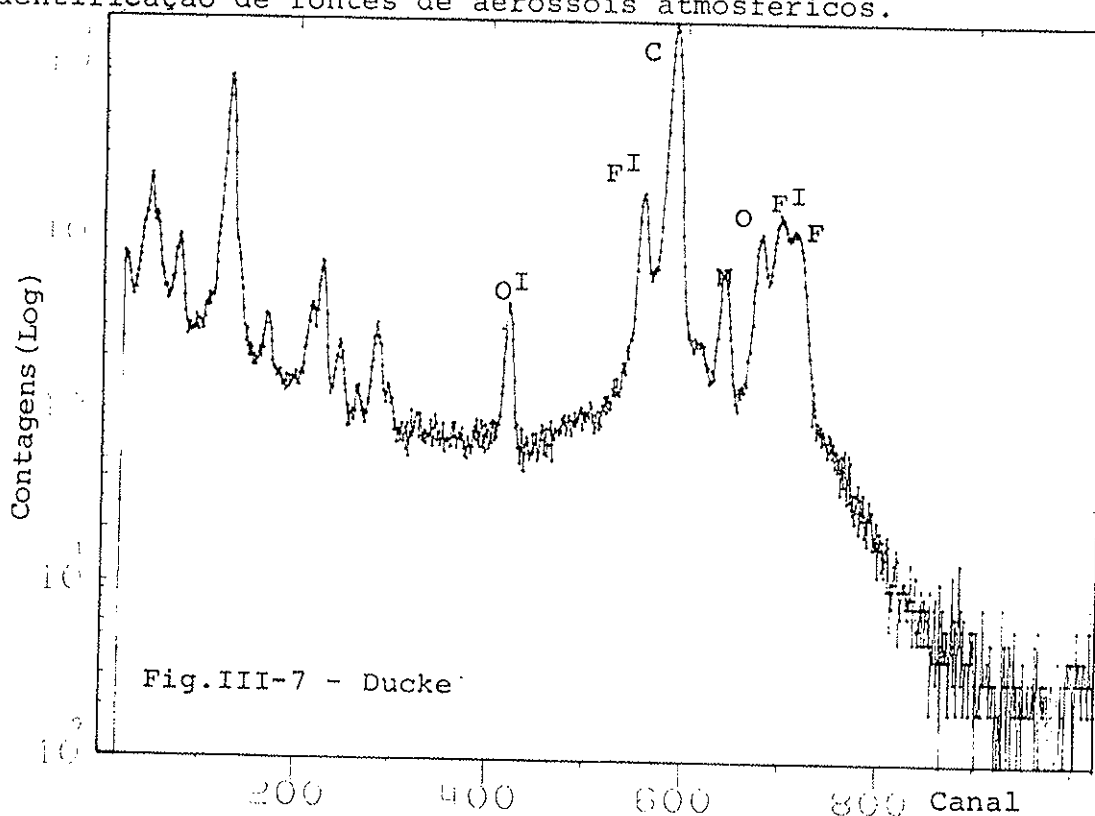
Os espectros foram reduzidos utilizando-se o programa Scopfit no computador Harris do Departamento de Física Nuclear da FSU. Como os picos não são gaussianos, o usuário ajusta o background visualmente, e o Scopfit ajusta o pico de espalhamento por interpolação dos canais. As sensibilidades obtidas para o carbono, nitrogênio e oxigênio foram de  $S_C=86,7$ ;  $S_N=39,8$ ;  $S_O=12,5$  contagens  $\cdot \mu\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\mu\text{c}^{-1}$ .

Um problema em PESA é que todos os possíveis filtros para a coleta de aerossóis contêm carbono (Nuclepore, Mylar, Kimfoil, Poliestireno, Teflon e outros). Destes, somente o Teflon ( $\text{CF}_2$ ) pode ser utilizado para a quantificação das concentrações de carbono, devido à presença do flúor e da razão estequiométrica constante do flúor para o carbono no filtro de Teflon. A quantidade de carbono e de flúor é medida no espectro de espalhamento, e o carbono do Teflon é subtraído das concentrações de aerossóis, utilizando-se a razão estequiométrica do Teflon. A quantidade de flúor no aerossol é desprezível para fins destes cálculos.

As amostragens para a análise PESA foram feitas utilizando-se o Amostrador de Finos e Grossos (AFG), com um filtro de Nuclepore de 8  $\mu\text{m}$  de poro e 47 mm de diâmetro como filtro grosso e um filtro de Teflon de 2,0  $\mu\text{m}$  de poro (Ghia Corporation, Pleasanton, California) e 25 mm de diâmetro. O capítulo VI fornece os detalhes completos do amostrador utilizado. Devido à necessidade da utilização do filtro de Teflon para a quantificação das concentrações de carbono, somente a fração fina do aerossol sofreu análise PESA.

A Figura III-7 mostra 2 espectros PESA: um espectro de AFG fino amostrado na Ducke, e um espectro em escala logarítmica de um alvo de cinzas de queimadas, mostrando os picos de silício e enxofre.

O PESA se mostrou um método confiável e com bons Limites de Detecção para C, N e O. O método pode ser bastante melhorado e montagens experimentais mais recentes conseguem determinar inclusive concentrações de hidrogênio em aerossóis (Cahill, T.A. et al; 1984b). O método tem um potencial muito grande a ser explorado e fornece análises importantes para a identificação de fontes de aerossóis atmosféricos.



## IV – O MODELO DE BALANÇO DE MASSA (MBM)

## IV-1 – Introdução

Um dos problemas centrais na pesquisa do material particulado em suspensão na atmosfera é a determinação da origem destes aerossóis. Para este fim, a determinação das concentrações elementares e o uso de modelos matemáticos são fundamentais para uma determinação quantitativa da estrutura de fontes de aerossóis, tanto para áreas urbanas como remotas.

Durante a década de 70, a pesquisa de fontes de aerossóis era feita através do chamado "Fator de Enriquecimento", FE, definido como:

$$FE = \frac{\left( \frac{\text{concentração do elemento A}}{\text{concentração elemento de referência R}} \right)_{\text{aerossol}}}{\left( \frac{\text{concentração do elemento A}}{\text{concentração do elemento de referência R}} \right)_{\text{fonte}}}$$

(4-1)

Ou seja, o FE é a razão entre concentrações de um elemento qualquer e um elemento de referência R, medidos no aerossol, e a mesma razão calculada para a provável fonte (Rahn, K.; 1971). Quando o FE é próximo de 1, isto significa que o elemento A provavelmente tem como origem a fonte investigada. Se  $FE \gg 1$ , dizemos que há "enriquecimento" do elemento A no aerossol, comparado com aquela fonte. A técnica de FE é útil, mas é qualitativa e de fraco poder de resolução de fontes (Winchester, J.W.; 1977). Esta técnica tem sido aplicada em inúmeros trabalhos, no estudo da estrutura de fontes de aerossóis urbanos e remotos.

O Modelo de Balanço de Massa teve sua formulação estabelecida independentemente por Winchester e Nifong em 1971 (Winchester, J.W. et al; 1971) e por Miller e Friedlander em 1972 (Miller, M.S. et al; 1972). Entretanto, somente a partir dos trabalhos de Cooper e Watson no Oregon Graduate Center em 1980 (Cooper, J.A. et al; 1980) é que o MBM teve uma grande aceitação e se tornou uma linha de pesquisa em Poluição do Ar (Stevens, R.K. et al; 1984). Periodicamente, vários artigos de revisão do modelo têm sido publicados (Gordon, G.E.; 1980) (Watson, J.G.; 1984) (Henry, R.C. et al; 1984), sempre que novos desenvolvimentos importantes são feitos.

O MBM tem sido aplicado à áreas urbanas para suportar estratégias de controle de poluição do ar. Entre as áreas urbanas em que o MBM tem sido aplicado, citamos Denver (Dzubay, T. G. et al; 1981); Los Angeles (Cass, G.R. et al; 1983); Washington (Kowalczyk, G. S. et al; 1982); Chicago (Scheff, P. A. et al; 1984); Portland (Core, J. E. et al; 1984); Houston (Johnson, D. L. et al; 1984) e Cubatão (Cooper, J. et al; 1985).

Não temos conhecimento de nenhuma publicação sobre a aplicação de MBM a aerossóis remotos. Em parte, isto ocorre pela dificuldade da obtenção de "assinaturas de fontes" confiáveis para aerossóis remotos. O procedimento seguido neste trabalho para a obtenção destas "assinaturas de fontes" será explicitado no item IV-4.

#### IV-2 – Fundamentos do MBM

O fundamento de todos os modelos baseados no receptor é um argumento de conservação de massa. Existem várias maneiras de se trabalhar este argumento e chegar à formulação

básica do MBM. Iremos seguir a linha traçada por Henry (Henry, R.C. et al; 1984), onde, se em uma bacia aérea existem  $p$  fontes, a concentração  $C$  do aerossol medido no receptor será uma soma linear das contribuições das fontes individuais  $S_j$ :

$$C = \sum_{j=1}^p S_j \quad (4-2)$$

a concentração específica do elemento  $i$  no receptor,  $C_i$ , pode ser escrita:

$$C_i = \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j \quad \text{para } i = 1, n \quad (4-3)$$

onde:  $a_{ij}$  - Fração do elemento  $i$  na fonte  $j$ , medida no receptor;

$S_j$  - contribuição da fonte  $j$  para a concentração no receptor;

$C_i$  - concentração do elemento  $i$  medida no receptor;

$p$  - número total de fontes  $j$ ;

$n$  - número de elementos  $i$  medidos no receptor.

A composição fracional da fonte, que é o termo  $a_{ij}$ , quando tomada para cada fonte, é chamada a "assinatura" daquela fonte. Por exemplo, se o aerossol emitido pelo solo possui 4% de ferro em massa, teremos  $a_{Fe, solo} = 0,04$ . Para uma região com 3 fontes: solo, automóveis e uma siderúrgica, a matriz  $a_{ij}$  pode ser exemplificada

$$a_{ij} = \begin{vmatrix} a_{Na, solo} & a_{Na, auto} & a_{Na, sider.} \\ a_{Mg, solo} & - & - \\ a_{Al, solo} & - & - \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{Pb, solo} & a_{Pb, auto} & a_{Pb, sider.} \end{vmatrix}$$

e, como  $a_{ij}$  é a composição fracional da fonte  $j$ , teremos que ter

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} = 1 \quad j = 1, p \quad (4-4)$$

onde foram medidos  $n$  elementos no receptor.

É uma premissa básica no MBM que a composição fracional das fontes  $a_{ij}$  seja a mesma no receptor e na fonte. Ou seja, não existem reações químicas que alterem a "assinatura de fontes" enquanto o aerossol viaja da fonte até o receptor. Duas outras premissas são necessárias para a resolução do sistema de equações lineares (4-3): o número de fontes  $p$  tem que ser menor ou igual ao número de elementos medidos  $n$ , e as composições das  $p$  fontes (o conjunto de  $a_{ij}$  para cada  $S_j$ ) devem ser linearmente independentes entre si.

Estas premissas fornecem um conjunto de equações que podem ser resolvidas por mínimos quadrados, minimizando a função (Bevington, P.R.; 1969):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(C_i - \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j)^2}{\sigma_{C_i}^2} \quad (4-5)$$

onde  $\sigma_{C_i}$  é a incerteza analítica da matemática de  $C_i$ .

Escrita em termos matriciais a equação (4-3) pode ser escrita:

$$C = (A) (S) \quad (4-6)$$

onde  $C$  : vetor  $n \times 1$  das concentrações observadas;

$A$  : matriz  $n \times p$  da composição fracional das fontes;

$S$  : o vetor  $p \times 1$  das contribuições das fontes.

A partir da medida das concentrações ambientais e das assinaturas de fontes  $a_{ij}$ , podemos obter as contribuições quantitativas das fontes  $S_j$ , fazendo a minimização de  $\chi^2$  (eq. 4-5), que fornece a melhor estimativa de  $S_j$ . A solução de mínimos quadrados ordinários da equação 4-6 é (Bevington, P.R.; 1969)

$$(S) = [(A)^t (W) (A)]^{-1} (A)^t (W) (C) \quad (4-7)$$

onde: (W) é uma matriz diagonal com  $\sigma_{C_i}^{-2}$  na diagonal. O índice t denota matriz transposta e (-1), a matriz inversa.

A solução ordinária de mínimos quadrados é incompleta, pois além dos erros  $\sigma_{C_i}$  inerentes à medida de  $C_i$ , também temos erros  $\sigma_{a_{ij}}$  nas assinaturas de fontes  $a_{ij}$ , pois estas assinaturas de fontes, ou são medidas em chaminés, ou são obtidas de dados da literatura. Neste caso, a solução de máxima probabilidade é a que minimiza a função

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(C_i - \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j)^2}{\sigma_{C_i}^2 + \sum_{j=1}^p \sigma_{a_{ij}}^2 S_j^2} \quad (4-8)$$

onde  $\sigma_{a_{ij}}$  é a incerteza associada com a medida de  $a_{ij}$

A solução de mínimos quadrados usando incertezas na matriz A é idêntica em forma à solução ordinária, equação (4-7), exceto que os pesos  $\sigma_{C_i}^{-2}$  na matriz (W) são trocados por

$$v_{ef,i}^{-1} = (\sigma_{C_i}^2 + \sum_{j=1}^p \sigma_{a_{ij}}^2 S_j^2)^{-1} \quad (4-9)$$



onde  $V_{ef}$  é a chamada Variância Efetiva (Watson, J.G. et al ; 1984 b).

Desde que a solução de Variância Efetiva depende das contribuições das fontes, que é o resultado final, é necessário fazermos um procedimento iterativo para obtermos  $S_j$ .

A estimativa de erro para os  $S_j$  é obtida dos elementos diagonais da matriz

$$[(A)^t (V_{eff})^{-1} (A)]^{-1} \quad (4-10)$$

onde  $V_{ef}^{-1}$  é uma matriz diagonal com termos da equação (4-9) na diagonal (Henry, R.C. et al; 1984).

Com a introdução da Variância Efetiva, temos uma ponderação correta nos mínimos quadrados entre os elementos com baixos valores de concentração e os de alta concentração. A assinatura de fontes para alguns elementos possui uma incerteza muito alta, e fazendo-se o tratamento da Variância Efetiva, obtemos uma correta ponderação destes elementos no ajuste de mínimos quadrados.

#### IV-3 – A utilização prática do MBM

Existem diversos problemas que têm que ser contornados na aplicação de MBM a uma base de dados.

Não é necessária a medida de todos os elementos ou espécies químicas, mas um correto rateio de fontes só ocorre se os elementos traçadores destas fontes forem medidos no aerossol. Por exemplo, se quisermos discriminar a fonte de aerossol marinho, é fundamental a medida de sódio e/ou cloro no

aerossol.

Um problema importante em MBM é a premissa de que as composições fracionais das fontes sejam as mesmas nos receptores e nas fontes, ou seja, que não ocorram reações químicas que possam alterar a composição fracional do aerossol emitido pelas fontes. Friedlander (Friedlander, S.K.; 1981) tentou modelar um caso muito especial de uma redução linear com o tempo de  $a_{ij}$ , que forneceu resultados satisfatórios para o caso particular de compostos orgânicos reativos. Este ponto é certamente o elo mais fraco do MBM, e devemos ter sempre em mente este problema quando da interpretação dos resultados.

Foi implantado no computador PDP 11/45 do Departamento de Física Experimental do IFUSP o programa MBM, fornecido por T.G. Dzubay da Environmental Protection Agency dos EUA (Dzubay, T.G.; 1980). O Programa MBM utiliza Variância Efetiva em um processo iterativo, e a convergência é obtida em cerca de 5 iterações. Este software foi comparado contra outros programas com diversas extensões de MBM, como "Ridge Regression" (Willianson, H.J. et al; 1983) e "Singular Value Decomposition" (Henry, H.C.; 1982), tanto para dados simulados (Currie, L.A. et al; 1984), como para dados medidos em Houston (Dzubay, T.G., 1984). Os resultados da intercomparação foram muitos bons para o software utilizado neste trabalho.

#### IV-4 - A obtenção das assinaturas de fontes

O MBM necessita da matriz  $a_{ij}$ , que é a composição fracional dos vários elementos  $i$  para as diversas fontes  $j$ . Estas assinaturas das fontes podem ser obtidas de várias formas. Podemos amostrar a emissão de uma chaminé e desta maneira medir in loco, com uma câmara de diluição, a assinatura

da emissão daquela chaminé (Cooper, J. et al; 1985).

Obviamente, as emissões de aerossóis naturais não ocorrem em chaminés, e obteremos as assinaturas através de dados da literatura para as emissões de aerossóis do solo, mar e plantas. Diversos trabalhos recentes fazem este "approach" (Dzubay, T. G. et al; 1984). A variabilidade da composição elementar do solo e do aerossol marinho é pequena, como será visto nas próximas 3 seções deste trabalho. Entretanto, é importante corrigir os fracionamentos que ocorrem nas interfaces solo-atmosfera e mar-atmosfera. O caso do aerossol emitido por plantas é mais complicado, pois não existem dados na literatura sobre os processos que interferem nessa emissão.

Passemos, agora, a discutir cada assinatura detalhadamente.

#### IV-4-a – O aerossol originado do solo

Para a obtenção da assinatura da fonte solo,  $a_{i,solo}$ , temos que levar em conta duas fases: (1ª) A composição elementar do solo propriamente dita ; (2ª) os possíveis enriquecimentos elementares que ocorrem na interface solo-atmosfera.

Na 1ª fase, podemos obter a composição elementar média do solo a partir de dados da literatura. Um dos problemas nesta fase é o que foi considerado como "solo" referência, pois podemos obter dados da crosta, de um tipo de solo particular, de rochas, etc. Felizmente a variabilidade é pequena, e a Tabela IV-1 mostra as referências a partir das quais foram calculados os valores médios das concentrações dos elementos no solo.

TABELA IV-1

REFERÊNCIAS	PARTICULARIDADES
(Taylor, S.R.; 1964)	mistura 1:1 de granito e basalto na obtenção das rochas sedimentárias.
(Turekian, K.; 1972)	modelo composto de abundância na crosta.
(Bear, F.E.; 1964)	rochas ígneas: 95%; 5% rochas sedimentárias, das quais 80% "shales", 15% "sandstones", 5% "limestones".
(Bowen, H.J.; 1966)	separa em 4 categorias: Ígneas, "Shales", "Sandstones" e "Limestones".
(Kowalczyk, G.S. et al; 1977)	mediu em diversas áreas dos E.U.A.
(Gartrell, G. et al, 1975)	também mede a distribuição de tamanho.
(Dzubay, T.G. et al; 1985)	primeira biblioteca de assinatura de fontes.

Dos resultados da composição fornecida por estas 7 referências, calculamos o valor médio da composição do solo. A variabilidade esteve perto de 20% para os elementos majoritárias e avança até 100% para os elementos com participação menor que 100 ppm. Os elementos foram normalizados em relação à concentração do ferro, para evitarmos variações nos critérios de composição de elementos leves (H, C, N, O).

A interface solo-atmosfera tem um comportamento não totalmente conhecido e complexo. Alguns elementos sofrem o que se chama de um enriquecimento nesta interface (Schütz, L. et al; 1982). Ou seja, a razão Si/Fe no solo de uma região vale 5,35, enquanto a mesma razão para o aerossol nesta região

vale 4,50, e não existem outras fontes de Si e/ou Fe. Existem modelos que tentam explicar este fracionamento, mas com sucesso muito limitado (Rahn, K.; 1976) (Adams, F.C. et al; 1980).

Douglas Lawson, a partir de medidas feitas em Goiás, Chacaltaya e Punta Arenas, propõe a utilização de um "Standard Crustal Aerosol", onde o enriquecimento já é levado em conta (Lawson, D. et al; 1979). Lawson propõe ainda um valor de 35% inferior para as razões de Si/Fe, K/Fe, Ca/Fe, em relação à composição bruta da crosta terrestre.

Para estas razões, adotamos os valores sugeridos por Lawson. Para as razões dos demais elementos utilizamos os nossos valores médios. Para a obtenção da concentração absoluta, em porcentagem de massa total, calculamos a média dos valores da porcentagem de ferro na massa total fornecida por Bear (3,80%), Ahrens (5,6%), Cooper (4,78%), Gartrell (3,20%) e Friedlander (5,0%), resultando no valor médio de  $4,48 \pm 0,96\%$  para a concentração de ferro no solo. Renormalizando os dados das razões elementares para o ferro, obtemos a assinatura do solo utilizada, que é colocada na Tabela IV-2 em porcentagem de massa.

#### IV-4-b - O aerossol emitido pelo mar

No caso do aerossol marinho também partimos da composição elementar da água do mar, tomada em relação à concentração do cloro (Ryley, J. et al; 1971) (Bear, F.E.; 1964), (Turekian, K.; 1972) (Friedlander, S.K.; 1977).

O Problema do Fracionamento na interface mar-atmosfera é muito mais importante do que para o aerossol do so

lo, devido à reatividade química do cloro e aos efeitos que a microcamada de interface tem na emissão do aerossol pelo mar (Raemdonck, H. et al; 1985). Alguns pesquisadores, entre eles Weisel (Weisel, C.P. et al; 1984) e Maenhaut (Maenhaut, W. et al; 1983) encontraram Fatores de Enriquecimento de  $1,8 \times 10^4$  para Ti e de  $3,45 \times 10^4$  para Fe em aerossóis puramente marinhos. Lawson (Lawson, D.R. et al, 1978b) encontrou enriquecimento de 1,77 para enxofre e de 1,70 para cálcio.

Utilizando-se dos dados de concentração elementar média da água do mar, corrigindo-se o enriquecimento de S, Ca, Ti e Fe e assumindo uma participação de cloro no aerossol emitido, de 55,0% (Bowen, H.J.; 1966) (Bear, F.E.; 1964), teremos a assinatura da emissão do aerossol marinho colocada na Tabela IV-2.

#### IV-4-c – As emissões de aerossóis por plantas

Para o caso específico da obtenção da assinatura de emissão de plantas, não podemos aplicar o procedimento utilizado no solo e no aerossol marinho, pois praticamente nada é conhecido acerca da emissão de aerossóis por plantas, quanto menos a composição elementar destas emissões.

Portanto, utilizaremos a própria composição elementar média das plantas, como assinatura de emissão de aerossóis, para inclusive estudar os enriquecimentos que deverão aparecer nas análises MBM. É evidente que a composição elementar do aerossol emitido pelas plantas pode não ser idêntica à composição das plantas em si. Entretanto, este procedimento é um ponto de partida, e podemos esperar que os elementos K, P, Ca, S e Cl em áreas dominadas por aerossóis de plantas, não sejam bem explicados pelo MBM.

A variabilidade de espécies de plantas faz com que esperemos uma diversidade maior na composição elementar de plantas. A composição elementar das gimnospermas e angiospermas são levemente diferentes. As referências tomadas para a obtenção da assinatura de emissões de plantas foram: (Bringham, F. et al; 1965) (Ferry, J.F. et al; 1959) (Bear, F.E.;1964) e (Bowen,H.J.; 1966). A média destes dados, juntamente com a porcentagem de 1,51% de potássio na massa global das plantas (Crozat,G.;1978) , fornece a assinatura de emissão de aerossóis pelas plantas colocada na Tabela IV-2.

O fato de que 96,13% das emissões de aerossóis por plantas são de elementos leves (C,N,O) dificulta muito a correta identificação da porcentagem de massa total no aerossol, pois qualquer flutuação na concentração de potássio leva a grandes desvios na atribuição da massa total de aerossóis emitidos pelas plantas.

A Figura IV-1 coloca de maneira gráfica as assinaturas de fontes que serão utilizadas no MBM.

TABELA IV-2 - COMPOSIÇÃO ELEMENTAR EM PORCENTAGEM DE MASSA PARA AS FONTES UTILIZADAS

ELEMENTO	SOLO(%)	MAR(%)	PLANTAS(%)
Leves	59,38	0,0	96,1283
Na	2,365	28,99	0,1095
Mg	1,796	3,806	0,3284
Al	8,288	2,3914	0,0375
Si	20,16	1,617	0,0349
P	0,094	0,0002	0,3703
S	0,029	4,5485	0,3153
Cl	0,026	55,000	0,3994
K	0,896	1,1495	1,5100
Ca	1,837	1,9360	0,6500
Ti	0,502	0,0495	0,00018
V	0,012	0,0	0,00017
Cr	0,012	0,0	0,00005
Mn	0,091	0,0	0,0734
Fe	4,480	0,3163	0,0238
Ni	0,0072	0,0	0,00036
Cu	0,0096	0,0	0,00211
Zn	0,012	0,0	0,00998
Br	0,0005	0,1936	0,00261
Pb	0,0024	0,0	0,00030

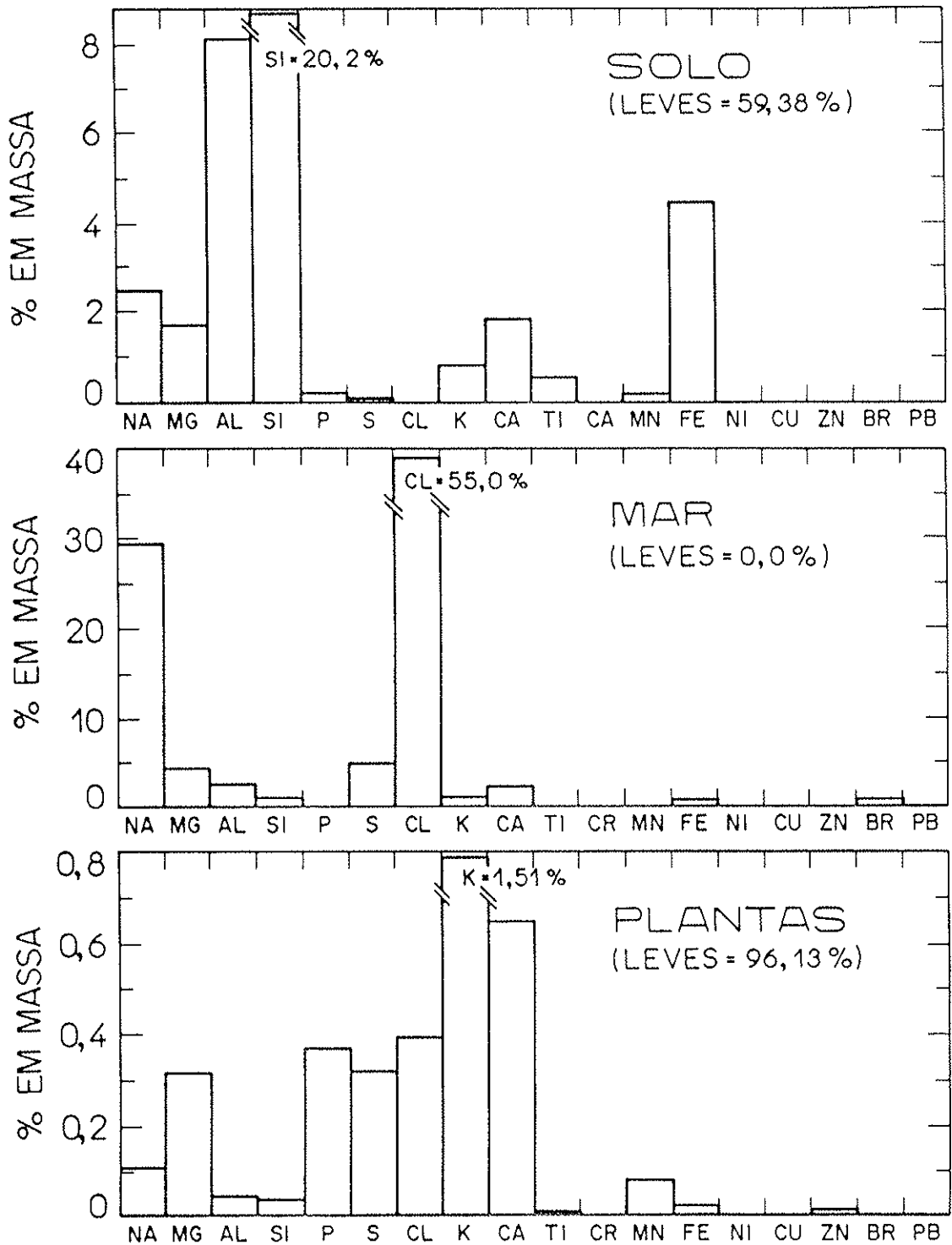


FIG. IV-1 - ASSINATURA DAS FONTES UTILIZADAS NO MODELO DE BALANÇO DE MASSA



V-1 - Propósitos da AFP

A Análise de Fatores Principais (AFP) é um outro tipo de Modelo Receptor que de certo modo compensa as deficiências do MBM, no sentido de que a AFP é uma ferramenta para identificação de fontes que não necessita das "assinaturas" de fontes e que pode lidar com aerossóis secundários e reativos.

A AFP foi desenvolvida por psicólogos para extrair o fator mental de inteligência a partir dos resultados de vários testes de QI. Mais recentemente tem sido empregada com sucesso em áreas de geologia, economia e na pesquisa da determinação da estrutura de fontes de aerossóis atmosféricos.

Um dos propósitos da AFP é interpretar a estrutura interna da matriz de variância-covariância de uma coleção de dados multivariados. A técnica básica que a AFP utiliza é a da extração de autovalores e autovetores da matriz de correlação. A AFP, trabalhando com a variabilidade das concentrações elementares no tempo, reduz a dimensão das variáveis necessárias para explicar a variância das concentrações medidas.

A Análise Fatorial tem diversas vantagens sobre o MBM, porque não precisamos fazer nenhuma premissa sobre o número ou a composição das fontes de aerossóis. A AFP lida somente com a série temporal de medidas de concentrações. Na AFP não existe a premissa de que todos os elementos de uma fonte permanecem coerentes após a emissão. Todavia, a AFP possui algumas fraquezas. A maior delas é o fato de não obtermos um rateio quantitativo de fontes como no MBM. Tampouco obtemos as concentrações relativas de elementos dentro dos Fatores. O resul-

tado indica somente a fração da variação da concentração, que é explicada por um dado fator. Outra fraqueza da AFP é sua complexidade teórica e operacional.

No estudo de aerossóis, a AFP se desenvolveu a partir do trabalho do grupo da Universidade de Illinois (Hopke, P. K. et al; 1976) e da Universidade da Califórnia (Henry, R.C. et al; 1979). A partir do estabelecimento da técnica, a AFP tem sido empregada em áreas urbanas como Boston (Thurston, G.D. et al; 1985), Shenandoah Valley (Tuncel, S.G. et al; 1985), Michigan (Wolff, G.T. et al; 1985b), Nova York (Daisey, J.M. et al; 1981), Ohio (Shaw, R.W. et al; 1983), Geórgia, URSS (Dzubay, T.G. et al; 1984), Chicago (Scheff, P.A. et al; 1984b) e em duas áreas remotas: Chacaltaya, Bolívia (Adams, F.; 1983) e Groenlândia (Heidan, N.Z.; 1984). A maioria destes trabalhos foi publicada nos últimos dois anos e fornece informações importantes sobre as respectivas bacias aéreas, dando contribuições significativas ao estudo da estrutura de fontes destas regiões.

## V-2 – Formulação da AFP

Do ponto de vista do formalismo estatístico, a AFP é uma técnica complexa e tem uma metodologia operacional difícil. De modo geral, a análise se divide em três partes:

- (1ª) A chamada Análise de Componentes Principais (ACP), onde é feita a análise dos autovalores e autovetores da matriz de variância-covariância;
- (2ª) O truncamento da solução da ACP em alguns fatores (3 ou 4) que serão retidos;
- (3ª) A rotação ortogonal dos fatores retidos.

O objetivo da AFP é encontrar alguns poucos fatores que possam explicar a maior parte da variância da base de dados. Os resultados são expressos em Fatores e "factor loadings", que exprimem propriedades da variabilidade das concentrações elementares.

A AFP lida com uma série de  $m$  medidas da componente  $i$  do aerossol durante o período de amostragem  $K$ . A partir da equação (4-3), podemos escrever:

$$C_{iK} = \sum_{j=1}^p \alpha_{ij} F_{jk} \quad K= 1,m \quad i= 1,n \quad (5-1)$$

onde:

$m$   $\equiv$  número total de filtros medidos

$n$   $\equiv$  número total de elementos medidos

$p$   $\equiv$  número total de fontes

$i$   $\equiv$  elementos (Na, Mg, Al ...)

$j$   $\equiv$  fonte 1, fonte 2, fonte 3, etc...

$K$   $\equiv$  filtro 1, filtro 2, filtro 3, etc...

A AFP usa somente as concentrações  $C_{iK}$  com o objetivo de prever o número de fontes  $p$  e de estimar simultaneamente  $\alpha_{ij}$  e  $F_{jK}$ .

Para evitar os problemas associados com as diferentes métricas das variáveis, fazemos uma padronização na distribuição das medidas de concentrações, reduzindo os dados originais a uma distribuição de média zero e variância 1, fazendo:

$$\bar{C}_i = \frac{1}{m} \sum_{K=1}^m C_{iK} \quad \sigma_{C_i}^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{K=1}^m (C_{iK} - \bar{C}_i)^2 \quad (5-2)$$

$$z_{iK} = \frac{C_{iK} - \bar{C}_i}{\sigma_{C_i}} \quad (5-3)$$

O grau de inter-relacionamento entre as variáveis pode ser medido calculando-se a matriz de covariância entre os dados, que, devido à padronização das variáveis, é igual à matriz de correlação  $r_{C_i C_j}$  (Hopke, P.K.; 1980):

$$r_{C_i C_j} = \frac{1}{m-1} \sum_{K=1}^m \left( \frac{C_{iK} - \bar{C}_i}{\sigma_{C_i}} \right) \left( \frac{C_{jK} - \bar{C}_j}{\sigma_{C_j}} \right) \quad (5-4)$$

ou usando as variáveis padronizadas e adotando uma notação matricial podemos escrever a matriz (R), de ordem  $m \times m$ , que expressa o inter-relacionamento entre os diferentes elementos, como:

$$(R) = (Z) (Z)^t \quad (5-5)$$

Em AFP, o valor de cada variável observada é assumido como sendo uma função linear da contribuição de cada uma das  $p$  casualidades (que eventualmente podem ser as fontes) que governam a composição do sistema. Ou seja,

$$C_{SI} = F_1(SI) + F_2(SI) + F_3(SI) + \dots \quad (5-6)$$

A concentração total de silício é uma soma linear das contribuições de cada fonte para as emissões de silício. As contri

buições individuais podem ser pensadas como o produto de dois cofatores : um exprime a quantidade de silício nas partículas emitidas por aquela fonte particular e outro fornece a quantidade de matéria particulada que pode ser atribuída por aquela fonte:

$$C_{ik} = \alpha_{i1}F_{1k} + \alpha_{i2}F_{2k} + \alpha_{i3}F_{3k} + \dots + \alpha_{ip}F_{pk} \quad (5-7)$$

onde  $C_{ik}$  é o valor da concentração do elemento  $i$  na amostra  $K$ . A equação (5-7) é o modelo para a AFP e pode ser expressa em forma matricial como:

$$(C) = (\alpha) (F) \quad (5-8)$$

onde:

(C) é uma matriz de dados de elementos  $C_{ik}$  de ordem  $n \times m$ ;

( $\alpha$ ) é a matriz dos "factor loadings"  $\alpha_{ij}$  de ordem  $n \times p$ ;

(F) é a matriz dos "factor scores"  $F_{jk}$  de ordem  $p \times m$ .

A resolução da matriz de dados no produto de duas matrizes de cofatores é feita através da diagonalização da matriz de correlação (Severin, K. G. et al; 1983), ou seja, precisamos achar uma matriz (B) que diagonalize(R):

$$(B)^{-1} (R) (B) = (\lambda) \quad (5-9)$$

onde  $(\lambda)$  é uma matriz diagonal de autovalores arranjados em ordem de valor descendente. Como a matriz de correlação é simétrica, os  $\lambda$  são reais e os autovetores são ortogonais, de modo que:

$$(B)^{-1} = (B)^t \quad (5-10)$$

Então teremos:

$$\begin{aligned} (B)^{-1} (R) (B) &= (B^{-1}) (Z)^t (Z) (B) = (\lambda) \\ &= (B)^t (Z)^t (Z) (B) = (\lambda) \end{aligned} \quad (5-11)$$

Portanto, se a matriz  $(\alpha)$  da equação (5-8) é definida como:

$$(\alpha) = (Z) (B) \quad (5-12)$$

teremos:

$$(B)^t (Z)^t (Z) (B) = (\alpha)^t (\alpha) \quad (5-13)$$

e por (5-11):

$$(\alpha)^t (\alpha) = (\lambda) \quad (5-14)$$

Das relações (5-12) e (5-10), os dados podem ser escritos:

$$(Z) = (\alpha) (B)^t \quad (5-15)$$

resultando em um modelo do tipo:

$$\frac{C_{ik} - \bar{C}_i}{\sigma_{C_i}} = \sum_{j=1}^p \alpha_{ij} F_{jk} \quad (5-16)$$

que é exatamente o modelo da AFP expresso na relação (5-7). Portanto, se é possível achar a matriz  $(B)$  que diagonalize a ma-

triz de correlação, então  $(F) = (B)^t$  e a matriz  $(\alpha)$  pode ser encontrada diretamente a partir de  $(\alpha) = (Z)(B)$ .

Observe que pela expressão (5-16) somente os desvios do valor médio de um elemento para uma amostra pode estar relacionado aos fatores das fontes. Esta expressão também pode ser interpretada como sendo uma representação dos dados  $Z_{ik}$  em uma base ortogonal de vetores  $(F_p)$  que são os autovetores da matriz de correlação, chamados Fatores Principais  $(F_p)$ . Estes podem ser derivados a partir da matriz dos "factor scores"  $(F)$  calculando (Nie, N.H. et al; 1975):

$$(F_p) = (F)(Z) \quad (5-17)$$

onde  $(Z)$  é o vetor de valores padronizados dos elementos, ou seja,

$$F_i = F_{1i}Z_1 + F_{2i}Z_2 + F_{3i}Z_3 + \dots + F_{ni}Z_n \quad (5-18)$$

onde  $F_{ji}$  é o coeficiente de "factor score" para a variável  $j$  e fator  $i$  e  $Z_j$  é o valor do caso padronizado no elemento  $j$ .

Portanto, inicialmente teremos  $n$  vetores  $F_i$ , correspondentes ao número total de elementos medidos.

Até agora tivemos um procedimento exato, onde a dimensão do sistema ainda não foi reduzida. Desde que os elementos são inter-relacionados, sendo emitidos por  $p$  fontes comuns, deve ser possível representar os dados por  $p$  fatores, ao invés das  $n$  variáveis. Henry (Henry, R.C.; 1984b) discute alguns critérios estatísticos, para a obtenção do número de fatores a serem retidos. O critério mais utilizado é o de reter os fatores com autovalor  $\lambda$  maior ou igual a 1. Alguns fatores com signifi-

cado físico podem ter  $\lambda = 0,9$  ou  $0,8$ .

Uma vez truncada a matriz de fatores principais, nem sempre temos uma interpretação fácil para os fatores retidos. É necessário agora realizarmos uma rotação ortogonal dos eixos dos fatores no espaço reduzido definido pelos autovetores retidos, a fim de maximizar os coeficientes de "factor loadings" de cada fator principal retido, de modo a facilitar a interpretação dos fatores. Existem diversos métodos de rotação, e o mais utilizado é o critério de "estrutura simples", ou método VARIMAX (Nie, N.H. et al; 1975), que maximiza a função:

$$V = n \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^n \left( \frac{\alpha_{ik}}{h_i} \right)^4 - \sum_{j=1}^m \left( \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_{ik}^2}{h_i^2} \right)^2 \quad (5-19)$$

onde  $h_i^2 = \sum_{k=1}^m \alpha_{ik}^2$  é chamada a comunalidade do elemento, que indica a quantidade da variância, explicada pelos fatores retidos.

Existem diversas variações de extração dos fatores iniciais, retenção de fatores principais, métodos de rotação, etc, que não foram descritas, mas que foram utilizadas para o exame da estabilidade das soluções finais obtidas.

A AFP é um método poderoso, complexo, e que em nosso caso forneceu uma separação clara entre as diferentes fontes de aerossóis remotos. Tudo o que precisamos fornecer ao modelo de AFP é a matriz das concentrações medidas. A AFP nos dá como resposta o número de fontes e a correlação de cada elemento com estas fontes.



## V-3 -- Utilização prática da AFP

Utilizamos o pacote estatístico SPSS - Statistical Package for the Social Sciences, implantado pelo CCE-USP no computador Burroughs B 6900 da USP, para a qual existe um manual completo da utilização do SPSS na determinação da estrutura de fontes de aerossóis. (Artaxo, P.; 1985).

Normalmente, fizemos a extração dos fatores iniciais por Análise de Componentes Principais, o truncamento da matriz dos "factor scores" com o critério de  $\lambda \geq 1,00$  e a rotação final pelo critério VARIMAX. Outras combinações foram feitas para checar a estabilidade e a convergência da solução final, e todos os testes mostraram resultados estáveis.

Na AFP precisamos ter um número grande de medidas, geralmente maior do que 30 determinações, feitas nas mesmas condições analíticas e instrumentais. O Limite de Detecção dos elementos tem que ser baixo para evitar o truncamento das distribuições dos elementos. Neste sentido, o PIXE é uma técnica analítica excelente para ser utilizada com a AFP.

Como um exemplo de aplicação da AFP, tomemos uma das análises feitas para Juréia, na moda grossa do aerossol. Foram medidos 49 filtros grossos de AFG, amostrados durante dois anos, e as concentrações médias no PIXE e na gravimetria podem ser vistas na Tabela V-1.

A matriz dos coeficientes de correlação destes dados, que será diagonalizada, está na Tabela V-2.

Esta matriz de correlação foi diagonalizada em dupla precisão e, como resultado, obtivemos a matriz de autovalores e os autovetores.

TABELA V-1 - MÉDIAS E DESVIOS PADRÕES UTILIZADOS PARA NORMALIZAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES (VALORES EM  $\text{NG}/\text{M}^3$ ; MPG É A MASSA GRAVIMÉTRICA EM  $\mu\text{G}/\text{M}^3$ )

VARIÁVEL	MÉDIA	DESVIO-PADRÃO	Nº DE CASOS
Sódio	558.89	378.04	49
Magnésio	101.96	34.36	49
Alumínio	57.01	41.05	30
Silício	93.32	64.71	49
Fósforo	42.05	16.55	34
Enxofre	185.55	76.34	49
Cloro	710.65	706.18	49
Potássio	76.58	31.85	49
Cálcio	65.77	42.52	49
Titânio	5.82	4.42	24
Manganês	2.43	1.92	21
Ferro	45.98	32.24	49
MPG	13.41	4.79	44

TABELA V-2 - MATRIZ DOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO PARA ESTE EXEMPLO DE JURÉIA

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	MPG
Na	1.00	0.83	-0.13	0.19	0.55	0.57	0.94	0.51	0.49	0.06	0.33	-0.33	0.57
Mg	0.83	1.00	0.09	-0.14	0.56	0.49	0.73	0.37	0.36	0.23	0.21	-0.09	0.43
Al	-0.13	0.09	1.00	0.89	-0.20	0.02	-0.22	-0.03	0.08	0.93	0.43	0.88	0.09
Si	-0.19	-0.14	0.89	1.00	-0.26	0.08	-0.27	0.04	0.05	0.77	0.20	0.81	0.01
P	0.55	0.56	-0.20	-0.26	1.00	-0.63	0.39	0.79	0.66	0.00	0.05	-0.22	0.63
S	0.57	0.49	0.02	0.08	0.63	1.00	0.51	0.76	0.72	0.00	0.57	0.38	0.73
Cl	0.94	0.73	-0.22	0.27	0.39	0.51	1.00	0.47	0.46	-0.03	0.46	-0.04	0.59
K	0.51	0.37	-0.03	0.04	0.79	0.76	0.47	1.00	0.77	0.20	0.75	0.36	0.83
Ca	0.49	0.36	0.08	0.05	0.66	0.72	0.46	0.77	1.00	0.24	0.89	0.41	0.79
Ti	0.06	0.23	0.93	0.77	0.00	0.00	-0.03	0.20	0.24	1.00	0.26	0.62	0.29
Mn	0.33	0.21	0.43	0.20	0.05	0.57	0.46	0.75	0.89	0.26	1.00	0.54	0.78
Fe	-0.03	-0.09	0.88	0.81	0.22	0.38	-0.04	0.36	0.41	0.62	0.54	1.00	0.34
MPG	0.57	0.43	0.09	0.01	0.63	0.73	0.59	0.83	0.79	0.29	0.78	0.34	1.00

A análise de autovalores fornece os resultados da Tabela V-3. A coluna PCT. DA VAR. indica a porcentagem da variância explicada por aquele fator, e a coluna PCT. CUM. indica a porcentagem cumulativa até aquele fator. A soma dos autovalores é igual a 13, pois temos 13 variáveis, cada uma com variância de 1 unidade, já que estamos trabalhando com variáveis normalizadas à média zero e variância 1.

