

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
DEPARTAMENTO DE METEOROLOGIA

YANN MARIEN

Quantificação das fontes locais de $MP_{2,5}$ na cidade de
São Paulo para o período de 2012 a 2014

São Paulo

2018

YANN MARIEN

Quantificação das fontes locais de $MP_{2,5}$ na cidade de
São Paulo para o período de 2012 a 2014

Dissertação apresentada ao Departamento de
Ciências Atmosféricas do Instituto de
Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
da Universidade de São Paulo como requisito
para obtenção do título de Mestre em Ciências.
Versão Original

Área de concentração: Meteorologia

Orientadora: Profa. Dra. Maria de Fátima
Andrade

São Paulo

2018

À minha família

Agradecimentos

À professora Maria de Fátima, pela paciência, orientação e amizade. Ela é peça fundamental na minha formação.

Aos professores do IAG por estarem sempre disponíveis, em especial às professoras Adalgiza, Rita e Rose pelas conversas e orientações. Ao professor Ricardo Hallak pelo incentivo e por me acolher em seu laboratório quando precisei.

Aos colegas do grupo LaPAAt, por permitirem que este trabalho fosse realizado.

Aos amigos Rafael, André e Sérgio, pela amizade necessária no dia a dia, e pelo constante apoio pessoal e acadêmico.

À toda minha família, em especial meus avós, pois através deles que tive todo o suporte necessário para chegar até aqui. Aos meus pais, Lilian e Marien, pelo amor incondicional e à minha tia Kátia e ao meu tio Moacyr, que me deram duas irmãs.

À Val, por tudo o que ela fez por mim desde a graduação.

Aos amigos Calebe, Codina e Gabi, por serem pessoas especiais.

Aos meus amigos de Itu, pois não imagino uma vida sem vocês. E àqueles que já se foram, mas que fazem parte de quem sou.

E a todas as muitas outras pessoas que fizeram a minha vida melhor de alguma forma, mas que não estão citadas aqui.

“Not all those who wander are lost”

J. R. R. Tolkien

RESUMO

O estudo do aerossol atmosférico, em especial do Material Particulado Fino, $MP_{2,5}$, é de suma importância devido ao seu efeito deletério à saúde e seus impactos climáticos. Em São Paulo já foram realizados diversos estudos com modelos receptores multivariados, principalmente com a Análise de Componentes Principais, ACP, com o intuito de identificar as fontes poluentes. Tais estudos sempre apontaram a dificuldade de separação das fontes, associada, em geral, com o baixo número de amostras coletadas e às ferramentas estatísticas utilizadas. O presente trabalho foi realizado para o maior conjunto de dados estudados na cidade de São Paulo, composto por amostras de 2012, 2013 e 2014 coletadas no prédio do IAG-USP, localizado na Cidade Universitária, Campus Butantã, situado em $23^{\circ}33'34.78''S$ e $46^{\circ}44'4.15''W$. Para a identificar e calcular a contribuição em massa das fontes poluentes, foram utilizadas a ACP e o *Positive Matrix Factorization*, PMF, técnica multivariada mais moderna desenvolvida buscando resultados mais consistentes, tendo sido pouco utilizada até então para São Paulo, somando-se a isso os conhecimentos prévios de estudos feitos na mesma região. A média do $MP_{2,5}$ para 2012 foi $20,8 \pm 13,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, de Black Carbon (BC) $3,4 \pm 2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, a fração da massa de $MP_{2,5}$ explicada pelos elementos inorgânicos em sua forma oxidada mais BC foi de $39,8 \pm 13,5\%$; Para 2013, a média de $MP_{2,5}$ foi $16,4 \pm 11,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, de BC $3,1 \pm 2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, e a fração da massa de $MP_{2,5}$ explicada pelo BC mais elementos inorgânicos oxidados foi de $48,0 \pm 11,8\%$; para 2014 a média de $MP_{2,5}$ foi $20,4 \pm 14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, de BC $3,6 \pm 2,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e a fração da massa explicada pelo BC mais elementos traço foi de $46,1 \pm 14,5\%$. Em todas as análises da ACP e do PMF foram encontradas 3 fontes com o mesmo perfil: ressuspensão de pavimento misturado com a queima de biomassa e emissões veiculares, uma fonte veicular com presença de BC, K, Cu, Br, Pb e uma segunda fonte veicular, sempre muito bem representada, com P e S, sendo que esta fonte se tornou evidente nos últimos anos para SP e foi classificada como veicular após comparações com estudos prévios realizados no túnel Jânio Quadros e no Rodoanel, e em uma empresa transportadora. Verificou-se que o PMF consegue separar melhor a fonte veicular e a de ressuspensão de pavimento. A fonte industrial apresentou diminuição na participação da massa de $MP_{2,5}$ para a cidade de São Paulo no período analisado, de forma que a concentração de poluição atmosférica é atribuída majoritariamente às emissões veiculares. Para todo o período amostrado, de 2012 até 2014, a participação de cada fonte obtida pelo PMF na massa do $MP_{2,5}$ foi: 63% devido à emissões veiculares, 21% devido à ressuspensão de pavimento e 16% para queima de carvão/lenha.

Palavras-Chave: Material Particulado fino, $MP_{2,5}$, Black Carbon, Análise de Componentes Principais, *Positive Matrix Factorization*, Fontes poluentes, São Paulo, Emissão veicular, Poluição, Modelos Receptores.

ABSTRACT

The study of atmospheric aerosols, particularly fine Particulate Matter, PM_{2.5}, is of paramount importance considering its negative effects on health and its environmental impacts. In São Paulo, several studies have been performed using diverse methods, primarily Principal Component Analysis, PCA, with the goal of identifying pollutant sources. Said studies have frequently pointed out the difficulties found when trying to separate sources, usually associated with the insufficient number of samples taken and the statistical tools utilised. This present work has been achieved using the biggest array of data studied in the city of São Paulo, containing samples from 2012, 2013 and 2014 collected in at the IAG-USP building, located in Cidade Universitária, Butantã Campus, situated at 23°33'34.78"S and 46°44'4.15"W. To identify and calculate the massive influence of these pollutant sources, PCA and *Positive Matrix Factorization*, PMF, were used, the most all-encompassing and modern technique developed to reach consistent results, not a prevalent method in previous studies for São Paulo, adding to this previous knowledge from studies ran in the same region. The average PM_{2.5} for 2012 was $20.8 \pm 13.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, of Black Carbon (BC) $3.4 \pm 2.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, the fraction of PM_{2.5} mass explained by inorganic elements in their oxidised form plus BC was of $39.8 \pm 13.5\%$; For 2013, the average PM_{2.5} was $16.4 \pm 11.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, of BC $3.1 \pm 2.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, and the fraction of PM_{2.5} mass explained by BC plus inorganic elements in their oxidised form was of $48.0 \pm 11.8\%$; For 2014, the average PM_{2.5} was $20.4 \pm 14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, of BC $3.6 \pm 2.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ and the fraction explained by BC plus trace elements $46.1 \pm 14.5\%$. In all PCA and PMF analyses, 3 same profile sources were found: resuspension of pavement mixed with biomass combustion and vehicle emissions, a vehicular source containing BC, K, Cu, Br, Pb, and a second vehicular source, always well represented, containing P and S, this having become very evident in previous studies performed in Jânio Quadros tunnel, Rodoanel and a shipping company. It was verified that PMF is able to better separate vehicular sources and pavement resuspension. Industrial sources showed declining contribution to the mass of PM_{2.5} in the city of São Paulo during the analyzed period, leading to the conclusion that the concentration of atmospheric pollution can be mostly attributed to vehicle emissions. The sample period selected, from 2012 to 2014, shows that the participation of each source obtained by PMF in terms of PM_{2.5} mass was: 63% due to vehicle emissions, 21% attributed to pavement resuspension and 16% from coal/wood combustion.