Na coluna PCT.CUM., vemos que, se tomarmos 3 fatores, conseguiremos explicar 85,1% da variância dos dados originais, o que é um índice muito bom. O 4º autovalor tem  $\lambda < 1$ , e a análise irá reter 3 fatores, agrupando as 13 variáveis originais nestes 3 fatores principais.

TABELA V-3 - RESULTADO DA DIAGONALIZAÇÃO DA MATRIZ DE CORRELAÇÃO

FATOR	AUTOVALOR	PCT. DA VAR.	PCT.CUM.
1	5.89	45.4	45.4
2	3.76	29.0	74.4
3	1.39	10.7	85.1
4	0.93	7.2	92.3
5	0.53	4.1	96.4
6	0.28	2.2	98.5
7	0.19	1.5	100.1
8	0.15	1.2	101.3
9	0.09	0.8	102.0
10	0.04	0.4	102.4
11	0.01	0.1	102.5
12	-0.01	-0.1	102.5
13	-0.32	-2.5	100.0

Depois de truncada a solução de ACP é possível calcular as comunalidades colocadas na Tabela V-4. Elas representam a porcentagem de variância de cada variável, que pode ser expli

da com a menor porcentagem,mas mesmo assim o modelo de 3 fatores explica 63% da variância do fósforo.

TABELA V-4 - COMUNALIDADE DE CADA VARIÁVEL

VARIÁVEL	COMUNALIDADE
Sódio	0.91
Magnésio	0.90
Alumínio	1.01
Silício	0.86
Fósforo	0.63
Enxofre	0.73
Cloro	0.79
Potássio	0.88
Cálcio	0.88
Titânio	0.86
Manganês	0.80
Ferro	0.90
MPG	0.85

TABELA V-5 - SOLUÇÃO FINAL - MATRIZ DOS FACTOR LOADINGS

	FATOR 1	FATOR 2	FATOR 3
Sódio	0.33	-0.06	0.89
Magnésio	0.15	0.04	0.93
Alumínio	0.03	1.00	-0.07
Silício	0.01	0.91	-0.17
Fósforo	0.55	-0.27	0.50
Enxofre	0.78	0.03	0.34
Cloro	0.37	-0.13	0.80
Potássio	0.90	0.03	0.25
Cálcio	0.90	0.10	0.21
Titânio	0.04	0.90	0.19
Manganês	0.83	0.32	0.04
Ferro	0.40	0.83	-0.19
MPG	0.84	0.10	0.35

A Tabela V-5 coloca a solução final da análise AFP, mostrando os factors loadings  $\alpha_{ij}$  que são os coeficientes de correlação entre cada elemento e os fatores principais retidos. O Fator 1 tem altos loadings para P, S, Ca, Mn e MPG, e sua provável identificação é com as emissões de aerossóis da floresta atlântica. O Fator 2 tem altos loadings para Al, Ti e Fe, o que demonstra claramente que este fator indica o aerossol vindo do solo. O Fator 3 tem altos loadings para Na, Mg e Cl e certamente está relacionado à emissão de aerossóis pelo mar. Vamos que o alumínio é determinado somente pelo Fator 2, enquanto o sódio é majoritariamente emitido pelo Fator 3, mas também tem uma pequena participação no Fator 1.

#### V-4 - A Regressão Linear Múltipla Stepwise

A AFP, estudando a variabilidade temporal das concentrações de aerossóis, não fornece um resultado quantitativo sobre o valor do impacto das fontes em uma bacia aérea. Existem três modelos que fazem extensões da AFP, com o objetivo de extrair a assinatura das fontes somente a partir das concentrações medidas: (1) uma rotação chamada Target Transformation Factor Analysis (Hopke, P.K. et al; 1983), onde é feita uma regressão linear entre os fatores extraídos e vetores-testes que simbolizam as fontes; (2) um procedimento chamado Absolute Principal Component Analysis (APCA) (Thurston, G.D. et al; 1985), onde se aplica uma renormalização nos fatores extraídos para recuperar a informação sobre as concentrações absolutas que foram perdidas quando foi feita a padronização das variáveis; (3) o modelo PFA/RLMS, proposto pelo grupo da Universidade de Nova York (Lioy, P.J. et al; 1985), que será o modelo desenvolvi

do neste trabalho.

O modelo consiste em realizar uma Análise de Fatores Principais e selecionar traçadores dos fatores extraídos. Realizamos então uma Análise de Regressão Linear Múltipla Stepwise entre a massa medida e as concentrações dos traçadores selecionados pela AFP. Desta maneira, obtemos um relacionamento quantitativo entre os traçadores de fontes e as concentrações medidas, obtendo um resultado similar ao MBM e que ainda não necessita das assinaturas de fontes.

O modelo obedece à expressão:

$$[MP] = A + \sum_{i=1}^p B_i [T_i] \quad (5-20)$$

ou seja, a Matéria Particulada-MP ( pode ser fina ou grossa ) é expressa como uma combinação linear de coeficientes de regressão  $B_i$ , vezes a concentração dos traçadores  $[T_i]$ , mais um termo  $A$ , que é a concentração da MP que não pode ser explicada pelos traçadores empregados. Os traçadores são colocados na equação um a um, obedecendo aos critérios estatísticos dos testes  $T$  de student e  $F$ . Se um coeficiente de regressão não é estatisticamente significativo, ele é automaticamente retirado da regressão, e toda a equação é recalculada. É graças a este procedimento estatístico que esta regressão é chamada stepwise.

O produto de  $B_i$ , vezes a concentração média do traçador  $[T_i]$  da fonte  $j$ , fornece a parte da MP que é originada na fonte  $j$ :

$$[MP]_j = B_i \overline{[T_i]}_j \quad \text{para } j=1 \text{ a } p \quad (5-21)$$

Um teste importante de validação do modelo é o fa-

to de que os coeficientes individuais de regressão  $B_i$  são as melhores estimativas da razão da massa para o traçador naquela fonte particular:

$$\frac{1}{B_i} = \frac{[T_i]_j}{[MP]_j} \quad (5-22)$$

ou seja, esta informação é a participação do traçador  $T_i$  na fonte  $j$ . Pode facilmente ser comparada com dados da literatura para um check geral da regressão e fornece uma informação que é a "assinatura" da fonte  $j$  para aquele elemento  $T_i$ .

Este método foi implementado usando o SPSS, e seus resultados foram muito bons e estatisticamente significantes para a fração grossa do aerossol medido em Juréia, como será apresentado no Capítulo IX.

A AFP e a RLMS são modelos úteis e não precisam de informações adicionais, além das próprias concentrações medidas. Acreditamos que o uso conjunto dos três Modelos Receptores (MBM, AFP e RLMS) fornecem um quadro relativamente completo e seguro da estrutura de fontes de aerossóis de uma dada bacia aérea.

## VI - INSTRUMENTAÇÃO DE AMOSTRAGEM

As amostragens de aerossóis constituem, por si só, um vasto campo de pesquisa e desenvolvimento. Enquanto o conhecimento das propriedades de aerossóis atmosféricos vai crescendo, novos amostradores são desenvolvidos e testados. Evidentemente, um amostrador deve ser acoplado à técnica analítica de medida das propriedades de aerossóis (Akselsson, K.R.; 1984). O PIXE, pelas suas características, se ajusta a um grande número de amostradores, permitindo a medida simultânea da distribuição de tamanho e da composição elementar do aerossol (Cahill, T.A.; 1981, Orsini, C.Q. et al; 1977).

Para estudos de identificação de fontes de aerossol, é importante dispormos de amostradores que permitam determinar:

- (1) a distribuição de tamanho do aerossol;
- (2) a massa e a composição elementar do particulado fino e grosso;
- (3) a variabilidade da composição elementar do aerossol.

Para cada uma destas três propriedades utilizamos um tipo de amostrador, sendo que a composição elementar pelo PIXE é feita nos três amostradores utilizados. As concentrações elementares medidas por diferentes amostradores concordam dentro de 30%, desde que a faixa de tamanho do aerossol amostrado seja a mesma para os amostradores (Lannefors, H. et al; 1983).

Para qualquer dos amostradores, o aerossol é coletado em uma superfície, e a Tabela VI-1 apresenta algumas pro-



priedades dos materiais utilizados nos amostradores.

TABELA VI-1 - FILTROS E MEIOS DE IMPACTAÇÃO UTILIZADOS

MATERIAL	FABRICANTE	DENSIDADE (MG/CM <sup>2</sup> )	ESPESSURA (μM)	COMPOSIÇÃO	COMENTÁRIOS
Nuclepore Policarbonato track-etched	Nuclepore Corp.	1	8	C,O,H	a
Teflon	Membrana Corp.	0,3	3	CF <sub>2</sub>	b
Acetato e Nitrato de Celulose	Millipore Corp.	5	50	-	c
Mylar	Du Pont, Inc.	0,5	3	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	d
KIMFOL	Kimberly Clark Corp.	0,25	1,5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	e
Kapton	Du Pont, Inc.	1,2	7,0	C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	f

comentários: (a) Permite a separação entre particulado fino e grosso via AFG.

(b) Tem baixa queda de pressão - o fluor permite a subtração de C no PESA.

(c) Muito grosso para análise PIXE, muitos elementos contaminantes.

(d) Muito resistente e isento de contaminantes.

(e) Gera baixo background no PIXE devido à pequena espessura.

(f) Resistente, tem nitrogênio na formulação.

Estes filtros e suportes são utilizados nos três amostradores empregados na amostragem de aerossóis remotos: Impactador em Cascata (Mylar e Kimfol); Amostrador de Fino e Grosso (Nuclepore); Amostrador de Filtro Seqüencial (Nuclepore).

## VI-1 - O Impactador em Cascata (IC)

A utilidade das curvas de distribuição de tamanho na identificação das fontes de aerossóis atmosféricos tem sido discutida em inúmeras referências (Friedlander, S.K.; 1977) , (Orsini et al; 1979).

O Impactador em Cascata (IC) é um instrumento que separa o aerossol em vários estágios (normalmente entre 5 e 10) de acordo com o diâmetro aerodinâmico das partículas. O diâmetro aerodinâmico ( $d_a$ ) se relaciona ao diâmetro da partícula ( $d_p$ ), através da expressão  $d_a = d_p \sqrt{\rho_p}$  onde  $\rho_p$  é a densidade da partícula, normalmente assumida como  $\rho_p = 1 \text{ g.cm}^{-3}$ , portanto,  $d_a \approx d_p$  (Marple, V.A. et al; 1976). Um IC é feito de vários estágios em cascata, consistindo em um jato de ar com aerossóis e uma superfície de impactação (Figura VI-1). Em cada estágio, um jato de aerossol passa através de um bico e flui em direção à superfície de impactação. Partículas do fluxo de aerossóis que têm muita inércia, não conseguirão fazer as curvas do fluxo de ar e irão impactar na superfície coletora. Partículas menores irão passar junto com o ar e irão entrar no próximo estágio. Partículas muito pequenas para serem coletadas no último estágio serão coletadas no filtro final.

Estudos teóricos de IC permitem obter com boa precisão os diâmetros de corte de eficiência de 50%  $d_{50}$  ( $\mu\text{m}$ ), para coleção em cada estágio (Natusch, D.F.S. et al; 1976). Estudos experimentais com aerossóis controlados permitem checar a eficiência real de cada estágio do IC, e os valores medidos de  $d_{50}$  normalmente concordam muito bem com os valores teóri-

cos (Hering, S.V. et al; 1979).

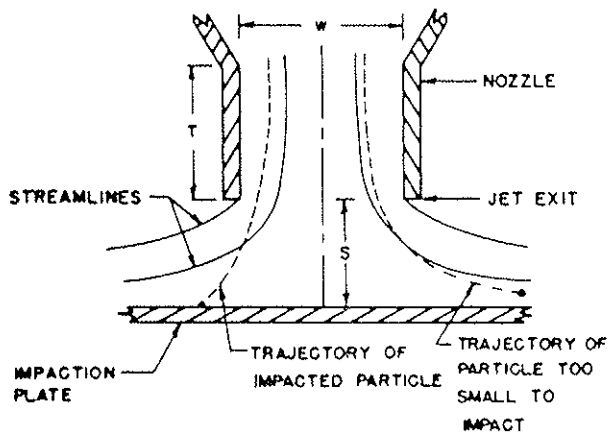


FIG. VI-1 - Linhas de fluxo de ar e trajetória de partículas para um estágio de impacto.

O Impactador em Cascata utilizado é do tipo Batelle, de jato único, que originalmente tinha 5 estágios, com  $d_{50}$  ( $\mu\text{m}$ ) de E1 (0,25  $\mu\text{m}$ ); E2 (0,5  $\mu\text{m}$ ); E3 (1,0  $\mu\text{m}$ ); E4 (2,0  $\mu\text{m}$ ); E5 (4,0  $\mu\text{m}$ ), mais o filtro backup de Nuclepore, nomeado Estágio Zero (E0). O grupo do Caltech (Hering, S.V. et al; 1978) estendeu a faixa de coleta de aerossóis finos, com mais dois estágios de baixa pressão: L1 (0,06  $\mu\text{m}$ ) e L2 (0,12  $\mu\text{m}$ ). O grupo de Tallahassee estendeu a faixa para partículas grossas, com mais dois estágios: E6 (8,0  $\mu\text{m}$ ) e E7 (16,0  $\mu\text{m}$ ) (Bauman, S. et al; 1981). A Figura VI-2 mostra o esquema geral do IC completo.

A superfície de impacto utilizada é Mylar ou Kimfol, suportada por um anel de Delrim de 25 mm de diâmetro. Um coating de vaselina ou parafina é aplicado no Mylar, para evitare problemas de repique de partículas na superfície de impactação (bounce-off) (Jupe, H. et al; 1981).

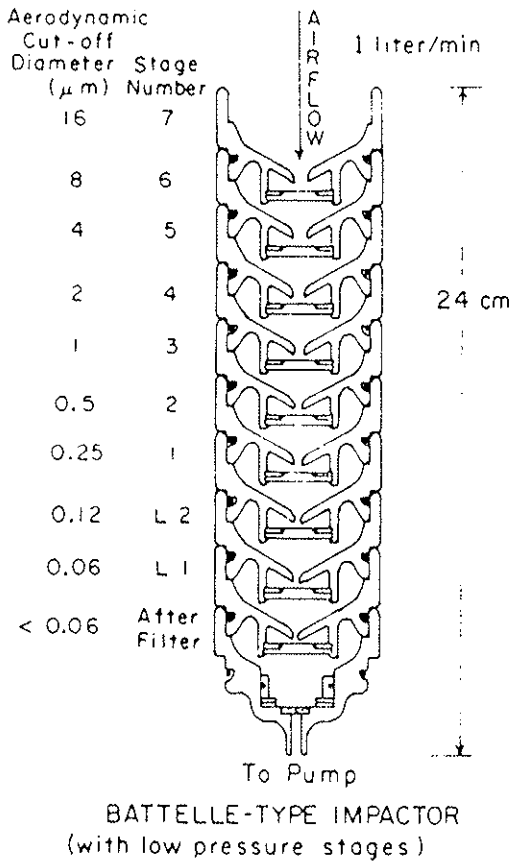


FIG. VI-2 - Esquema geral do Impactador em Cascata completo, com a codificação e o diâmetro de corte de cada estágio.

Este mesmo impactador tem sido usado por dezenas de grupos e tem fornecido resultados muito bons. Estudos de intercomparação de vários IC mostra boa concordância para os parâmetros medidos (Boulaud, D. et al; 1984). Alguns grupos têm notado uma eficiência de coleção pequena para os estágios E6 e E7 e os estágios de baixa pressão L1 e L2 (Raemdonck, H. et al; 1984). Entretanto, a maior parte de nossos dados foi coletada sem estes quatro estágios, seguindo o modelo original da Batelle.

Intercomparações entre os amostradores IC e AFG foram feitas para o aerossol de Fernando de Noronha. As concentrações elementares PIXE dos dois amostradores concordam dentro de 20% na fração fina e 30% na fração grossa (Bouéres, L.C.; 1982). Portanto, o IC é um instrumento testado por anos de experiência de vários grupos e fornece resultados muito bons para a identificação de fontes de aerossóis urbanos e remotos.

## VI-2 - O Amostrador de particulado Fino e Grosso (AFG)

A concentração total de particulados no ar, incluindo os elementos leves e elementos-traços é uma medida importante para atmosferas remotas e urbanas. O AFG é um instrumento que permite a medida gravimétrica da concentração total de partículas em suspensão no ar, e também permite a análise elementar pelo método PIXE.

O AFG consiste de dois filtros Nuclepore com diâmetro de 47 mm em série, onde o primeiro filtro coleta partículas maiores que  $2,5 \mu\text{m}$ , e o segundo filtro amostra todas as partículas com  $d_a < 2,5 \mu\text{m}$ . Um inlet na entrada do AFG, com um diâmetro de corte nominal de  $15 \mu\text{m}$ , permite a amostragem de Particulados Inaláveis (Ashbaugh, L.L.; 1980). A Figura VI-4 mostra um esquema geral do AFG.

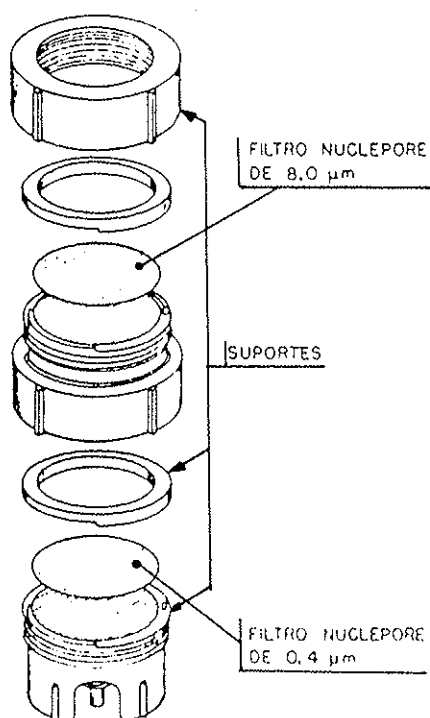


FIG. VI-4 - Esquema geral do AFG, mostrando a posição a posição dos filtros Nuclepore.

O filtro Nuclepore é um policarbonato não higroscópico, com espessura de 8  $\mu\text{m}$ , que é exposto à radiação dentro de um reator nuclear. Um tratamento ácido no filtro alarga os poros de maneira controlada, até o filtro adquirir as características desejadas (Nuclepore; 1980). Os filtros podem ser obtidos com poros de 0,3  $\mu\text{m}$  até 12  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Os poros são uniformemente distribuídos na superfície, e sua densidade é da ordem de 1 milhão de poros por  $\text{cm}^2$ , o que dá uma porosidade de 4%. O filtro praticamente não possui contaminações elementares e permite a determinação gravimétrica da concentração do particulado.

A utilização de dois filtros Nuclepore em série para o fracionamento de aerossóis foi proposto por R.D.Parker e colaboradores (Parker, R.D. et al; 1977). A dinâmica do processo de filtração de aerossóis pelo filtro Nuclepore foi estudada pelo grupo de Minnesota (Liu, B. et al; 1976), revisada por Heidam (Heidam, N.Z.; 1981) e recentemente, W.John, Suzane Hering e colaboradores realizaram um completo estudo experimental das características de coleção de aerossóis por filtros Nuclepore (John, W. et al; 1983) (John, W. et al; 1983b).

Para o filtro que amostra o particulado grosso, o mecanismo básico de coleta é a impactação inercial, onde a inércia da partícula faz com que ela não consiga seguir o fluxo de ar ao redor de um poro. A interceptação do particulado pelas bordas do poro é um mecanismo secundário de coleção (Manton, M. J.; 1978). Para o filtro fino, o mecanismo básico é o da difusão, e a eficiência do filtro de 0,4  $\mu\text{m}$  de poro é maior que 85% para qualquer diâmetro de partícula (Cahill, T.A.; 1981).

Um parâmetro importante para a definição do diâmetro de corte para uma eficiência de 50% de coleta é a chamada face velocity, (em  $\text{cm}/\text{seg}$ ), que é o fluxo de ar passando pelo

filtro (em  $\text{cm}^3/\text{seg}$ ), dividido pela área total do filtro (em  $\text{cm}^2$ ). Para um fluxo de 3  $\text{lpm}$  e um filtro de 47 cm de diâmetro, a face velocity é de 2,92  $\text{cm}/\text{seg}$ . A Figura VI-5 mostra a eficiência de filtração em função do diâmetro da partícula para uma face velocity de 1,8  $\text{cm}/\text{seg}$ . O diâmetro de corte de 50% de eficiência é de 3,0  $\mu\text{m}$ . A Figura VI-6 mostra a variação de  $d_{50}$  em função do fluxo no AFG (colocado em termos de face velocity), para o filtro de 8  $\mu\text{m}$ . Vemos por esta figura que para fluxos de 3  $\text{lpm}$  a 10  $\text{lpm}$ , o diâmetro de corte de 50% para o filtro de 8  $\mu\text{m}$  de poro é de cerca de 2,5  $\mu\text{m}$ .

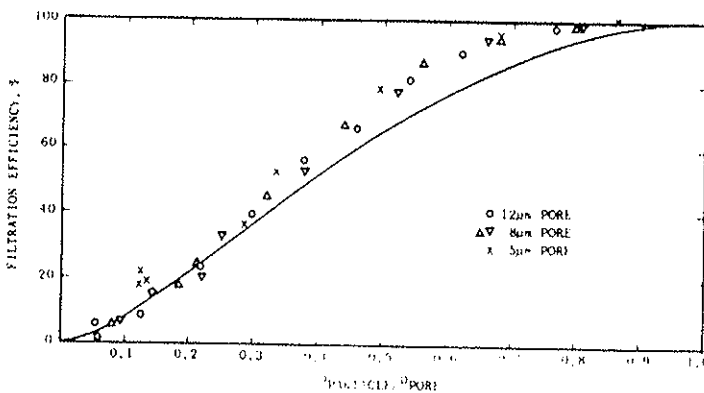


FIG. VI-5 - Eficiência de filtração do Nuclepore em função do diâmetro da partícula.

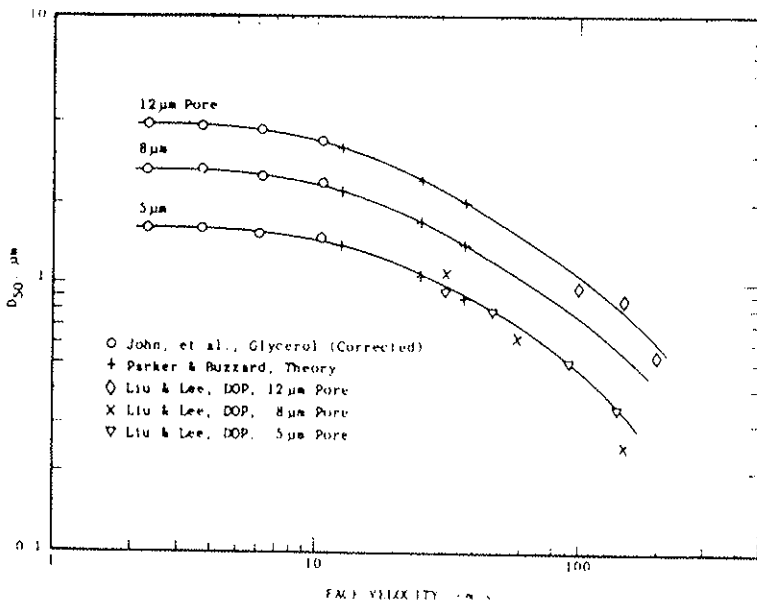


FIG. VI-6 - Variação do diâmetro de corte em função da "face velocity"

O AFG nos seus dois estágios possui a eficiência de coleção mostrada na Figura VI-7, onde também é colocada a curva de eficiência de retenção do sistema nasofaríngeo humano, que o AFG simula. Na parte de baixo desta Figura, está uma distribuição de tamanho típica para aerossóis urbanos.

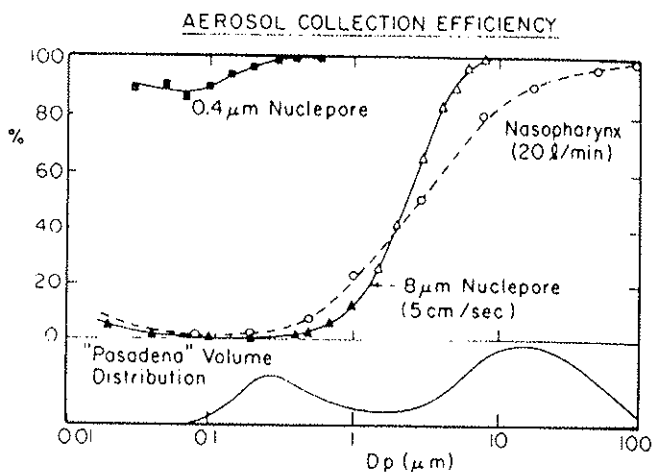


FIG. VI-7 - Curva de eficiência de coleção para o filtro Nuclepore de  $8\mu\text{m}$ , comparada com a eficiência do sistema nasofaríngeo.

O filtro Nuclepore é pesado antes e depois da amostragem, e a diferença de massa, dividida pelo volume, fornece a Matéria Particulada Fina (MPF) e a Matéria Particulada Grossa (MPG), em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . A soma da MPF com a MPG fornece a Matéria Particulada Inalável (MPI). O filtro é pesado em uma microbalança eletrônica Mettler M22, com  $1\mu\text{g}$  de sensibilidade, em uma sala com condições atmosféricas controladas ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ; umidade relativa=50%). Os filtros são deseletrizados devido à coleção de eletricidade estática, na fabricação, manuseio e amostragem, com fontes radioativas de  $^{210}\text{Po}$ . Os problemas eletrostáticos são difíceis de serem controlados (Engelbrecht, D. R. et al; 1980), mas, seguindo um protocolo rigoroso de quali-



dade nos procedimentos da análise gravimétrica (Feeney, P. et al; 1984), é possível conseguirmos uma boa precisão. Estas medidas, combinadas com as concentrações elementares do PIXE são a base do Modelo Receptor de Stepwise Multiple Regression Analysis para a extração da assinatura de fontes dos aerossóis amostrados.

### VI-3 – O Amostrador de Filtro Seqüencial (AFS)

O AFS, também conhecido como amostrador Streaker, fornece a concentração de aerossol em intervalos de 2 em 2 horas, de maneira contínua, durante uma semana. As partículas são coletadas por filtração através de um filtro Nuclepore de 0,4  $\mu\text{m}$ . O ar é bombeado por um orifício retangular de 2mm x 5mm através do filtro de Nuclepore, mantido em contato com o orifício pela sucção do ar. O filtro é montado em um suporte de 25 cm de comprimento, e o orifício "anda" pelo filtro a uma razão de 1 mm por hora, puxado por um motor de relógio síncrono. No fim da semana, uma trilha de 168 mm de Nuclepore é exposta (Woodward, A.P. et al; 1977).

Durante a análise PIXE, o Nuclepore amostrado é bombardeado por um feixe de prótons colimado em uma área de 2 x 5 mm. Portanto, cada bombardeamento representa 2 horas de exposição do AFS. Nestas irradiações, a concentração elementar de mais de 10 elementos é determinada simultaneamente.

## VII - AMOSTRAGENS REALIZADAS

### VII-1 - Considerações gerais sobre as amostragens

Neste trabalho procuramos realizar amostragens em locais representativos de diferentes estruturas de fontes. Neste sentido, Juréia é uma localidade da Floresta Atlântica, com influência de aerossol emitido pelo mar e pela floresta. Arembepe, a 55 km a nordeste de Salvador, é uma localidade com aerossol predominantemente do solo e marinho. Fernando de Noronha tem influência marinha. Goiás tem no solo a componente de maior intensidade, e na Amazônia predomina o aerossol com origem nas florestas tropicais úmidas.

As amostragens foram realizadas de 1980 a 1984, incluindo dois anos de amostragem contínua em Juréia. As medidas em Arembepe foram realizadas por Douglas Lawson, e fazem parte de sua Tese de Doutorado (Lawson, 1978b). A análise original que foi feita nestes dados foi baseada somente em Fatores de Enriquecimento, e sentimos que estes dados são preciosos e merecem uma análise mais profunda por técnicas modernas como os Modelos Receptores. Dois Impactadores em Cascata, que foram amostrados em Firminópolis, Goiás, por Celso Orsini e Luis Carlos Bouères, também fazem parte do trabalho de Lawson e foram reanalisados por Modelos Receptores. Os dados de Fernando de Noronha foram coletados por Luis Carlos Bouères, e os dados de Juréia fazem parte do projeto "Avaliação da Qualidade do Ar de Áreas Críticas e Naturais do Brasil", que está sendo executado pelo GEPA. Na Amazônia, Paulo Artaxo e Celso Orsini coletaram os dados em setembro de 1980, em duas estações ecoló

gicas do INPA (Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia).

No total foram amostrados 52 impactadores, 62 AFGs e 202 medidas de AFS. O enorme número de amostras coletadas de IC e AFG, 540 amostras é uma base de dados inédita em aerossóis remotos, em termos mundiais. A análise PIXE desta base de dados gerou mais de 11000 concentrações elementares. Passaremos agora a descrever cada local de amostragem, com os dados pertinentes à coleta dos IC, AFG e AFS amostrados.

#### VII-2 – Amostragens em Juréia

Juréia é uma estação ecológica da Secretaria Especial do Meio Ambiente e fica no litoral sul do Estado de São Paulo, a cerca de 80 km de distância da Cidade de São Paulo, em linha reta, e a cerca de 15 km de Iguape. O vento predominante na região é de Sudeste, o que faz com que o aerossol marinho adentre na Floresta Atlântica.

O local de amostragem fica no interior da mata fechada, a cerca de 800 m da costa. Como se trata de uma estação ecológica, não há contaminações possíveis na área, exceto por um gerador diesel, que fica a cerca de 500 m do local de amostragem. Este gerador funciona somente duas horas por dia, e amostramos alguns AFG na descarga do motor para levantamento da assinatura de sua emissão. Comparando esta assinatura com os dados coletados, verificamos que não houve contaminação do gerador nos filtros coletados.

Realizamos uma expedição amostradora, de 1 a 7 de setembro de 1982, a fim de amostrarmos os IC e instalarmos uma estação permanente para coleta de AFG, que era operada à bateria. A estação de coleta dos AFG funcionou até setembro de 1984, quando coletamos 49 AFG na estação Juréia. Estes AFG opera-

ram com um fluxo médio de 3  $\mu\text{pm}$ , durante 4 ou 5 dias, com um volume amostrado de 20 a 30  $\text{m}^3$ . A Tabela VII-1 coloca os dados relativos aos IC amostrados em Juréia. Os dados de amostragem dos AFG estão colocados na Tabela A1-1 do Apêndice A-1, junto com as concentrações elementares medidas para estes 49 AFG. Todas as análises PIXE dos alvos de Juréia foram feitas no IFUSP.

TABELA VII-1 - DADOS DE AMOSTRAGENS DOS IC DE JURÉIA

NOME DO IC	DATA INÍCIO	DATA FIM	VOLUME ( $\text{M}^3$ )
JI 3	22/09/82 - 10:38	24/09/82 - 13:05	3,04
JI 4	24/09/82 - 13:10	25/09/82 - 12:59	1,40
JP 1	18/09/82 - 17:50	20/09/82 - 13:55	3,70
JP 4	24/09/82 - 11:08	25/09/82 - 11:41	2,06

### VII-3 - Amostragens em Goiás

O cerrado ocupa uma área relativamente grande do Brasil Central. É composto por uma vegetação rala, com uma grande área de solo exposto. A expedição a Goiás foi realizada de 06/set/1981 a 11/set/1981. O local de amostragem foi a Fazenda 3 C, a 103 km a noroeste de Goiânia, no Município de Itaberaí. A Tabela VII-2 fornece os dados básicos das amostragens de IC em Goiás. Todas as análises PIXE destes alvos foram feitas no IFUSP.

Celso Orsini e Luis Carlos Bouêres amostraram dois IC em Firminópolis, de 11 a 13 de julho de 1976. Esta localidade fica a 80 km ao sul de Itaberaí. Estes dois IC são os ICGOL1

e ICGOL2 colocados na Tabela VII-2.

TABELA VII-2 - DADOS DE AMOSTRAGENS DOS IC DE GOÍAS

NOME DO IC	DATA — INÍCIO		DATA — FIM		VOLUME (M <sup>3</sup> )	OBSERVAÇÕES
GO2A	08/set/81	12:20	09/set	10:50	1,08	-
GO3A	09/set	11:09	09/set	16:24	0,362	só diurno
GO3B	09/set	11:09	09/set	16:24	0,535	em paralelo ao GO3A
GO4A	09/set	16:42	10/set	10:46	1,29	diurno e noturno
GO4B	09/set	16:42	10/set	10:46	1,89	em paralelo ao GO4A
GO5A	10/set	11:01	10/set	16:06	0,329	só diurno
GO5B	10/set	11:01	10/set	16:06	0,525	paralelo ao GO5A
ICGOL1	11/jul/76	10:00	12/jul	11:35	1,383	amostragem 76
ICGOL2	12/jul	12:10	13/jul	12:25	1,466	amostragem 76

#### VII-4 — Amostragens em Arembepe

Em Arembepe, temos 4 locais de amostragens, numa linha perpendicular à costa, com a estação SALV1 na praia de Arembepe, a estação SALV2 a  $\approx$  3 km da praia, SALV3 a  $\approx$  7 km, e SALV4 a 12 km da praia. Os ventos predominantes são de sudoeste, e os IC operaram somente de dia, com bombas de vácuo à bateria, idênticas às usadas em Juréia. A Tabela VII-3 coloca os dados básicos de amostragem destes IC medidos em Arembepe.

Nestes quatro locais, foram operados AFS continuamente durante os 4 dias de amostragem. Cada caso destes AFS corresponde a 4 horas de amostragem. A Tabela VII-4 coloca os dados destas amostragens.

TABELA VII-3 - AMOSTRAGENS DE IC EM AREMBEPE

LOCAL DA AMOSTRAGEM	CÓDIGO DO IC	DATA - INÍCIO	DATA - FIM	VOLUME (M <sup>3</sup> )
SALV 1	ICSALV1/1	01/03/77 9:15	01/03/77 16:30	0,418
SALV 1	ICSALV1/2	02/03/77 10:00	02/03/77 15:20	0,317
SALV 1	ICSALV1/3	03/03/77 9:15	03/03/77 14:30	0,306
SALV 2	ICSALV2/1	01/03/77 9:55	01/03/77 17:00	0,387
SALV 2	ICSALV2/2	02/03/77 10:35	03/03/77 14:50	0,559
SALV 3	ICSALV3/1	01/03/77 10:15	01/03/77 17:20	0,395
SALV 3	ICSALV3/2	02/03/77 10:55	03/03/77 15:00	0,546
SALV 4	ICSALV4/1	01/03/77 10:40	01/03/77 17:45	0,371
SALV 4	ICSALV4/2	02/03/77 11:20	03/03/77 10:05	0,547

TABELA VII-4 - AFS AMOSTRADOS EM AREMBEPE

LOCAL DA AMOSTRAGEM	NÚMERO DO AFS	DATA DO INICIO	DATA DO FIM	Nº DE CASOS
SALV 1	1	28/02/77-15:00	4/3/77-10:00	23
SALV 2	2	28/02/77-17:40	4/3/77-10:25	22
SALV 3	3	28/02/77-16:10	4/3/77-10:50	23
SALV 4	4	28/02/77-16:50	4/3/77-11:10	22

## VII-5 - Amostragens na Amazônia

Foi realizada uma expedição amostradora, de 20/ago/80/ a 06/.set/80 a Manaus, que corresponde ao início da época de queimadas na região. Desta expedição participaram Celso Orsini e Paulo Artaxo do IFUSP e Luis Carlos Bouères e Alistair Leslie da Florida State University.

Foi instalada uma estação amostradora na Reserva Ecológica Ducke do INPA, situada a cerca de 20 km ao norte de Manaus. Como a direção preferencial do vento é a nordeste, existe pouca influência das emissões da Cidade de Manaus no aerossol medido na Reserva Ducke. Uma outra estação amostradora foi instalada no topo de uma torre meteorológica de 45 m de altura, na Bacia Modelo, a cerca de 80 km ao norte de Manaus. Esta estação operou com equipamento à bateria e é cercada por selva primária, e dentro de um raio de 30 km não existe contaminação possível para o aerossol medido nesta estação, chamada de "Torre".

A Tabela VII-5 fornece os dados da amostragem dos IC na Amazônia. Os IC foram amostrados em pares, para checar a reprodutibilidade de amostragem e análise PIXE.

Para a análise PESA foram amostrados 3 AFG, com filtro de Teflon na moda fina. A Tabela VII-6 coloca os dados de amostragem destes AFG.

Nesta expedição foi amostrado um AFS de 101 casos de duas horas cada, na Estação Ducke. Este AFS iniciou suas medidas no dia 23/08/80 às 12h00 e rodou durante 202 horas consecutivas.

Foram amostrados também cerca de 20 IC e 15 AFG em queimadas ao longo da Rodovia Manaus-Porto Velho. Os dados destas amostras não serão discutidos neste trabalho a não ser as análises PESA dos AFG amostrados em queimadas, devido à sua importância como fonte de aerossóis na Amazônia.

TABELA VII-5 - AMOSTRAGENS COM IMPACTADORES EM CASCATAS REALIZADAS NA AMAZÔNIA

LOCAL	CÓDIGO DA AMOSTRAGEM	DATA DE INÍCIO	DATA DE FIM	VOLUME (M <sup>3</sup> )
Estação Duque	AM6A	23/08 - 10:33	25/08 - 15:42	2,01
Estação Duque	AM6C	23/08 - 10:33	25/08 - 15:42	2,01
Estação Duque	AM5A	25/08 - 16:10	26/08 - 8:30	-
Estação Duque	AM5C	25/08 - 16:10	26/08 - 8:30	-
Estação Duque	AM4A	26/08 - 16:20	28/08 - 16:50	1,59
Estação Duque	AM4C	26/08 - 16:20	28/08 - 16:50	1,59
Estação Duque	AM3A	28/08 - 17:25	02/09 - 15:20	3,21
Estação Duque	AM3C	28/08 - 17:25	02/09 - 15:20	3,21
Estação Duque	AM2A	02/09 - 15:55	04/09 - 11:55	1,49
Estação Duque	AM2C	02/09 - 15:55	04/09 - 11:55	1,49
Estação Duque	1B10	26/08 - 17:30	28/08 - 16:55	3,10
Estação Duque	3B10	28/08 - 17:15	02/09 - 15:30	5,32
TORRE	2B10	27/08 - 18:35	29/08 - 16:45	3,18

TABELA VII-6 - AMOSTRAGENS COM AFG REALIZADAS NA AMAZÔNIA

LOCAL	CÓDIGO DA AMOSTRAGEM	DATA DE INÍCIO	DATA DE FIM	VOLUME (M <sup>3</sup> )
DUCKE	AFGD1	02/09 - 15:34	04/09 - 12:15	9,18
DUCKE	AFGD2	02/09 - 15:34	04/09 - 12:15	9,26
TORRE	AFGT1	27/08 - 18:39	29/08 - 16:43	6,91

## VII-6 - Amostragens em Fernando de Noronha

Foi realizada uma expedição amostradora, de 11 a 16 de outubro de 1980, à Ilha de Fernando de Noronha. Foi instalada,



por Luis Carlos Bouêres, uma estação no Morro da Capela de Santo Antônio, na costa nordeste da ilha, a  $\approx$  50 metros acima do nível do mar.

O vento predominante na época da amostragem foi de sudeste, com velocidade média de  $\approx$  5 m/seg. Foram amostrados 20 conjuntos de IC e 4 conjuntos de AFG. Estas amostras foram analisadas na FSU por Luiz Carlos Bouêres, e a comparação das concentrações Fino e Grosso obtidas pelo IC com as obtidas pelo AFG mostra uma concordância muito boa, evidenciando a compatibilidade destes amostradores na separação das modas Fina e Grossa.

## VIII – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

## VIII-1 – Metodologia de apresentação das medidas

Esta extensa base de dados comporta análises sob vários aspectos. O primeiro refere-se às concentrações elementares propriamente ditas, sem a aplicação dos modelos desenvolvidos para a obtenção do rateio de fontes. Nesta fase é importante compararmos nossas medidas com outras realizadas em áreas similares. O segundo aspecto dos resultados lida com a interpretação das curvas de distribuição de tamanho. O terceiro aspecto dos resultados, ou seja, a análise dos dados pelos Modelos Receptores será o objeto dos dois próximos capítulos deste trabalho.

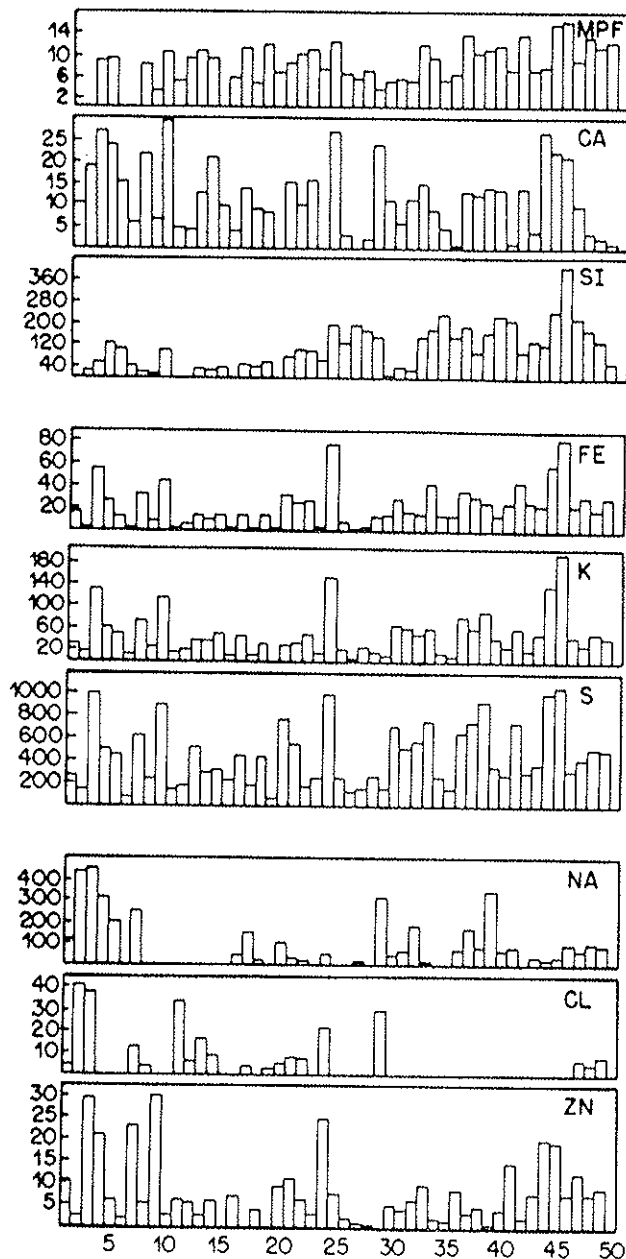
Os resultados brutos, pela sua extensão, serão colocados no Apêndice A1. Neste capítulo, faremos a discussão dos resultados, sob o ponto de vista das concentrações absolutas medidas, e uma discussão breve das curvas de distribuição de tamanho dos aerossóis coletados.

## VIII-2 – Resultados brutos das análises

Passaremos agora a apresentar na forma de tabelas e gráficos as concentrações medidas nas várias regiões amostradas, orientando as tabelas de dados para o Apêndice A1 e colocando em algumas situações os dados na forma gráfica, para auxiliar na discussão das concentrações medidas.

JURÉIA : a Tabela A1-1 do Apêndice A1 apresenta as concentrações elementares da moda fina, em  $\text{ng/m}^3$ , e as concentrações gravimétricas da Matéria Particulada Fina (MPF), Matéria Particula

## FINO



## GROSSO

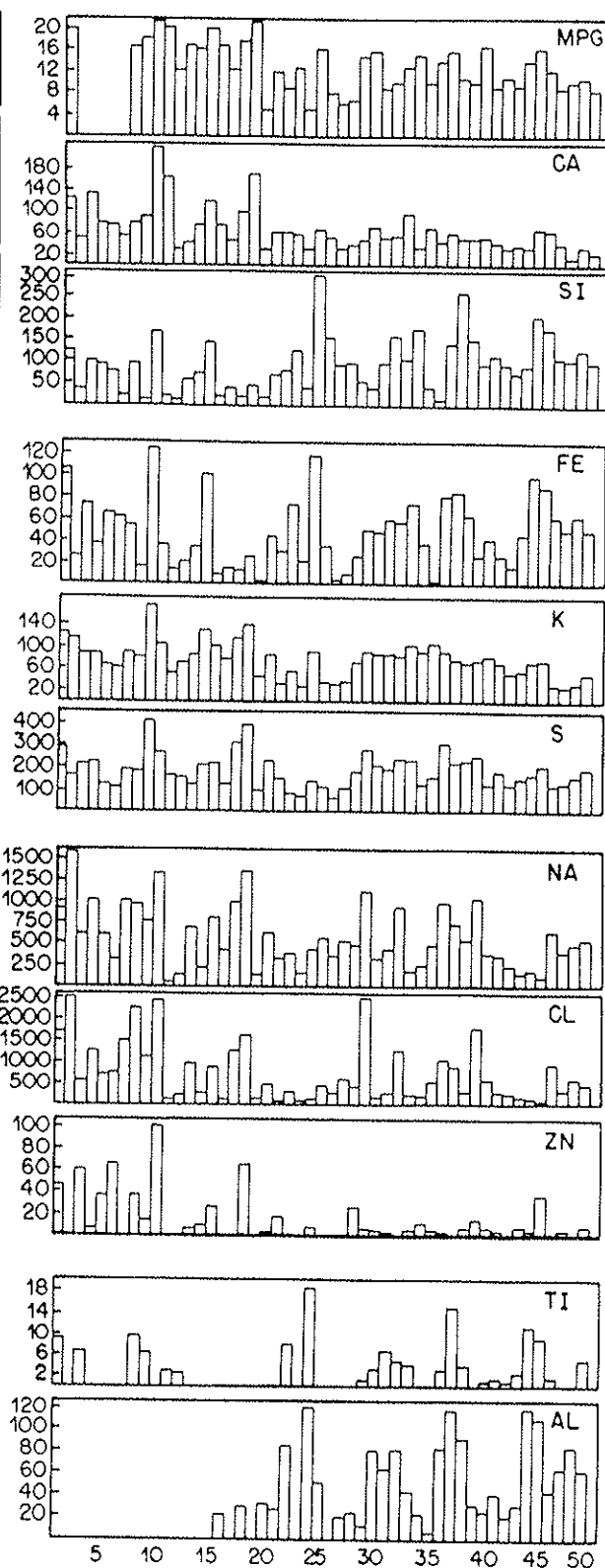


FIG. VIII-1 - CONCENTRAÇÕES EM  $\text{NG}/\text{M}^3$  MEDIDAS NOS 49 AFG AMOSTRAGEM EM JURÉIA

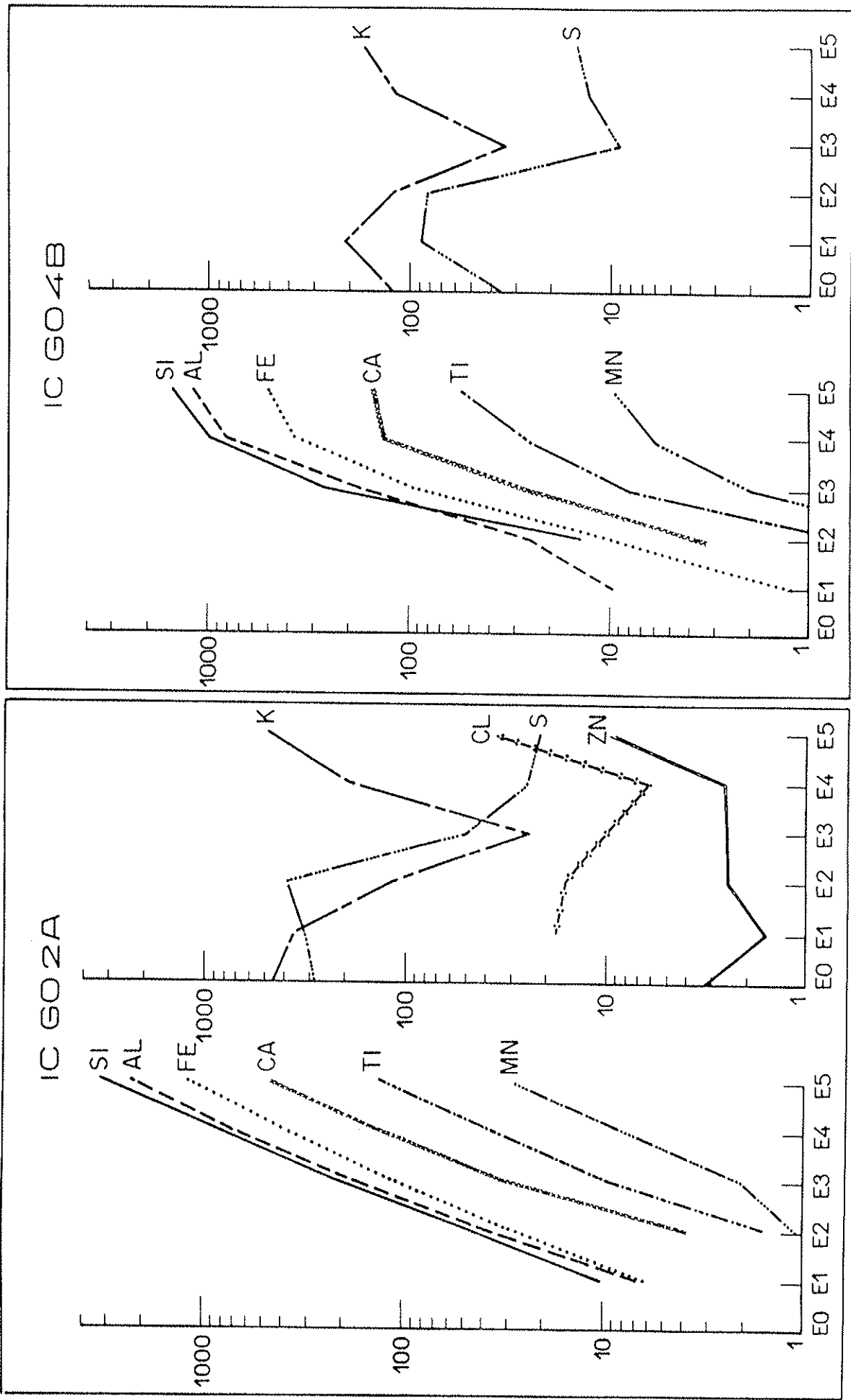


FIG. VIII-2 - CONCENTRAÇÕES EM NG/M<sup>3</sup> EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO AERODINÂMICO OBTIDAS PELOS IMPACTADORES ICGO2A E ICGO4B, AMOSTRADOS EM ITABERAÍ - GOIÁS.

da Grossa (MPG) e Matéria Particulada Inalável (MPI), em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , para os 49 AFG amostrados em Juréia. Nesta Tabela também estão incluídos os dados de amostragem desses AFG .

A Tabela A1-2 apresenta as concentrações elementares medidas pelo PIXE, em  $\text{ng}/\text{m}^3$ , para a fração grossa do aerossol amostrado em Juréia. A Figura VIII-1 coloca o histograma desses dados de AFG de Juréia, tanto para a moda fina quanto para a moda grossa.

Os resultados obtidos com os impactadores em cascata amostrados em Juréia estão na Tabela A1-3, com os IC JI4 e JI3 amostrados na estação permanente de Juréia. Dois outros IC, nomeados JP1 e JP4, foram amostrados na praia de Juréia, e seus resultados estão na Tabela A1-4.

GOIÁS: Os resultados obtidos para os dois IC amostrados em Firmópolis, codificados ICGOL1 e ICGOL2, estão colocados na Tabela A1-5 do Apêndice A1. Os resultados obtidos pelas amostragens de Itaberaí são mostrados na Tabela A1-6, para os IC codificados ICGO2A e ICGO3A ; Tabela A1-7 , ICGO4A e ICGO4B ; Tabela A1-8, ICGO5A e ICGO5B. A Figura VIII-2 mostra a distribuição de tamanho para dois destes IC, os ICGO2A e ICGO4B.

AREMBEPE: Nesta localidade foram amostrados AFS e impactadores. Resultados dos AFS: nas quatro estações de amostragens foram coletados 4 AFS, que receberam os códigos SALV1; SALV 2; SALV3; SALV4, de acordo com a proximidade da praia, sendo SALV1 o mais próximo e SALV4 o mais distante (há aproximadamente 12 km da praia). Estes quatro AFS foram amostrados simultaneamente. A Tabela A1-9 do Apêndice A1 mostra as concentrações elementares obtidas destas amostragens, sendo que do caso 1 ao caso 23 corresponde ao AFS SALV1; do caso 24 ao 45, SALV2; do caso 46 ao 68, SALV3; e

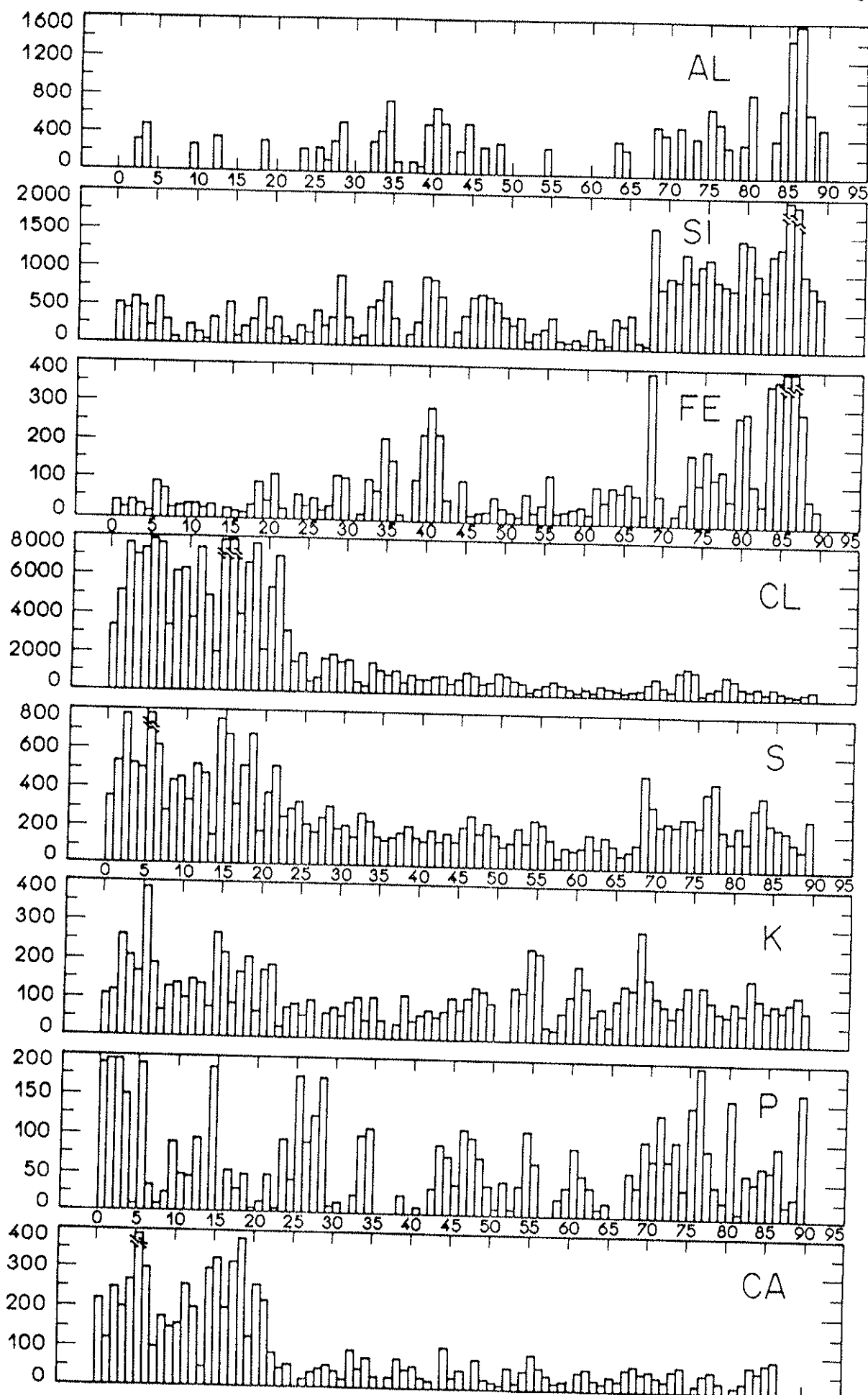


Fig. VIII - 3 - CONCENTRAÇÕES EM  $\text{ng}/\text{m}^3$  PARA OS 4 STREAKERS AMOSTRADOS EM AREMBEPE.  
 CASO 1 a 23 - STREAKER SALV 1; 24 a 45 - SALV 2;  
 46 a 68 - SALV 3; 69 a 90 - SALV 4.

do caso 69 ao 90, AFS SALV4. A Figura VIII-3 mostra estas concentrações. O conjunto destes 4 AFS foi codificado como SALV e tem 90 casos no total.

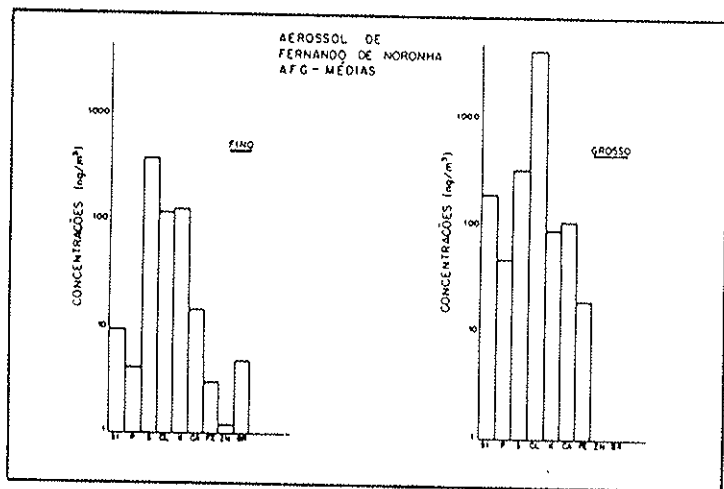


FIG. VIII-4 - Concentrações em ng/m<sup>3</sup> para os AFG amostrados em Fernando de Noronha.

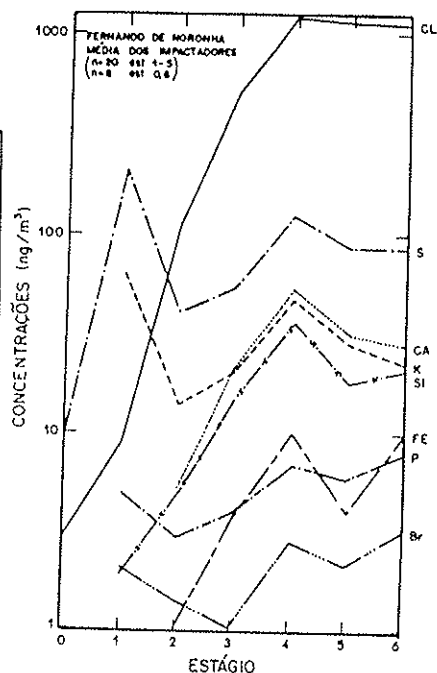


FIG. VIII-5 - Distribuição de tamanho do aerossol de Fernando de Noronha.

A Tabela A1-10 coloca as concentrações médias de cada um dos AFS, bem como a média global das concentrações.

Para os impactadores iremos resumir os dados, colocando os resultados para a fração fina (estágios 0 + 1 + 2 + 3) e para a fração grossa (estágios 4 + 5). A Tabela A1-11 do Apêndice A1 coloca as concentrações em ng/m<sup>3</sup> da fração fina destes IC, junto com a média das concentrações da moda fina de cada estação. A Tabela A1-12 coloca os resultados para a moda grossa.

FERNANDO DE NORONHA: O resultado médio dos 4 AFG amostrados em Fernando de Noronha estão colocados na Tabela A1-13. Esta Tabela

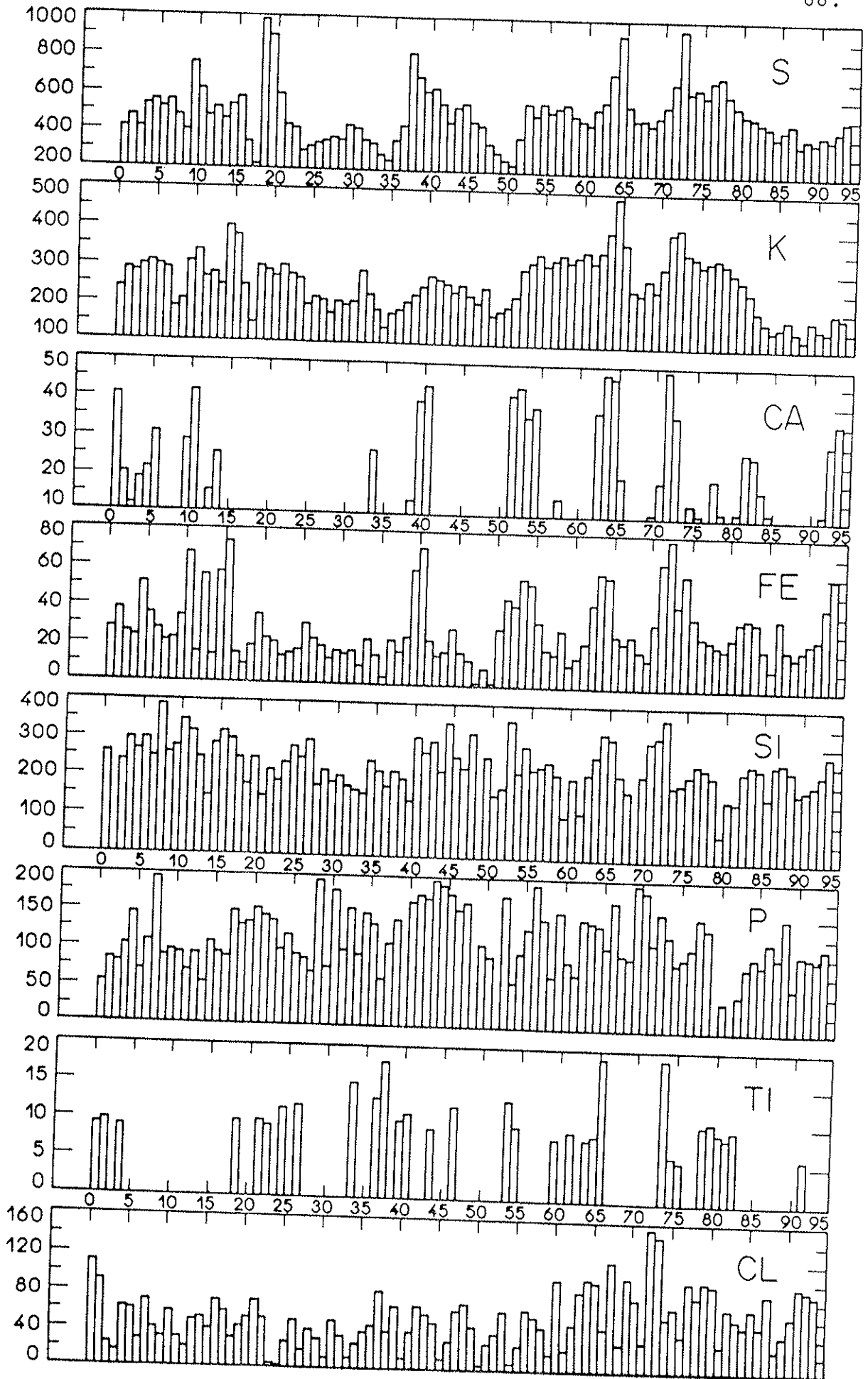


Fig. VIII - 6 - CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES EM  $\text{ng}/\text{m}^3$  MEDIDAS PARA O STREAKER AMOSTRADO NA RESERVA DUCKE, AMAZÔNIA.



também coloca a distribuição de tamanho médio para os 20 conjun-  
tos de impactadores que foram amostrados.

A Figura VIII-4 coloca as concentrações médias em  $\text{ng}/\text{m}^3$  para os AFG amostrados, e a Figura VIII-5 coloca a média das distribuições de tamanho para os IC amostrados em Fernando de No-  
ronha.

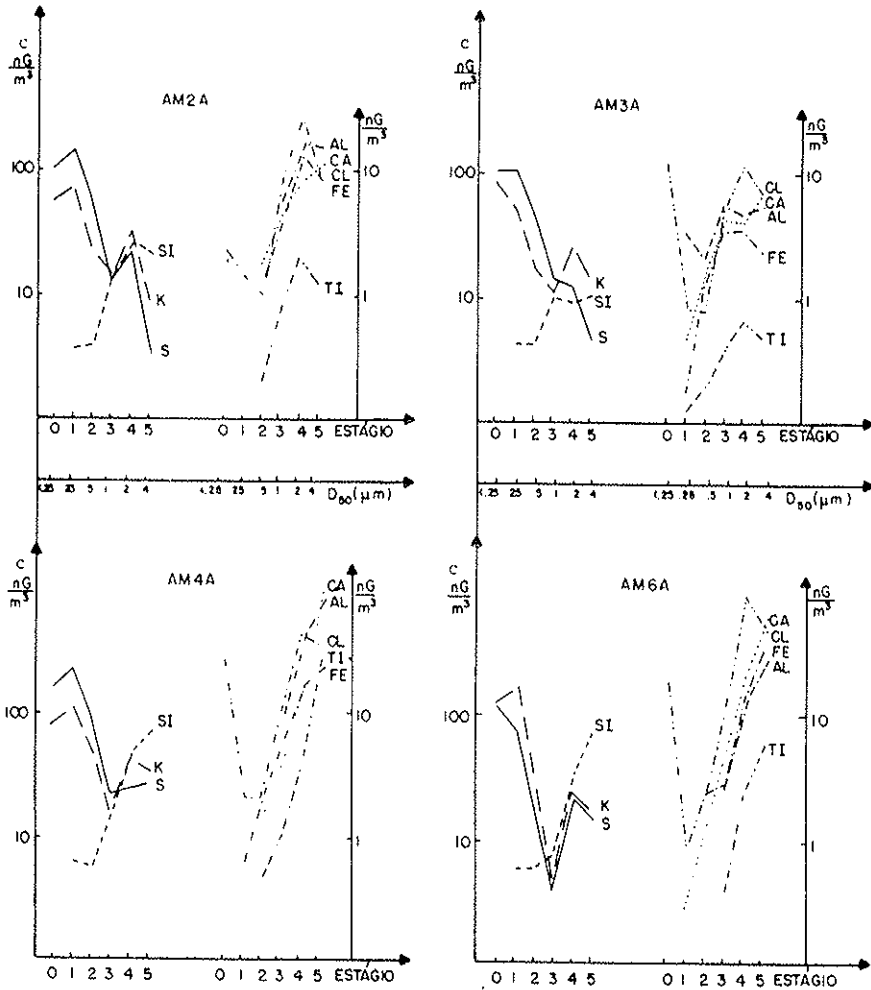


FIG. VIII-7 - Distribuição de tamanho para alguns dos IC amos-  
trados na Amazônia.

AMAZÔNIA: Os resultados do AFS amostrado na Reserva Ducke estão  
colocados na Tabela A1-14 do Apêndice A1. A Figura VIII-6 apre-  
senta estas concentrações em  $\text{ng}/\text{m}^3$ .

Os resultados dos impactadores podem ser visualiza-

dos na Figura VIII-7 para 4 destes IC amostrados na Reserva Ducke. A média dos IC amostrados na Ducke pode ser comparada com o IC amostrado na Torre, através da Figura VIII-8. A Tabela A1-15 coloca os resultados dos IC amostrados, onde integramos os estágios 0, 1, 2 e 3 na moda fina. Os estágios 4 e 5 compõem a moda grossa do aerossol.

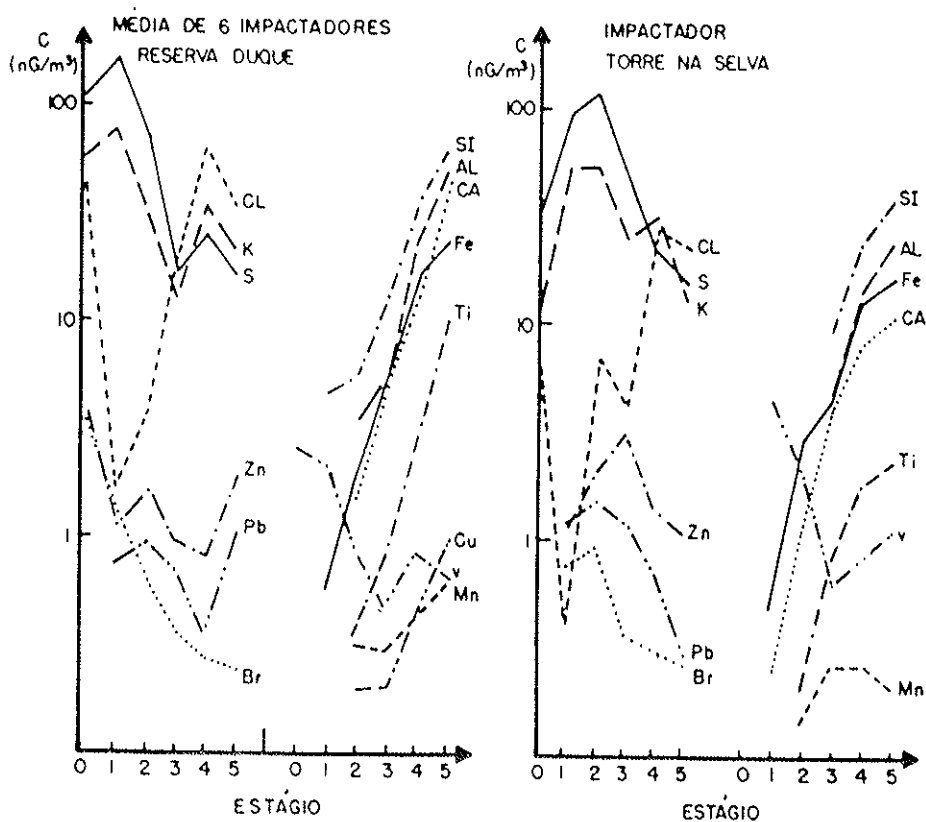


FIG. VIII-8 - Curvas de distribuição de tamanho médio dos IC da Ducke, comparadas com o IC medido na Torre da Bacia Modelo.

A Tabela A1-16 apresenta as concentrações em  $\text{ng/m}^3$ , medidas para os AFG amostrados na Ducke e na Torre. Nesta Tabela estão incluídas as concentrações de C, N e O, medidas pelo PESA.

## VIII-3 — Análise das concentrações dos elementos leves

Os resultados das análises PESA podem ser vistos na Tabela VIII-1, para os AFG amostrados na Ducke e na Torre, em Manaus. Nesta Tabela, vemos as concentrações de carbono, nitrogênio e oxigênio e a soma dos elementos-traços medidos pelo PIXE. Estas concentrações estão apresentadas em  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  e em porcentagem de massa total no filtro fino.

TABELA VIII-1 - CONCENTRAÇÕES NA MODA FINA DOS AFG AMOSTRADOS EM LUGARES REMOTOS E EM QUEIMADAS, NA AMAZÔNIA

	CARBONO		NITROGÊNIO		OXIGÊNIO		$\Sigma Z \geq 13$	
	$\mu\text{G}/\text{M}^3$	(%)	$\mu\text{G}/\text{M}^3$	(%)	$\mu\text{G}/\text{M}^3$	(%)	$\mu\text{G}/\text{M}^3$	(%)
<u>REMOTOS</u>								
TORRE	1.05	55.1	0.12	6.30	0.32	16.8	0.415	21.8
DUCKE 1	6.74	62.7	0.70	6.51	2.51	23.4	0.798	7.42
DUCKE 2	5.33	57.6	0.61	6.59	2.48	26.8	0.833	9.01
<u>QUEIMADAS</u>								
Q1	17590	84.5	191	0.92	2988	14.4	38.09	0.18
Q2	27962	74.4	448	1.19	9060	24.1	100.7	0.27
Q4	13019	79.9	257	1.58	2921	17.9	91.72	0.56
Q5	4655	79.1	83	1.41	1055	17.9	93.9	1.60
Q6	11952	75.7	160	1.00	3609	22.9	67.8	0.40
Q7	35438	75.4	898	1.90	10225	21.8	409.1	0.87
Q8	30019	74.3	743	1.84	9362	23.2	262.4	0.65

A participação dos elementos leves nas estações da Torre é de 78,2% e na Ducke é de 91,8%. Em áreas urbanas esta porcentagem é de cerca de 75% (Wolff, G.T.; 1985). O carbono é levemente enriquecido em relação à biomassa, com uma participação

no aerossol de 58,5% e na biomassa de 45% (Bowen, H.J., 1966). O nitrogênio é mais enriquecido, com uma participação de 6,47% no aerossol e de 3,0% na biomassa. Esses dados nos mostram que podemos ter dificuldades no ajuste da massa total quando houver predomínio de aerossol de florestas, já que a participação dos elementos leves é muito alta e é enriquecida em massa.

Para o aerossol de queimadas, a participação dos elementos leves é de 99,4%, e o carbono é fortemente enriquecido. Esses dados justificam a preocupação com a questão do "inverno nuclear", pois as queimadas de florestas emitem quantidades enormes de carbono para a atmosfera. O nitrogênio no particulado aparece com 1,41%, evidenciando que a maior parte do nitrogênio é emitida no processo de queimadas, na fase gasosa, sob a forma de  $\text{NO}_x$ . As análises de cinzas mostram que pouco carbono e nitrogênio fica nas cinzas.

O MBM vai tentar ajustar as concentrações destes elementos leves, mas os processos de conversão gás - partícula são dominantes na fração fina do carbono, nitrogênio e oxigênio. Este fato evidencia a necessidade do desenvolvimento de um modelo receptor que leve em conta os processos de conversão gás partícula e reações químicas, para identificar as fontes do particulado carbonáceo.

#### VIII-4 -- Análise das curvas de distribuição de tamanho

O impactador em cascata tem a propriedade de separar a matéria particulada em 6 ou 10 faixas de tamanho de partícula. A expressão matemática que ajusta estas distribuições de tamanho (DT) é uma distribuição Log-Normal, tanto para a moda fina quanto para a moda grossa (Suck, S.H. et al; 1977). Portanto, a expressão analítica que deve ajustar estas distribuições pode ser escrita:

$$C(\ln d) = \frac{C_F}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_F} \exp\left\{-\frac{(\ln d - \ln d_{50F})^2}{2 \ln^2 \sigma_F}\right\} +$$

$$+ \frac{C_G}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_G} \exp\left\{-\frac{(\ln d - \ln d_{50G})^2}{2 \ln^2 \sigma_G}\right\} \quad (8-1)$$

onde:

d: diâmetro aerodinâmico da partícula;

C(ln d): valor da concentração medida;

$\sigma_F$ : desvio padrão da distribuição da moda fina;

$\sigma_G$ : desvio padrão da distribuição da moda grossa;

$d_{50F}$ : diâmetro aerodinâmico de massa média para a DT fina;

$d_{50G}$ : diâmetro aerodinâmico de massa média para a DT grossa;

$C_F$ : concentração de normalização da moda fina;

$C_G$ : concentração de normalização da moda grossa.

O cálculo dos parâmetros  $\sigma_F$ ,  $\sigma_G$ ,  $d_{50F}$ ,  $d_{50G}$  é feito através da parametrização Log-Normal das funções de distribuição de tamanho. Para tal, utiliza-se um papel gráfico Log-Probabilidade, no qual uma função Log-Normal transforma-se em uma reta. A Figura VIII-9 ilustra esta técnica para os dados do IC J3 da estação de Juréia, onde foram parametrizados os valores da distribuição Log-Normal para o enxofre na moda fina, e para o Na, Mg, Si, Cl e Ca na moda grossa. Desta curva, é possível extrairmos o valor de  $d_{50}$ , que é o diâmetro aerodinâmico que corresponde a 50% na porcentagem cumulativa de concentração, e o valor de  $\sigma$ , que é a inclinação das retas.

Este procedimento foi feito para todos os IC amostrados, e a Tabela VIII-2 mostra os resultados médios dos parâme-

tros obtidos para as modas fina e grossa das várias localidades amostradas.

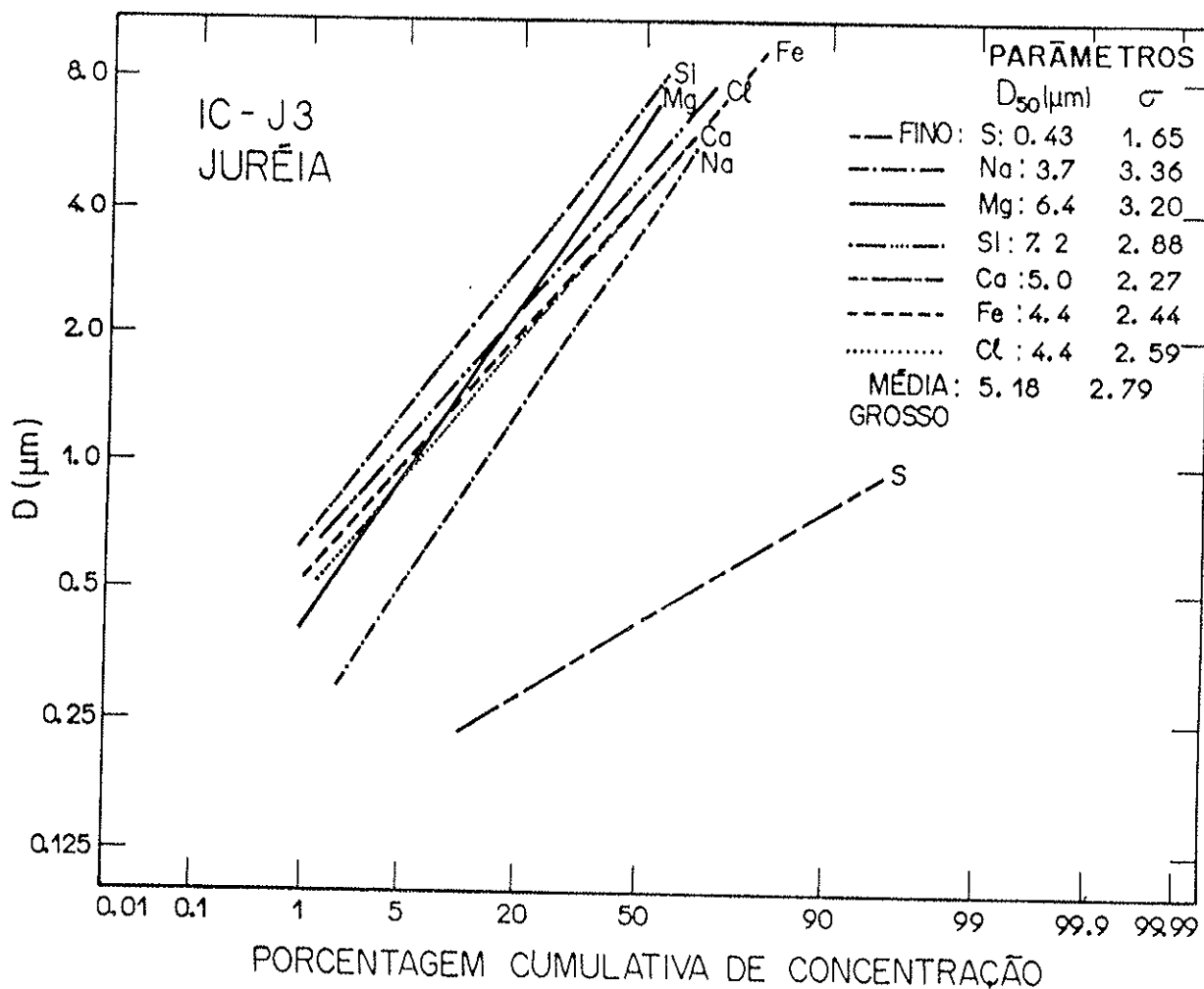


FIG. VIII-9 - Parametrização Log-Normal da distribuição de tamanho do ICJ3 amostrado em Juréia.

Para a moda grossa podemos ver, nestes resultados de parametrização Log-Normal, que em locais fortemente influenciados pelo aerossol marinho,  $d_{50G}$  assume valores de 7,70; 8,95; e 9,18  $\mu\text{m}$ ; evidenciando uma moda de aerossol grosso com diâmetro médio elevado, sem nenhuma alteração nos parâmetros da moda fina nestas localidades. Em, Arembepe, vemos claramente o decréscimo de  $d_{50G}$  ao nos afastarmos da praia. O solo gera um  $d_{50G}$  entre 4 e 8  $\mu\text{m}$ , como podemos ver pelos IC de Goiás e Juréia in-

terior. Na Amazônia, temos  $d_{50G}$  entre 3 e 6  $\mu\text{m}$ , sendo que a cobertura vegetal do solo inibe a emissão de partículas muito grossas pelo solo. A largura da distribuição da moda grossa  $\sigma_G$  é aproximadamente constante para todas as localidades e vale em média  $2,53 \pm 0,30$ .

TABELA VIII-2 - RESULTADOS DOS PARÂMETROS DAS DISTRIBUIÇÕES LOG-NORMAL DOS IMPACTADORES AMOSTRADOS

LOCALIDADE	IC	MODA FINA		MODA GROSSA	
		$D_{50F}$ ( $\mu\text{M}$ )	$\sigma_F$	$D_{50G}$ ( $\mu\text{M}$ )	$\sigma_G$
Juréia - Praia	JP1	0,64	2,00	7,70	3,08
	JP4	0,48	1,60	8,95	2,71
Juréia-Interior	J13	0,43	1,65	5,18	2,79
	J14	0,53	1,47	3,93	2,65
Arembepe-Local nº1	Média	0,33	1,50	9,18	2,66
Arembepe-Local nº2	Média	-	-	4,18	2,18
Arembepe-Local nº3	Média	0,34	3,20	3,95	2,13
Arembepe-Local nº4	Média	0,39	2,93	3,93	2,30
Goiás	IC nº 1	0,30	3,29	6,85	2,60
	IC nº 2	0,25	2,40	5,68	2,08
	IC nº 3	0,18	2,49	7,94	2,92
Amazônia-Ducke	AM 2	0,33	2,01	3,18	2,29
	AM 3	0,35	1,77	3,40	2,69
	AM 4	0,38	1,89	4,38	2,59
	AM 6	0,37	1,93	5,80	2,60
Amazônia-Torre	2B10	0,52	1,72	3,53	2,16

A moda fina em todas as localidades, é dominada pelo enxofre, com participação do potássio nas localidades com influência de florestas. Em Juréia,  $d_{50F}$  é levemente superior às

outras localidades. Em Goiás, o IC nº 3 tem  $d_{50F}$  de  $0,18 \mu\text{m}$ , possivelmente devido a queimadas próximas da região de amostragem, o que faz com que tenhamos um aerossol de conversão gás-partícula com pouco tempo de envelhecimento. Isto gera uma distribuição na moda fina com  $d_{50F}$  menor que  $0,3 \mu\text{m}$ , que é o valor esperado para conversão gás-partícula em aerossóis em equilíbrio (Whitby, K.T.; 1978). O valor constante para  $d_{50F}$  dos 4 IC da Reserva Ducke evidencia a estabilidade do aerossol amostrado nesta estação. O valor médio de  $d_{50F}$  para todas as localidades foi de  $0,39 \pm 12 \mu\text{m}$ .

A Figura VIII-10 apresenta um ajuste de duas Log-Normais feito nos dados experimentais a partir de  $d_{50F}$ ,  $\sigma_F$ ,  $d_{50G}$ ,  $\sigma_G$ , obtidos na parametrização Log-Normal. Foi realizada uma soma das concentrações para os elementos com  $Z \geq 13$ , em cada estágio, foram ajustados por mínimos quadrados os valores das constantes de normalização da expressão (8-1). Nesta Figura vemos que a moda grossa na estação da Torre em Manaus é reduzida, devido à floresta bastante densa nessa localidade, e devido à amostragem ter sido feita a  $\sim 30$  m de altura do solo. Na moda fina, vemos que a da Torre aparece em diâmetros maiores que a da Ducke, resultado devido ao maior envelhecimento do aerossol da Torre em relação ao da Ducke (Whitby, K.T.; 1978).

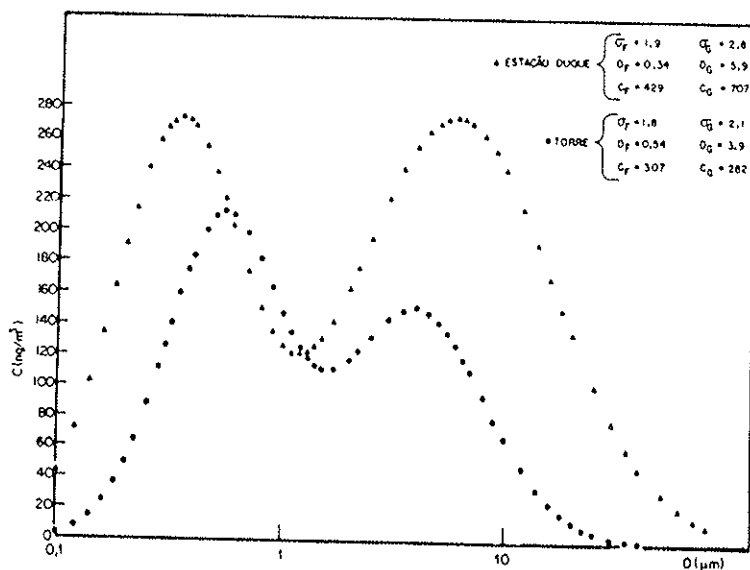


FIGURA 5

FIG. VIII-10 - Ajuste de Log-Normais aos dados de IC da Amazônia.