Keywords: Fine Particulate Matter, PM_{2.5}, Black Carbon, Principal Components Analysis, Positive Matrix Factorization, Pollutant sources, São Paulo, Vehicle emissions, Pollution, Receptor Models.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Participação das principais fontes na emissão de poluentes regulamentados para a RMSP. Fonte: Relatório da CETESB de 2016 da qualidade do ar no estado de São Paulo.....	28
Figura 1.2: Variação da concentração de MP_{10} desde 2000 até 2016, dados da CETESB. Linha vermelha indica o padrão estadual, média aritmética anual máxima de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$	29
Figura 3.1: Amostrador de material particulado Fino e Grosso tipo Partisol, da Thermo Scientific utilizado na coleta de amostras deste trabalho.	37
Figura 4.1: Concentração de $MP_{2,5}$, Black Carbon e elementos traço para o período de 2012 até 2014, a unidade de $MP_{2,5}$ e Black Carbon é $\mu\text{g}/\text{m}^3$	51
Figura 4.2 Série temporal para temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$), temperatura mínima ($^{\circ}\text{C}$) e precipitação (mm) nos gráficos superiores, e nos inferiores série temporal do $MP_{2,5}$ (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e Black Carbon (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para todo o período amostrado (2012 a 2014).	53
Figura 4.3: (a) Rosa dos ventos, em ms^{-1} , para os dados de vento, cedidos pela estação IAG, para todos os dias amostrados; (b) Rosa dos ventos, em ms^{-1} , apenas para os dias considerados poluídos, concentração de Black Carbon maior do que duas vezes seu desvio padrão; (c) Distribuição da concentração de Black Carbon, $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para os dias considerados poluídos.....	54
Figura 4.4: Perfis das fontes obtidas pelo PMF, em % de massa dos compostos (quadrado vermelho) e concentração em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (histograma em azul), para os dados do ano de 2012.	60
Figura 4.5: Variação temporal da concentração de $MP_{2,5}$ medido (linha azul) em 2012 e simulado pelo PMF (linha vermelha).	62
Figura 4.6: Erros dos elementos medidos, em $\eta\text{g}/\text{m}^3$, calculados pelo <i>Bootstrap</i> , BS, (histograma amarelo), pelo <i>Displacement</i> , DISP, (histograma azul) e a rodada original do PMF (linha preta horizontal), para os dados medidos em 2012.	64
Figura 4.7: Perfis das fontes obtidas pelo PMF, em % de massa dos compostos (quadrado vermelho) e concentração em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (histograma em azul), para os dados do ano de 2013.	67
Figura 4.8: Variação temporal da concentração de $MP_{2,5}$ medido (linha azul) em 2013 e simulado pelo PMF (linha vermelha).	69