### VIII-5 – Comparação das concentrações medidas com resultados de outras localidades remotas

Nem sempre é fácil a comparação de concentrações elementares obtidas a partir de amostradores diferentes e de técnicas analíticas diversas. A maioria dos resultados de medidas de aerossóis remotos foi feita com amostradores High-Volume e análise por ativação por nêutrons. Resultados de IC + PIXE são disponíveis para Chacaltaya, para algumas localidades da Suécia e no trabalho de Lawson.

A Tabela VIII-3 ilustra os resultados deste trabalho em comparação com uma compilação de resultados de outras regiões remotas.

Nesta tabela, vemos que os resultados obtidos para os aerossóis antárticos são os mais baixos de qualquer outra região. As concentrações de Fe, Al, Ca, Ti e Mn são extremamente baixas nesta região, devido à cobertura por gelo e à ausência de solo exposto. No verão antártico de 1985, amostramos uma série de AFG e IC nas imediações da estação antártica brasileira, e as concentrações totais de MPI são da ordem de  $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Estes filtros não foram ainda analisados por PIXE.

Os resultados de enxofre para as localidades na Suécia são altos, devido ao transporte de longa distância de poluentes a este país, mesmo para as regiões mais remotas. Os resultados altos para S no meio do Pacífico se devem à emissão deste elemento pelo mar, geralmente na forma de DMS. Em regiões praias, estas emissões se tornam ainda mais importantes devido a arrebentações de ondas, com emissão direta de sulfatos (Maenhaut, W. et al; 1984). Esta é a razão das nossas concen-

trações altas de S em Fernando de Noronha e em Juréia.

A maioria destas localidades se encontra em altitudes elevadas, como em Chacaltaya e Jungfrauoch, com cobertura permanente de neve. Isto reduz a emissão de aerossol pelo solo e pelas folhas da floresta, resultando em concentrações muito mais baixas do que as medidas neste trabalho. O Pb encontrado nas análises de aerossóis suecos e noruegueses provavelmente tem como origem a descarga de automóveis, já que a emissão de Pb é desprezível para as fontes solo, mar ou floresta, como atestam as medidas na Antártica, Groenlândia e no Brasil.

LOCAL	REFERENCIA	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Pb
JUREIA	ESTE TRABALHO	54,9	213	42,1	638	724	126	78,2	10,1	-	6,27	70,2	2,90	6,66	27	-
AMAZÔNIA	ESTE TRABALHO	72,1	100	33,1	403	111	232	55,8	10,9	9,11	1,37	39,2	2,06	1,99	6,1	-
GOIÁS	ESTE TRABALHO	3659	4763	-	580	85,4	1328	794	254	5,87	35,5	1879	13,3	18,1	63,9	-
FERNANDO DE NORONHA	ESTE TRABALHO	-	129	48,1	725	4435	218	124	-	-	-	22,2	-	-	1,2	-
AREMBEPE	ESTE TRABALHO	465	535	60,9	228	2231	124	103	9,35	-	-	119	-	-	3,7	-
ANTÁRTICA (VERÃO)	CUNNINGHAM 1981	0,830	-	-	76,0	6,60	0,610	0,550	0,110	0,013	0,014	0,680	-	0,059	0,035	-
NAMÍBIA (ÁFRICA)	ANNERCAM, 1983	-	-	-	264	616	94,0	425	22,0	4,30	-	246	-	-	-	-
SJÖRANGEN (SUÉCIA)	LANNEFORS, 1983	-	-	-	800	190	76,0	74,0	5,00	2,80	6,70	88,0	1,50	2,40	24,0	21,0
GROENLÂNDIA (VERÃO)	FLYGER, 1978	-	-	-	27,0	10,0	3,8	9,1	0,85	0,09	0,21	6,40	0,08	-	0,18	0,20
CHACALTAYA (BOLÍVIA)	ADAMS, 1983	62,0	200	0,90	34,0	1,40	32,0	28,0	5,20	0,06	0,99	58,0	0,06	0,49	0,90	1,12
JUNGERALUOCH (SUÍÇA)	DAMS, 1976	51,0	-	-	-	7,2	20,0	-	2,40	0,36	1,50	36,0	-	0,88	9,90	4,4
TWIN GEORGES (CANADÁ)	VAN GRIEKEN, 1978	66,0	-	-	-	9,0	54,0	-	5,00	0,59	1,50	71,0	-	0,90	3,80	-
VELEN (SUÉCIA)	LANNEFORS, 1977	-	-	-	650	130	52,0	65,0	4,5	1,7	5,1	72	1,1	1,8	17	14
POLO SUL (AMUNDSEN)	ZOLLER, 1974	0,57	-	-	-	-	0,30	0,50	-	0,005	0,010	0,84	-	0,036	0,030	0,63
PACÍFICO SUL	RAEMDOCK, 1985	87	355	-	300	-	-	-	5,80	-	1,92	90	0,28	3,10	4,7	2,8
NORUEGA	WINCHESTER, 1981	42,8	143	-	-	296	47,9	45,9	3,11	0,66	2,50	51	-	2,30	8,67	5,6
PUNTA ARENAS	LAWSON, 1978b	-	69,2	-	149	1082	15,1	22,1	-	-	-	4,47	1,47	0,51	0,91	-
ZONGO (BOLÍVIA)	LAWSON 1979b	406	875	26,6	55,1	5,37	144	31,8	15,8	-	1,55	197	-	-	1,43	1,14

TABELA VIII-5 - CONCENTRAÇÕES TOTAIS EM  $NG/M^3$  DE AERROSSÔIS REMOTOS AMOSTRADOS EM DIVERSAS LOCALIDADES.

## IX – APLICAÇÃO DA ANÁLISE DE FATORES PRINCIPAIS

### IX-1 – Considerações gerais

A obtenção da estrutura de fontes a partir da variabilidade temporal das concentrações foi feita por AFP. Os resultados do AFS são ideais para este tipo de análise, pois fornecem uma resolução temporal excelente. No caso da Amazônia temos 101 medidas de concentrações elementares (casos), que foram amostrados por 4 horas cada. Em Arembepe temos 4 AFS, de 23 ou 24 casos cada. Em Juréia, temos 49 AFG amostrados, com medidas elementares e gravimétricas, e com separação entre as modalidades fina e grossa.

Foram realizadas cerca de 15 a 20 análises AFP em cada base de dados, antes de chegarmos à solução considerada final. A solução final deve ser uma análise estável, que não deve variar substancialmente com uma mudança de metodologia na análise AFP. Por exemplo, em uma análise particular, podemos trocar os elementos da diagonal principal por estimativas de comunalidades, ou com os maiores valores de correlação para cada elemento. Se a solução é estável, deve fornecer resultados semelhantes. Normalmente, em AFP a escolha da melhor solução é algo arbitrária. Os critérios estatísticos se superpõem a problemas experimentais, como Limites de Detecção, tornando algumas vezes a escolha ambígua.

Quando chegamos a uma solução final, fazemos diversas alterações no procedimento de análise, até nos certificarmos de que é a solução considerada definitiva. Devido ao grande número de casos, e à relativa simplicidade dos fatores, nossas soluções foram todas muito estáveis.

## IX-2 - Resultados de AFP para a Amazônia

O AFS amostrado na Reserva Ducke, em Manaus, tinha originalmente 101 casos. Entretanto, em 7 destes casos foram medidos altas concentrações de V, Cr, Zn e S. É possível que estes casos tenham sofrido contribuições da cidade de Manaus, e foram retirados da análise AFP. Os remanescentes 94 casos foram analisados em 16 diferentes rodadas.

Em todas as análises, dois grupos de elementos sempre se mantiveram coesos (Al, Si, P) e (S, Cl, K). Os elementos Cr e Zn geralmente apareciam em fator isolado dos demais, indicando a possibilidade de que estes elementos sejam provenientes de contaminações elementares no filtro Nuclepore do AFS. A subtração de branco devido à presença de Cr e Zn no Nuclepore foi cerca de 70% das concentrações medidas, reforçando a suspeita de que estes elementos provêm do Nuclepore, e não do aerossol. Por esta razão estes elementos foram retirados da análise. O alumínio e o titânio aparecem com concentrações próximas ao Limite de Detecção, e sua distribuição de frequência é truncada. O alumínio foi detectado em 16 casos, e o titânio em 31 casos. Portanto, a estatística destes elementos é menor que a dos demais.

A Tabela IX-1 apresenta a solução final das análises. Conseguimos explicar 67,2% da variância dos dados, e o próximo fator tem autovalor  $\lambda = 0,94$ , explicando 10,5% da variância. Este próximo fator, que foi truncado, consiste basicamente de titânio com pequenos loadings de Al, Si e Ca, sendo portanto uma possível segunda componente para o aerossol do solo, que não é muito bem caracterizado e estável, sendo excluído da análise final.

TABELA IX-1 – SOLUÇÃO FINAL DA AFP PARA A AMAZÔNIA

		<u>FATOR 1</u>	<u>FATOR 2</u>	<u>FATOR 3</u>
AUTOVALOR		2,82	1,82	1,42
PCT VAR		31,3	20,2	15,8
COMUNALIDADE				
AL	0,84		AL (0,84)	
SI	0,48		SI (0,58)	
P	0,58		P (0,74)	
S	0,82	S (0,46)		S (0,76)
CL	0,54			CL (0,72)
K	0,65	K (0,57)		K (0,57)
CA	0,88	CA (0,89)		
TI	0,48		TI (0,61)	
FE	0,78	FE (0,85)		
IDENTIFICAÇÃO		METEOROLOGIA	SOLO	PLANTAS

A linha PCT VAR indica a porcentagem da variância total que é explicada por aquele fator em particular. A coluna comunalidades exprime a porcentagem da variância de cada elemento que foi explicada pelos fatores retidos. Em cada coluna dos fatores temos os elementos com altos "loadings" dentro daquele fator. Para simplificar só serão apresentados elementos com "factor loadings" maior que 0,50, embora em alguns casos podemos apresentar alguns "factor loadings" tão baixos como 0,30. Os "factor loadings" são a correlação de cada elemento com cada fator.

A última linha da tabela de apresentação dos resultados tenta identificar a fonte relacionada com cada fator. Neste caso, o Fator 1 tem altos loadings para diversos elementos com fontes prováveis distintas. Por essa razão associamos este fa-

tor com a meteorologia, que faz com que a maioria dos elementos varie concomitantemente. O Fator 2 foi identificado como solo, devido à presença de Al e Si. O Fator 3 foi identificado como emissão de plantas, devido à presença de S, Cl e K, que não poderiam ter sido originado de outra fonte.

Em termos de comunalidades, o silício e o titânio têm 48% de suas variabilidades explicadas pelos fatores. Esta menor comunalidade para estes dois elementos talvez seja associada a uma segunda componente de aerossol do solo, que apareceu fracamente em algumas das análises intermediárias. As comunalidades dos demais elementos estão satisfatórias.

Os resultados evidenciam claramente a origem de parte dos aerossóis amazônicos como sendo originária das plantas. A porcentagem da variância explicada pelo aerossol gerado pelas plantas e pelo solo é aproximadamente a mesma (20,2% e 15,8%), sendo que a meteorologia domina a flutuação das concentrações elementares na Reserva Ducke.

### IX-3 - AFP aplicada aos resultados de Arembepe

Em Arembepe temos 4 AFS, amostrados em estações alinhadas à perpendicular da costa, sendo que SALV1 foi amostrado na praia, SALV2 a  $\approx$  3 Km, SALV3 a  $\approx$  7 Km e SALV4 a 12 Km da praia. Este esquema de amostragem permite o estudo do decaimento da importância do aerossol marinho a distâncias cada vez maiores da costa, e para localidades mais longe da praia, o aerossol emitido por plantas deve marcar sua presença.

A Tabela IX-2 apresenta a solução de AFP para os dados amostrados na estação SALV1. Os três fatores retidos explicam 90,9% da variância dos dados, e o próximo fator teria

$\lambda = 0,56$ , e explicaria somente 6,2% da variância.

TABELA IX-2 – RESULTADO DA AFP APLICADA AO AFS SALV1  
AMOSTRADO NA PRAIA DE AREMBEPE

AUTOVALOR		FATOR 1	FATOR 2	FATOR 3
PCT	VAR	5,37	1,88	0,94
COMUNALIDADE		59,6	20,9	10,4
AL	0,92		AL (0,40)	
SI	0,96		SI (0,88)	
P	0,92		P (0,87)	
S	0,96	S (0,92)		
CL	0,98	CL (0,96)		
K	0,99	K (0,92)	K (0,37)	
CA	0,96	CA (0,86)		CA (0,44)
FE	0,75			FE (0,76)
BR	0,76	BR (0,78)		
IDENTIFICAÇÃO		MAR	SOLO	CALCÁREO

Nesta solução, as comunalidades são extremamente elevadas, indicando que o modelo conseguiu explicar perto de 95% da variabilidade da maioria dos elementos. O mar é responsável por 60% da variabilidade dos dados, e o solo explica 30% da variância, separado em dois fatores, um associado ao silício e outro ao cálcio. É comum encontrarmos este tipo de separação da componente do solo em dois fatores: o primeiro relacionado ao solo tipo xisto (rico em Si) e o segundo ao solo do tipo calcáreo (rico em Ca) (Dzubay, T. ; 1980).

A Tabela IX-3 apresenta a solução de AFP para o AFS amostrado na estação SALV2. Os três fatores retidos explicam 76,9% da variância dos dados, e o próximo fator teria autovalor  $\lambda=0,77$ ,



e explicaria 9,6% da variância dos dados.

TABELA IX-3 – RESULTADO DA AFP APLICADA AO AFS SALV 2,  
AMOSTRADO A 3 KM DA PRAIA DE AREMBEPE

AUTOVALOR		FATOR 1	FATOR 2	FATOR 3
PCT	VAR	2,96	1,96	1,23
		37,0	24,5	15,4
COMUNALIDADE				
AL	0,79	AL (0,87)		
SI	0,90	SI (0,94)		
P	0,53		P (0,59)	P (0,40)
S	0,77		S (0,84)	
CL	0,72		CL (0,82)	
K	0,85			K (0,90)
CA	0,77	CA (0,46)		CA (0,72)
FE	0,82	FE (0,89)		
IDENTIFICAÇÃO		SOLO	MAR	PLANTAS

Nesta estação, SALV2, a apenas 3 Km da praia, o mar já deixou de ser o principal responsável pela variabilidade dos dados. O solo aparece claramente, com seus elementos traçadores, e o terceiro fator, com altos "loadings" para P, K e Ca só pode ser associado à emissão de plantas. O enxofre ainda é associado à emissão marinha.

Os resultados da estação SALV3, a 7 Km da praia, são apresentados na Tabela IX-4. Foram retidos 4 fatores, que explicam 91,9% da variância dos dados e o autovetor seguinte tem autovalor de 0,40. A matriz dos "factor loadings" foi apresentada integralmente para um estudo gráfico dos fatores.

Vemos que na estação SALV3, o fator mais importante para explicar a variabilidade dos dados tem altos "loadings" pa

ra P, S, K e Ca, tendo claramente como origem a vegetação. O so

TABELA IX-4 – RESULTADOS AFP DA ESTAÇÃO SALV 3,  
SITUADA A 7 KM DA PRAIA DE AREMBEPE

		FATOR 1	FATOR 2	FATOR 3	FATOR 4
AUTOVALOR		2,80	2,22	1,54	0,79
PCT	VAR	35,0	27,7	19,3	10,0
COMUNALIDADE					
AL	0,98	-0,25	AL (0,94)	0,19	0,03
SI	1,00	0,28	SI (0,90)	-0,12	0,33
P	0,94	P(0,94)	0,03	-0,23	-0,02
S	0,91	S(0,77)	0,08	0,27	S(0,49)
CL	0,94	-0,07	0,23	-0,18	CL(0,92)
K	0,88	K(0,82)	0,11	0,30	-0,33
CA	0,83	CA(0,56)	-0,15	CA(0,70)	0,08
FE	0,86	-0,084	0,17	FE (0,88)	-0,21
IDENTIFICAÇÃO		PLANTAS	SOLO	CALCÁREO	MAR

lo se divide em duas componentes, de xisto e de calcáreo, e o mar é o terceiro fator, já com um "loading" baixo para enxofre. As comunalidades estão excelentes nesta análise.

A Figura IX-1 apresenta na forma gráfica a estrutura dos fatores, extraída a partir da matriz dos "factor loadings", Tabela IX-4. Vemos que quando graficamos o Fator 1 versus o Fator 2, e colocamos espacialmente a localização de cada elemento neste espaço dos dois autovetores, o Fator 1 e o Fator 2 são realmente perpendiculares entre si. O mesmo acontece com o gráfico do Fator 2 versus o Fator 3, mostrando que as duas componentes do solo são ortogonais, e não correlacionadas.

A Tabela IX-5 apresenta a análise AFP na estação

SALV-4. Esta análise explicou 78,4% da variância, e o próximo autovetor tem autovalor  $\lambda = 0,87$ , e explicaria 10,8% da variância.

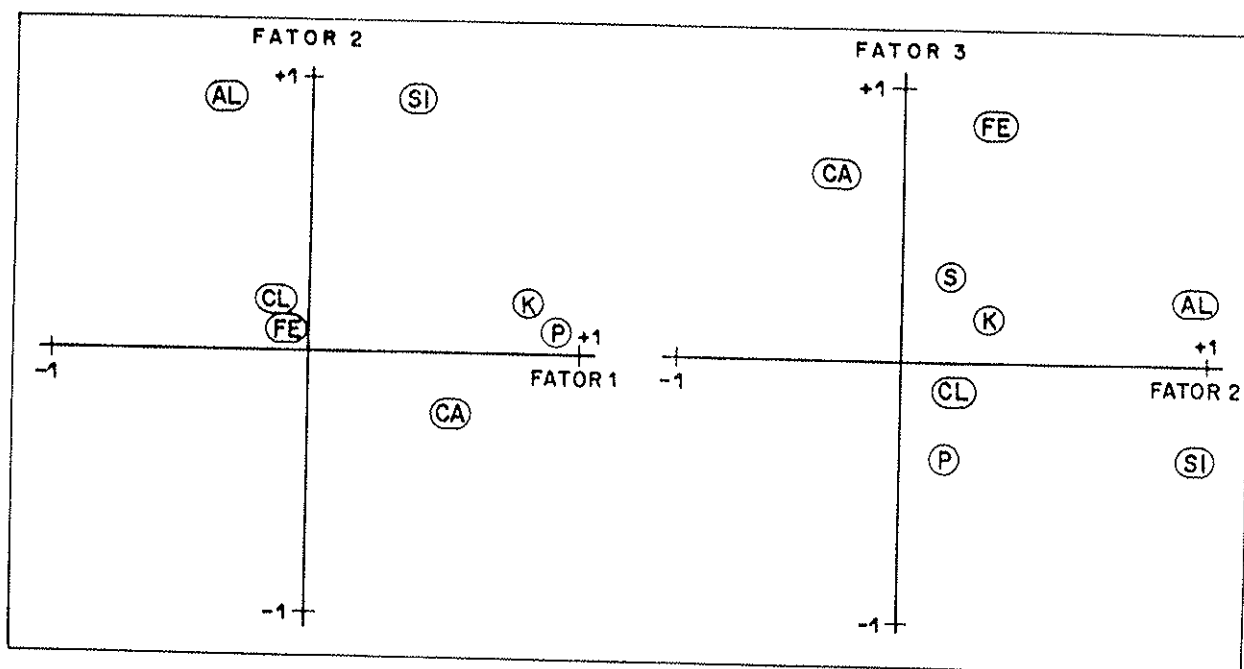


FIG. IX - 1 - GRÁFICO DOS AUTOVETORES F1 VERSUS F2 E F2 VERSUS F3 COM A LOCALIZAÇÃO DE CADA ELEMENTO NESTE ESPAÇO, PARA A ANÁLISE AFP DA ESTAÇÃO SALV 3, EM AREMBEPE.

TABELA IX-5 - RESULTADOS AFP DA ESTAÇÃO SALV 4, SITUADA A 12 KM DA PRAIA DE AREMBEPE

AUTOVALOR		FATOR 1	FATOR 2	FATOR 3
PCT VAR		3,03	2,11	1,13
		37,9	26,4	14,1
COMUNALIDADE				
AL	0,84	AL (0,89)		
SI	0,86	SI (0,91)		
P	0,42		P (0,63)	
S	0,87		S (0,91)	
CL	0,95			CL (0,96)
K	0,82		K (0,82)	
CA	0,71	CA (0,69)	CA (0,40)	
FE	0,80	FE (0,89)		
IDENTIFICAÇÃO		SOLO	PLANTAS	MAR

Vemos que o mar explica apenas 14,1% da variabilidade das medidas, e o enxofre agora é associado com o Fator 2, que tem altos "loadings" para P, S, K e Ca, associado à emissão de plantas. O solo nesta análise apareceu como um fator único, e explica a variabilidade do Al, Si, Ca e Fe.

Em Areembepe, a AFP demonstrou sua capacidade de resolução de fontes, mostrando soluções estáveis e bem definidas. Além das duas fontes conhecidas de aerossóis, o solo e o mar, vemos que a análise AFP mostrou uma terceira fonte, que é associada à produção de aerossóis por plantas, que tem uma estrutura similar à componente extraída por AFP nos dados da Amazônia.

#### IX-4 – Análise AFP dos dados de Juréia na moda grossa

Os 49 AFG de Juréia permitem que seja feita uma análise de AFP separada em cada uma das modas, a fina e a grossa. Isto é importante, pois nestes lugares remotos, a moda grossa domina as concentrações, e acabam determinando a composição dos fatores. A separação nas duas modas fornece uma melhor resolução e determinação das fontes atuantes.

Nesta análise AFP, entramos com a concentração gravimétrica da Matéria Particulada Grossa (MPG) como variável, além das concentrações elementares. O níquel, o cobre e o zinco foram detetados respectivamente em 22, 39 e 32 casos dos 49 amostrados. Suas concentrações estão bastante próximas do Limite de Detecção do PIXE, e por essas razões, estes elementos foram excluídos da análise final.

Os resultados obtidos para a moda grossa do aerosol de Juréia podem ser vistos na Tabela IX-6. Foram retidos 3 fatores, e o próximo fator teria autovalor  $\lambda = 0,94$  e explica

ria somente 7,2% da variância dos dados. Os três fatores retidos explicam 85,1% da variância das concentrações.

TABELA IX-6 – RESULTADOS AFP PARA A MODA GROSSA DE JURÉIA

AUTOVALOR		FATOR 1	FATOR 2	FATOR 3
PCT	VAR	5,89	3,76	1,39
		45,4	29,0	10,7
COMUNALIDADE				
NA	0,91	0,33	-0,06	NA (0,89)
MG	0,90	0,15	0,04	MG (0,93)
AL	1,00	0,03	AL (1,00)	-0,07
SI	0,86	0,01	SI (0,91)	-0,17
P	0,63	P(0,56)	-0,27	0,50
S	0,73	S(0,78)	0,03	0,34
CL	0,79	0,37	-0,13	CL(0,80)
K	0,88	K(0,90)	0,03	0,25
CA	0,88	CA(0,90)	0,10	0,21
TI	0,86	0,04	TI(0,90)	0,19
MN	0,80	MN(0,83)	0,32	0,04
FE	0,90	0,40	FE(0,83)	-0,19
MPG	0,85	MPG(0,84)	0,10	0,35
IDENTIFICAÇÃO		PLANTAS	SOLO	MAR

Vemos que na análise do aerossol grosso de Juréia, é bastante clara a separação entre os três fatores obtidos. A variável MPG tem alto "loading" com o Fator 1, que claramente é o aerossol emitido pelas plantas, pois tem altos "loadings" para P, S, K, Ca, Mn e MPG. A MPG representa em grande parte as concentrações de carbono, desde que a soma das concentrações de sódio a ferro é de  $1946 \text{ ng/m}^3$ , e a MPG vale  $13410 \text{ ng/m}^3$ . Ou seja, os elementos leves compõem 85,5% da massa no particulado grosso em Juréia. O

Fator 2 é claramente o solo, e o Fator 3, com Na, Mg e Cl representa as emissões marinhas.

Para analisar a dependência entre os fatores e obter uma visão gráfica da matriz de "factor loading", a figura IX-2 apresenta o gráfico dos "loadings" no espaço definido pelos autovetores dois a dois. O gráfico do Fator 1 (plantas) versus o Fator 3 (mar) mostra uma dependência entre os dois fatores, representada por um grande número de elementos não alinhados com os autovetores ortogonais. Já o gráfico de F2 (solo) com F3 (mar) mostra claramente a ortogonalidade destas duas fontes. Os fatores das plantas e do solo também são ortogonais.

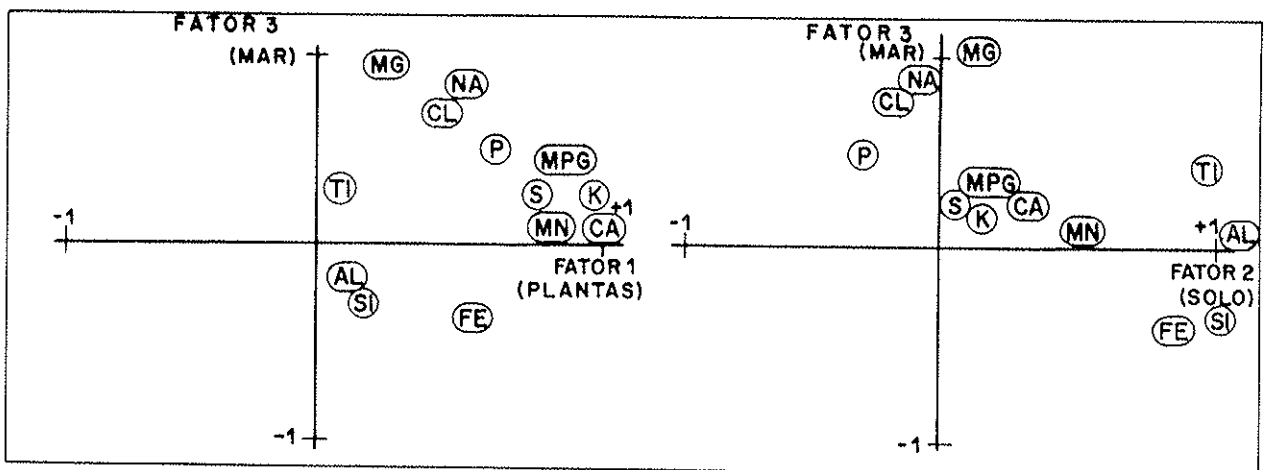


FIG. IX - 2 - GRÁFICOS DOS "FACTOR LOADINGS" NOS AUTOVETORES RETIDOS PARA A MODA GROSSA DO AEROSSOL DE JURÉIA.

A não ortogonalidade dos fatores do aerossol marinho e do emitido pelas plantas talvez possa ser explicado no fator do aerossol marinho, ainda na forma líquida, se depositar na superfície das folhas, e adsorver K, P, S, Ca e Mn. A ação do vento expulsa estas partículas da superfície da folha, e elas são coletadas no amostrador. Esta adsorção é menos provável que aconteça em par-

tículas sólidas como as do solo.

#### IX-5 - Análise AFP dos dados de Juréia na moda fina

Mesmo para os aerossóis remotos uma porcentagem grande da massa do particulado fino é gerada nos processos de conversão gás-partícula (Friedlander, S.K.; 1978). Este fato faz com que o aerossol na moda fina tenha uma dinâmica e uma estrutura mais complexa do que o da moda grossa. O tempo de residência do particulado fino na atmosfera é muito maior do que o do particulado grosso, e neste tempo, cada partícula pode se agregar a outras partículas, de outra fonte. No interior da floresta, abaixo da copa, a velocidade do vento é praticamente nula. Com um tempo de residência que varia de horas a alguns dias, as partículas finas de diferentes fontes se coagulam, ocorre nucleação e condensação, o que mistura a estrutura de fontes.

A Tabela IX-7 apresenta a solução final da AFP para a moda fina de Juréia. Foi possível explicar 90,5% da variância dos dados e foram retidos 4 fatores com autovalor maior que 1. O quinto fator possui  $\lambda = 0,65$ .

Esta análise AFP em relação às outras análises forneceu fatores mais complexos e misturados. No Fator 1, temos altos "loadings" para S, K, Ca e MPF, indicativos de emissão de plantas, e também para Mn e Fe provenientes da emissão do solo. A AFP na moda fina não conseguiu separar estas duas componentes. O Fator 2 tem altos "loadings" para Na, Cl e Mn, fazendo uma associação com o aerossol marinho. O terceiro fator é composto pelo Ca, Ti, Mn e MPG, indicativo de uma componente do solo, composto por calcáreo.

Observamos um quarto fator, com a presença solitária do silício. Não sabemos interpretar completamente este fa-

tor composto de silício. Os resultados de Impactor em Cascata e evidenciaram em várias localidades uma componente de silício para partículas com  $d_p < 0,25 \mu\text{m}$ . A natureza deste silício ainda não

TABELA IX-7 – SOLUÇÃO FINAL DA AFP  
PARA O AEROSSOL DA MODA FINA EM JURÉIA

AUTOVALOR		FATOR 1	FATOR 2	FATOR 3	FATOR 4
PCT	VAR	4,32	2,47	1,94	1,24
		39,3	22,5	17,6	11,3
COMUNALIDADE					
NA	0,70		NA(0,78)		
SI	0,86				SI(0,88)
S	0,94	S(0,96)			
CL	1,12		CL(1,01)		
K	0,94	K(0,97)			
CA	0,66	CA(0,53)		CA(0,36)	
TI	1,18			TI(1,06)	
MN	1,18	MN(0,60)	MN(0,74)	MN(0,46)	
FE	0,82	FE(0,89)			
MPF	0,76	MPF(0,64)			
MPG	0,79			MPG(0,66)	
IDENTIFICAÇÃO		PLANTAS + SOLO	MAR	CALCÁREO	SILÍCIO

é totalmente clara. Pitchford (Pitchford, M. et al; 1981) sugere que elas são realmente provenientes do solo e geradas por processos mecânicos. Lannefors (Lannefors, H. , et al; 1977), que também observou este fenômeno, sugere que estas partículas ultrafinas de silício sejam o resultado de fortes processos de remoção de partículas grossas, o que deslocaria a distribuição de partículas para diâmetros menores. Pelos dados dos dois autores, e pelos nossos resultados, este silício ultrafino não pode ter como origem processos de combustão, pois necessariamente teria que vir acompanhado de enxofre, potássio e carbono.



Nesta análise, o manganês se dividiu em três fatores, o primeiro associado à plantas + solo, o terceiro associado com calcáreo. No segundo fator, vemos a associação do manganês com o aerossol marinho na moda fina, cuja razão não é bem compreendida. A presença forte do Na e do Cl neste fator torna clara a sua origem.

O Fator 1 explica 39,3% da variância dos dados, e é neste fator que a MPF se situa. Além de interpretarmos este fator como solo + plantas, podemos associá-lo com a variação das concentrações devida a fatores meteorológicos, pois ele tem altos "loadings" para diversos elementos. A AFP não conseguiu resolver as componentes deste fator. Suspeitamos que ele possa ser separado em (S, K, MPF) e (Ca, Mn, Fe), mas nossas tentativas neste sentido não foram estatisticamente significantes.

Apesar dessas dificuldades, a comunalidade de todas as variáveis foi satisfatória, e o modelo explicou 90,5% da variabilidade das concentrações. A natureza da emissão marinha foi clara, mesmo levando-se em conta que são partículas finas.

#### IX-6 – Resultados da aplicação da Regressão Stepwise

O modelo receptor da regressão "stepwise" é independente do modelo de AFP e do MBM. Seus resultados serão apresentados neste capítulo porque reforçam as conclusões obtidas da AFP e validam as assinaturas de fontes a serem utilizadas pelo MBM no próximo capítulo.

Na regressão "stepwise", ajustamos por mínimos quadrados um modelo do tipo:

$$MPG = A + B_1T_1 + B_2T_2 + B_3T_3$$

onde MPG é a Matéria Particulada Grossa, medida pela gravimetria, e  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  são concentrações elementares, medidas pelo PIXE de elementos traçadores das fontes 1, 2 ou 3. Os coeficientes de regressão  $B_i$  fornecem a participação do traçador  $T_i$  na fonte  $i$ , e o produto  $B_i \times \overline{T_i}$  fornece o impacto médio da fonte  $i$  no aerossol amostrado.

As fontes a serem investigadas são as que foram evidenciadas pela AFP: plantas, mar e solo. Como elementos traçadores para cada fonte teremos:

Plantas: K, Ca;

Mar: Na, Mg, Cl, S;

Solo: Al, Si, Fe e Ti.

Os cálculos de regressão "stepwise" só foram possíveis no aerossol da moda grossa de Juréia. Nas demais localidades, não medimos concentrações gravimétricas. Para a moda fina de Juréia, a análise AFP mostra que ocorreu uma mistura entre as várias componentes. Desta maneira, não pudemos realizar a análise de regressão na moda fina de Juréia e identificar os coeficientes de regressão univocamente com as fontes.

Realizamos então cerca de 60 regressões na moda grossa de Juréia, correspondendo às várias combinações possíveis dos traçadores. Por exemplo, se calcularmos a regressão:

$$MPG = A + B_{\text{plantas}} \times K + B_{\text{mar}} \times Cl + B_{\text{solo}} \times Fe$$

teremos o resultado:

ELEMENTO	$B \pm \sigma_B$	SIGN. B	1/B (%)
K	$96,64 \pm 15,03$	0,000	1,035
Cl	$2,02 \pm 0,63$	0,003	49,43
Fe	$17,67 \pm 13,06$	0,184	5,659

O coeficiente A resultou em  $3759 \pm 1012 \text{ ng/m}^3$  e o  $R^2$  do ajuste foi 0,75. Todos os coeficientes foram significantes segundo o Test T de Student e o Teste F. Isto significa que, em Juréia grosso, é satisfatório tentarmos explicar a MPG a partir de três fontes, com traçadores K, Cl e Fe. A coluna 1/B (%) fornece a participação de cada elemento em sua respectiva fonte, em porcentagem. Por exemplo, no cloro o modelo nos forneceu uma participação em massa de 49,4% no aerossol marinho. A assinatura a ser utilizada em MBM fornece uma participação de 55%.

Para os traçadores relacionados à fonte plantas, os resultados médios dos coeficientes de regressão nos fornecem os resultados da Tabela IX-8. Esta tabela também apresenta a assinatura a ser utilizada neste trabalho nos cálculos do MBM e os dados de 4 referências sobre a participação de K e Ca nas plantas em porcentagem em massa.

TABELA IX-8 - RESULTADOS DA REGRESSÃO "STEPWISE" PARA AS CONCENTRAÇÕES DO PARTICULADO GROSSO DE JURÉIA E A FONTE PLANTAS

TRAÇADOR DAS PLANTAS $1/B_{\text{PLANTAS}} (\%) \rightarrow$	K	Ca
	$1,04 \pm 0,4$	$1,61 \pm 0,68$
Média das Referências	$1,31 \pm 0,49$	$1,15 \pm 0,75$
BEAR (GIMNOSP)	0,63	0,65
BEAR (ANGIOSP)	1,40	1,80
BOWEN	1,40	1,80
FERNS	1,80	0,37
MBM NESTE TRABALHO	1,51	0,65

Para o potássio, o resultado obtido para a sua participação nas plantas foi de 1,04%. Se compararmos este resultado com as quatro referências citadas na tabela, apesar das grandes flutuações nos dados das referências, a concordância é razoável em termos médios. A assinatura a ser utilizada em MBM neste trabalho tem 1,51% de potássio nas plantas. Os dados das referências para o cálcio flutuam bastante, e vemos que para Juréia a composição de angiospermas concorda dentro de 40%, tanto para o cálcio quanto para o potássio.

Para o aerossol marinho, utilizamos como traçadores o Na, Mg, Cl e o S. Os resultados obtidos estão colocados na Tabela IX-9, junto com a assinatura a ser utilizada neste trabalho e os valores de 4 referências.

TABELA IX-9 - RESULTADOS DA REGRESSÃO "STEPWISE" PARA A FONTE MARINHA, EM CONFRONTO COM DADOS DE ALGUMAS REFERÊNCIAS

TRACADOR DO MAR	NA	Mg	Cl	S
$1/B_{MAR} (\%)$	$18,6 \pm 1,7$	$2,97 \pm 1,49$	$41,2 \pm 7,7$	$3,19 \pm 1,24$
Média das referências	$28,3 \pm 10,7$	$3,45 \pm 1,51$	$42,3 \pm 16,9$	$3,00 \pm 0,35$
FRIEDLANDER	30,6	3,70	55,0	2,60
TUREKIAN	10,8	1,29	19,4	-
COOPER	40,0	4,80	40,0	3,30
DZUBAY	31,0	4,00	55,0	3,00
MBM NESTE TRABALHO	29,0	3,81	55,0	4,55

Para o sódio, o valor extraído das concentrações do aerossol é cerca de 35% inferior à média das referências. Lembrando que a absorção de raios-X para o sódio e o magnésio leva a uma incerteza da ordem de 30% nas suas concentrações, o resultado pode ser considerado satisfatório.

Para o magnésio, a discrepância é de 14%, que fica dentro dos desvios experimentais. Para o cloro, a média das quatro referências fornece uma participação de 42,3%, contra 41,2% extraído das concentrações pela regressão stepwise. Na assinatura de MBM a ser utilizada, esta participação será de 55,0%, ou seja, 25% acima do resultado stepwise. Dada a grande flutuação nas quatro referências, consideramos que o resultado para o cloro foi satisfatório. Para o enxofre, a média das três referências vale 3,00, contra 3,19 do nosso resultado. O valor a ser utilizado no MBM está cerca de 30% acima do determinado pela regressão stepwise.

Para o aerossol com origem no solo, os resultados das regressões estão colocados na Tabela IX-10, junto com dados de cinco referências.

TABELA IX-10 - RESULTADOS DA REGRESSÃO "STEPWISE" PARA O AEROSSOL DE ORIGEM DO SOLO, EM CONFRONTO COM RESULTADOS DAS REFERÊNCIAS

TRAÇADOR DO SOLO $1/B_{\text{SOLO}}(\%)$	FE	SI	A%	TI
	$4,39 \pm 3,74$	$26,0 \pm 6,50$	$3,93 \pm 0,32$	$0,31 \pm 0,11$
média das referências	$4,48 \pm 0,96$	$26,4 \pm 4,35$	$7,76 \pm 0,56$	$0,52 \pm 0,18$
FRIEDLANDER	5,00	27,7	8,10	0,44
AHRENS	5,60	28,2	8,20	0,57
COOPER	4,78	29,7	7,20	0,82
BEAR	3,80	-	7,10	0,38
DZUBAY	3,20	20,0	8,20	0,40
MBM NESTE TRABALHO	4,48	20,2	8,29	0,50

O ferro teve um resultado dentro de 2,0% em relação à média das referências e à assinatura que utilizaremos no MBM. Esta excelente concordância indica o ferro como o melhor traçador da fonte solo. Para o silício, o resultado médio das cin-

co referências fornece uma participação de 26,4%, contra 26,0% do resultado stepwise. Novamente, uma concordância dentro de 2% nos nossos resultados. Em relação à participação a ser utilizada no MBM, a discordância no silício é de 23%. Para o alumínio, o resultado stepwise foi 50% menor que a média das referências. Isto pode indicar um solo pobre em alumínio na região de Juréia, ou um enriquecimento no aerossol para este elemento. O mesmo acontece para o titânio.

A regressão stepwise forneceu resultados coerentes da participação de cada elemento em sua respectiva fonte, partindo somente das concentrações medidas no aerossol. Dentro de uma precisão média de 30% os resultados concordam com os dados fornecidos pela literatura.

Outro resultado que pode ser obtido da regressão stepwise é a participação da fonte na concentração total medida. Para isto, basta multiplicar o coeficiente de regressão  $\overline{B}_i$ , pela concentração média do elemento  $\overline{C}$ . A contribuição média, em  $\text{ng/m}^3$  das fontes do aerossol grosso de Juréia, pode ser vista na Tabela IX-11.

Para cada traçador utilizado, foi calculada a contribuição em  $\text{ng/m}^3$  da fonte correspondente, e calculamos a contribuição média prevista por cada traçador.

A última coluna da Tabela IX-12 fornece a porcentagem de participação de cada fonte na massa total predita pelo modelo. A concentração gravimétrica medida ficou dentro de 10% do resultado do modelo, e vemos que o coeficiente A, que é a massa não explicada pelas fontes, vale  $3470 \pm 136 \text{ ng/m}^3$ , ou seja, 28,5% da massa predita pelo modelo. A razão deste termo aditivo foi identificada como sendo devida a problemas de atração eletrostática durante a análise gravimétrica dos filtros.

TABELA IX-11 - PARTICIPAÇÃO EM  $\text{NG/M}^3$  DE CADA FONTE OBTIDA PELA REGRESSÃO STEPWISE NO AEROSSOL GROSSO DE JURÉIA

FONTE	TRACADOR	$(\bar{B} \times \bar{C})$ ( $\text{NG/M}^3$ )	MÉDIA FONTE ( $\text{NG/M}^3$ )	% FONTE
PLANTAS	K	7378 $\pm$ 2838	5033 $\pm$ 1489	41,3 $\pm$ 12,2
	Ca	4142 $\pm$ 1749		
MAR	Na	3208 $\pm$ 292	2677 $\pm$ 219	22,0 $\pm$ 1,8
	Mg	3532 $\pm$ 1771		
	Cl	1845 $\pm$ 342		
	S	5872 $\pm$ 2281		
SOLO	Fe	1049 $\pm$ 893	1001 $\pm$ 72	8,22 $\pm$ 0,59
	Si	366 $\pm$ 91,3		
	Al	1471 $\pm$ 122		
	Ti	2025 $\pm$ 721		
INDETERM.	A	3470 $\pm$ 136	3470 $\pm$ 136	28,5 $\pm$ 1,12
TOTAL MODELO			12181 $\pm$ 5954	
TOTAL MEDIDO			13580	

A pesagem destes filtros de Juréia foi feita na balança do Accelerador Pelletron, e os procedimentos de neutralização de cargas eletrostáticas só recentemente foram estabelecidos. Estimamos que nossas massas gravimétricas de Juréia tenham um erro sistemático de 30%, o que foi evidenciado na análise stepwise.

A participação de cada fonte no aerossol evidencia a floresta como a fonte mais importante na moda grossa do aerossol de Juréia. Na análise AFP a floresta era o fator mais importante para explicar a variabilidade da concentração do aerossol. O mar e o solo são as outras duas fontes de aerossóis para Juréia, evidenciadas pela AFP e confirmadas pela análise de regressão stepwise.

## X – APLICAÇÃO DO MODELO DE BALANÇO DE MASSA

### X-1 – Formatação da apresentação dos resultados MBM

Dentro da análise MBM, iremos obter quantitativamente a estrutura de fontes obtida para cada local amostrado. Para os resultados de Impactadores em Cascata, separamos as concentrações em duas faixas de tamanho: fina (para  $d < 2,0 \mu\text{m}$ ) e grossa ( $d \geq 2,0 \mu\text{m}$ ). No caso do particulado fino integramos os estágios 0, 1, 2 e 3. Para o particulado grosso, somamos os estágios 4 e 5. No caso dos AFG, a separação nestas duas modas já é feita pelo amostrador. Os dados de AFS representam o particulado total, com um corte superior da ordem de  $12 \mu\text{m}$ .

Foram utilizadas as mesmas assinaturas de fontes para todos os locais e amostradores, que são as assinaturas de solo, mar e plantas da Tabela IV-2. Evidentemente, existem variações na composição do solo e das plantas, que irão se refletir nos ajustes do MBM. Nem sempre os fracionamentos dos elementos do solo, principalmente Al e Si, são os mesmos para as várias regiões. A granulidade, a composição mineral e a umidade do solo afetam os fracionamentos de Al e Si. O aerossol marinho normalmente tem uma composição mais uniforme.

Além das três fontes evidenciadas pela AFP e que serão ajustadas pelo MBM, adicionamos uma quarta fonte, constituída de sulfato. Esta fonte adicional é necessária para ajustar as concentrações de enxofre que tiveram origem na conversão gás-partícula, de  $\text{SO}_2$  para  $\text{SO}_4$ . Esta fonte de sulfato só contribui com enxofre e oxigênio e é importante na moda fina do aerossol, onde se concentra a transformação de  $\text{SO}_2$  gasoso para



SO<sub>4</sub> no particulado.

A Tabela X-1 mostra um exemplo de saída dos resultados do MBM para a fração grossa do IC de código 1B10 (ICAM1BG), amostrado na Reserva Ducke em Manaus. Todas as concentrações são expressas em ng/m<sup>3</sup>.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	SO4
LV	Ø	148.6	--	1721.5	227.2	1468.4	25.9
AL	1	3.7	18.Ø	32.3	31.7	Ø.6	--
SI	1	9.7	119.Ø	77.7	77.1	Ø.6	--
P	1	1.Ø	7.7	6.4	Ø.4	6.1	--
S	1	1.9	18.2	18.2	Ø.1	5.2	12.9
CL	1	1.Ø	7.6	6.7	Ø.1	6.6	--
K	1	3.4	22.4	28.2	3.4	24.8	--
CA	1	2.2	17.4	17.7	7.Ø	1Ø.7	--
TI	Ø	1.Ø	3.1	1.9	1.9	--	--
MN	Ø	Ø.1	--	1.6	Ø.3	1.2	--
FE	1	2.Ø	17.9	17.5	17.1	Ø.4	--
NI	Ø	--	--	--	--	--	--
CU	Ø	--	--	Ø.1	--	--	--
ZN	Ø	Ø.9	9.2	Ø.2	--	Ø.2	--
		MASSA=	--	1931.	367.	1525.	39.
		ERRO =		124.	25.	122.	6.
		FRAÇÃO=		1ØØ.Ø%	19.Ø%	79.Ø%	2.Ø%

TABELA X-1 - Resultados MBM para o IC 1B10 moda grossa, amostrado na Reserva Ducke em Manaus.

Na coluna dos elementos, temos na primeira linha os elementos leves, representados por LV, que são o C, N e O. A coluna IN? indica se o elemento entrou ou não no ajuste de mínimos quadrados. Nesta análise, praticamente todos os elementos medidos entraram no ajuste. A coluna SIGMA indica a variância na medida da concentração. A coluna MEDIDO indica a concentração em ng/m<sup>3</sup> medida para cada elemento. A coluna CALC mostra a concentração calculada pelo modelo para cada elemento.

As três colunas SOLO, PLANTA e  $SO_4$  indicam a concentração em  $ng/m^3$  atribuída a cada uma das fontes. A concentração CALC é a soma das colunas de todas as fontes. A linha MASSA é a soma das concentrações totais de cada coluna, ou seja, é a contribuição em  $ng/m^3$  de cada fonte, e do modelo global. A linha ERRO indica o desvio padrão de cada contribuição calculada pelo MBM. A linha FRAÇÃO indica a porcentagem da massa calculada que é atribuída a cada uma das fontes. Neste exemplo, 19% da massa calculada veio do solo, 79% das plantas e 2,0% veio da fonte sulfato.

O mais importante na interpretação da análise MBM é confrontar as colunas MEDIDO e CALC. Se o modelo se ajusta ao aerossol, ele deve fornecer corretamente as concentrações elementares da maioria dos elementos. Neste caso, o alumínio medido na atmosfera foi  $18,0 ng/m^3$  e o modelo forneceu  $32,3 ng/m^3$ , dos quais  $31,7 ng/m^3$  vieram do solo;  $0,6 ng/m^3$  veio da fonte plantas, e a contribuição da fonte sulfato para o alumínio foi zero. Nesta análise, o modelo MBM conseguiu explicar com boa precisão as concentrações de P, S, Cl, K, Ca, Ti e Fe. Os elementos com origem de plantas foram bem explicados nesta análise. O alumínio e o silício não conseguiram ser preditos dentro dos erros experimentais.

Os elementos Ni, Cu e Zn foram detectados em concentrações muito baixas, da ordem de 0,5 a  $20 ng/m^3$ , e em todas as análises MBM eles estão muito acima das concentrações calculadas pelo modelo. Este enriquecimento de Ni, Cu e Zn em aerossóis remotos, em relação às suas fontes naturais, acontece em todas as medidas de aerossóis remotos (Adams, F. et al; 1980; Meszáros, E. et al; 1978). As razões deste enriquecimento são desconhecidas, e o efeito é claramente visível em to

dos os nossos modelamentos.

Como foram realizadas 56 análises de MBM, neste capítulo discutiremos apenas as mais relevantes para cada local, rementendo os demais resultados MBM para o Apêndice A2.

### X-2 - Resultados MBM para Juréia

A Tabela X-2 apresenta os resultados da análise MBM para a média das concentrações na moda grossa amostrada pelos AFG em Juréia.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	PLANTA	S04
LV	0	382.5	--	4867.1	443.1	396.9	3803.9	223.2
NA	1	386.3	559.0	397.9	376.1	15.8	6.0	--
MG	1	35.4	102.0	69.0	49.4	12.0	7.7	--
AL	0	39.4	54.9	91.1	33.5	55.4	2.1	--
SI	1	66.1	93.3	156.6	21.0	134.8	0.9	--
P	0	16.6	42.1	10.4	--	0.6	9.8	--
S	1	76.2	185.0	185.0	59.0	0.2	14.5	111.3
CL	1	71.0	711.0	722.2	713.5	0.2	8.5	--
K	1	32.5	76.6	80.5	14.9	6.0	59.6	--
CA	1	42.7	65.7	65.1	25.1	12.3	27.7	--
TI	0	4.6	6.1	4.0	0.6	3.4	--	--
MN	0	1.9	2.4	3.3	--	0.6	2.7	--
FE	1	15.3	47.4	34.6	4.1	29.9	0.6	--
NI	0	0.9	1.5	0.1	--	--	--	--
CU	0	4.2	3.8	0.1	--	0.1	0.1	--
ZN	0	24.9	19.0	0.5	--	0.1	0.4	--
BR	0	6.3	15.9	2.6	2.5	--	0.1	--
		MASSA=	13580.	6691.	1743.	668.	3944.	335.
		ERRO =		2078.	172.	235.	2045.	231.
		FRAÇÃO=		100.0%	26.1%	10.0%	58.9%	5.0%

TABELA X-2 - Resultados MBM para a média dos AFG de Juréia, moda grossa.

Nesta análise, a concentração dos elementos predominantemente de origem marinha, Cl, Na e Mg foi razoavelmente bem explicada, com uma diferença de 30% para Na e o Mg, que corresponde à precisão estimada da análise PIXE para estes ele

mentos. O cloro foi ajustado dentro de 2%. O cálcio foi emitido significativamente pelas 3 fontes, com predominância do mar e da emissão de plantas, e sua concentração foi predita dentro de 1%. Para os elementos majoritários no solo, Al, Si, Ti e Fe, a concordância não foi tão boa. Para o Al e o Si, o desvio foi de 60%, e para o Ti e o Fe de 30%. Os elementos emitidos principalmente pelas plantas foram bem preditos, com exceção o fósforo. O potássio foi predito dentro de 5%, o mesmo para o cálcio. O manganês, mesmo com uma concentração muito baixa ( $2,4 \text{ ng/m}^3$ ), foi explicado com 30% de discordância.

Em relação à massa total medida,  $13580 \text{ ng/m}^3$ , se subtrairmos os 30% de erro sistemático devido aos efeitos eletrostáticos, conseguimos prever 70,5% da massa medida, o que é um bom resultado em termos gravimétricos.

A Tabela X-3 mostra o ajuste MBM feito para a moda fina do aerossol de Juréia, amostrado pelos 49 AFG. O mar contribui agora com 0,1% da concentração predita, e a concentração de cloro que tem origem marinha é de somente  $1,3 \text{ ng/m}^3$ . Os elementos do solo, Si, Ti e Fe, foram bem preditos, e os elementos originários na emissão de aerossol por plantas, S, Cl, K, Ca e Mn, com exceção do Ca, foram todos bem preditos. Como esperado, vemos que a participação da fonte sulfato na moda fina é importante e contribui neste caso com 29% da massa calculada. As plantas são responsáveis por 59,2% da massa total calculada para Juréia. Em termos de massa gravimétrica, se descontarmos o erro sistemático de efeitos eletrostáticos, o MBM conseguiu prever 74% da concentração do particulado fino, o que consideramos um resultado satisfatório.

Na estação da praia de Juréia, junto ao mar, foi a mostrado um AFG cujos resultados da análise MBM para a fração

grossa estão na Tabela X-4.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	PLANTA	S04
LV	Ø	263.2	--	3821.9	Ø.8	321.3	261Ø.6	889.2
NA	Ø	126.Ø	123.Ø	16.7	Ø.7	12.8	3.2	--
MG	Ø	1.4	--	19.4	Ø.1	9.7	9.6	--
AL	Ø	4.5	--	46.Ø	Ø.1	44.9	1.1	--
SI	1	84.7	12Ø.Ø	11Ø.2	--	1Ø9.1	1.Ø	--
P	Ø	1.1	--	11.3	--	Ø.5	1Ø.8	--
S	1	285.Ø	453.Ø	453.Ø	Ø.1	Ø.2	9.2	443.5
CL	1	12.2	13.1	13.1	1.3	Ø.1	11.7	--
K	1	43.9	49.1	49.Ø	--	4.8	44.1	--
CA	Ø	8.5	12.5	29.Ø	--	9.9	19.Ø	--
TI	Ø	3.3	4.Ø	2.7	--	2.7	--	--
MN	Ø	3.1	3.8	2.6	--	Ø.5	2.1	--
FE	1	19.1	22.7	24.9	--	24.2	Ø.7	--
NI	Ø	Ø.6	1.4	--	--	--	--	--
CU	Ø	3.3	2.9	Ø.1	--	Ø.1	Ø.1	--
ZN	Ø	7.7	8.4	Ø.4	--	Ø.1	Ø.3	--
BR	Ø	--	--	Ø.1	--	--	Ø.1	--
MASSA=		883Ø.Ø	46Ø1.	4.	542.	2724.	1333.	
ERRO =			2884.	41.	3ØØ.	2738.	857.	
FRAÇÃO=			1ØØ.Ø%	Ø.1%	11.8%	59.2%	29.Ø%	

TABELA X-3 - Resultados MBM da moda fina do aerossol de Juréia.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	PLANTA	S04
LV	Ø	1332.3	--	18683.2	4856.8	1Ø46.8	12362.4	417.3
NA	1	939.3	3535.Ø	4179.2	4122.4	41.7	15.1	--
MG	Ø	1Ø5.4	--	618.2	541.2	31.7	45.4	--
AL	Ø	39.6	--	518.9	367.6	146.1	5.2	--
SI	1	69.3	549.Ø	59Ø.1	229.9	355.4	4.8	--
P	Ø	5.1	--	52.9	--	1.7	51.2	--
S	1	11Ø.8	899.Ø	899.Ø	646.8	Ø.5	43.6	2Ø8.1
CL	1	792.Ø	8141.Ø	7876.1	782Ø.5	Ø.5	55.2	--
K	1	46.9	387.Ø	388.Ø	163.4	15.8	2Ø8.8	--
CA	Ø	55.8	476.Ø	397.5	275.3	32.4	89.9	--
TI	Ø	1.1	--	15.9	7.Ø	8.8	--	--
MN	Ø	1.Ø	--	11.7	--	1.6	1Ø.1	--
FE	1	15.8	137.Ø	127.2	45.Ø	79.Ø	3.3	--
NI	Ø	--	--	Ø.2	--	Ø.1	--	--
CU	Ø	Ø.3	--	Ø.5	--	Ø.2	Ø.3	--
ZN	Ø	Ø.1	--	1.6	--	Ø.2	1.4	--
BR	Ø	7.7	42.5	28.Ø	27.5	Ø.1	Ø.4	--
MASSA=		768ØØ.Ø	34389.	191Ø4.	1763.	12898.	626.	
ERRO =			3562.	1777.	265.	3Ø52.	376.	
FRAÇÃO=			1ØØ.Ø%	55.6%	5.1%	37.5%	1.8%	

TABELA X-4 - Resultados MBM da moda grossa do AFG da praia de Juréia.

Para este aerossol grosso da praia de Juréia, vemos que conseguimos prever as concentrações de todos os elementos medidos dentro de uma precisão média de 11%, que representa nossos desvios experimentais. Mesmo neste AFG medido na praia, as plantas ficaram com 37,5% das emissões globais. O solo fica somente com 0,1% do aerossol amostrado. Em termos de concentração total, o MBM explica 65% da concentração medida. O restante pode ser atribuído à água retida nas partículas a incertezas na determinação das assinaturas dos elementos leves para as fontes consideradas.

A Tabela A2-1 do Apêndice A2 apresenta os resultados MBM para a média dos IC amostrados na estação no interior da mata Atlântica, e a Tabela A2-2 apresenta os resultados MBM para a média dos IC amostrados na praia de Juréia.

### X-3 — Resultados MBM para Fernando de Noronha

O aerossol da moda grossa amostrado em Fernando de Noronha e analisado por MBM pode ser visto na Tabela X-5. A componente marinha é responsável por 99,5% das concentrações calculadas. Os elementos foram preditos dentro de uma variação média de 18%. Os elementos de maior concentração, como Cl, S e Ca, foram preditos dentro dos desvios experimentais. A concentração da componente do solo é de  $37 \text{ ng/m}^3$ , desprezível perto da componente marinha.

Para a moda fina do aerossol de Fernando de Noronha, vemos na Tabela X-6 que foram necessárias quatro componentes, sendo que a fonte planta se fez necessário para justificar as concentrações de potássio medidas. Os elementos majoritários foram ajustados dentro de 1% nesta análise, e somente o cálcio

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO
LV	Ø	242.7	--	2449.4	2426.6	22.8
AL	Ø	18.4	--	186.8	183.6	3.2
SI	Ø	16.6	75.Ø	122.6	114.9	7.7
S	Ø	44.Ø	298.Ø	323.2	323.1	--
CL	1	519.9	3437.Ø	39Ø7.4	39Ø7.4	--
K	1	12.6	96.Ø	82.Ø	81.7	Ø.3
CA	Ø	17.7	112.Ø	138.2	137.5	Ø.7
TI	Ø	Ø.3	--	3.7	3.5	Ø.2
FE	1	3.3	24.Ø	24.2	22.5	1.7
NI	Ø	--	--	--	--	--
CU	Ø	--	--	--	--	--
ZN	Ø	Ø.1	1.5	--	--	--
BR	Ø	1.6	8.5	13.8	13.8	--
		MASSA=	--	7252.	7215.	37.
		ERRO =		75Ø.	745.	87.
		FRAÇÃO=		1ØØ.Ø%	99.5%	Ø.5%

TABELA X-5 - Resultados MBM para a moda grossa do aerossol de Fernando de Noronha.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	PLANTA	S04
LV	Ø	546.8	--	6322.1	374.4	1Ø.5	5455.3	481.9
AL	Ø	2.9	--	32.9	28.3	1.5	3.1	--
SI	1	2.9	22.Ø	22.5	17.7	3.6	1.2	--
S	1	31.7	311.Ø	311.Ø	49.9	--	2Ø.7	24Ø.4
CL	1	86.3	617.Ø	615.Ø	6Ø2.8	--	12.2	--
K	1	9.9	98.Ø	98.2	12.6	Ø.2	85.4	--
CA	Ø	5.2	26.3	61.2	21.2	Ø.3	39.7	--
TI	Ø	Ø.1	--	Ø.6	Ø.5	Ø.1	--	--
FE	1	Ø.6	5.2	5.1	3.5	Ø.8	Ø.8	--
NI	Ø	--	--	--	--	--	--	--
CU	Ø	Ø.1	--	Ø.1	--	--	Ø.1	--
ZN	Ø	Ø.6	Ø.9	Ø.6	--	--	Ø.6	--
BR	Ø	Ø.6	5.1	2.2	2.1	--	Ø.1	--
		MASSA=	--	7472.	1113.	17.	5619.	722.
		ERRO =		688.	159.	15.	662.	97.
		FRAÇÃO=		1ØØ.Ø%	14.9%	Ø.2%	75.2%	9.7%

TABELA X-6 - Resultados MBM para a moda fina do aerossol de Fernando de Noronha.

teve uma concentração calculada fora dos desvios experimentais. A fonte associada à vegetação é responsável por 75,2% da massa do aerossol fino em Fernando de Noronha.

Vemos que o aerossol grosso de Fernando de Noronha poderia inclusive servir de assinatura para o aerossol marinho, tal é a concordância da composição elementar média da água do mar com o aerossol amostrado em Fernando de Noronha na moda grossa.

#### X-4 – Resultados MBM para Arembepe

Em Arembepe temos quatro conjuntos de IC e quatro AFS amostrados em cada estação ao longo da perpendicular à praia. A Tabela X-7 apresenta o ajuste do MBM ao AFS SALV1, amostrado na praia de Arembepe. A única fonte que pode ser discriminada claramente é o mar, e todos os elementos foram preditos dentro de 9% de desvio médio. Do mesmo modo que em Fernando de Noronha, o aerossol da praia de Arembepe é idêntico em composição à água do mar tomada como assinatura do aerossol marinho.

Os resultados do AFS SALV4 amostrado a 12 km da praia estão colocados na Tabela X-8. O aerossol marinho representa agora apenas 8,7% da concentração. Nesta análise, os elementos do solo Al, Si e Fe foram calculados dentro de 11% dos valores medidos. O potássio foi bem ajustado, e as concentrações preditas de cálcio estão três vezes acima das medidas. Este "empobrecimento" de cálcio em relação ao potássio vai ser comum em todas as nossas análises onde a floresta seja uma fonte importante de aerossóis.

A Tabela A2-3 do Apêndice A2 apresenta os resulta-



	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO
LV	0	404.1	--	4046.8	4041.5	5.3
AL	0	87.3	353.0	306.6	305.9	0.7
SI	1	200.9	269.0	193.1	191.3	1.8
S	1	239.1	510.1	538.2	538.2	--
CL	1	947.0	6533.0	6507.7	6507.6	--
K	0	80.6	159.9	136.1	136.0	0.1
CA	1	126.1	232.0	229.2	229.1	0.2
TI	0	0.6	--	5.9	5.9	--
FE	1	6.2	37.5	37.8	37.4	0.4
NI	0	--	--	--	--	--
CU	0	--	--	--	--	--
ZN	0	--	--	--	--	--
BR	0	8.9	16.8	22.9	22.9	--
		MASSA=	--	12025.	12016.	9.
		ERRO =		1627.	1618.	170.
		FRAÇÃO=		100.0%	99.9%	0.1%

TABELA X-7 - Resultados MBM do AFS amostrado na praia de Arembepe (SALV1).

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	PLANTA	SO4
LV	0	495.4	--	7723.8	318.2	3637.1	3348.9	419.6
AL	1	473.7	675.0	533.6	24.1	507.7	1.9	--
SI	1	563.7	1163.0	1250.6	15.1	1234.8	0.7	--
S	1	95.8	266.2	266.2	42.4	1.8	12.7	209.3
CL	1	73.1	521.3	521.4	512.3	1.6	7.5	--
K	1	45.0	118.0	118.0	10.7	54.9	52.4	--
CA	0	19.2	51.9	154.9	18.0	112.5	24.3	--
TI	0	0.1	--	31.2	0.5	30.7	--	--
FE	1	423.0	292.0	277.9	2.9	274.4	0.5	--
NI	0	0.4	--	0.5	--	0.4	--	--
CU	0	0.6	--	0.6	--	0.6	0.1	--
ZN	0	0.8	--	1.1	--	0.7	0.4	--
BR	0	0.4	--	2.2	1.8	0.3	0.1	--
		MASSA=	--	10883.	946.	5858.	3450.	629.
		ERRO =		4051.	136.	2324.	3303.	290.
		FRAÇÃO=		100.0%	8.7%	53.8%	31.7%	5.8%

TABELA X-8 - Resultados MBM do AFS amostrado a 12 km da praia de Arembepe (SALV4).

dos MBM para os outros dois AFS amostrados em Arembepe, nas estações SALV2 e SALV3.

Para os Impactadores, a Tabela X-9 apresenta o resultado MBM para a fração grossa da média de todos os IC amostrados nas quatro estações em Arembepe. O mar é responsável por 90,8% da massa amostrada na fração grossa. Os elementos de origem marinha foram bem ajustados, e a diferença entre a concentração medida e a calculada para o potássio pode ser atribuída a uma possível contribuição da fonte plantas. O cálcio foi bem ajustado, e, para os elementos do solo, somente o silício teve uma concentração predita muito alta.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	SO4
LV	Ø	945.4	--	11248.4	9420.7	787.0	1040.7
AL	Ø	72.1	--	822.8	713.0	109.8	--
SI	Ø	74.2	217.0	713.2	446.0	267.2	--
S	1	506.8	1774.0	1774.0	1254.5	0.4	519.1
CL	1	1818.5	15345.0	15169.6	15169.3	0.3	--
K	Ø	130.9	543.0	328.9	317.0	11.9	--
CA	1	93.1	544.3	558.3	534.0	24.3	--
TI	Ø	8.4	19.9	20.3	13.7	6.7	--
FE	1	92.7	152.3	146.6	87.2	59.4	--
NI	Ø	2.5	2.5	0.1	--	0.1	--
CU	Ø	1.6	2.8	0.1	--	0.1	--
ZN	Ø	2.0	1.5	0.2	--	0.2	--
BR	Ø	49.8	133.9	53.5	53.4	0.1	--
		MASSA=	--	30836.	28009.	1267.	1560.
		ERRO =		3807.	2887.	1920.	1571.
		FRAÇÃO=		100.0%	90.8%	4.1%	5.1%

TABELA X-9 - Resultados MBM da média dos IC de Arembepe, moda grossa.

Para a moda fina da média dos IC, a Tabela X-10 apresenta os resultados do ajuste MBM. O desvio médio dos elementos foi de 8%, que fica dentro dos desvios experimentais. Todos os elementos foram bem ajustados (à exceção do Ni, Cu e

Zn, já comentados), e não foi visto enriquecimento de cálcio neste ajuste, já que o impacto da fonte plantas é pequeno (26,7%). Vemos que 79% do enxofre fino provém de conversão de SO<sub>2</sub> para sulfato no aerossol da moda fina em Areembepe.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	PLANTA	SO4
LV	0	206.8	--	4133.4	991.0	340.4	1779.4	1022.7
AL	0	8.9	--	123.5	75.0	47.5	1.0	--
SI	1	62.3	184.0	162.9	46.9	115.6	0.4	--
S	1	347.3	649.0	649.0	132.0	0.2	6.8	510.1
CL	1	529.6	1586.0	1599.9	1595.7	0.1	4.0	--
K	1	31.4	66.0	66.4	33.4	5.1	27.9	--
CA	1	40.5	81.5	79.6	56.2	10.5	12.9	--
TI	0	0.1	--	4.3	1.4	2.9	--	--
FE	1	19.1	26.1	35.1	9.2	25.7	0.3	--
NI	0	1.8	2.8	--	--	--	--	--
CU	0	2.0	4.4	0.1	--	0.1	--	--
ZN	0	2.0	11.1	0.3	--	0.1	0.2	--
BR	0	4.2	8.6	5.7	5.6	--	--	--
MASSA=			--	6861.	2946.	548.	1833.	1533.
ERRO =				2573.	943.	249.	2137.	1050.
FRAÇÃO=				100.0%	42.9%	8.0%	26.7%	22.3%

Tabela X-10 - Resultados MBM da média dos IC de Areembepe, moda fina.

No Apêndice A2 estão as tabelas dos demais resultados de IC. A Tabela A2-4 apresenta os resultados para as modas fina e grossa da média dos IC amostrados na estação SALV1. A Tabela A2-5 apresenta os resultados para a estação SALV2; a Tabela A2-6, a estação SALV3; e a Tabela A2-7, os resultados para a estação SALV4.

#### X-5 - Resultados MBM para Goiás

A partir do grande número de Impactadores amostrados em Goiás, calculamos as médias dos IC que foram coletados

em paralelo e realizamos os cálculos MBM nos seis conjuntos resultantes. O aerossol originário da vegetação tem uma clara presença em todas as análises, tanto na moda fina quanto na moda grossa. O solo é a fonte predominante de aerossóis na moda grossa em Goiás, com uma porcentagem média de 75% nas concentrações. Na moda fina, o aerossol originário de plantas é o predominante, com 65% de participação nas concentrações.

A Tabela X-11 apresenta os resultados do ICGO4, para a moda grossa. Os elementos do solo Al, Ca, Ti, Mn e Fe foram todos explicados dentro dos desvios experimentais. Vemos que há um "empobrecimento" do silício evidente em alguns dos cálculos MBM para Goiás. Provavelmente devido à menor participação do silício no solo em Goiás. Para os elementos emitidos pelas plantas, o ajuste foi muito bom. O S, Cl e K foram todos preditos dentro dos desvios experimentais.

	INP	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA
LV	0	1430.9	--	19333.6	12653.3	6680.3
AL	1	822.2	2504.0	1768.9	1766.1	2.8
SI	0	1070.0	3073.0	4298.5	4295.9	2.6
S	0	3.7	33.8	29.7	6.2	23.6
CL	0	16.5	23.9	35.4	5.5	29.8
K	1	114.9	371.0	303.8	190.9	112.8
CA	1	95.2	332.0	440.0	391.4	48.6
TI	1	37.7	116.0	107.0	107.0	--
MN	0	6.4	20.4	24.9	19.4	5.5
FE	1	361.8	1107.0	956.4	954.6	1.8
NI	0	0.2	--	1.6	1.5	--
CU	0	0.2	--	2.2	2.0	0.2
ZN	0	0.9	4.6	3.3	2.6	0.7
		MASSA=	--	27306.	20397.	6909.
		ERRO =		8369.	3867.	7423.
		FRAÇÃO=		100.0%	74.7%	25.3%

TABELA X-11 - Resultados MBM ICGO4, amostrado em Goiás, na moda grossa.

Quando analisamos a moda fina do IC GO4, a situação é bem diferente, como podemos ver na Tabela X-12. Quando utilizamos o Ca e o Cl como traçadores de plantas, a concentração de K aparece enriquecida por um fator 5. Vemos um desbalanceamento entre Cl, K e Ca, que pode ser discutido em termos de duas hipóteses: na emissão de aerossóis pela vegetação na moda fina ocorrem processos onde o potássio aparece fortemente enriquecido; esta discrepância entre K, Cl e Ca se deve a uma outra fonte atuante, que talvez sejam as queimadas de vegetação.

Para o aerossol emitido em queimadas, a razão K/Ca vale 23, enquanto esta razão na nossa assinatura de vegetação vale 2,30, e os dados ambientais no particulado fino de Goiás valem K/Ca = 11,5. Portanto, pode estar acontecendo uma mistura de aerossóis de queimadas com o aerossol emitido normalmente pela vegetação. Teremos a oportunidade de voltar a esta discussão durante a análise MBM do aerossol da Amazônia.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	SO4
LV	0	611.0	--	7860.9	1465.0	5911.8	484.0
AL	1	25.3	247.0	207.0	204.5	2.5	--
SI	0	69.8	245.0	499.7	497.4	2.3	--
S	1	72.2	263.0	263.0	0.7	20.9	241.4
CL	1	4.0	30.2	27.1	0.6	26.4	--
K	0	185.2	606.0	122.0	22.1	99.9	--
CA	1	17.0	52.9	88.3	45.3	43.0	--
TI	1	2.6	9.0	12.4	12.4	--	--
MN	0	1.6	2.7	7.1	2.2	4.9	--
FE	1	15.4	109.8	112.1	110.5	1.6	--
NI	0	--	--	0.2	0.2	--	--
CU	0	2.0	1.8	0.4	0.2	0.1	--
ZN	0	2.0	2.9	1.0	0.3	0.7	--
MASSA=			--	9202.	2362.	6114.	726.
ERRO =				924.	196.	877.	217.
FRAÇÃO=				100.0%	25.7%	66.5%	7.9%

TABELA X-12 - Resultados MBM para a moda fina do IC GO4 amostrado em Goiás.

Ainda nesta análise de Goiás, o Fe, o Ti e o Al são bem explicados pela fonte solo, e o silício aparece empobrecido como na moda grossa. As plantas aparecem contribuindo com 66,5% da massa total, mas se utilizarmos o potássio como traçador esta participação sobe para 92%.

Algumas outras análises MBM para Goiás estão no Apêndice A2. A Tabela A2-8 apresenta os resultados fino e grosso do IC amostrado em Firminópolis, de código ICGOL2. A Tabela A2-9 apresenta os resultados do IC GO2 amostrado em Itaberaí, Goiás.

#### X-6 - Resultados MBM para a Amazônia

No caso da Amazônia, devido ao grande número de amostras disponíveis para a análise MBM, em termos de Impactadores, iremos discutir o IC 2B10, amostrado na Torre da Reserva Ecológica da Bacia Modelo, e os resultados médios dos 8 IC amostrados na Reserva Ducke. Iremos também analisar o resultado da média das concentrações do AFS de 102 casos amostrado na Reserva Ducke. Os três AFG que foram analisados na moda fina por PIXE e PESA também serão discutidos.

A Tabela X-13 apresenta os resultados MBM para a moda grossa do aerossol da Torre na selva, a 80 km ao norte de Manaus. Apesar das baixas concentrações medidas para os elementos oriundos da floresta, vemos uma boa concordância para o P, K e Ca, e um enriquecimento de cloro. Para os elementos do solo, o Al e o Si foram bem explicados, mas há um leve enriquecimento de ferro. Vemos que, mesmo na moda grossa, as plantas são responsáveis por 83% da concentração predita pelo MBM.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	S04
LV	Ø	232.3	--	2619.3	247.5	2309.3	62.5
AL	1	5.2	38.7	35.5	34.5	1.0	--
SI	1	10.6	65.1	84.9	84.0	0.9	--
P	1	1.4	10.4	10.0	0.4	9.6	--
S	1	4.1	39.4	39.4	0.1	8.1	31.2
CL	Ø	5.4	52.6	10.4	0.1	10.3	--
K	1	4.2	47.3	42.7	3.7	39.0	--
CA	1	2.7	19.2	24.4	7.7	16.8	--
TI	Ø	0.5	4.1	2.1	2.1	--	--
MN	Ø	0.2	0.3	2.3	0.4	1.9	--
FE	1	3.5	29.0	19.3	18.7	0.6	--
NI	Ø	0.2	0.4	--	--	--	--
CU	Ø	--	--	0.1	--	0.1	--
ZN	Ø	1.0	2.7	0.3	0.1	0.3	--
MASSA=			--	2891.	400.	2398.	94.
ERRO =				190.	34.	186.	12.
FRAÇÃO=				100.0%	13.8%	83.0%	3.3%

TABELA X-13 - Resultados MBM da moda grossa do IC amostrado na Torre da Bacia Modelo, em Manaus.

Para a moda fina, a Tabela X-14 mostra os resultados do modelamento. Como esperado, o solo tem uma participação pequena na concentração (1,6%) e seus elementos aparecem em concentrações muito baixas. Para a componente da vegetação, vemos novamente um empobrecimento forte de Ca e P em relação ao potássio. Nesta análise 93% do enxofre tem como origem a conversão gás-partícula.

Os resultados obtidos para a moda grossa do aerossol da Reserva Ducke estão colocados na Tabela X-15. A vegetação domina as concentrações, e o cálcio não aparece empobrecido como na moda fina, evidenciando que o possível impacto de queimadas só afeta a moda fina, como esperado. O P, K e Ca são

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	S04
LV	Ø	675.4	--	7457.Ø	8Ø.7	6753.3	623.Ø
AL	Ø	1.3	4.9	14.1	11.3	2.8	--
SI	Ø	2.9	9.1	3Ø.Ø	27.4	2.6	--
P	Ø	2.8	2.9	28.1	Ø.1	28.Ø	--
S	1	33.5	334.6	334.6	--	23.8	31Ø.7
CL	1	3.6	2Ø.4	3Ø.2	--	3Ø.2	--
K	1	11.8	142.6	115.3	1.2	114.1	--
CA	Ø	4.9	5.6	51.6	2.5	49.1	--
TI	Ø	Ø.1	1.1	Ø.7	Ø.7	--	--
MN	Ø	Ø.6	Ø.5	5.7	Ø.1	5.5	--
FE	1	1.Ø	7.9	7.9	6.1	1.8	--
NI	Ø	Ø.2	1.5	--	--	--	--
CU	Ø	--	--	Ø.2	--	Ø.2	--
ZN	Ø	Ø.7	6.7	Ø.8	--	Ø.8	--
		MASSA=	--	8Ø77.	131.	7Ø13.	934.
		ERRO =		561.	22.	552.	1Ø1.
		FRAÇÃO=		1ØØ.Ø%	1.6%	86.8%	11.6%

TABELA X-14 - Resultados MBM da moda fina do IC amostrado na Torre da Bacia Modelo, em Manaus.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	S04
LV	Ø	285.2	--	3188.5	3Ø1.8	2835.5	51.2
AL	1	42.3	57.4	43.3	42.1	1.2	--
SI	1	48.6	78.8	1Ø3.6	1Ø2.4	1.1	--
P	1	5.1	11.9	12.2	Ø.5	11.7	--
S	1	14.4	35.7	35.7	Ø.1	1Ø.Ø	25.6
CL	1	65.8	79.7	12.8	Ø.1	12.7	--
K	1	16.6	5Ø.7	52.4	4.6	47.9	--
CA	1	37.9	46.4	3Ø.Ø	9.3	2Ø.6	--
TI	1	1Ø.3	1Ø.Ø	2.6	2.6	--	--
MN	Ø	Ø.7	1.Ø	2.8	Ø.5	2.3	--
FE	1	19.6	31.8	23.5	22.8	Ø.8	--
NI	Ø	Ø.3	1.Ø	--	--	--	--
CU	Ø	Ø.7	1.5	Ø.1	--	Ø.1	--
ZN	Ø	1.6	1.9	Ø.4	Ø.1	Ø.3	--
		MASSA=	--	35Ø8.	487.	2945.	77.
		ERRO =		819.	186.	797.	44.
		FRAÇÃO=		1ØØ.Ø%	13.9%	83.9%	2.2%

TABELA X-15 - Resultados MBM da moda grossa da média dos IC amostrados na Reserva Ducke, em Manaus.



todos preditos dentro dos desvios experimentais, e observamos um enriquecimento de cloro, que foi observado na Ducke e na Torre no aerossol da moda grossa. Como a participação de cloro no aerossol emitido pelo solo é desprezível, este enriquecimento certamente faz parte dos complexos e não compreendidos processos de emissão de aerossóis pela floresta.

A Análise MBM para a média dos IC amostrados na Reserva Ducke, na moda fina, pode ser vista na Tabela X-16. Os elementos do solo Al, Si e Fe foram explicados com desvios menores que 10%. O cálcio aparece empobrecido novamente por um fator 8,5.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	SO4
LV	Ø	1079.9	---	11513.1	54.9	10798.9	659.4
AL	1	11.8	14.7	12.2	7.7	4.5	--
SI	1	4.7	21.4	22.8	18.6	4.2	--
P	Ø	14.4	21.2	44.8	Ø.1	44.7	--
S	1	87.9	367.Ø	367.Ø	---	38.1	328.9
CL	Ø	5.8	31.5	48.3	---	48.2	--
K	1	44.3	181.7	183.2	Ø.8	182.4	--
CA	Ø	9.2	9.4	8Ø.2	1.7	78.5	--
TI	1	Ø.6	1.Ø	Ø.5	Ø.5	--	--
MN	Ø	Ø.9	Ø.3	8.9	Ø.1	8.9	--
FE	1	2.Ø	7.4	7.Ø	4.1	2.9	--
NI	Ø	Ø.1	1.Ø	Ø.1	---	---	--
CU	Ø	Ø.3	Ø.5	Ø.3	---	Ø.3	--
ZN	Ø	4.6	4.2	1.2	---	1.2	--
MASSA=			--	1229Ø.	89.	11213.	989.
ERRO =				2678.	21.	2665.	265.
FRAÇÃO=				1ØØ.Ø%	Ø.7%	91.2%	8.Ø%

TABELA X-16 - Resultados MBM da moda fina da média dos IC amostrados na Reserva Ducke, em Manaus.

Os resultados MBM para a média dos 102 casos do AFS amostrado na Reserva Ducke estão na Tabela X-17. Os elementos do solo Al, Si e Fe foram calculados dentro de 7% das concentrações medidas. Dentro das emissões das plantas, o cálc

cio aparece empobrecido por um fator 5,03. A floresta contri -  
bui com 86,3% das concentrações calculadas.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	S04
LV	Ø	1558.7	--	17216.3	759.5	15567.9	889.Ø
AL	1	35.5	111.9	112.5	106.Ø	6.5	--
SI	1	66.5	237.5	263.9	257.8	6.1	--
P	1	40.4	119.8	65.7	1.2	64.5	--
S	1	145.3	498.7	498.7	Ø.4	54.9	443.4
CL	1	30.1	49.8	69.9	Ø.3	69.6	---
K	1	78.4	262.6	274.4	11.5	262.9	--
CA	Ø	17.4	27.2	136.7	23.5	113.2	--
TI	1	3.3	10.6	6.5	6.4	--	--
MN	Ø	1.3	--	13.9	1.2	12.8	---
FE	1	17.9	56.8	61.4	57.3	4.1	---
NI	Ø	---	---	Ø.2	Ø.1	Ø.1	---
CU	Ø	---	---	Ø.5	Ø.1	Ø.4	---
ZN	Ø	3.3	8.Ø	1.9	Ø.2	1.7	---
MASSA=			--	18723.	1226.	16165.	1333.
ERRO =				3731.	200.	3700.	438.
FRAÇÃO=				100.0%	6.5%	86.3%	7.1%

TABELA X-17 - Resultados MBM da média de todos os casos do AFS amostrado na Reserva Ducke, em Manaus.

Duas outras análises de IC são apresentadas no Apêndice A2. A Tabela A2-10 apresenta os resultados das modas fina e grossa do IC 3B10, e a Tabela A2-11 mostra os resultados do modelamento para o IC AM2, amostrado na Reserva Ducke.

A fração fina do AFG amostrado na Torre foi analisado por PIXE e PESA e submetida ao Modelo de Balanço de Massa. A Tabela X-18 ilustra o resultado da análise. Para os elementos do solo, as concentrações são extremamente baixas, e o MBM obteve boa concordância para o silício e o ferro.

Para os elementos ligados à floresta, novamente constatamos um forte empobrecimento de P, Cl e Ca, em relação ao potássio. Neste caso as concentrações medidas destes elementos estão

abaixo de  $5 \text{ ng/m}^3$ , próximas portanto de nosso Limite de Detecção. Vemos que, para os elementos leves, o MBM não conseguiu

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	S04
C	Ø	398.Ø	1Ø5Ø.Ø	384Ø.2	Ø.8	3839.4	--
N	Ø	28.1	12Ø.Ø	253.7	--	253.7	--
O	Ø	348.2	32Ø.Ø	3953.9	19.2	3467.3	467.4
AL	Ø	Ø.4	--	6.Ø	2.8	3.2	--
SI	Ø	1.Ø	6.8	9.8	6.8	3.Ø	--
P	Ø	3.1	3.8	31.3	--	31.3	--
S	1	26.Ø	259.8	259.8	--	26.7	233.1
CL	Ø	3.4	4.1	33.8	--	33.8	--
K	1	18.1	128.Ø	128.Ø	Ø.3	127.7	--
CA	Ø	5.5	2.2	55.6	Ø.6	55.Ø	--
TI	Ø	--	--	Ø.2	Ø.2	--	--
MN	Ø	Ø.6	--	6.2	--	6.2	--
FE	1	Ø.4	3.5	3.5	1.5	2.Ø	--
NI	Ø	--	--	--	--	--	--
CU	Ø	Ø.1	Ø.2	Ø.2	--	Ø.2	--
ZN	Ø	Ø.2	2.Ø	Ø.8	--	Ø.8	--
MASSA=			--	8584.	33.	7851.	7Ø1.
ERRO =				1118.	1Ø.	1115.	79.
FRACAO=				1ØØ.Ø%	Ø.4%	91.5%	8.2%

TABELA X-18 - Resultados MBM da moda fina do AFG amostrado na Torre da Bacia Modelo e analisado por PIXE e PESA.

realizar o rateio de fontes de forma satisfatória. Isto provavelmente se deve aos processos de conversão gás-partícula e às interações partículas-gases, que são importantes para os elementos C, N e O. A análise MBM indica que se quisermos identificar as fontes dos elementos leves, como fizemos para os elementos inorgânicos, teremos que aprimorar o modelo, incluindo outros processos além da emissão direta de aerossóis pelas fontes.

A razão de potássio para carbono tem sido utilizada

por alguns autores, para tentar identificar a procedência do carbono grafítico (Raemdonck, H. et al; 1985; Andreae, M.O.; 1983). Em 1980, amostramos 7 AFG em queimadas na Amazônia, e a razão K/C variou de 0,0027 a 0,013. Experimentos com combustão controlada fornecem para esta razão valores de 0,033 a 0,100 (Cooper, J.; 1980).

A Tabela X-19 apresenta os valores de K/Ca e K/C para as localidades com influência forte de aerossol oriundo da vegetação.

TABELA X-19 - RAZÕES K/CA E K/C NA MODA FINA DE VÁRIAS LOCALIDADES

RAZÃO	FONTES		LOCALIDADES			
	VEGETAÇÃO	QUEIMADAS	TORRE	DUCKE	GOIÁS	JURÉIA
K/Ca	2,30	23,0	25,5	19,3	11,5	3,93
K/C	0,034	0,03-0,100	0,120	0,043	-	0,010

Em termos da razão K/Ca, vemos que na Torre e na Ducke existe a possibilidade do impacto de queimadas no aerossol fino. Em Goiás, uma mistura de aerossóis de queimadas com aerossol de emissão direta da vegetação é possível. Em Juréia, temos somente o impacto da componente da vegetação.

A razão K/C, devido à sua grande variabilidade em queimadas, não pode discriminar o aerossol com origem em queimadas, em relação à emissão direta de aerossóis pela vegetação. Os resultados da Ducke estão dentro de 25% do esperado para a emissão direta, resultado próximo dos desvios experimentais para esta razão.

Portanto, vemos que existe a possibilidade do impac

to de queimada na moda fina, em Goiás e na Amazônia, mas nossos dados não são claramente afirmativos a esse respeito. Talvez fosse necessário medir as componentes voláteis e grafíticas do carbono, e ainda distinguir alguns compostos orgânicos, como os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, para obter uma melhor separação entre o eventual impacto de queimadas e o aerossol emitido diretamente pela vegetação.

Os resultados MBM para o AFG Ducke nº 1 estão na Tabela X-20. Utilizando o potássio como traçador de aerossóis de floresta, o P, Cl e Ca novamente aparecem empobrecidos. O carbono e o nitrogênio conseguiram ser corretamente preditos pelo modelo nesta análise. O oxigênio no aerossol é um fator 3 menor que o previsto pelo MBM.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	SO4
C	0	984.7	6740.0	7184.0	5.0	7179.0	--
N	0	84.6	700.0	474.6	0.2	474.4	--
O	0	695.4	2510.0	7468.7	122.5	6483.2	863.0
AL	0	2.2	11.8	23.8	17.8	5.9	--
SI	0	4.9	22.6	48.9	43.4	5.5	--
P	0	5.9	12.8	58.8	0.2	58.6	--
S	1	48.3	480.4	480.4	0.1	49.9	430.5
CL	0	6.4	7.3	63.2	0.1	63.2	--
K	1	33.9	240.7	240.7	1.9	238.8	--
CA	0	10.6	9.1	106.7	4.0	102.8	--
TI	0	0.2	1.5	1.1	1.1	--	--
MN	0	1.2	--	11.8	0.2	11.6	--
FE	1	1.7	13.4	13.4	9.6	3.8	--
NI	0	--	--	0.1	--	0.1	--
CU	0	0.1	0.5	0.4	--	0.3	--
ZN	0	0.3	2.4	1.6	--	1.6	--
MASSA=			16179.	207.	14679.	1294.	
ERRO =			2098.	39.	2092.	147.	
FRAÇÃO=			100.0%	1.3%	90.7%	8.0%	

TABELA X-20 - Resultados MBM da moda fina do AFG nº 1, amostrado na Reserva Ducke e analisado por PIXE e PESA.

A análise da moda fina do segundo AFG amostrado na Reserva Ducke pode ser vista na Tabela X-21. O P, Cl e Ca também aparecem empobrecidos o carbono e o nitrogênio também estão com suas razões ao potássio similares à biomassa. O oxigênio parece novamente empobrecido por um fator 3.

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	S04
C	Ø	953.8	533Ø.Ø	7911.4	2.2	79Ø9.3	--
N	Ø	314.4	61Ø.Ø	522.7	Ø.1	522.6	--
O	Ø	756.2	248Ø.Ø	81Ø2.7	53.3	7142.7	9Ø6.7
AL	Ø	1.2	7.4	14.3	7.8	6.5	--
SI	Ø	2.4	13.8	25.Ø	18.9	6.1	--
P	Ø	6.5	9.2	64.6	Ø.1	64.5	--
S	1	51.Ø	5Ø7.2	5Ø7.2	---	54.9	452.2
CL	Ø	7.Ø	6.2	69.6	--	69.6	--
K	1	37.3	263.9	263.9	Ø.8	263.1	--
CA	Ø	11.5	5.5	115.Ø	1.7	113.2	--
TI	Ø	Ø.2	1.6	Ø.5	Ø.5	--	--
MN	Ø	1.3	Ø.3	12.9	Ø.1	12.8	--
FE	1	1.Ø	8.3	8.3	4.2	4.1	--
NI	Ø	--	--	Ø.1	--	Ø.1	--
CU	Ø	--	--	Ø.4	--	Ø.4	--
ZN	Ø	Ø.3	2.3	1.7	--	1.7	--
MASSA=				17621.	9Ø.	16172.	1359.
ERRO =				23Ø3.	25.	2298.	155.
FRAÇÃO=				1ØØ.Ø%	Ø.5%	91.8%	7.7%

TABELA X-21 - Resultados MBM da moda fina do AFG nº 2 amostrado na Reserva Ducke e analisado por PIXE e PESA.

Os dois AFG amostrados na Reserva Ducke forneceram resultados similares em termos do modelamento MBM para os elementos leves. O fato de o carbono e o nitrogênio terem sido corretamente preditos na Ducke não significa que a premissa da emissão de aerossol, similar à composição das plantas, seja válida para os elementos leves. Para os dados da Torre, houve uma discrepância grande entre as concentrações medidas de C, N e O e as

calculadas pelo MBM. As florestas emitem grandes quantidades de hidrocarbonetos, terpenos e compostos orgânicos na atmosfera, e ocorrem reações fotoquímicas e transformações, até que uma fração destes compostos se fixe na fase de aerossol (Smith, W. ; 1981).

#### X-7 - Avaliação global da aplicação do MBM aos dados

Primeiramente, os três Modelos Receptores aplicados precisam fornecer resultados compatíveis. As fontes evidenciadas pela Análise de Fatores Principais foram identificadas e quantificadas pelo Modelo de Balanço de Massa. De modo geral, os resultados da AFP foram compatíveis com os do MBM, ainda para elementos com menor participação nas fontes, como manganês e fósforo.

A Regressão Linear Múltipla Stepwise foi aplicada aos dados de Juréia, e seus resultados são diretamente comparáveis aos do MBM. Descontando a quantidade indeterminada na análise stepwise, a contribuição média de cada fonte ao aerossol de Juréia grosso em porcentagem de massa está mostrada na Tabela X-22. Nesta tabela, para efeitos de comparação estão os resultados do MBM.

TABELA X-22 - COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DO MBM COM A REGRESSÃO STEPWISE PARA A MODA GROSSA DE JURÉIA

FONTE	REGRESSAO STEPWISE	BALANÇO DE MASSA
PLANTAS	57,8 ± 17,1	58,9 ± 30,5
MAR	30,1 ± 2,5	26,1 ± 2,6
SOLO	11,5 ± 0,8	10,0 ± 3,5

Vemos que o MBM e a regressão stepwise forneceram os mesmos resultados, dentro dos desvios experimentais, apesar de o MBM realizar um ajuste a partir de assinaturas de fontes, e a regressão stepwise utilizar somente as concentrações elementares medidas. A hipótese de que as assinaturas das fontes já se acham embutidas nas concentrações medidas se mostrou verdadeira.

Para calcularmos de maneira global o quanto o MBM conseguiu prever as concentrações medidas, calculamos a razão (medido no aerossol/calculado pelo MBM). Se esta razão vale 1, aquele elemento naquela amostra foi bem predito pelo modelo. Para cada localidade e para cada amostra calculamos a razão medido/predito, separado na moda fina e grossa. Os valores médios desta razão para a moda grossa de cada localidade estão colocados na Tabela X-23.

Nesta tabela também estão colocadas as porcentagens médias da responsabilidade de cada fonte na concentração calculada. A linha razão média fornece para cada localidade a média e o desvio padrão das razões entre o predito pelo modelo e as concentrações observadas. Se levarmos em conta todas as localidades e todos os elementos, obtemos uma média global de  $1,09 \pm 0,18$ , o que significa uma dispersão de 18% nas concentrações calculadas pelo modelo em relação às concentrações medidas na atmosfera, resultado que consideramos muito bom. Desde que em apenas 8 casos, que estão marcados com asterisco na tabela, as premissas do modelo não foram obedecidas, ou a assinatura de fontes flagrantemente não correspondeu à composição local da respectiva fonte, calculamos também a média das razões sem estes pontos extremos. A última linha desta tabela apresenta estas médias. Este resultado global forneceu uma ra-



TABELA X-23 - MEDIAS DAS RAZOES (CONCENTRAÇÃO MÉDIA NO AEROSSOL/CONCENTRAÇÃO CALCULADA PELO MBM) PARA A FRAÇÃO GROSSA DO AEROSSOL DAS VARIAS LOCALIDADES. OS ASTERISCOS INDICAM AS SITUAÇÕES ONDE AS PREMISAS DO MODELO NÃO FORAM VÁLIDAS.

	JURÉIA PRAIA	SALVADOR	GOIÁS	AMAZON.DUCKE	FERN.NOR.	JURÉIA INTERIOR	AMAZON.TORRE	MÉDIA POR ELEMENTO
Na	0,69	-	-	-	-	1,21	-	0,95
Mg	3,21*	-	-	-	-	1,22	-	1,41
Al	0,80	1,00	1,05	1,14	-	0,61	1,25	0,98
Si	1,13	1,05	0,57	1,00	0,61	0,60	1,28	0,89
P	-	-	-	1,31	-	1,77*	1,38	1,49
S	1,00	0,91	1,19	1,00	0,92	1,00	1,00	1,00
Cl	1,05	1,04	0,80	3,00*	0,88	0,99	3,27*	1,58
K	0,92	0,95	0,93	0,98	1,17	0,97	1,05	1,00
Ca	1,35	0,76	0,68	1,02	0,81	0,80	0,57	0,86
Ti	1,24	1,21	1,20	2,18*	-	1,02	1,32	1,36
Mn	0,55	-	0,58	0,34*	-	0,67	0,25*	0,48
Fe	1,70*	1,23	1,08	1,09	1,00	1,19	1,20	1,21
%MAR	48,15	74,88	-	-	99,5	26,7	-	-
%SOLO	4,20	24,10	75,30	17,12	0,5	10,1	25,57	-
%PLANTA	43,75	-	24,67	80,20	-	58,1	73,07	-
%SO <sub>4</sub>	3,90	-	-	2,69	-	5,2	1,33	-
razão média	1,24 <sup>±</sup> 0,73	1,02 <sup>±</sup> 0,15	0,90 <sup>±</sup> 0,25	1,31 <sup>±</sup> 0,75	0,90 <sup>±</sup> 0,19	1,00 <sup>±</sup> 0,33	1,26 <sup>±</sup> 0,79	1,09 <sup>±</sup> 0,18
razão s/os resultados marcados C/*	0,97 <sup>±</sup> 0,26	1,02 <sup>±</sup> 0,15	0,90 <sup>±</sup> 0,25	1,08 <sup>±</sup> 0,12	0,90 <sup>±</sup> 0,19	0,94 <sup>±</sup> 0,23	1,13 <sup>±</sup> 0,26	0,99 <sup>±</sup> 0,09

zão média de  $0,99 \pm 0,09$ , ou seja, uma variância de somente 9%, que é inferior às nossas flutuações experimentais.

Na coluna média por elemento, vemos que na fração grossa o Na, Cl, Si, S, K, Ca e Fe foram preditos em média dentro de 10% ao redor das concentrações observadas. O P, Cl e Ti foram encontrados na atmosfera em concentrações 50% acima das previstas pelo modelo MBM. O manganês foi medido na atmosfera com uma concentração que é em média 48% abaixo da prevista pelo modelo.

De modo geral, os ajustes do MBM para a moda grossa foram muito bons, e dentro de um desvio médio de 18% o modelo conseguiu prever as concentrações elementares medidas e realizar a identificação das fontes dos aerossóis amostrados nas várias localidades.

No caso da moda fina do aerossol amostrado, a Tabela X-24 apresenta resultados similares aos obtidos para a moda grossa. O modelo MBM previu as concentrações medidas, dentro de um desvio médio de 11%, apesar das complicações surgidas com a moda fina do aerossol emitido pelas florestas.

O sódio foi explicado dentro de 6% de desvio, o que está dentro dos erros experimentais. Com exceção do potássio, cálcio e titânio, todas as outras razões ficaram dentro de 20%.

O cálcio aparece empobrecido em todas as estações, com exceção de Fernando de Noronha. No caso da Amazônia, a razão entre a concentração calculada e a medida para o cálcio vale 0,10 em média, e este valor foi retirado da média por ser claramente um caso onde as premissas básicas do modelo não são válidas. Ocorreu um forte empobrecimento na moda fina do cálcio em relação ao potássio para os aerossóis amostrados em re-

TABELA X-24 - MÉDIAS DAS RAZÕES (CONCENTRAÇÃO MEDIDA NO AEROSSOL/CONCENTRAÇÃO CALCULADA PELO MBM) PARA A FRAÇÃO FINA DOS AEROS  
SÓIS AMOSTRADOS. OS ASTERISCOS INDICAM AS SITUAÇÕES ONDE AS PREMISSAS DO MODELO NÃO FORAM VÁLIDAS.

	JURÉIA PRAIA	SALVADOR	GOIÁS	AMAZON, DUCKE	FERN. NOR.	JURÉIA INTERIOR	AMAZON. TORRE	MÉDIA POR ELEMENTO
Na	1,02	-	-	-	-	1,09	-	1,06
Mg	1,12	-	-	-	-	1,08	-	1,10
Al	-	1,37	1,05	0,84	-	0,21*	1,01	0,90
Si	0,14*	1,05	0,65	0,90	0,92	0,82	0,97	0,78
P	-	-	-	0,45	-	1,03	1,91	1,13
S	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Cl	0,96	1,15	0,90	0,67	1,01	1,03	1,40	1,02
K	1,21	0,99	4,04*	1,05	1,00	1,05	1,15	1,50
Ca	0,76	0,95	0,53	0,10*	1,20	0,62	0,37*	0,65
Ti	-	-	0,93	1,84	-	1,24	1,26	1,32
Mn	2,00	-	0,63	-	-	1,46	0,31*	1,10
Fe	1,09	0,96	1,32	1,08	1,08	1,70	0,95	1,17
%MAR	28,7	51,78	-	-	58,2	0,10	-	-
%SOLO	5,2	16,58	22,18	1,14	1,40	1,18	1,00	-
%PLANTA	49,7	-	64,92	89,36	-	59,2	89,15	-
%SO <sub>4</sub>	16,5	27,10	15,65	9,52	40,4	29,0	9,90	-
razão média	1,03 <sup>+0,48</sup>	1,07 <sup>-0,15</sup>	1,23 <sup>-1,08</sup>	0,88 <sup>-0,48</sup>	1,04 <sup>-0,10</sup>	1,03 <sup>-0,38</sup>	1,03 <sup>-0,46</sup>	1,04 <sup>-0,10</sup>
razão média s/ os resul- tados c/*	1,15 <sup>-0,37</sup>	1,07 <sup>-0,15</sup>	0,88 <sup>-0,26</sup>	0,98 <sup>-0,41</sup>	1,04 <sup>-0,10</sup>	1,10 <sup>-0,29</sup>	1,21 <sup>-0,33</sup>	1,06 <sup>-0,11</sup>

giões dominadas pela emissão de florestas.

O modelo de balanço de massa foi bastante útil na discriminação de fontes das localidades amostradas. Nas regiões de predominância de aerossol marinho e do solo, o modelo, dentro dos desvios experimentais, conseguiu calcular as concentrações medidas através das assinaturas de fontes fornecidas. Seus resultados concordaram com os dos outros modelos receptores, e foi possível quantificar as concentrações do aerossol emitido pelas florestas, o qual foi evidenciado na Análise de Fatores Principais e na regressão stepwise.

## XI – CONCLUSÕES

A Aplicação de Modelos Receptores a aerossóis de regiões remotas é um procedimento factível, e é possível obter-se a identificação quantitativa de fontes de aerossóis remotos a través desses Modelos.

Apenas 3 fontes de aerossóis se mostraram atuantes em regiões remotas: a produção marinha, a ação do vento no solo, e a emissão de partículas oriundas da vegetação.

As plantas se mostraram uma forte fonte de aerossóis, tanto para particulado grosso como fino. Antes deste trabalho, não existia o reconhecimento da vegetação como fonte de material particulado.

O aerossol oriundo da floresta constitui 80% da concentração total na região da Amazônia. Ainda em Juréia, Arembepe e Goiás, as plantas são responsáveis por 20 a 80% da massa de partículas em suspensão na atmosfera.

Estes resultados têm repercussão importante no balanço global de aerossóis na atmosfera, pois essa importante fonte de aerossóis ultrapassa as contribuições do solo e do mar, tradicionalmente reconhecidos como as fontes fundamentais de aerossóis, do ponto de vista global.

Os três Modelos Receptores empregados discriminaram claramente as fontes solo e aerossol marinho. Na moda grossa de várias dessas localidades, estas fontes são dominantes. Na moda fina, elas perdem em importância para o aerossol originário de florestas.

O PIXE se mostrou uma técnica analítica fundamental

no estudo de fontes de aerossóis remotos, pelo seu baixo limite de detecção e boa acurácia e precisão. Vários elementos traços, com concentrações de 0,5 a 2 ng/m<sup>3</sup> não poderiam ter sido detectados por outros métodos analíticos, principalmente em amostras de IC. A boa acurácia do PIXE foi demonstrada em várias localidades, onde as concentrações medidas coincidiram com as calculadas pelo MBM dentro de desvios de apenas 5%.

O PESA demonstrou ser um método analítico útil, como extensão do PIXE, medindo as concentrações de Carbono, Nitrogênio e Oxigênio. Estes elementos leves foram determinados neste trabalho com uma participação de 75 a 99% na concentração total do aerossol.

A Análise de Fatores Principais conseguiu resolver a estrutura de fontes nas várias regiões, partindo somente das concentrações elementares medidas, sem informações adicionais. A AFP evidenciou claramente a emissão de aerossóis por plantas em Juréia, Arembepe e na Amazônia. Os fatores relacionados ao solo e ao aerossol marinho foram sempre claros, e na maioria das vezes ortogonais entre si.

O Modelo de Regressão Linear Múltipla Stepwise operou com sucessão sobre os dados de Juréia. Para os elementos K, Ca, Mg, Cl, S, Fe, Na e Si, a Regressão Stepwise calculou corretamente suas participações nas fontes, tendo como informação somente as concentrações medidas. O resultado do impacto de cada fonte foi idêntico ao calculado pelo MBM a partir das assinaturas de fontes. A Regressão Stepwise será aplicada a um grande número de AFG amostrados em julho/agosto de 1985 na Amazônia, e pretendemos extrair as assinaturas da emissão de aerossóis por plantas a partir desses AFG e da Regressão Stepwise. Uma expedição similar foi realizada na Estação Antártica Brasileira, em

fevereiro/março de 1985, com o objetivo de extrairmos as emissões de aerossóis marinhos através da Regressão Stepwise.

O Modelo de Balanço de Massa demonstrou sua capacidade de identificar quantitativamente o impacto de cada fonte. As assinaturas utilizadas para as fontes solo e aerossol marinho foram adequadas, e conseguiram prever satisfatoriamente as concentrações elementares medidas. Na moda grossa; a assinatura para a emissão de aerossóis pelas florestas foi satisfatória. Na moda fina, os elementos P, Cl, K e Ca, aparecem com concentrações bastante diferentes da biomassa. O desenvolvimento de um MBM híbrido, que englobe os processos de conversão gás-partícula e a adsorção de gases pelos aerossóis, certamente conseguirá realizar melhores ajustes na moda fina do aerossol de todas as localidades.

Esses três Modelos Receptores, que foram implementados para o estudo de aerossóis remotos, podem também ser empregados em regiões urbanas do país, com o objetivo de assessorar políticas de controle de poluição do ar. As áreas urbanas onde serão aplicados estes Modelos são: Cubatão, São Paulo, Vitória, Salvador, Porto Alegre, Belo Horizonte e Rio de Janeiro.

Em termos de localidades, para a moda grossa do aerossol, em Fernando de Noronha, Arembepe e Juréia, o mar é a maior fonte de aerossóis. Em Goiás, o solo possui a maior contribuição, e na Floresta Amazônia, o aerossol originário da vegetação é a fonte mais importante. Para o particulado fino, o aerossol originário de vegetação é a fonte mais importante em todas as localidades, exceto para a estação instalada na praia de Arembepe, onde o mar é a fonte predominante inclusive para o particulado fino.

Entendemos que os objetivos a que nos propomos foi

realizado, e a aplicação de Modelos Receptores ao estudo de aerossóis remotos foi uma poderosa ferramenta para a identificação quantitativa das fontes desses aerossóis.



## APÉNDICE A1



	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br
J1G	902	102	-	125	-	293	1700	122	123	9000	-	-	106	-	6,60	45,0	30,0
J2G	1782	171	-	33,7	-	160	2797	115	49,0	-	-	-	25,0	-	-	-	-
J3G	595	83,0	-	101	-	215	534	85,0	134	6,60	3,90	3,00	75,0	4,00	15,0	60,1	31,0
J4G	983	117	-	93,0	-	223	1261	85,0	78,0	-	-	4,00	37,0	-	4,20	5,60	-
J5G	583	83,0	-	72,0	-	124	710	66,0	75,0	-	-	24,0	24,0	-	11,0	37,3	13,0
J6G	332	80,0	-	20,0	-	126	736	62,0	56,0	-	-	-	27,0	-	-	64,9	-
J7G	981	107	-	92,0	-	195	1472	86,0	76,0	-	-	-	54,0	-	-	-	-
J8G	954	130	-	12,0	-	190	2264	79,0	87,0	8,80	-	-	15,0	-	3,60	38,8	-
J9G	750	91,0	-	167	-	404	1188	179	243	6,30	-	9,50	135	-	-	7,18	-
J10G	1330	162	-	22,0	-	269	2315	112	163	-	-	-	36,0	-	-	104	-
J11G	95,0	75,0	-	14,0	-	167	96,0	46,0	24,0	3,10	-	-	13,0	-	1,80	-	-
J12G	120	72,0	-	56,0	-	154	215	67,0	43,0	2,90	-	1,50	20,0	-	-	-	-
J13G	675	75,0	-	72,0	-	127	967	81,0	75,0	-	-	2,30	34,0	-	95,0	3,84	-
J14G	211	90,0	-	140	-	210	247	132	121	-	-	3,80	103	-	2,30	6,99	-
J15G	775	123	-	19,2	66,3	213	842	101	77,5	-	-	-	9,20	-	1,62	24,7	12,9
J16G	372	106	22,1	41,4	40,1	130	72,5	78,3	43,5	-	-	-	13,9	-	1,47	-	13,2
J17G	973	190	-	20,4	75,0	311	1242	115	104	-	-	-	12,0	-	2,84	-	18,4
J18G	1349	166	30,2	43,9	85,0	394	1636	140	170	-	-	-	23,2	-	4,05	63,3	-
J19G	170	83,2	-	22,0	42,8	95,0	65,5	44,2	26,0	-	-	-	45,3	-	3,06	-	14,3
J20G	635	133	32,3	67,2	65,6	231	419	82,9	58,8	-	-	-	30,0	1,82	3,66	15,7	11,9
J23G	281	86,5	22,9	70,9	39,8	152	25,6	32,3	59,8	-	-	-	72,9	-	1,67	-	13,6
J24G	354	106	83,9	123	37,2	78,4	262	55,8	57,6	8,09	-	-	19,2	-	1,87	-	9,60
J25G	153	76,8	-	34,8	22,9	65,6	35,0	26,1	26,3	-	-	-	8,50	-	-	-	15,6
J27G	329	126	177	325	47,9	136	74,2	89,8	67,0	18,3	-	3,43	119	3,17	3,87	5,20	16,3
J28G	538	127	50,0	152	49,9	109	403	35,1	51,0	-	-	-	35,7	1,59	1,73	-	16,3
J29G	288	92,8	-	81,7	29,5	57,0	225	28,8	28,5	-	-	-	2,80	1,16	0,95	-	12,5
J30G	498	115	20,4	85,3	31,6	102	597	37,3	36,4	-	-	-	8,50	-	-	-	15,9
J31G	394	94,6	24,1	51,2	46,7	177	355	73,7	44,6	-	-	3,50	26,3	-	1,44	24,4	10,8
J32G	1178	177	16,4	44,1	50,0	283	2368	88,5	69,3	1,26	10,2	-	48,7	0,93	1,77	4,61	-
J33G	323	79,3	79,0	95,7	45,1	212	120	84,8	53,2	3,67	10,1	1,13	49,2	0,84	1,65	3,94	-
J34G	378	71,1	63,8	157	37,7	192	266	83,7	51,4	6,73	-	1,51	60,3	1,03	0,97	0,85	-
J35G	878	141	79,6	107	46,8	242	1219	82,0	92,7	4,64	-	-	57,5	1,15	0,94	-	-
J36G	161	66,1	41,6	170	61,7	232	190	103	35,9	3,92	-	1,59	75,4	1,27	1,47	2,71	-
J37G	216	60,9	21,4	40,2	41,7	116	170	89,2	70,0	-	-	-	37,5	1,01	10,0	10,7	-
J39G	453	88,9	8,50	13,6	64,1	159	486	114	42,7	-	-	1,32	2,41	1,20	1,38	4,06	-
J40G	960	132	81,1	136	50,9	311	1065	91,8	58,7	3,369	-	1,48	82,5	1,67	1,78	1,26	-
J41G	702	112	127	261	33,7	219	800	74,2	51,6	15,0	-	1,54	85,0	1,25	-	-	-
J42G	476	104	84,7	148	43,0	231	256	70,6	51,0	4,36	-	0,68	64,1	0,61	12,9	4,38	-
J43G	1032	164	29,5	83,0	38,2	252	1732	76,9	61,3	-	7,52	-	26,0	-	1,56	11,9	-
J44G	335	68,9	26,8	113	30,4	129	527	81,1	38,5	1,73	-	1,27	41,7	-	1,47	4,23	-
J45G	307	74,1	39,3	78,6	48,4	183	266	71,7	34,5	1,45	8,00	1,34	26,7	-	1,87	1,09	-
J46G	222	55,2	20,3	69,0	29,8	119	208	51,1	36,0	1,18	-	-	16,2	0,64	0,72	-	-
J47G	124	43,0	31,0	83,8	20,5	146	104	54,6	34,2	2,14	-	0,79	46,5	0,95	2,00	5,87	-
J48G	217	72,2	136	210	29,0	161	110	74,7	66,1	11,5	-	3,51	97,8	1,15	-	2,40	-
J49G	188	96,5	118	173	16,9	211	69,4	54,6	63,4	8,91	7,71	1,58	88,9	1,81	2,26	11,7	-
J50G	609	105	42,0	107	15,1	106	863	33,4	37,9	1,52	9,21	-	61,9	1,27	0,84	-	-
J51G	327	79,8	61,6	104	21,0	127	247	29,1	16,9	-	-	-	48,6	1,42	1,95	1,02	-
J52G	395	63,9	81,0	127	-	157	557	37,4	37,2	-	-	-	63,2	-	-	-	-
J53G	503	87,5	58,9	94,8	25,5	196	441	49,0	23,7	5,00	-	-	48,9	3,47	10,1	4,34	-
CASOS	49	49	30	49	34	49	49	49	49	24	7	21	49	22	39	32	15
Média	559	102	54,9	93,3	42,1	185	711	76,6	65,7	6,11	8,09	2,44	47,4	1,52	3,77	18,9	15,9
σ	378	34,0	38,9	64,7	16,6	76	706	31,9	42,5	4,59	2,15	1,93	36,8	0,89	4,17	24,9	6,30

TABELA AI-2 - CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES DA MODA GROSSA, EM NG/M<sup>3</sup> PARA OS 49 AFG AMOSTRADOS EM JURÉIA - MODA GROSSA (OS DADOS DE AMOSTRAGEM SÃO OS MESMOS QUE OS DA TABELA AI-1).

IC J14

	E0	E1	E2	E3	E4	E5	FINO	GROSSO
Na	-	74,7	101,9	69,4	164	212	246	378
Mg	-	-	-	5,74	10,4	13,9	5,74	24,3
Al	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	85,3	-	-	-	0,42	7,16	-	7,58
P	-	-	-	2,28	-	-	2,28	-
S	10,9	115	118	10,7	28,1	27,3	225	55,4
Cl	-	3,07	11,7	41,9	240	311	56,7	551
K	-	9,34	7,45	2,79	17,8	12,1	19,6	29,9
Ca	-	0,34	1,69	3,18	9,89	10,9	5,21	20,8
Ti	-	-	-	0,19	0,62	-	0,19	0,62
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	1,09	3,57	6,44	8,64	4,66	15,1
Ni	-	-	-	-	0,25	0,24	-	0,49
Cu	-	0,24	0,11	-	-	0,18	0,35	0,18
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-
Br	-	-	-	-	-	-	-	-

IC J13

	E0	E1	E2	E3	E4	E5	FINO	GROSSO
Na	-	17,2	32,1	61,2	73,5	178	111	151
Mg	-	-	4,32	9,49	13,3	51,7	13,9	65,0
Al	-	-	-	-	-	5,84	-	5,84
Si	33,4	-	-	1,57	2,27	11,2	1,57	13,5
P	-	-	-	-	3,90	-	-	3,90
S	-	49,0	21,5	4,50	13,8	30,7	75,0	44,5
Cl	-	-	29,7	80,1	195	406	110	601
K	-	1,39	2,12	2,90	12,9	16,0	6,41	28,9
Ca	-	-	1,33	3,43	7,60	13,1	4,76	20,7
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	18,1	-	0,39	0,72	1,87	3,43	2,93	5,30
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-
Br	-	-	-	-	-	-	-	-

TABELA AL-3 - RESULTADOS DAS CONCENTRAÇÕES EM NG/M<sup>3</sup> DOS IC J14 E J13 ANOS TRÁS NA ESTATION DE JURÉIA.

IC JPI

	E0	E1	E2	E3	E4	E5	FINO	GROSSO
Na	-	34,4	41,5	95,4	115	258	171	373
Mg	-	3,30	11,6	18,8	75,0	121	13,7	396
Al	-	-	-	-	13,5	68,1	-	81,6
Si	124	3,86	2,19	2,43	24,2	135	8,48	159
P	-	-	-	-	-	-	-	-
S	11,8	47,3	49,4	36,1	90,6	312	145	403
Cl	-	15,6	108	237	422	1283	361	1705
K	-	21,9	16,0	9,40	29,2	77,8	47,3	107
Ca	-	2,18	7,16	11,1	38,2	106	20,5	144
Ti	-	0,12	-	-	1,13	2,44	0,12	3,57
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	1,79	-	0,40	-	0,72	1,36	2,19	2,08
Fe	5,86	0,63	2,56	3,24	16,2	59,2	12,3	75,4
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	-	-	-	-	-	-	-	-
Br	-	-	0,53	0,89	4,50	19,3	1,42	23,8

IC JP4

	E0	E1	E2	E3	E4	E5	FINO	GROSSO
Na	-	-	48,7	113	142	338	162	480
Mg	-	-	7,13	20,9	92,3	319	28,0	411
Al	-	-	-	-	11,2	62,1	-	73,3
Si	25,4	-	0,52	0,86	17,4	105	1,38	122
P	-	-	-	-	-	-	-	-
S	12,13	111	58,5	12,9	56,9	182	194	239
Cl	-	3,50	28,2	192	361	1205	224	1566
K	-	6,30	5,25	8,76	30,2	44,1	20,3	74,3
Ca	-	-	2,99	9,46	30,3	95,5	12,5	126
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	2,75	0,14	0,89	1,23	5,18	26,3	5,02	31,5
Ni	-	-	-	-	1,72	-	-	1,72
Cu	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	-	0,13	-	-	-	-	0,13	-
Br	-	-	-	0,72	4,57	18,9	0,72	23,2

TABELA AL-4 - CONCENTRAÇÕES EM NG/M<sup>3</sup> MEDIDAS PELOS IC MOSTRADOS NA ESTATION DA PRAIA DA JURÉIA.

IC GOL1

	E0	E1	E2	E3	E4	E5	FINO	GROSSO
Al	-	-	-	-	272	1242	0	1484
Si	52,9	-	23,9	134	399	1540	211	1939
P	-	-	-	-	-	-	0	0
S	147	96,9	51,2	59,8	-	-	355	0
Cl	-	4,40	4,95	4,36	1,14	8,51	13,7	9,65
K	70,3	44,0	24,7	21,9	27,2	88,3	161	115
Ca	5,96	2,07	2,44	9,73	25,1	79,3	20,2	104
Ti	-	-	1,61	8,87	28,2	104	10,5	132
Cr	5,52	-	-	-	-	-	0	0
Mn	-	-	-	-	1,37	5,04	0	6,42
Fe	-	4,27	19,7	80,6	26,2	822	105	1085
Ni	1,80	0,35	-	-	0,62	1,21	2,15	1,83
Cu	0,23	-	0,32	-	-	1,17	0,55	1,17
Zn	5,99	0,75	-	-	-	0,12	6,74	0,12
Br	-	-	-	-	-	-	0	0

IC GOL2

	E0	E1	E2	E3	E4	E5	FINO	GROSSO
Al	-	-	-	68,7	456	1338	68,7	1794
Si	124	-	35,4	133	543	1577	293	2120
P	-	-	-	-	-	-	0	0
S	81,7	17,1	-	-	-	-	98,7	0
Cl	-	3,32	-	1,16	3,23	18,7	4,48	21,9
K	71,8	57,3	13,8	9,46	29,5	89,5	153	119
Ca	3,08	1,51	1,47	8,29	30,5	101	14,4	132
Ti	-	1,15	1,37	7,68	26,9	77,5	10,2	105
Cr	-	-	-	-	-	-	0	0
Mn	-	-	-	-	1,32	6,18	0	7,50
Fe	27,3	13,9	23,9	92,4	320	795	158	1114
Ni	-	-	-	0,09	-	-	0	0
Cu	-	-	-	-	-	-	0	0
Zn	4,02	-	-	-	0,07	20,2	4,02	20,3
Br	-	-	-	-	-	-	0	0

TABELA AI-5 - CONCENTRAÇÕES EM  $ng/m^3$  MEDIDAS PARA OS DOIS IC AMOSTRADOS EM FIRMINGOLIS, GOIÁS: IC001 E IC002.

IC GO2A

	E0	E1	E2	E3	E4	E5	FINO	GROSSO
Al	-	6,78	40,6	183	696	2317	230	3013
Si	407	10,1	40,2	222	641	3308	679	3949
P	-	-	-	-	-	-	-	-
S	276	323	389	49,2	25,7	22,1	1073	47,8
Cl	-	18,3	15,9	10,0	6,77	35,1	44,2	41,9
K	455	341	126	25,4	118	521	947	639
Ca	-	4,72	3,97	32,8	129	471	41,5	600
Ti	-	-	1,66	9,82	36,8	136	11,5	173
Cr	-	-	-	0,90	1,04	-	0,90	1,04
Mn	1,79	-	1,01	2,10	7,86	28,9	4,90	36,8
Fe	6,92	6,38	30,8	116	395	1269	160	1664
Ni	0,35	0,73	-	-	-	-	1,08	-
Cu	0,97	0,35	-	-	-	-	1,32	-
Zn	3,34	1,65	2,57	2,61	2,69	9,27	10,2	11,9
Br	-	3,73	1,16	-	-	-	4,89	-

IC GO3A

	E0	E1	E2	E3	E4	E5	FINO	GROSSO
Al	-	-	41,7	126	341	2417	168	2758
Si	-	11,4	-	34,8	372	3523	46,2	3896
P	-	-	-	-	-	-	-	-
S	-	148	225	61,0	45,0	111	434	156
Cl	-	-	-	-	4,58	91,7	-	96,3
K	285	189	50,0	15,8	102	759	540	861
Ca	-	1,43	7,62	24,3	145	960	33,4	1105
Ti	-	-	-	4,14	35,8	342	4,14	378
Cr	-	3,90	-	-	5,00	-	3,90	5,00
Mn	-	0,37	0,57	-	5,89	25,4	1,02	31,3
Fe	-	11,2	13,2	62,8	511	1760	87,2	2271
Ni	-	2,02	-	-	-	-	2,02	-
Cu	-	-	-	-	-	-	13,8	-
Zn	-	16,8	-	-	4,14	123	16,8	127
Br	-	-	-	-	-	-	-	-

TABELA AI-6 - CONCENTRAÇÕES EM  $ng/m^3$  MEDIDAS PARA OS IC: IC002A E IC003A AMOSTRADOS EM ITABERAÍ, GOIÁS.

IC 604A

	E0	E1	E2	E3	E4	ES	FINO	GROSSO
Al	-	-	53,9	182	586	2485	236	3071
Si	306	-	34,7	175	685	3081	210	3766
P	-	-	-	-	-	-	-	-
S	115	116	69,3	10,7	21,7	10,3	311	32,0
Cl	10,2	18,5	1,83	-	8,93	26,4	30,5	35,3
K	409	271	43,5	13,4	76,9	374	737	451
Ca	20,3	7,11	3,86	30,8	104	288	62,1	392
Ti	-	-	1,56	6,96	26,2	112	8,52	138
Cr	-	0,19	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	0,38	1,27	4,99	19,7	1,65	24,7
Fe	-	1,77	21,6	87,2	282	1072	111	1354
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	2,43	-	-	0,75	-	-	3,18	-
Zn	4,25	-	-	-	-	5,19	4,25	5,19
Br	-	2,82	0,86	-	-	-	3,68	-

IC 605A

	E0	E1	E2	E3	E4	ES	FINO	GROSSO
Al	-	-	17,9	190	1181	4741	192	5922
Si	1144	14,5	-	150	1452	6916	138	8368
P	-	-	-	-	-	-	-	-
S	172	82,1	44,6	16,9	24,5	124	315	149
Cl	-	4,36	-	-	4,24	106	4,36	130
K	264	156	64,0	18,7	146	884	503	1030
Ca	-	3,38	-	22,1	209	829	24,5	1038
Ti	-	-	-	4,51	61,7	269	4,10	331
Cr	-	1,55	-	-	-	-	1,55	-
Mn	5,25	0,45	-	0,76	3,72	37,5	6,53	41,2
Fe	-	0,63	-	55,5	432	1728	52,3	2160
Ni	-	0,79	-	-	-	11,7	0,79	11,7
Cu	-	-	0,86	0,46	3,71	19,5	1,32	23,2
Zn	-	-	-	-	12,3	64,1	-	76,4
Br	-	-	-	-	-	-	-	-

IC 604B

	E0	E1	E2	E3	E4	ES	FINO	GROSSO
Al	-	9,74	25,3	223	810	1126	258	1936
Si	-	-	14,4	265	957	1423	279	2380
P	-	-	-	-	-	-	-	-
S	35,3	87,9	82,2	9,42	15,6	20,0	215	35,6
Cl	-	19,1	10,3	0,42	12,4	-	29,8	12,4
K	129	205	107	33,9	114	177	475	291
Ca	-	4,93	3,34	35,3	130	141	43,6	271
Ti	-	0,22	0,73	8,59	36,2	58,6	9,54	94,8
Cr	1,86	-	-	-	-	-	-	-
Mn	1,45	0,22	0,22	1,94	6,17	9,96	3,83	16,13
Fe	4,59	1,17	9,93	92,9	367	493	109	860
Ni	-	0,12	-	-	-	-	0,12	-
Cu	-	-	0,10	0,32	-	8,67	0,42	8,67
Zn	0,70	0,49	0,30	-	0,56	3,40	1,49	3,96
Br	-	2,04	1,54	-	-	-	3,58	-

IC 605B

	E0	E1	E2	E3	E4	ES	FINO	GROSSO
Al	-	-	-	133	910	4275	133	5185
Si	430	-	-	129	1260	6438	129	7688
P	-	-	-	-	-	-	-	-
S	18,0	61,4	15,1	13,1	25,6	101	108	127
Cl	-	21,6	-	-	-	73,7	21,6	73,7
K	45,8	150	20,9	5,37	128	807	222	935
Ca	-	-	-	22,7	123	811	22,7	934
Ti	-	-	-	4,94	36,3	275	4,94	311
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Mn	-	-	-	0,98	6,77	33,9	0,98	40,7
Fe	1,88	-	-	48,8	354	1620	50,7	1974
Ni	-	-	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	6,10	9,33	-	15,4
Zn	-	-	-	-	3,89	63,9	-	67,8
Br	-	1,82	-	-	-	-	1,82	-

TABELA AL-7 - CONCENTRAÇÕES EM NG/M<sup>3</sup> MEDIDAS PARA OS IC: IC604A E IC604B AMOSTRADOS EM ITABERAÍ, GOIÁS.

TABELA AL-8 - CONCENTRAÇÕES EM NG/M<sup>3</sup> MEDIDAS PARA OS IMPACTADORES IC605A E IC605B AMOSTRADOS EM ITABERAÍ, GOIÁS.

TABELA A1-9 - CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES EM  $\text{NG/M}^3$  DOS 4 AFS AMOSTRADOS EM AREMBEPE, BAHIA. AFS: SALV1 - CASO 1 ; SALV2 - CASO 24 A 45; SALV3 - CASO 46 A CASO 68; SALV4 - CASO 69 A CASO 90.

CASO	PASSO AFS	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Br
1	2	-	517	197	371	3385	110	224	37,8	12,2
2	3	-	385	229	563	5464	121	117	19,6	24,9
3	4	378	640	256	810	8391	261	244	28,2	29,3
4	5	466	424	155	544	6847	218	196	36,2	15,3
5	6	-	244	9,75	516	7307	165	264	19,0	12,0
6	7	-	562	220	1201	17605	388	631	86,6	36,0
7	8	-	294	31,7	641	8829	190	296	75,9	21,9
8	9	-	34,5	10,6	283	3036	72,3	93,9	17,7	9,14
9	10	-	-	21,5	446	5995	137	175	22,7	-
10	11	263	252	83,7	462	6237	142	143	24,7	6,56
11	12	-	148	49,0	325	3763	102	156	26,6	7,07
12	13	-	38,5	40,0	544	7707	150	260	16,7	15,3
13	14	377	224	88,7	457	5068	146	194	18,1	30,9
14	15	-	-	-	170	2082	66,0	56,6	-	13,5
15	16	-	515	191	819	9900	262	304	24,1	17,9
16	17	-	102	-	667	9988	228	350	18,1	24,3
17	18	-	216	54,1	337	4006	82,3	193	17,7	9,05
18	19	-	323	30,4	539	7769	168	336	37,0	16,6
19	20	284	570	54,9	693	8733	206	403	97,0	17,9
20	21	-	214	4,93	189	2109	61,3	137	38,5	-
21	22	-	339	16,5	389	5551	175	267	102,4	14,5
22	23	-	111	52,4	525	7187	182	232	22,5	16,0
23	24	-	79,5	1,09	235	3292	44,5	84,5	-	10,0
24	2	235	238	82,0	258	1684	71,3	45,9	58,2	-
25	3	-	151	29,9	277	1996	91,6	65,5	28,5	-
26	4	254	424	168	218	705	61,4	-	50,0	-
27	5	107	250	85,4	186	763	103,2	26,1	17,6	-
28	6	256	346	125	244	1691	-	45,5	20,2	-
29	7	525	850	174	307	1824	69,9	51,3	133	5,62
30	8	-	284	4,28	209	1704	83,8	67,4	122	4,43
31	9	-	56,3	11,0	201	1734	62,2	46,4	-	5,44
32	10	-	57,3	-	151	577	93,5	24,9	16,1	-
33	11	276	491	21,9	281	526	114	109	109,7	6,32
34	12	406	551	98,1	245	1344	49,3	53,6	68,1	-
35	13	779	884	112	182	1102	108	87,4	215	4,70
36	14	121	330	-	155	957	48,2	33,0	149	-
37	15	-	-	-	145	1199	-	-	16,7	-
38	16	119	120	23,8	181	566	38,8	36,6	-	-
39	17	109	348	-	224	1040	130	85,2	106	-
40	18	622	833	124	172	780	48,9	52,7	231	-
41	19	684	786	-	157	847	57,0	53,5	294	4,46
42	20	442	634	38,5	195	828	67,9	34,8	231	7,66
43	21	-	-	-	139	939	55,1	24,6	48,5	-
44	22	207	219	82,3	167	602	78,8	-	-	-
45	23	462	454	76,4	150	682	116	109	101	-
46	2	-	623	39,7	210	1208	75,8	35,9	12,3	8,86
47	3	320	643	120	282	1174	125	50,2	13,2	6,58
48	4	-	628	96,5	197	354	185	-	14,4	-
49	5	350	579	75,8	219	505	174	75,9	63,6	-
50	6	-	449	36,8	193	1136	99,3	35,0	31,5	-

(continua)

TABELA A1-9 - CONCENTRAÇÕES ELEMENTARES EM  $\text{ng}/\text{M}^3$  DOS 4 AFS AMOSTRADOS EM AREMBEPE, BAHIA, AFS; SALV1 - CASO 1 A (Cont.) SALV2 - CASO 24 A 45; SALV3 - CASO 46 A CASO 68; SALV4 - CASO 69 A CASO 90.

CASO	PASSO AFS	AL	SI	P	S	CL	K	Ca	Fe	hr
51	7	-	339	15,4	125	1055	-	27,3	16,2	-
52	8	-	414	46,3	131	978	-	26,3	13,5	-
53	9	-	62,3	11,5	219	733	194	70,1	66,0	-
54	10	-	163	82,1	162	281	179	29,3	15,3	4,12
55	11	265	190	124	259	344	266	74,0	39,9	-
56	12	-	340	66,4	250	632	250	97,6	130	-
57	13	-	152	-	157	729	58,4	53,5	26,9	-
58	14	-	116	-	87,9	613	45,5	44,5	24,4	-
59	15	-	156	25,7	137	432	85,9	28,9	28,0	-
60	16	-	84,4	29,1	118	169	137	30,7	38,1	-
61	17	-	200	81,5	117	330	197	-	19,3	-
62	18	-	153	52,8	196	252	169	45,8	91,9	-
63	19	-	76,4	40,0	120	656	70,0	50,3	40,5	-
64	20	355	464	13,0	177	604	89,0	28,6	94,2	-
65	21	274	330	21,2	157	620	46,4	28,4	78,6	-
66	22	-	441	-	97,9	333	113	45,3	100	-
67	23	-	150	-	100	195	150	36,3	69,7	5,91
68	24	-	119	60,8	155	332	140	65,9	22,2	3,36
69	2	542	1582	39,9	455	963	268	72,4	455	4,11
70	3	412	956	104	330	599	167	50,3	34,1	-
71	4	-	812	74,7	212	326	123	51,9	-	-
72	5	470	961	130	247	299	97,4	45,3	15,5	-
73	6	-	930	75,4	230	1207	72,9	29,9	43,2	6,30
74	7	402	1264	102	270	1200	100	60,2	181	-
75	8	-	871	40,9	287	1212	147	66,8	95,9	-
76	9	656	1043	141	222	268	119	-	195	4,25
77	10	457	1116	232	434	200	159	31,2	108	7,45
78	11	319	835	84,2	460	267	122	48,6	143	-
79	12	-	766	39,7	212	1149	73,5	60,3	59,3	-
80	13	341	1417	21,5	157	926	61,8	26,6	282	-
81	14	833	1316	158	223	392	109	-	285	-
82	15	-	788	13,1	160	421	71,3	25,4	94,1	-
83	16	-	639	65,7	314	400	165	27,8	41,3	-
84	17	394	1221	50,3	377	276	131	73,5	358	4,13
85	18	675	1285	70,2	238	697	88,5	61,3	369	-
86	19	1403	3009	650	258	569	104	75,0	1345	-
87	20	2074	3545	89,8	223	323	90,4	76,0	1650	-
88	21	613	991	19,4	141	230	101	-	277	-
89	22	-	750	29,0	129	500	133	-	50,0	-
90	23	535	696	163	273	342	89,6	-	45,1	-
MÉDIA		465	535	61,0	288	2231	124	103	119	11,9
:		349	565	66,2	187	3071	64,4	107	236	8,41



STREAKER	SALV1		SALV2		SALV3		SALV4		SALV	
	nº de casos	Média ± $\sigma$	nº de casos	Média ± $\sigma$	nº de casos	Média ± $\sigma$	nº de casos	Média ± $\sigma$	nº de casos	Média ± $\sigma$
Al	5	353 ± 82	16	251 ± 217	5	113 ± 42	15	675 ± 471	41	465 ± 349
Si	23	269 ± 200	22	372 ± 288	23	299 ± 195	22	1163 ± 550	90	534 ± 564
P	23	72,8 ± 89,4	22	45,2 ± 64,0	23	40,3 ± 45,3	22	82,3 ± 55,2	90	60,9 ± 66,2
S	23	510 ± 233	22	202 ± 49	23	168 ± 55	22	266 ± 96	90	288 ± 188
Cl	23	6533 ± 3399	22	1095 ± 474	23	594 ± 325	22	521 ± 408	90	2231 ± 1071
K	23	160 ± 79	20	77,4 ± 26,4	21	136 ± 64	22	118 ± 45	86	124 ± 64
Ca	23	232 ± 124	19	55,4 ± 22,1	21	46,7 ± 19,8	17	51,9 ± 18,3	80	103 ± 107
Fe	21	37,5 ± 27,6	19	106 ± 85	23	45,6 ± 34,1	21	292 ± 423	84	119 ± 137
Br	21	16,8 ± 8,6	7	5,51 ± 1,17	5	5,77 ± 2,17	5	5,25 ± 1,54	38	11,9 ± 8,41

TABELA AL-10 - CONCENTRAÇÕES MÉDIAS EM  $NG/M^3$  PARA OS 4 STREAKERS AMOSTRADOS EM AREMPEPE. A COLUNA SALV COLOCA A MÉDIA GLOBAL PARA OS QUATRO STREAKERS.

ESTACÃO CÓDIGO	SALV1		MÉDIA SALV1F		SALV2		MÉDIA SALV2F		SALV3		MÉDIA SALV3F		SALV4		MÉDIA SALV4F	
	ICSALV1/1	ICSALV1/2	ICSALV2/1	ICSALV2/2	ICSALV3/1	ICSALV3/2	ICSALV4/1	ICSALV4/2	ICSALV1/1	ICSALV1/2	ICSALV4/1	ICSALV4/2	ICSALV1/1	ICSALV1/2	ICSALV4/1	ICSALV4/2
Al	61,4	67,5	-	-	64,5	-	-	-	25,2	98,9	-	-	74,3	-	-	-
Si	122	120	52,2	89,7	121	-	-	-	143	170	70,9	112	141	170	112	141
P	35,6	30,4	9,04	20,1	33,0	9,04	20,1	14,6	90,0	119	26,7	72,9	119	26,7	72,9	92,3
S	177	109	143	46,9	143	94,0	46,9	70,5	146	136	48,7	92,3	136	48,7	92,3	252
Cl	648	351	500	181	500	344	181	263	321	317	186	252	317	186	252	-
K	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	12,9	15,0	5,39	2,81	14,0	5,39	2,81	4,10	0,88	57,9	3,76	30,9	57,9	3,76	30,9	-
Ti	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe	0,93	22,1	-	3,58	10,2	-	3,58	3,58	5,54	7,89	49,4	28,6	7,89	49,4	28,6	-
Zn	-	0,64	0,11	0,20	0,64	0,11	0,20	0,16	0,87	3,18	-	-	3,18	-	-	-

TABELA AL-11 - CONCENTRAÇÕES EM  $NG/M^3$  MEDIDAS NA FRAÇÃO FINA DOS IC AMOSTRADOS EM AREMPEPE. OS CÁLCULOS DE MBM FORAM FEITOS COM OS VALORES MÉDIOS DE CADA ESTACÃO.

ESTAÇÃO CÓDIGO	SALV1		MÉDIA SALV1G		SALV2		MÉDIA SALV2G		SALV3		MÉDIA SALV3G		SALV4		MÉDIA SALV4G	
	ICSALV1/1	ICSALV1/2	ICSALV1/3	ICSIG	ICSALV2/1	ICSALV2/2	ICSIG	ICSALV2/2	ICSALV3/1	ICSALV3/2	ICSIG	ICSALV3/2	ICSALV4/1	ICSALV4/2	ICSIG	ICSIG
Al	198	474	-	350	133	332	233	332	28,7	67,2	47,9	67,2	369	215	47,9	292
Si	519	421	310	417	211	442	327	442	115	108	112	108	366	505	112	436
P	149	129	54,5	111	44,3	34,3	39,3	34,3	17,5	-	17,5	-	105	30,3	17,5	67,5
S	833	513	394	580	118	89,0	104	89,0	91,2	12,1	51,7	12,1	68,7	82,7	51,7	75,7
Cl	12155	6351	5452	7986	1597	849	1223	849	1393	753	1073	753	1227	831	1073	1029
K	246	122	121	163	31,8	20,5	26,5	20,5	15,5	20,5	17,5	20,5	32,4	23,7	17,5	28,1
Ca	393	201	266	287	37,8	35,8	36,8	35,8	34,0	26,3	30,5	26,3	61,7	23,2	30,5	42,5
Ti	8,96	-	8,03	8,45	5,86	27,9	16,4	27,9	-	5,58	5,58	5,58	3,48	10,4	5,58	6,95
Fe	63,0	40,0	50,5	51,0	49,3	137	93,2	137	30,0	27,3	28,5	27,3	121	277	28,5	199
Zn	2,03	3,19	2,93	2,72	-	0,78	0,78	0,78	2,85	0,29	1,57	0,29	9,86	0,18	1,57	5,04

TABELA AI-12 - CONCENTRAÇÕES EM  $NG/M^3$  MEDIDAS NA FRAÇÃO GROSSA DOS IC AMOSTRADOS EM AREMBEPE. OS CÁLCULOS DE MEM FORAM FEITOS COM OS VALORES MÉDIOS DE CADA ESTAÇÃO.

ESTAÇÃO CÓDIGO	A F G		I M P A C T A D O R											
	FINO	GROSSO	EST 0	EST 1	EST 2	EST 3	EST 4	EST 5	EST 6	FINO	GROSSO			
Si	9,6 ± 7,9	119 ± 84	2 ± 3	2 ± 3	5 ± 3	15 ± 8	36 ± 8	15 ± 15	18 ± 10	21 ± 15	22 ± 75			
P	4,1 ± 2,9	44 ± 34	5 ± 4	5 ± 4	3 ± 2	4 ± 2	7 ± 2	3 ± 3	6 ± 2	8 ± 8	12 ± 21			
S	391 ± 74	334 ± 54	10 ± 10	205 ± 103	41 ± 32	55 ± 16	127 ± 33	86 ± 25	85 ± 25	85 ± 56	311 ± 298			
Cc	116 ± 26	4319 ± 241	3 ± 3	9 ± 6	107 ± 46	498 ± 145	1208 ± 327	1139 ± 290	1090 ± 834	617 ± 3437				
K	129 ± 14	89 ± 8	64 ± 31	64 ± 31	14 ± 11	20 ± 6	47 ± 14	28 ± 9	21 ± 18	18 ± 98	96			
Ca	14 ± 3	110 ± 15	0,3 ± 0,4	0,3 ± 0,4	5 ± 2	21 ± 6	53 ± 15	31 ± 9	28 ± 22	26,3 ± 112				
Fe	3,2 ± 2,4	19 ± 16	0,2 ± 0,3	0,2 ± 0,3	1 ± 1	4 ± 4	10 ± 8	4 ± 3	10 ± 14	5,2 ± 24				
Zn	1,2 ± 0,1	-	0,4 ± 0,3	0,4 ± 0,3	0,4 ± 0,3	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,06 ± 0,09	1,3 ± 2,9	0,9 ± 1,46				
Br	4,8 ± 0,9	-	0,6 ± 1,1	2,1 ± 1,5	1,4 ± 1,5	1,0 ± 0,6	2,8 ± 1,4	2,3 ± 0,8	3,4 ± 2,9	5,1 ± 8,5				

TABELA AI-13 - CONCENTRAÇÕES EM  $NG/M^3$  PARA A MÉDIA DOS AFG, E A MÉDIA DE CADA ESTÁGIO DOS IC AMOSTRADOS EM FERNANDO DE NORONHA.

161.

TABELA A1-14 - CONCENTRAÇÕES EM NG/M<sup>3</sup> MEDIDAS NO AFS AMOSTRADO NA RESERVA DUCKE. DOS 101 CASOS ORIGINAIS, 7 FORAM RETIRADOS POR PROBLEMAS DE CONTAMINAÇÃO.

CASO	PASSO STREAKER	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Zn
1	1	-	269	54,8	423	115	241	41,1	8,47	-	29,1	6,79
2	2	-	199	69,2	491	93,4	278	20,5	9,41	-	38,2	-
3	3	-	244	65,3	418	25,1	283	11,9	-	10,5	28,4	-
4	4	-	306	104	548	18,8	300	17,1	8,35	16,4	25,3	8,83
5	5	-	273	143	564	63,0	301	22,0	-	12,3	52,7	15,3
6	6	73,7	304	67,7	524	62,1	300	30,1	-	6,65	37,1	7,01
7	7	-	260	117	563	31,2	274	-	-	12,5	29,4	-
8	8	-	403	197	482	71,3	188	-	-	-	22,2	20,8
9	9	-	269	86,7	402	40,2	213	-	-	9,32	22,3	-
10	10	89,3	277	95,7	757	32,9	314	29,2	-	-	35,9	4,85
11	11	-	350	91,8	617	47,3	340	41,7	-	-	66,5	-
12	12	-	322	64,9	480	26,2	278	-	-	-	17,5	-
13	13	-	248	84,3	523	20,9	282	16,3	-	-	56,2	-
14	14	-	154	55,3	471	48,3	254	26,5	-	9,63	17,2	10,6
15	18	77,3	282	121	542	54,6	397	-	-	14,9	58,0	9,23
16	19	132	316	96,2	588	40,3	377	-	-	14,7	73,0	4,82
17	20	-	302	94,2	364	74,6	256	-	-	-	16,2	-
18	21	-	251	148	206	60,0	157	-	-	-	11,2	-
19	25	-	164	128	929	31,5	306	-	9,58	-	19,8	-
20	26	139	247	134	858	41,8	283	-	-	8,89	36,7	6,95
21	27	-	145	155	596	51,5	276	-	-	-	23,8	5,32
22	28	-	228	140	444	71,4	306	-	10,1	7,43	22,4	9,98
23	29	-	186	133	409	45,4	284	-	9,71	-	15,3	5,15
24	30	-	240	105	291	7,00	271	-	-	11,7	15,5	4,87
25	31	81,9	269	147	289	3,60	207	-	11,7	6,69	15,9	8,00
26	32	106,6	249	92,5	316	28,0	240	-	-	8,15	32,9	-
27	33	-	299	78,8	333	52,5	239	-	12,9	6,41	23,0	6,66
28	34	-	170	60,3	386	22,4	173	-	-	6,67	20,1	6,85
29	35	-	219	194	381	43,7	234	-	-	-	13,1	-
30	36	-	185	76,3	438	32,7	212	-	-	-	16,4	-
31	37	-	205	187	420	15,9	209	-	-	11,7	14,3	-
32	38	-	187	104	364	49,3	291	-	-	7,93	17,3	8,85
33	39	-	179	162	346	35,7	226	-	-	-	11,1	-
34	40	-	162	94,7	282	16,7	194	26,8	15,1	11,8	24,4	-
35	41	-	258	149	248	28,7	143	-	-	11,3	17,5	-
36	42	-	226	129	375	40,7	179	-	-	-	6,80	-
37	43	-	166	69,0	434	45,6	188	-	13,4	-	26,6	7,75
38	44	-	215	121	807	83,2	213	-	16,8	9,93	17,8	-
39	45	-	193	136	699	40,1	237	12,9	-	7,37	26,7	-
40	46	111	141	612	70,9	253	39,6	10,1	8,72	60,8	-	-
41	47	149	307	169	623	13,2	272	44,1	10,4	-	72,0	7,19
42	48	-	273	175	558	42,1	225	-	-	-	22,7	14,9
43	49	-	298	147	452	71,5	210	-	-	-	16,5	-
44	50	-	228	197	532	67,8	193	-	8,19	-	16,9	4,27
45	51	-	344	189	557	47,5	208	-	-	5,71	29,2	8,74
46	52	-	257	173	456	11,5	170	-	-	9,59	17,2	5,69
47	53	-	232	153	428	30,2	214	-	12,2	11,5	13,2	-
48	54	-	333	166	333	61,3	254	-	-	-	0,20	-
49	55	-	105	294	64,3	177	-	-	9,74	9,40	12,6	-
50	56	-	261	123	262	44,6	169	-	-	-	0,20	-
51	57	-	159	91,6	243	0,91	163	-	-	7,86	27,2	12,0
52	58	-	177	392	32,2	262	40,8	-	-	13,6	47,2	-
53	59	-	357	174	561	40,9	301	44,0	-	6,61	43,8	5,25
54	60	87,2	219	66,4	494	62,8	341	36,1	13,1	17,0	56,3	-
55	61	-	286	103	581	11,3	374	39,5	9,25	-	53,4	-
56	62	-	227	129	532	28,3	317	-	-	8,18	33,3	-
57	63	-	228	190	543	76,5	335	-	-	-	19,7	-
58	64	-	255	144	567	74,9	358	14,4	-	-	17,9	-
59	65	-	222	71,7	459	45,6	324	-	-	5,83	29,4	5,96
60	66	-	126	161	470	21,8	359	-	7,79	8,98	12,1	7,19
61	67	-	214	87,9	461	97,2	346	-	-	-	15,4	-
62	68	-	132	68,9	532	23,2	316	-	9,98	9,98	25,2	-

(continua)

CASO	PASSO STREAKER	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Zn
63	69	81,1	218	141	571	53,6	351	38,2	-	13,2	45,5	7,44
64	70	-	272	141	707	84,5	409	48,5	7,99	6,14	57,7	-
65	71	-	330	140	861	101	494	48,5	7,98	6,14	57,7	10,7
66	73	-	326	116	570	98,8	321	21,0	18,9	8,68	27,8	-
67	74	-	216	172	446	44,2	257	-	-	6,42	23,6	5,59
68	75	-	173	106	460	120	246	-	-	-	26,1	6,68
69	76	-	-	99,7	428	34,2	272	-	-	-	18,8	-
70	77	154	216	192	489	102	253	11,1	-	-	16,5	-
71	78	169	309	188	575	80,3	320	20,1	-	-	33,0	-
72	79	-	320	121	683	35,1	402	54,1	-	9,35	66,5	5,93
73	80	164	372	155	899	137	422	37,4	18,5	8,34	79,7	7,01
74	81	-	181	118	632	134	349	-	-	-	41,1	-
75	82	-	191	83,3	632	59,1	340	14,0	6,36	-	58,0	7,58
76	83	-	233	88,6	623	74,7	313	10,7	6,43	-	36,8	-
77	84	-	253	134	702	52,7	325	-	-	8,78	27,2	7,03
78	85	-	246	150	713	92,2	336	20,7	-	5,11	25,8	7,24
79	86	81,8	224	135	612	82,4	320	9,29	10,6	5,84	23,4	-
80	87	-	76,2	-	563	97,5	298	-	10,5	9,43	21,5	6,29
81	88	-	159	45,9	515	91,3	285	10,9	8,76	-	27,3	-
82	89	-	156	-	510	29,9	250	28,4	8,25	4,44	37,6	-
83	90	-	237	55,3	475	74,0	200	27,8	9,34	-	36,9	5,25
84	91	92,6	248	83,4	462	59,6	165	17,2	-	-	36,9	-
85	92	-	249	105	400	50,8	155	10,1	-	-	21,3	-
86	93	-	168	87,9	442	76,4	162	-	-	-	11,1	-
87	94	-	245	131	464	52,2	179	-	-	9,87	38,1	-
88	95	-	246	94,3	359	84,5	154	-	-	7,12	21,7	-
89	96	-	242	145	397	31,7	134	-	-	-	18,9	-
90	97	-	174	58,5	378	42,6	136	-	-	-	20,1	-
91	98	-	189	108	410	62,4	159	-	-	5,31	23,6	-
92	99	-	199	107	399	91,8	160	11,5	-	-	25,2	-
93	100	-	240	96,7	435	85,9	203	30,7	-	7,24	44,5	-
94	101	-	283	134	515	79,1	189	36,2	6,95	6,21	56,6	-

TABELA A1-14 - CONCENTRAÇÕES EM  $ng/m^3$  MEDIDAS NO AFS AMOSTRADO NA RESERVA DÜCKE, DOS 101 CASOS ORIGINAIS, 7 FORAM (Cont.) RETIRADOS POR PROBLEMAS DE CONTAMINAÇÃO.

IC	A M 2		A M 3		A M 4		A M 6		1 B 1 0		2 B 1 0		3 B 1 0		IC MÉDIO		STREAKER
	FINA ICAM2F	GROSSA ICAM2G	FINA ICAM3F	GROSSA ICAM3G	FINA ICAM4F	GROSSA ICAM4G	FINA ICAM6F	GROSSA ICAM6G	FINA ICAM1BF	GROSSA ICAM1BG	FINA ICAM2BF	GROSSA ICAM2BG	FINA ICAM3BF	GROSSA ICAM3BG	FINA ICAMF	GROSSA ICAMG	
Al	5,8	36,2	8,1	9,9	15,6	109	16,6	74,3	18,0	4,9	38,7	2,7	21,8	14,7	57,4	112 ± 34	
Si	18,4	55,1	19,9	21,3	24,0	109	130	22,2	119	9,1	65,1	37,5	104	21,4	78,8	238 ± 61	
P	32,4	10,2	15,0	14,8	14,3	16,6	6,1	2,6	7,7	2,9	10,4	8,4	20,2	21,2	11,9	120 ± 40	
S	329	27,1	334	19,3	485	52,4	305	44,0	89,8	334	39,4	183	28,2	367	35,7	499 ± 145	
Cl	22,0	38,8	4,8	20,0	46,8	83,4	177	13,1	7,6	20,4	52,6	17,3	30,0	31,5	79,7	49,8 ± 29,3	
K	161	38,9	164	42,3	186	74,4	47,2	45,8	22,4	143	47,3	84,4	60,5	182	50,7	263 ± 74	
Ca	6,1	16,6	4,5	11,5	13,2	94,0	63,6	0,5	17,4	5,6	19,2	4,5	22,4	9,4	46,4	27,2 ± 13,0	
Ti	0,6	4,1	0,6	1,2	1,7	14,1	1,0	12,3	3,1	1,1	4,1	0,4	3,6	1,0	10,0	10,6 ± 3,2	
Mn	-	-	0,3	0,5	1,5	1,0	1,5	0,5	0,3	0,5	0,3	0,2	0,9	0,3	1,0		
Fe	8,7	24,5	5,5	6,7	7,2	41,3	55,3	1,4	17,9	7,9	29,0	7,3	22,6	7,4	31,8	56,8 ± 16,9	
Ni					1,0	1,0	1,5	0,4		1,5	0,4			1,0	1,0		
Cu					1,5	1,5	1,5							0,5	1,5		
Zn	1,6		1,8	0,5	10,4	3,5	1,6	2,5	0,5	9,2	2,7	1,1	0,4	4,2	1,9	7,98 ± 3,33	

TABELA AL-15 - CONCENTRAÇÕES EM NG/M<sup>3</sup> PARA OS IC AMOSTRADOS NA AMAZÔNIA, SEPARADAS EM FINA E GROSSA. A ÚLTIMA COLUNA MOSTRA OS VALORES MÉDIOS DO STREAKER DA RESERVA DUCKE.

## APÉNDICE A2

TABELA A2-1 - RESULTADOS MBM PARA AS FRAÇÕES FINA E GROSSA DA MÉDIA DOS IC 164.  
 AMOSTRADOS NA ESTAÇÃO ECOLÓGICA DE JURÉIA.

IC GROSSO JUREIA INTERIOR MEDIA DE JI3 COM JI4 (ICJJIG)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	PLANTA	S04
LV	0	97.0	--	1260.1	338.7	8.9	909.3	3.2
NA	0	106.9	313.3	288.9	287.5	0.4	1.1	--
MG	1	7.9	44.6	41.3	37.7	0.3	3.3	--
AL	0	6.4	5.8	27.3	25.6	1.2	0.4	--
SI	0	4.5	10.0	19.4	16.0	3.0	0.4	--
P	1	0.5	3.9	3.8	--	--	3.8	--
S	1	8.9	49.9	49.9	45.1	--	3.2	1.6
CL	1	54.5	576.0	549.4	545.3	--	4.1	--
K	1	6.2	29.4	26.9	11.4	0.1	15.4	--
CA	1	3.6	20.8	26.1	19.2	0.3	6.6	--
TI	0	0.6	0.6	0.6	0.5	0.1	--	--
MN	0	0.1	--	0.8	--	--	0.7	--
FE	1	6.9	10.2	4.1	3.1	0.7	0.2	--
NI	0	0.5	0.5	--	--	--	--	--
CU	0	0.2	0.2	--	--	--	--	--
ZN	0	--	--	0.1	--	--	0.1	--
BR	0	0.5	--	1.9	1.9	--	--	--
MASSA=			--	2301.	1333.	16.	949.	5.
ERRO =				224.	117.	131.	135.	29.
FRAÇÃO=				100.0%	57.9%	0.7%	41.2%	0.2%

IC FINO JUREIA INTERIOR MEDIA DE JI3 COM JI4 (ICJJIF)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	PLANTA	S04
LV	0	63.7	--	1036.8	50.0	42.0	632.5	312.3
NA	1	46.1	45.3	44.9	42.4	1.7	0.8	--
MG	0	5.8	9.8	9.2	5.6	1.3	2.3	--
AL	0	0.7	--	9.9	3.8	5.9	0.3	--
SI	0	1.4	--	16.9	2.4	14.3	0.2	--
P	0	2.3	2.3	2.7	--	0.1	2.6	--
S	1	127.0	164.7	164.7	6.7	--	2.2	155.8
CL	1	38.5	83.2	83.3	80.5	--	2.8	--
K	1	5.6	13.0	13.0	1.7	0.6	10.7	--
CA	0	0.6	5.0	8.7	2.8	1.3	4.6	--
TI	0	0.2	0.2	0.4	0.1	0.4	--	--
MN	0	0.1	--	0.6	--	0.1	0.5	--
FE	1	1.3	3.8	3.8	0.5	3.2	0.2	--
NI	0	--	--	--	--	--	--	--
CU	0	0.3	0.3	--	--	--	--	--
ZN	0	--	--	0.1	--	--	0.1	--
BR	0	0.1	--	0.3	0.3	--	--	--
MASSA=			--	1396.	197.	71.	660.	469.
ERRO =				525.	87.	29.	349.	382.
FRAÇÃO=				100.0%	14.1%	5.1%	47.3%	33.6%

TABELA A2-2 - RESULTADOS MBM PARA AS FRAÇÕES FINA E GROSSA DA MÉDIA DOS IC 165.  
AMOSTRADOS NA PRAIA DE JURÉIA.

IC FINO JUREIA PRAIA - MEDIA DE JP1 E JP4 (ICJPF)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	PLANTA	SO4
LV	0	123.4	--	1763.0	186.2	78.7	1217.2	280.8
NA	1	48.7	166.5	162.7	158.1	3.1	1.5	--
MG	1	7.1	30.9	27.6	20.8	2.4	4.5	--
AL	0	1.8	--	25.6	14.1	11.0	0.5	--
SI	0	6.4	4.9	36.0	8.8	26.7	0.5	--
P	0	0.5	--	5.2	--	0.1	5.0	--
S	1	35.0	169.2	169.2	24.8	--	4.3	140.1
CL	1	106.0	292.2	305.4	299.9	--	5.4	--
K	1	10.5	33.8	28.0	6.3	1.2	20.6	--
CA	1	5.9	16.5	21.8	10.6	2.4	8.8	--
TI	0	0.1	0.1	0.9	0.3	0.7	--	--
MN	0	2.0	2.2	1.1	--	0.1	1.0	--
FE	1	5.2	8.7	8.0	1.7	5.9	0.3	--
NI	0	--	--	--	--	--	--	--
CU	0	--	--	--	--	--	--	--
ZN	0	0.1	0.1	0.2	--	--	0.1	--
BR	0	0.3	1.1	1.1	1.1	--	--	--
MASSA=			--	2556.	733.	133.	1270.	421.
ERRO =				607.	149.	115.	567.	106.
FRAÇÃO=				100.0%	28.7%	5.2%	49.7%	16.5%

IC GROSSO JUREIA MEDIA DE JP1 E JP4 (ICGJP)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	PLANTA	SO4
LV	0	443.9	--	5811.0	935.9	177.0	4335.1	363.1
NA	0	183.9	426.3	806.7	794.3	7.0	5.3	--
MG	0	23.0	403.7	125.6	104.3	5.4	15.9	--
AL	1	9.5	77.4	97.3	70.8	24.7	1.8	--
SI	1	27.3	140.5	106.1	44.3	60.1	1.7	--
P	0	1.8	--	18.2	--	0.3	18.0	--
S	1	116.3	321.1	321.1	124.6	0.1	15.3	181.1
CL	1	179.9	1636.0	1526.4	1506.9	0.1	19.4	--
K	1	14.8	90.7	107.4	31.5	2.7	73.2	--
CA	1	15.8	134.8	90.0	53.0	5.5	31.5	--
TI	1	3.6	3.6	2.9	1.4	1.5	--	--
MN	0	2.1	2.1	3.8	--	0.3	3.6	--
FE	1	15.1	53.5	23.2	8.7	13.4	1.2	--
NI	0	1.7	1.7	--	--	--	--	--
CU	0	0.1	--	0.1	--	--	0.1	--
ZN	0	3.8	3.8	0.5	--	--	0.5	--
BR	0	1.3	23.5	5.4	5.3	--	0.1	--
MASSA=			--	9046.	3682.	298.	4523.	545.
ERRO =				1044.	396.	104.	894.	352.
FRAÇÃO=				100.0%	40.7%	3.3%	50.0%	6.0%



## STREAKER SALVADOR SALV2

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	S04
LV	0	145.2	--	2185.0	681.4	1281.8	221.8
AL	1	217.8	251.0	230.5	51.6	178.9	--
SI	1	291.3	372.0	467.4	32.3	435.2	--
S	1	49.8	202.0	202.0	90.7	0.6	110.6
CL	1	486.5	1095.0	1097.8	1097.2	0.6	--
K	0	26.5	77.4	42.3	22.9	19.3	--
CA	0	22.5	55.4	78.3	38.6	39.7	--
TI	0	0.1	--	11.8	1.0	10.8	--
FE	1	26.9	106.1	103.0	6.3	96.7	--
NI	0	0.2	--	0.2	--	0.2	--
CU	0	0.2	--	0.2	--	0.2	--
ZN	0	0.3	--	0.3	--	0.3	--
BR	0	1.2	5.5	4.0	3.9	0.1	--
MASSA=		--	4423.	2026.	2064.	332.	
ERRO =			1055.	896.	524.	192.	
FRAÇÃO=			100.0%	45.8%	46.7%	7.5%	

## STREAKER SALVADOR SALV3

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	S04
LV	0	73.0	--	1236.0	364.9	632.3	238.8
AL	1	43.1	112.7	115.9	27.6	88.3	--
SI	1	196.2	299.0	231.9	17.3	214.7	--
S	1	54.8	168.0	168.0	48.6	0.3	119.1
CL	1	330.3	594.0	587.9	587.6	0.3	--
K	0	63.6	135.6	21.8	12.3	9.5	--
CA	0	20.0	46.7	40.2	20.7	19.6	--
TI	0	0.1	--	5.9	0.5	5.3	--
FE	1	34.1	45.6	51.1	3.4	47.7	--
NI	0	0.1	--	0.1	--	0.1	--
CU	0	0.1	--	0.1	--	0.1	--
ZN	0	0.1	--	0.1	--	0.1	--
BR	0	0.2	--	2.1	2.1	0.1	--
MASSA=		--	2462.	1085.	1018.	358.	
ERRO =			741.	600.	394.	183.	
FRAÇÃO=			100.0%	44.1%	41.4%	14.5%	

TABELA A2-3 - RESULTADOS MBM PARA OS AFS AMOSTRADOS NAS ESTAÇÕES SALV2 E SALV3 EM AREMBEPE.

## IC SALVADOR FINO SALV1 (LAWSON)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	S04
LV	Ø	29.1	--	574.7	277.3	84.9	212.6
AL	Ø	5.Ø	64.4	32.8	21.Ø	11.8	--
SI	Ø	12.4	121.Ø	41.9	13.1	28.8	--
S	1	48.2	143.Ø	143.Ø	36.9	--	1Ø6.Ø
CL	1	49.3	5ØØ.Ø	446.5	446.4	--	--
K	Ø	Ø.9	--	1Ø.6	9.3	1.3	--
CA	1	2.5	14.Ø	18.3	15.7	2.6	--
TI	Ø	--	--	1.1	Ø.4	Ø.7	--
FE	1	2.1	1Ø.2	9.Ø	2.6	6.4	--
NI	Ø	--	--	--	--	--	--
CU	Ø	--	--	--	--	--	--
ZN	Ø	Ø.2	Ø.3	--	--	--	--
BR	Ø	Ø.2	--	1.6	1.6	--	--
MASSA=			--	128Ø.	824.	137.	319.
ERRO =				171.	78.	45.	145.
FRAÇÃO=				1ØØ.Ø%	64.4%	1Ø.7%	24.9%

## IC SALVADOR GROSSO SALV1 (LAWSON)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO
LV	Ø	465.6	--	4855.4	4651.2	2Ø4.2
AL	Ø	49.7	35Ø.Ø	38Ø.5	352.Ø	28.5
SI	1	1Ø7.5	417.Ø	289.5	22Ø.2	69.3
S	1	84.8	58Ø.Ø	619.5	619.4	Ø.1
CL	1	1Ø94.4	7986.Ø	7489.6	7489.5	Ø.1
K	Ø	22.6	163.Ø	159.6	156.5	3.1
CA	Ø	39.Ø	287.Ø	269.9	263.6	6.3
TI	Ø	1.1	8.4	8.5	6.7	1.7
FE	1	12.3	51.Ø	58.5	43.1	15.4
NI	Ø	--	--	--	--	--
CU	Ø	--	--	--	--	--
ZN	Ø	Ø.3	2.7	--	--	--
BR	Ø	2.6	--	26.4	26.4	--
MASSA=			--	14158.	13829.	329.
ERRO =				14Ø5.	1382.	252.
FRAÇÃO=				1ØØ.Ø%	97.7%	2.3%

TABELA A2-4 - RESULTADOS MBM PARA AS MODAS FINA E GROSSA DO IC SALV1, AMOS  
TRADO NA PRAIA DE AREMBEPE,

## IC SALVADOR FINO SALV2 (LAWSON)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	SO4
LV	0	9.2	--	237.3	84.9	33.8	118.6
AL	0	0.8	--	11.1	6.4	4.7	--
SI	0	8.0	71.0	15.5	4.0	11.5	--
S	1	7.6	70.5	70.5	11.3	--	59.2
CL	1	29.6	263.0	136.7	136.7	--	--
K	0	0.3	--	3.4	2.9	0.5	--
CA	1	0.6	4.1	5.9	4.8	1.0	--
TI	0	--	--	0.4	0.1	0.3	--
FE	1	0.4	3.6	3.3	0.8	2.6	--
NI	0	--	--	--	--	--	--
CU	0	--	--	--	--	--	--
ZN	0	--	0.2	--	--	--	--
BR	0	--	--	0.5	0.5	--	--
		MASSA=	--	485.	252.	54.	178.
		ERRO =		39.	30.	8.	23.
		FRAÇÃO=		100.0%	51.9%	11.1%	36.7%

## IC SALVADOR GROSSO SALV2 (LAWSON)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO
LV	0	127.9	--	1791.7	773.1	1018.6
AL	0	141.8	233.0	200.7	58.5	142.2
SI	1	166.7	327.0	382.4	36.6	345.8
S	1	23.4	104.0	103.5	103.0	0.5
CL	1	543.5	1223.0	1245.4	1244.9	0.4
K	0	8.4	26.5	41.4	26.0	15.4
CA	0	4.8	36.8	75.3	43.8	31.5
TI	0	14.9	16.4	9.7	1.1	8.6
FE	1	32.0	93.2	84.0	7.2	76.8
NI	0	0.1	--	0.1	--	0.1
CU	0	0.2	--	0.2	--	0.2
ZN	0	0.3	0.8	0.2	--	0.2
BR	0	0.4	--	4.5	4.4	0.1
		MASSA=	--	3940.	2299.	1640.
		ERRO =		695.	463.	518.
		FRAÇÃO=		100.0%	58.4%	41.6%

TABELA A2-5 - RESULTADOS MBM PARA AS MODAS FINA E GROSSA DO IC SALV2, AMOS  
TRADO A 3 KM DA PRAIA DE AREMBEPE.

## IC SALVADOR FINO SALV3 (LAWSON)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	S04
LV	0	21.8	---	497.2	211.5	49.5	236.2
AL	1	3.1	25.2	22.9	16.0	6.9	---
SI	0	14.4	143.0	26.8	10.0	16.8	---
S	1	14.9	146.0	146.0	28.2	---	117.8
CL	1	46.8	321.0	340.6	340.5	---	---
K	0	0.7	---	7.9	7.1	0.7	---
CA	0	1.5	0.9	13.5	12.0	1.5	---
TI	0	---	---	0.7	0.3	0.4	---
FE	1	0.6	5.5	5.7	2.0	3.7	---
NI	0	---	---	---	---	---	---
CU	0	---	---	---	---	---	---
ZN	0	0.9	0.9	---	---	---	---
BR	0	0.1	---	1.2	1.2	---	---
		MASSA=	---	1063.	629.	80.	354.
		ERRO =		90.	77.	14.	46.
		FRAÇÃO=		100.0%	59.2%	7.5%	33.3%

## IC SALVADOR GROSSO SALV3 (LAWSON)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO
LV	0	68.5	---	902.5	627.2	275.3
AL	0	7.7	47.8	85.9	47.5	38.4
SI	1	14.9	112.0	123.2	29.7	93.5
S	1	31.1	51.7	83.6	83.5	0.1
CL	1	147.3	1073.0	1010.0	1009.9	0.1
K	0	2.7	17.5	25.3	21.1	4.2
CA	0	4.7	30.5	44.1	35.5	8.5
TI	0	0.6	5.6	3.2	0.9	2.3
FE	1	2.9	28.5	26.6	5.8	20.8
NI	0	---	---	---	---	---
CU	0	---	---	---	---	---
ZN	0	0.2	1.6	0.1	---	0.1
BR	0	0.4	---	3.6	3.6	---
		MASSA=	---	2309.	1865.	443.
		ERRO =		258.	253.	50.
		FRAÇÃO=		100.0%	80.8%	19.2%

TABELA A2-6 - RESULTADOS MBM PARA AS MODAS FINA E GROSSA DO IC SALV3, AMOSTRADO À 7 KM DA PRAIA DE AREMBEPE.

## IC SALVADOR FINO IC SALV4 (LAWSON)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO	S04
LV	0	45.0	--	733.2	195.1	405.5	132.6
AL	1	9.5	74.3	71.4	14.8	56.6	--
SI	1	19.7	141.0	146.9	9.2	137.7	--
S	1	9.6	92.3	92.3	26.0	0.2	66.2
CL	1	40.3	252.0	314.3	314.1	0.2	--
K	0	0.7	--	12.7	6.6	6.1	--
CA	1	2.5	30.9	23.6	11.1	12.5	--
TI	0	--	--	3.7	0.3	3.4	--
FE	1	2.9	28.6	32.4	1.8	30.6	--
NI	0	--	--	--	--	--	--
CU	0	0.1	--	0.1	--	0.1	--
ZN	0	0.2	1.6	0.1	--	0.1	--
BR	0	0.1	--	1.1	1.1	--	--
		MASSA=	--	1432.	580.	653.	199.
		ERRO =		86.	67.	46.	30.
		FRAÇÃO=		100.0%	40.5%	45.6%	13.9%

## IC SALVADOR GROSSO SALV4 (LAWSON)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	MAR	SOLO
LV	0	134.8	--	1796.4	578.2	1218.1
AL	1	34.1	292.0	213.8	43.8	170.0
SI	1	77.1	436.0	440.9	27.4	413.6
S	0	10.8	75.7	77.6	77.0	0.6
CL	1	114.4	1029.0	931.6	931.1	0.5
K	1	13.6	28.1	37.8	19.5	18.4
CA	1	10.2	42.5	70.5	32.8	37.7
TI	0	0.7	6.9	11.1	0.8	10.3
FE	0	19.9	199.2	97.3	5.4	91.9
NI	0	0.1	--	0.1	--	0.1
CU	0	0.2	--	0.2	--	0.2
ZN	0	0.6	5.0	0.2	--	0.2
BR	0	0.3	--	3.4	3.3	0.1
		MASSA=	--	3681.	1719.	1962.
		ERRO =		318.	201.	247.
		FRAÇÃO=		100.0%	46.7%	53.3%

TABELA A2-7 - RESULTADOS MBM PARA AS MODAS FINA E GROSSA DO IC SALV4, AMOS  
TRADO À 12 KM DA PRAIA DE AREMBEPE.

## IC GOIAS FINO FIRMINOPOLIS 2 (LAWSON) (ICGOL2F)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	S04
LV	0	810.9	--	9339.7	1178.8	8020.8	140.1
AL	0	17.7	68.7	167.9	164.5	3.4	--
SI	1	49.5	293.1	403.3	400.2	3.1	--
S	1	12.5	98.7	98.7	0.6	28.3	69.9
CL	0	3.9	4.5	36.3	0.5	35.8	--
K	1	18.8	152.5	153.3	17.8	135.5	--
CA	0	14.0	14.4	94.8	36.5	58.3	--
TI	0	2.2	10.2	10.0	10.0	--	--
MN	0	0.7	--	8.4	1.8	6.6	--
FE	1	18.1	157.6	91.1	88.9	2.1	--
NI	0	--	--	0.2	0.1	--	--
CU	0	--	--	0.4	0.2	0.2	--
ZN	0	1.0	4.0	1.1	0.2	0.9	--
		MASSA=	--	10406.	1901.	8296.	210.
		ERRO =		1174.	201.	1156.	39.
		FRAÇÃO=		100.0%	18.3%	79.7%	2.0%

## IC GOIAS GROSSO FIRMINOPOLIS 2 (LAWSON) (ICGOL2G)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA
LV	0	1396.1	--	17084.4	13491.0	3593.4
AL	1	259.9	1794.0	1884.5	1883.0	1.5
SI	0	504.7	2120.0	4581.7	4580.3	1.4
S	0	1.5	--	19.3	6.6	12.7
CL	1	2.8	22.0	22.0	5.9	16.1
K	0	24.0	119.1	264.3	203.6	60.7
CA	0	44.2	132.3	443.5	417.4	26.1
TI	1	25.1	104.5	114.1	114.1	--
MN	0	2.6	7.5	23.6	20.7	2.9
FE	1	150.9	1114.0	1018.8	1017.8	1.0
NI	0	0.2	--	1.7	1.6	--
CU	0	0.2	--	2.3	2.2	0.1
ZN	0	2.1	20.3	3.1	2.7	0.4
		MASSA=	--	25464.	21747.	3717.
		ERRO =		2102.	1997.	656.
		FRAÇÃO=		100.0%	85.4%	14.6%

TABELA A2-8 - RESULTADOS MBM PARA AS MODAS FINA E GROSSA DO ICGOL2, AMOSTRA DO EM FIRMINÓPOLIS, GOIÁS.

## IC GOIAS GROSSO G02-MEDIA DE G02A, G02B (ICG02G)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA
LV	0	2406.3	---	33142.9	20429.8	12713.1
AL	1	414.6	3013.0	2856.8	2851.5	5.3
SI	0	797.7	3949.0	6941.0	6936.1	5.0
S	1	6.9	47.8	54.8	10.0	44.8
CL	0	7.1	41.9	65.7	8.9	56.8
K	1	48.1	639.0	523.0	308.3	214.7
CA	1	75.3	600.0	724.5	632.0	92.4
TI	1	38.6	173.0	172.7	172.7	--
MN	1	4.9	36.8	41.7	31.3	10.4
FE	1	226.8	1664.0	1544.7	1541.3	3.4
NI	0	0.2	--	2.5	2.5	0.1
CU	0	0.3	--	3.6	3.3	0.3
ZN	0	1.3	12.0	5.5	4.1	1.4
MASSA=			--	46080.	32932.	13148.
ERRO =				2886.	2266.	1787.
FRAÇÃO=				100.0%	71.5%	28.5%

## IC GOIAS FINO G02-MEDIA DE G02A, G02B (ICG02F)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	S04
LV	0	1009.5	---	13544.8	1810.4	9725.9	2008.4
AL	1	34.2	230.0	256.8	252.7	4.1	--
SI	1	91.6	679.0	618.5	614.7	3.8	--
S	1	144.2	1037.0	1037.0	0.9	34.3	1001.8
CL	1	6.2	44.2	44.2	0.8	43.5	--
K	0	95.6	947.0	191.6	27.3	164.3	--
CA	0	17.7	41.5	126.7	56.0	70.7	--
TI	1	3.4	11.5	15.3	15.3	--	--
MN	0	2.5	4.9	10.8	2.8	8.0	--
FE	1	21.0	160.1	139.2	136.6	2.6	--
NI	0	0.6	1.1	0.3	0.2	--	--
CU	0	0.5	1.3	0.5	0.3	0.2	--
ZN	0	1.0	10.2	1.5	0.4	1.1	--
MASSA=			--	15988.	2919.	10059.	3011.
ERRO =				1517.	229.	1435.	434.
FRAÇÃO=				100.0%	18.3%	62.9%	18.8%

TABELA A2-9 - RESULTADOS MBM PARA AS MODAS FINA E GROSSA DO ICGO 2, AMOSTRA DO EM ITABERAÍ, GOIÁS.

## IC AMAZONIA DUCKE 3B10 FINO (ICAM3BF)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	S04
LV	0	360.5	----	4034.0	88.8	3603.7	341.5
AL	0	1.3	2.7	13.9	12.4	1.5	--
SI	1	4.8	37.5	31.6	30.2	1.4	--
P	1	1.6	8.4	15.1	0.1	14.9	--
S	1	18.1	183.1	183.1	--	12.7	170.3
CL	1	2.3	17.3	16.1	--	16.1	--
K	1	6.2	84.4	62.2	1.3	60.9	--
CA	0	2.7	4.5	28.9	2.7	26.2	--
TI	1	0.2	0.4	0.8	0.8	--	--
MN	0	0.3	0.3	3.1	0.1	3.0	--
FE	1	1.0	7.3	7.7	6.7	1.0	--
NI	0	--	--	--	--	--	--
CU	0	--	--	0.1	--	0.1	--
ZN	0	0.5	1.1	0.4	--	0.4	--
MASSA=			--	4398.	144.	3742.	512.
ERRO =				253.	14.	247.	55.
FRAÇÃO=				100.0%	3.3%	85.1%	11.7%

## IC AMAZONIA 3B10 GROSSO (ICAM3BG)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	S04
LV	0	373.3	--	3976.1	217.8	3727.1	31.2
AL	1	4.1	21.8	32.0	30.4	1.6	--
SI	1	12.8	104.3	75.4	73.9	1.5	--
P	1	2.6	20.2	15.8	0.3	15.4	--
S	1	3.1	28.8	28.8	0.1	13.1	15.6
CL	1	3.4	30.0	16.7	0.1	16.7	--
K	1	8.7	60.5	66.2	3.3	63.0	--
CA	1	3.6	22.4	33.8	6.7	27.1	--
TI	0	1.0	3.6	1.8	1.8	--	--
MN	0	0.6	0.9	3.4	0.3	3.1	--
FE	1	2.8	22.6	17.4	16.4	1.0	--
NI	0	--	--	--	--	--	--
CU	0	--	--	0.1	--	0.1	--
ZN	0	0.3	0.4	0.5	--	0.4	--
MASSA=			--	4269.	352.	3870.	47.
ERRO =				302.	32.	300.	10.
FRAÇÃO=				100.0%	8.2%	90.7%	1.1%

TABELA A2-10 -RESULTADOS MBM PARA AS FRAÇÕES FINA E GROSSA DO IC 3B10 ANOS  
TRADO NA RESERVA DUCKE, MANAUS.



## IC AMAZONIA AM2 FINO - MEDIA AM2A, AM2B (ICAM2F)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	S04
LV	0	905.3	--	9684.6	35.9	9053.2	595.5
AL	1	0.9	5.8	8.8	5.0	3.8	--
SI	1	2.2	18.4	15.7	12.2	3.5	--
P	0	5.0	32.4	37.6	0.1	37.5	--
S	1	33.1	329.0	329.0	--	31.9	297.1
CL	0	4.6	22.0	40.5	--	40.4	--
K	1	22.7	160.8	153.5	0.5	152.9	--
CA	0	6.7	6.1	66.9	1.1	65.8	--
TI	1	0.3	0.6	0.3	0.3	--	--
MN	0	0.7	--	7.5	0.1	7.4	--
FE	1	0.9	8.7	5.1	2.7	2.4	--
NI	0	--	--	--	--	--	--
CU	0	--	--	0.2	--	0.2	--
ZN	0	1.0	1.6	1.0	--	1.0	--
		MASSA=	--	10351.	58.	9401.	893.
		ERRO =		1335.	8.	1331.	100.
		FRAÇÃO=		100.0%	0.6%	90.8%	8.6%

## IC AMAZONIA AM2 GROSSO - MEDIA AM2A, AM2B (ICAM2G)

	IN?	SIGMA	MEDIDO	CALC	SOLO	PLANTA	S04
LV	0	190.8	--	2192.0	261.5	1889.7	40.7
AL	1	5.2	36.2	37.3	36.5	0.8	--
SI	0	10.4	55.1	89.5	88.8	0.7	--
P	1	1.3	10.2	8.2	0.4	7.8	--
S	1	2.8	27.1	27.1	0.1	6.7	20.3
CL	0	4.0	38.8	8.6	0.1	8.4	--
K	1	5.1	38.9	35.9	3.9	31.9	--
CA	1	2.3	16.6	21.8	8.1	13.7	--
TI	0	1.0	4.1	2.2	2.2	--	--
MN	0	0.2	--	2.0	0.4	1.6	--
FE	1	3.2	24.5	20.2	19.7	0.5	--
NI	0	--	--	--	--	--	--
CU	0	--	--	0.1	--	--	--
ZN	0	1.0	1.2	0.3	0.1	0.2	--
		MASSA=	--	2446.	422.	1963.	62.
		ERRO =		198.	44.	193.	9.
		FRAÇÃO=		100.0%	17.3%	80.3%	2.5%

TABELA A2-11- RESULTADOS MBM PARA AS FRAÇÕES FINA E GROSSA DO IC AM2 AMOS-  
TRADO NA RESERVA DUCKE, MANAUS.

## BIBLIOGRAFIA

ABERCROMBIE, F.N.; BARRINGER, A.R.; DAVIES, J.H.; DICK, R. ; 1978 - "The application of airborne particulate collectors and automated multi-element analysis to studies of air pollution" - Paper nº 78-39.2, apresentado na 71 Annual Meeting of Air Pollution Control Association.

ADAMS, F.C.; VAN CRAEN, M.J.; VAN ESPEN, P.J.; 1980 - "Enrichment of trace elements in remote aerosols - Environmental Science & Technology - vol. 14, nº 8, pg. 1002-1005.

ADAMS, F.; VAN ESPEN, P. ; MAENHAUT, W.; 1983 - "Aerosol composition at Chacaltaya mountain, Bolívia, as determined by size-fractionated sampling" - Atmospheric Environment , Vol. 17, nº 8, pg. 1521-1536.

AKSELSSON, K.R.; 1984 - "Aerosol sampling and samplers matched to PIXE Analysis" - Nucl.Instr. & Meth., Vol. 231 [B4] pg. 425-430.

ANDREAE, M.O.; BARNARD, W.R.; 1981 - "Light element composition of the atmospheric aerosol at Cape Grim (Tasmânia) and Townsville (Queensland) by PIXE and PESA" - Nuclear Instruments & Meth. 181, pg. 383-390.

ANDREAE, M.O. 1983 - "Soot carbon and excess fine potassium: a long range transport of combustion-derived aerosols" - Science, 220, pg. 1148-1151.

ANNEGARN, H. J.; VAN GRIEKEN, R.E.; BIBBY, D.M.; BLOTTNITZ, F.VON; 1983 - "Background aerosol composition in the Namib Desert, South West Africa (Namíbia)" - Atmospheric Environment, Vol. 17, nº 9 , pg.2045-2054.

ANTTILA, A.; KAIRENTO, A.L.; PIIPARINEM, M.; VIITASALO, M. e LUOMAJARVI, M.; 1972 - "Use of back-scattering in elemental analysis" - International Journal of Applied Radiation and Isotopes, Vol. 32, pg. 315-320.

ASHBAUGH, L.L.; 1980 - "Quality assurance in the Western fine particle network" - Publicação interna do Air Quality Group -Crocker Nuclear Lab. Universidade da Califórnia , Davis.

ARTAXO, P.; 1981 - "Intercalibração entre os sistemas PIXE-SP e PIXE-FSU utilizando amostras de aerossóis da Amazônia" - Dados não publicados.

ARTAXO, P.; ORSINI, C. - BOUÈRES, L.C.; LESLIE, A.; 1982 - "Aspectos estruturais do aerossol atmosférico da Bacia Ama-

- zônica" - Supl. Acta Amazônica, Vol. 12, nº 3, pg. 39-46.
- ARTAXO, P.; ORSINI, C.; TABACNICKS, M.; BOUÈRES, L.C.; LESLIE, A.; 1982 - "Características dos aerossóis atmosféricos natural e de queimadas da Bacia Amazônica" - An. Acad. Bras. Ciênc., Vol. 54, nº2, pg. 299-314.
- ARTAXO, P. 1985 - "Modelos Receptores - A Análise por Fatores Principais" - Publicação interna do Grupo de Estudos de Poluição do Ar.
- BAUMAN, S.; HOUMERE, P. D.; NELSON, J.W.; 1981 - " Cascade impactor aerosols samplers for PIXE and PESA analysis " - Nuclear Instr. & Meth. 181 (1981) 499-502.
- BEAUFORD, W.; BARBER, J.; BARRINGER, A.R.; 1975 - "Heavy metal release from plants into the atmosphere" - Nature, Vol. 256, pg. 35-37.
- BEAUFORD, W.; BARBER, J.; BARRINGER, A.R.; 1977 - "Release of particles containing metals from vegetation into the atmosphere" - Science Vol. 195, pg. 571-573.
- BEAR, F. E.; 1964 - "The Chemistry of the Soil" - Reinold Publishers Co. New York.
- BEVINGTON, P.R.; 1969 - "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences" - McGraw-Hill, New York.
- BINGHAM, F.; 1965 - "Diagnostic criteria for plants and soils" ed. Honner, D. - Quality Printing Co., Abilene, Texas.
- BLANCHARD, D.C.; WOODCOCK, A.H.; 1980 - " The production , concentration and vertical distribution of the sea - salt aerosol" - Annals of the New York Academic of Sciences Vol. 338, pg. 330-347.
- BARRINGER, A.R.; 1978 - "Surtrace, and airborne geochemical system" - 12ª International Symposium on Remote Sensing of Environment, Manila.
- BOMBELKA, E.; RICHTER, F.W.; RIES, H. WÄTJEN, V. ; 1984 - "Large scale intercomparison of aerosol trace element analysis by different analytical methods" - Nuclear Instruments & Methods - B3 (1984) 296-300.
- BOUÈRES, L.C. ; 1982 - "Intercorporação de dados de IC e AFG amostrados em Fernando de Noronha" - trabalho não publicado.
- BONLAND, D.; CASSELMANN, C.; CHERDRON, W.; DEWORM, J. B.; JORDAN, S.; MITCHELL, J; PRODI, V.; TARRONI, G. ; 1984 - "Intercomparison test of various aerosol measurements tech

- niques" - Published in *Aerosols*, ed. Liu, Pui e Fissan , Elsevier, 1984.
- BOWEN, H.J.; 1966 - "Trace Elements in Biochemistry" - Academic Press, N.Y.
- CAHILL, T.A.; 1981 - "Innovative aerosol sampling devices based upon PIXE capabilities" - *Nucl. Instr. & Meth.*, 181 , pg. 473 - 480.
- CAHILL, T.A.; FLOCCHINI, R.G.; FEENEY, P.J. e SHADOAN, D.J.; 1974 - *Nuclear Instruments & Methods*, Vol. 120, pg. 193.
- CAHILL, T.A.; ELDRED, R.A.; SHADOAN, D.J.; FEENEY, P. J. ; KUSKO, B.H. e MATSUDA, Y.; 1984 - "Complete elemental analysis of aerosols: PIXE, FAST, LIMP and MASS"- *Nuclear Instr. & Meth.* Vol. B3, pg. 291-295.
- CAHILL, T.A.; MATSUDA, Y.; SHADOAN, D.; ELDRED, R.A.; KUSKO, B.H.; 1984b - "Forward alpha scattering techniques (FAST) for elements hydrogen through fluorine" - *Nuclear Instr. & Methods B3* (1984) 263-267.
- CAHILL, T.A.; ELDRED, R.A.; 1984c - "Elemental composition of Arctic particulate matter" - *Geophysical Research Letters*, Vol. 11, n° 5, pg. 413-416.
- CAMP, D.C.; 1980 - "An Intercomparison of results from samplers used in the determination of aerosol composition" - *Environment International*, Vol. 4, pg. 83-100.
- CASS, G.R.; MCRAE, G. J.; 1983 - "Source-receptor recognition of routine air monitoring data for trace metals: An emission inventory assisted approach" - *Environ. Sci. Technol.* Vol. 17, n° 3, pg. 129 - 139.
- CASS, G. R.; CONKLIN, M.H.; SHAH, J.J.; HUNTZICKER, J.J. e MACIAS, E. S. (1984) - "Elemental carbon concentrations : Estimation of an historical data base" - *Atmospheric Environment* Vol. 18, n° 1, pg. 153-162.
- COOPER, J. A.; 1980 - "Environmental impact of residential wood combustion emissions and its implications, *J. Air Pollution Control Association* 30, pg. 855-861.
- COOPER, J.A. ; WATSON, J. G. ; 1980 - "Receptor oriented methods of air particulate source apportionment" - *Journal of the Air Pollution Control Association* - Vol. 30, n° 10, pg. 1116-1125.
- COOPER, J.; MILLER, E.A.; FRAZIER, C. A.; PRITCHETT, L. C.; 1985 - "Cubatão Aerosol Source Apportionment Study" - Vol. I, Final Report - NEA, Inc. publication.
- CROZAT, G.; 1978 - "Sur l'emission d'un aerosol riche en potassium par la forêt tropicale"- *Tellus*, Vol.31 , pg.52.

- CRUTZEN, P.J.; 1979 - "The role of NO and NO<sub>2</sub> in the chemistry of the troposphere and stratosphere" - *Ann.Rev.Earth Planet.Sci.* 7:443-472.
- CRUTZEN, P.J.; 1983 - "Atmospheric interaction-homogeneous gas reactions of C, N, and S containing compounds" (1983)- in: *The Major Biogeochemical Cycles and their Interactions* -ed. por B.Bolin e R.B.Cook, pg. 67.
- CURRIE, L.A.; et al; 1984 - "Interlaboratory comparison of source apportionment procedures: results for simulated data sets" *Atmospheric Environment* Vol. 18, nº8, pg. 1517-1537.
- CORE, J.E.; COOPER, J.A.; NEULICHT, R.M.; 1984 - "Current and projected impacts of residential wood combustion on Pacific Northwest air quality" - *Journal of the Air Pollution Control Assoc.*, Vol. 31, nº 2, pg. 138-143.
- CUNNINGHAM; W.C.; ZOLLER, W.H.; 1981 - "The chemical composition of remote area aerosols"- *J.Aerosol Sci.* Vol.12, nº4, pg. 367-384.
- DAISEY, J.M.; KNEIP, T.J.; 1981 - "Atmospheric particulate organic matter" - *American Chemical Society - Symposium Series nº 167*, editors E.S. Macias e P. Hopke - pg.197-221.
- DAISEY, J.M.; MORANDI, M.; LIOY, P.J. e WOLFF, G.T. - (1984) - "Regional and local influences on the nature of airborne particulate organic matter at four sites in New Jersey during summer 1981" - *Atmospheric Environment* Vol. 18, nº7, pg. 1411-1419.
- DAMS, R. e DE JONGE, J.; 1976 - "Chemical composition of Swiss aerosols from the Jungfrauoch" - *Atmospheric Environment* Vol. 10, pg. 1079-1084.
- DZUBAY, T.G.; 1980 - "Chemical element balance method applied to dichotomous sampler data" - in *Aerosols:Anthropogenic and Natural, Sources and Transport*, Ann. New York Acad.Sci. 338:126-146.
- DZUBAY, T.G.; STEVENS, R.K.; COURTNEY, W.J.; e DRANE, E.A.; 1981 - "Chemical Element Balance Analysis of Denver Aerosol" Publicado em - *Electron Microscopy and X-Ray Applications*- Vol. 2, ed. Philip A. Russel, Ann. Arbor Science, 1981.
- DZUBAY, T.G.; et al; 1984 - "Interlaboratory comparison of receptor model results for Houston aerosol" - *Atmospheric Environment* Vol. 18, nº 8, pg. 1555-1566.
- DZUBAY, T.G.; STEVENS, R.K.; 1984 - "Composition and origin of aerosol at a forested mountain in Soviet Georgia" *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 18, nº 11, pg. 873-883.
- DZUBAY, T.G., HASAN, H.; 1985 - "Tentative Source Profiles for use in Hybrid Models" - *Publicação interna da EPA-USA.*

ENGELBRECHT, D.R.; CAHILL, T.A.; FEENEY, P.J.; 1980 - "Electrostatic effects on gravimetric analysis of membrane filters" - Journal of the Air Pollution Control Association, Vol. 30, pg. 391.

FAIRALL, C.W.; LARSEN, S.E.; 1984 - "Dry deposition, surface production and dynamics of aerosol in the marine boundary layer" - Atmospheric Environment Vol.18, pg. 69-77.

FEENEY, P.; CAHILL, T.A.; OLIVEIRA, J.; GUIDARA, R. ; 1984 "Gravimetric determination of mass on lightly loaded membrane filters" - Journal of the Air Pollution Control Association Vol. 31, nº 4, pg. 367-378.

FERRY, J.F. e WARD, H.S. ; 1959 - "Fundamentals of Plant Physiology", MacMillan Co., New York.

FISH, B.R.; 1972 - "Electrical generation of natural aerosols from vegetation" - Science, 175, pg. 1239-1240.

FLYGER, H. e HEIDAM, N.Z.; 1978 - "Ground level measurements of the summer tropospheric aerosol in northern Greenland" - J. Aerosol Sci. 9, 157-168.

FRIEDLANDER, S.K.; 1977 - "Smoke, Dust and Haze, Fundamentals of Aerosol Behavior", John Wiley, New York.

FRIEDLANDER, S.K.; 1978 - "Aerosol dynamics and gas-to-particle conversion" - in: Recent Development in Aerosol Science, ed. por David T. Shaw, John Wiley & Sons.

GARTRELL, G.; FRIEDLANDER, S.K.; 1975 - "Relating particulate pollution to sources: The 1972 California Aerosol Characterization Study" - Atmospheric Environment, Vol. 9, pg. 279-299.

GILLETTE, D.; 1980 - "Major contributions of natural primary continental aerosols: source mechanisms" - Annals New York Academy of Sciences - Vol. 338 , pg. 348-358.

GORDON, G.E.; 1980 - "Receptor models" - Environmental Science & Technology, Vol. 14, pg. 792-800.

HEIDAM, N.Z.; 1981 - "Review: aerosol fractionation by sequential filtration with Nuclepore filters" - Atmospheric Environment Vol. 15, nº 6, pg. 891-904.

HEIDAM, N.Z. ; 1984 - "The components of the arctic aerosol" - Atmospheric Environment Vol. 18, nº 2, pg. 239-343.

HENRY, R.C.; HIDY, G.M. ; 1979 - "Multivariate Analysis of particulate sulfate and other air quality variables by principal components - I" - Atmospheric Environment, Vol. 13, pg. 1581-1596.

HENRY, R.C.; 1982 - "Stability analysis for receptor models that use least-square fitting". Apresentado na Conferência especial sobre Modelos Receptores - APCA - Out.

1982, Danvers, Mass.; U.S.A..

HENRY, R.C.; LEWIS, C.W.; HOPKE, P.K.; WILLIAMSON, H.J. ;  
1984 - "Review of receptor model fundamentals" -  
Atmospheric Environment, Vol. 18, nº 8, pg. 1507-1515.

HENRY, R.C.; 1984b - "Fundamental limitations of factor  
analysis receptor models"- publicado em: Aerosols - ed.  
Liu, Pui e Fissan - Elsevier, pg. 359-362.

HERING, S.V. ; FLAGAN; R.C. ; FRIEDLANDER, S. K.; 1978 -  
"Design and evaluation of new low pressure impactor - I"  
Environmental Science & Technology Vol. 12, nº 6, pg. 667-  
673.

HERING, S. V.; FRIEDLANDER, S. K.; COLLINS, J.J.; RICHARDS,  
L.W.; 1979 - "Design and evaluation of a new low press-  
ure impactor" - Environmental Science & Technology Vol.  
13, nº 2, pg. 184-188.

HERING, S. V.; MIGUEL, A.H.; DODD, R.L.; 1984 - " Tunnel  
measurements of the PAH, carbon thermogram and elemental  
source signature for vehicular exhaust" - The Science of  
the Total Environment, Vol. 36, pg. 39-45.

HERING, V. S.; MIGUEL, A. H.; DODD, R. L. e DAISEY, J.M.;  
1984b - "Receptor modeling for carbonaceous aerosols. Part  
I : source characterization". In: Aerosols, Science,  
Technology and Industrial Applications of Airborne Parti-  
cles - ed. Liu, Piu e Fissan - Elsevier, pg. 379-382.

HIDY, G. M. ; 1984 - "Aerosols - An Industrial and Environ-  
mental Science" -Academic Press, New York.

HOPKE, P.K. ; GLADNEY, E. S.; GORDON, G. E.; ZOLLER, W.H.;  
JONES, A. G. ; 1976 - "The use of multivariate analysis  
to identify sources of selected elements in the Boston  
urban area" - Atmospheric Environment Vol. 10, pg. 1015 -  
1025.

HOPKE, P.K.; 1980 - "Source identification and resolu-  
tion through application of factor and cluster analy-  
sis" - Annals of New York Academy of Sciences, Vol. 77, pg.  
103-115.

HOPKE, P. K.; ALPERT, D. J.; ROSCOE, B. A.; 1983 - "Fanta-  
sia - A program for target transformation factor analy-  
sis to apportion sources in environmental samples" -  
Computers & Chemistry Vol. 7, nº 3, pg. 149-155.

ISIDOROV, V. A.; ZENKEVICH, I. G.; IOFFE, B. V. ; 1985 -  
"Volatile organic compounds in the atmosphere of forests"  
Atmospheric Environment Vol. 19, nº 1, pg. 1- 8.

JAENICKE, R.; 1980 - "Natural aerosols". Annals of the  
New York Academy of Sciences" Vol. 338, pg. 317-329.

JOHANSSON, T.B. et al; 1970 - "X- Ray analysis: elemental

trace analysis at the  $10^{-12}$ g level". Nucl. Instr. Meth. 84 (1970) 141-143.

JOHANSSON, T.B.; VAN GRIEKEN, R.; NELSON, J. W.; WIN-CHESTER, J.W.; 1975 - "Elemental trace analysis of small samples by proton induced X-ray emission. Anal. Chem. Vol. 47, pg. 855.

JOHANSSON, S.A.E. ; JOHANSSON, T. B.; 1976 - "Analytical application of particle induced X-ray emission" - Nucl. Instr. & Meth. 137 (1976) 473-516.

JOHN, W. ; HERING, S. ; REISCHL, G.; SASAKI, G. ; 1983 - "Characteristics of Nuclepore filters with large pore size-I. Physical properties" - Atmospheric Environment, Vol. 17, n<sup>o</sup> 1, pg. 115-119.

JOHN, W. ; HERING, S. ; REISCHL, G. ; SASAKI, G.; 1983b- "Characteristics of Nuclepore filters with large pore size-II. Filtration properties" - Atmospheric Environment Vol. 17, n<sup>o</sup>2, pg. 373-382.

JOHNSON, D.L.; DAVIS, B. L.; DZUBAY, T.G.; HASAN, H. ; CRUTCHER, E. R.; COURTNEY, W. J.; JAKLEVIC, J.M.; THOMPSON, A.C.; 1984 - "Chemical and physical analysis of Houston aerosol for interlaboratory comparison of source apportionment procedures" - Atmospheric Environment Vol. 18, n<sup>o</sup> 8, pg. 1539-1553.

JOLLY, R.K.; WHITE, H. B.; 1971 - "Elemental analysis by elastic scattering" - Nuclear Instruments & Methods 97 (1971) 299-307.

JUPE, H. ; RICHTER, J. W.; WÄTJEN, U. ; 1981 - "Aerosol deposition characteristics of a cascade impactor obtained by PIXE analysis" - Nucl. Instr. & Meth. Vol. 181, pg.493-497.

KAJI, H.; SHIOKAWA, T.; ISHII, K.; MORITA, S.; KANIYA, M.; SERA, K.; TAWARA, H. ; 1977 - "Application of proton induced X-ray emission to quantitative trace element analysis" - Nucl. Instr. & Meth. Vol. 142. pg. 21-26.

KAUFMANN, H. C.; AKSELSSON, K. R.; COURTNEY, W. J. ; 1977 "REX- A computer programme for PIXE analysis"- Nucl. Instr. Meth. Vol. 142, pg. 251-257.

KHEMANI, L.T. ; MONIN, G. A. ; NAIK, M. S.; PRAKASA, P.S.; RAO, R.K.; MURTY, V. R. ; 1985 - "Trace elements and sea salt aerosols over the sea areas around the Indian sub-continent" - Atmospheric Environment Vol. 19, pg.277-284.

KOWALCZYK, G.S., CHOQUETE, C. E.; GORDON, G. E. ; 1978- "Chemical Element Balance and identification of air pollution sources in Washington, D.C." - Atmospheric Environment Vol. 12, pg. 1143-1153.



- KOWALCZYK, G. S.; GORDON, G.E., RHEINGROVER, S.W.; 1982 - "Identification of atmospheric particulate sources in Washington, D.C., using chemical element balance" - *Envir. Sci. Technol.* Vol. 16, pg. 79-90.
- LANNEFORS, H. O.; JOHANSSON, T. B.; GRANAT, L.; 1977- "Elemental concentrations and particle size distributions in an atmospheric background aerosol" - *Nuclear Instruments and Methods* - Vol. 142, pg. 105-110.
- LANNEFORS, H. ; CARLSSON, L. E. ; 1983 - "Comparison of some ambient aerosol samplers in combination with PIXE analysis" - *X-Ray Spectrometry*, Vol. 12, n<sup>o</sup> 4, pg. 138-147.
- LANNEFORS, H.; HANSSON, H. C. ; GRANAT, L. ; 1983 - "Background aerosol composition in southern Sweden - fourteen micro and macro constituents measured in seven particle size intervals at one site during one year" - *Atmospheric Environment* Vol. 17, n<sup>o</sup> 1, pg. 87-101.
- LAWSON, D. R.; WINCHESTER, J. W. ; 1978 - "Sulphur and trace element concentration relationships in aerosol from the South American Continent" - *Geophysical Research Letters* 5, 195-198.
- LAWSON, D. R.; 1978b - "Chemistry of the natural aerosol: a case study in South America" - PhD. Thesis - Florida State University, Tallahassee, Florida.
- LAWSON, D. R.; WINCHESTER, J. W. ; 1979 - "A standard crustal aerosol as a reference for elemental enrichment factors" - *Atmospheric Environment* Vol. 13, pg. 925-930.
- LAWSON, D. R.; WINCHESTER, J. W. ; 1979b - "Sulphur, potassium and phosphorus associations in aerosols from South American rain forests". *Journal of Geophysical Research* , Vol. 84, n<sup>o</sup> C7, 3723-3727.
- LIOY, P.J.; KNEIP, T. J.; DAISEY, J. M. ; 1985 - "Receptor Model Technical Series Vol. II: A Guide to the Use of Factor Analysis and Multiple Regression (FA/MR) Techniques in Source Apportionment" - *Publicação da US EPA*.
- LIPPMANN, M. ; 1980 - "Size distribution in urban aerosols" - *Annals of the New York Academy of Sciences* - Vol. 338, pg. 1-12.
- LIU, B. Y. H.; LEE, K. W. ; 1976 - "Efficiency of membrane and Nuclepore filters for submicron aerosols" - *Environmental Science & Technology* Vol. 10, n<sup>o</sup> 4, pg. 345-350.
- MAENHAUT , W.; RAEMDONCK, H.; SELEN, A.; VAN GRIEKEN, R.; WINCHESTER, J. W. ; 1983 - "Characterization of the Atmospheric aerosol over the eastern equatorial Pacific" - *J. Geophys. Res.* 88, 5353 - 5364.
- MALMQVIST, K. G. ; JOHANSSON, G. I.; AKSELSSON, R.; 1981- "A facility for multielemental analysis by PIXE and the

$^{19}\text{F}(p,\alpha\gamma)^{16}\text{O}$  Reaction" - Published in the Doctoral Dissertation of Gerd Johansson, Lund University, pg. 1-29.

MANTON, M. J.; 1978 - "The impaction of aerosols on a Nuclepore filter" - Atmospheric Environment Vol. 12, pg. 1669-1675.

MARGULIS, W.; 1977 - "Implantação do método de análise por PIXE e aplicação na análise de aerossóis". Tese de Mestrado - Departamento de Física - PUC - Rio de Janeiro.

MARPLE, V. A.; WILLEKE, K.; 1976 - "Impactor design" - Atmospheric Environment Vol. 10, pg. 891-896.

MARTIN, B. ; 1984 - "Particle Induced X-Ray Emission and Its Analytical Applications" - Proceedings da "Third International Conference on PIXE and Its Analytical Applications. Heidelberg, Julho 18-22 (1983) - Nuclear Instr. & Meth. Vol. 231- B3 .

MÉSZÁROS, E.; 1978 - "Concentration of sulphur compounds in remote continental and oceanic areas" - Atmospheric Environment Vol. 12, pg. 699-705.

MIGUEL, A. H.; FRIEDLANDER, S. K.; 1984 - "Size distributions of elemental carbon in atmospheric aerosols" - In: Aerosols: Science, Technology and Industrial Applications of Airborne Particles - ed. B. Y. H. Liu, D. Y.H. Pui e H.J. Fissam; Elsevier, pg. 407.

MIGUEL, A. H.; 1984b - "Atmospheric reactivity of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons collected in an urban tunnel" - The Science of the Total Environment, 36 (1984) 305-311.

MIGUEL, A. H.; 1985 - Comunicação particular.

MILLER, M.S., FRIEDLANDER, S. K.; HIDY, G.M. - "A chemical mass balance for the Pasadena aerosol" - J. Colloid Interface Sci. 39:165 (1972).

Micromatter Co. Rt 1 Box 72B, Eastsound, Washington 98245.

MOLLER, D. ; 1984 - "On the global natural sulphur emission" - Atmospheric Environment Vol. 18, nº 1, pg.29 - 30.

MONTENEGRO, E. C. ; 1977 - "Contribuição ao método de análise de elementos por espectroscopia de raios-X induzidos por prótons" - Tese de Mestrado - Departamento de Física da PUC - Rio de Janeiro (Fevereiro 1977).

MONTENEGRO, E. C. ; BAPTISTA, G.B.; 1984 - "A new approach to obtain an analytical expression for K shell ionization cross section in PWBA" - Nucl. Instr. & Meth. B3 (1984) 16-20.

- NATUSCH, D.F.S.; WALLACE, J. R.; 1976 - "Determination of airborne particle size distributions: calculations of cross-sensitivity and discreteness effects in cascade impaction" - Atmospheric Environment Vol. 10, pg 315-324.
- NELSON, J. W.; COURTNEY, W. J.; 1977 - "Light element analysis by proton scattering" - Nuclear Instruments & Methods 142 (1977) 127-132.
- NELSON, J. W. ; 1977b - "Proton induced aerosol analysis: methods and samplers" - In: X-ray Fluorescence Analysis of Environmental Samples - ed. T.G. Dzubay, Ann Arbor Science pg. 19-34.
- NELSON, J. W. ; HUDSON, G.M.; KAUFMANN, H.C. ;COURTNEY,W. J.; WILLIAMS, I.; AKSELSSON, K.R.; MEINERT, D.;WINCHESTER, J.W.; 1978 - "Proton scattering analysis for light elements in air particulate matter" - EPA Report EPA-600/2-78-213.
- NIE, N. H.; HULL, C. H. ; JENKINS,J.G.; STEINBRENNER, K.; BENT, D.H. ; 1975 - "SPSS - Statistical Package for the Social Sciences - Second Edition" - McGraw-Hill, New York.
- Nuclepore Corp.; 1980 - Product Guide Manual - Pleasanton, California.
- ORSINI, C.Q. ; BOUÈRES, L.C. ; 1977 - "A PIXE system for air pollution studies in South America" - Nucl. Instr. & Meth. Vol. 142, pg. 27-32.
- ORSINI, C.Q. ; KAUFMANN, H.C.; AKSELSSON, K. R.;WINCHESTER, J.W.; NELSON, J.W. ; 1977 - "Variation of elemental composition with particle size in the St. Louis aerosol"-Nucl. Instr. & Meth. Vol. 142, pg. 91-96.
- ORSINI, C.Q.; BOUÈRES, L.C.; 1979 - "Atmospheric characterization by means of impactor samples analyzed by PIXE" - Revista Brasileira de Física, Vol. 9, nº3, pg.747-757.
- ORSINI, C.Q. ; ARTAXO, P.; TABACNIKS, M. ; 1984 - "Trace elements in the urban aerosol of São Paulo" - Ciência e Cultura Vol. 36, nº 5, pg. 823-827.
- ORSINI, C.Q.; TABACNIKS, M.; ARTAXO, P.; ANDRADE, F.;KERR, A.; 1985 - "Trace elements in natural urban aerosol in Brazil" - submetido à publicação em Atmospheric Environment.
- PARKER, R. D.; BUZZARD, G.H.; DZUBAY, T.G.; BELL, J. P. ; 1977; - "A two stage respirable aerosol sampler using Nuclepore filters in series" - Atmospheric Environment - Vol. 11, pg. 617-621.
- PATTERSON, E.M.; GILLETE, D.; 1977 - "Commonalities in measured size distributions for aerosols having a soil-derived component" - J.Geophysical Res. Vol. 82, pg.2074.

PINHO, A.G.DE; MONTENEGRO, E. C.; BARROS LEITE, C.V.; BAPTISTA, G.B.; PASCHOA, A. S. ; 1979 - "Potencialidades e Possíveis Aplicações de um Novo Método Analítico (PIXE)" - An. Acad. Bras. Ciências Vol 51, nº3.

PITCHFORD, M.; FLOCCHINI, R. G.; DRAFTZ, R.G.; CAHILL, T. A.; ASHBAUGH, L.L.; ELDRED, R. A. ; 1981 - "Silicon in submicron particles in the southwest" - Atmospheric Environmental Vol. 15, pg. 321-333.

PRATISINIS, S.; ELLIS, E.C.; NOVAKOV, T.; FRIEDLANDER, S. K. ; 1984 - "The carbon containing component of the Los Angeles aerosol: Source apportionment and contributions to the visibility budget" - Journal of the Air Pollution Control Association, Vol. 34, pg. 643-650.

RAEMDONCK, H.; MAENHAUT, W.; FERREK, R.J.; ANDREAE, M. O. ; 1984 - "PIXE analysis of cascade impactor samples collected over the Pacific" - Nucl. Instr. & Meth. Vol. 231 [B3], pg. 446-450.

RAEMDONCK, H.; MAENHAUT, W.; ANDREAE, M.O. ; 1985 - "Chemistry of the marine aerosol over the tropical and equatorial pacific" - submitted to Journal of Geophysical Research - April 1985.

RAHN, K.; 1971 - "Sources of Trace Elements in Aerosols - An Approach to Clean Air" - PhD Thesis, University of Michigan, Ann Arbor, MI 1971.

RAHN, K.; 1976 - "Silicon and aluminum in atmospheric aerosols: crust-air fractionation" - Atmospheric Environment 10, 597-601.

RICHTER, F.W. ; 1983 - Comunicação particular.

RICHTER, F. W. ; WÄTJEN, U.; 1984 - "Calibration, linearity, precision, and accuracy of a PIXE system" Nucl. Instr. & Meth. 231 [B3], pg. 125-129.

RICHTER, F.W. ; 1984 - "Experimental arrangements for PIXE analysis" - Nucl. Instr. & Meth. Vol. 231 [B3], pg.105-113.

RILEY, J.; CHESTER, R.; 1971 - " Introduction to Marine Chemistry" - Academic Press , London.

SAGAN, C. ; 1985 - "Nuclear war and climatic catastrophe: some policy implications" - Foreign Affairs, 257-292.

SALA, O.; SPALED, G. ; 1974 - "The nuclear structure facility at the University of São Paulo" - Nucl. Instr. & Meth. Vol. 122, pg. 213-225.

SCHEFF, P.A.; WADDEN, R.A. ; ALLEN, R.J.; 1984 - "Development and validation of a chemical element mass balance for Chicago" - Envir.Sci. Technol. Vol 18, nº 1, pg.923-931.

SCHEFF, P. A.; WADDEN, R.A.; ALLEN, R.J.; 1984b - "Quantitative assessment of Chicago air pollution through analysis of covariance" - Atmospheric Environment Vol. 18, nº 8, pg. 1623-1631.

SHAW, R.W.; PAUR, R.J.; 1983 - "Composition of aerosol particles collected at rural sites in the Ohio River Valley" - Atmospheric Environment Vol. 17, nº 10, pg.2031-2044.

SCHÜTZ, L.; RAHN, K.A.; 1982 . "Trace element concentrations in erodible soils" - Atmospheric Environment Vol. 16, nº 1, pg. 171-176.

SEVERIN, K.G.; ROSCOE, B.A.; HOPKE, P.K.; 1983 - "The use of factor analysis in source determination of particulate emissions" - Particulate Science and Technology 1:183-192.

SMITH, W.H.; 1981 - "Air Pollution and Forests"-Springer-Verlag.

SUCK, S.H.; MIDDLETON, P.B.; BROCK, J.R.; 1977 - "On the multi-modality of density functions of pollutant aerosols" Atmospheric Environment Vol. 11, pg. 251-255.

STEVENS, R.K.; PACE, T.G.; 1984 - "Overview of the mathematical and empirical receptor models workshop (Quail Roost II)" - Atmospheric Environment Vol. 18,nº 8,pg.1499-1506.

TABACNIKS, M.H. ; 1983 - "Calibração do sistema PIXE - SP de análise elementar" - Dissertação de Mestrado - IFUSP, 1983.

TAYLOR, S.R.; 1964 - "Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table" - Geochimica et Cosmochimica Acta 1964, Vol. 28, pg. 1273-1285.

THURSTON, G.D.; SPENGLER, J.D. ; 1985 - "A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in metropolitan Boston" - Atmospheric Environment Vol. 19, nº 1, pg. 9-25.

TUNCEL, S.M.; OLMEY, I. ; PARRINGTON, J.R.; GORDON, G.E.; STEVENS, R.K.; 1985 - "Composition of fine particle regional sulfate component in Shenandoah Valley"-Environ. Sci. Technol. Vol. 19, nº 6, pg. 529-537.

TURCO, R.P.; TOON, O.B.; ACKERMANN, T.P.; POLLACK, J. B. and SAGAN, C.; 1983 - "Nuclear winter: Global consequences of multiple nuclear explosions" - Science, Vol.222, pg. 1283.

TUREKIAN, K., 1972 - "Chemistry of the Earth" - Holt, Rinehart and Winston, Inc.; New York.

VAN DYCK, P.: VAN GRIEKEN, R.; 1982 - "Automated energy dispersive environmental samples" - In: Analytical Techniques in Environmental Chemistry 2", ed. por J. Albaiges-Pergamon Press Oxford.

- VAN GRIEKEN, R. E. ; JOHANSSON, T.B.; WINCHESTER, J.W. ; 1974 - "Trace metal fractionation effects between sea water and aerosol from bubble bursting" - Journal de Recherches Atmosphériques pg. 611-621.
- VAN GRIEKEN, R.E.; ADAMS, F.C.; WINCHESTER, J.W.; 1978- "Chemical composition of the remote aerosol background"- Final Report to NATO scientific research grant n° ES-007.
- WATSON, J.G.; 1984 - "Overview of receptor model principles" - Journal of Air Pollution Control Association - Vol. 34, n° 6, pg. 619- 623.
- WATSON, J.G.; COOPER, J.A.; HUNTZICKER, J.J. ; 1984b - "The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model" - Atmospheric Environment Vol.18, n° 7, pg. 1347-1355.
- WEISEL, C.P.; DUCE, R.A.; FASCHING, J.L.; HEATON, R.W. ; 1984 - "Estimates of the transport of trace metals from the ocean to the atmosphere" - J.Geophys.Res. Vol. 89 , pg. 11607-11618.
- WILLIAMSON, H.J.; DU BOSE, D.A.; 1983 - "Receptor Model Technical Series Vol. III - User's Manual for Chemical Mass Balance Model" - EPA Publication n° EPA-450/4-83 - 014.
- WILS, E.R.J.; HULST, A.G.; HARTOG, J.C.; 1982 - "The occurrence of plant wax constituents in airborne particulate matter in an urbanized area" - Chemosphere, Vol. 11 , n° 11, pg. 1087-1096.
- WHITBY, K.T.; 1978 - "The physical characteristics of sulphur aerosols" - Atmospheric Environment Vol. 12, pg. 135-159.
- WINCHESTER, J.W. ; NIFONG, G.D.; 1971 - "Water pollution in Lake Michigan by trace elements from aerosol fallout" - Water, Air and Soil Pollution Vol 1, pg. 50.
- WINCHESTER, J.W.; 1977 - "Sulphur and trace metal relationships in nonurban and marine aerosols studied using proton induced X-ray emission" - Nucl.Instr. & Meth. vol. 142, n° 1, pg. 85-90.
- WINCHESTER, J.W.; LIU, W.X.; REN, L.X.; WANG, M.X.; MAENHAUT, W.; 1981 - "Fine and coarse aerosol composition from a rural area in north China" - Atmospheric Environment Vol. 15, n° 6, pg. 933-937.
- WINCHESTER, J.W.; 1981b - "Particulate matter and sulphur in the natural atmosphere" - Nuclear Instruments and Methods Vol. 181, pg. 367-381.
- WINCHESTER, J.W.; 1984 - "Ambient aerosols in remote and polluted atmospheres" - Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Vol. 231 [B3], pg. 454-461.

WOLFF, G.T.; 1985; - "Characteristics and consequences of soot in the atmosphere" - submitted for publication in Environment International.

WOLFF, G.T.; KORSOG, P.E.; STROUP, D.P.; RUTHKOSKY, M.S.; MORRISSEY, M.L.; 1985b - "The influence of local and regional sources on the concentrations of inhalable particulate matter in southeastern Michigan" - Atmospheric Environment Vol. 19, n<sup>o</sup> 2, pg. 305-313.

WOODARD, A.P.; JENSEN, B.; LESLIE, A.C.D.; NELSON, J.W.; WINCHESTER, J.W.; FERREK, R.J.; VAN ESPEN, P.; 1977 - "Aerosol characterization by impactors and streaker sampling and PIXE analysis" - In: Proceedings of Symposium, Recent Advances in Air Pollutant Analysis, American Institute of Chemical Engineers, N.Y., pg. 6-7.

ZOLLER, W.F.; GLADNEY, E.S.; DUCE, R.A.; 1974 - "Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole" - Science Vol. 183, pg. 198-200.