Figura 4.9: Erros dos elementos medidos, em ng/m^3 , calculados pelo <i>Bootstrap</i> , BS, (histograma amarelo), pelo <i>Displacement</i> , DISP, (histograma azul) e a rodada original do PMF (linha preta horizontal), para os dados medidos em 2013.....	71
Figura 4.10: Perfis das fontes obtidas pelo PMF, em % de massa dos compostos (quadrado vermelho) e concentração em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (histograma em azul), para os dados do ano de 2014.....	74
Figura 4.11: Variação temporal da concentração de MP2,5 medido (linha azul) em 2014 e simulado pelo PMF (linha vermelha).	76
Figura 4.12: Erros dos elementos medidos, em ng/m^3 , calculados pelo <i>Bootstrap</i> , BS, (histograma amarelo), pelo <i>Displacement</i> , DISP, (histograma azul) e a rodada original do PMF (linha preta horizontal), para os dados medidos em 2014.....	78
Figura 4.13: Perfis das fontes obtidas pelo PMF, em % de massa dos compostos (quadrado vermelho) e concentração em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (histograma em azul), para os dados do período de 2012 a 2014.....	82
Figura 4.14: Variação temporal da concentração de MP2,5 medido (linha azul) de 2012 até 2014 e simulado pelo PMF (linha vermelha).....	84
Figura 4.15: Erros dos elementos medidos, em ng/m^3 , calculados pelo <i>Bootstrap</i> , BS, (histograma amarelo), pelo <i>Displacement</i> , DISP, (histograma azul) e a rodada original do PMF (linha preta horizontal), para os dados medidos no período de 2012 até 2014.	85
Figura 4.16: Perfis das fontes obtidas pelo PMF, em % de massa dos compostos (quadrado vermelho) e concentração em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (histograma em azul), para os dados do período de 2012 a 2014 com a remoção do solo.	88
Figura 4.17: Variação temporal da concentração de MP2,5 medido (linha azul) de 2012 até 2014 com a remoção do solo e simulado pelo PMF (linha vermelha).	90
Figura 4.18: Erros dos elementos medidos, em ng/m^3 , calculados pelo <i>Bootstrap</i> , BS, (histograma amarelo), pelo <i>Displacement</i> , DISP, (histograma azul) e a rodada original do PMF (linha preta horizontal), para os dados medidos no período de 2012 até 2014 com a remoção do solo.....	91
Figura 4.19: Gráficos de enxofre por fósforo para: (a) Transportadora MIRA, (b) Túnel Rodoanel, (c) túnel Jânio Quadros, (d) dados no período de 2012 a 2014 coletados no IAG-USP	93
Apêndice B 1: Resultado do <i>Base Run</i> , com a incerteza estimada por <i>Bootstrap</i> para os dados de 2012.....	129
Apêndice B 2: Resultado do <i>Base Run</i> , com a incerteza estimada por <i>Bootstrap</i> para os dados de 2013.....	130

Apêndice B 3: Resultado do <i>Base Run</i> , com a incerteza estimada por <i>Bootstrap</i> para os dados de 2014.	131
Apêndice B 4: Resultado do <i>Base Run</i> , com a incerteza estimada por <i>Bootstrap</i> para os dados da série completa, com os anos de 2012, 2013 e 2014.	132
Apêndice B 5: Apêndice B 6: Resultado do <i>Base Run</i> , com a incerteza estimada por <i>Bootstrap</i> para os dados da série completa sem o solo, com os anos de 2012, 2013 e 2014.....	133
Apêndice C 1: Série predita e calculada pelo PMF para (a) BC, (b) Al e (c) SO ₄ , para os dados de 2012.	134
Apêndice C 2: Série predita e calculada pelo PMF para (a) BC, (b) Al e (c) SO ₄ , para os dados de 2013.	135
Apêndice C 3: Série predita e calculada pelo PMF para (a) BC, (b) Al e (c) SO ₄ , para os dados de 2014.	136
Apêndice C 4: Série predita e calculada pelo PMF para (a) BC, (b) Al e (c) SO ₄ , para os dados de 2012, 2013 e 2014.....	137
Apêndice C 5: Série predita e calculada pelo PMF para (a) BC, (b) Al e (c) SO ₄ , para os dados de 2012, 2013 e 2014 com a remoção do solo.	138

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Estudos realizados previamente na cidade de SP, com o local amostrado, período e publicação do estudo, fontes, traçadores e participação em massa, em %, da fonte no MP _{2,5}	32
Tabela 4.1: concentração média de MP _{2,5} e Black Carbon em µg/m ³ e forma oxidada dos elementos traço em ng/m ³ , para os anos de 2012, 2013 e 2014, N representa o número de medidas válidas no período	50
Tabela 4.2: Porcentagem (%) da fração da massa de MP _{2,5} representada pelo Black Carbon, BC, e pela soma do Black Carbon e dos elementos traço na forma oxidada, ET, para os anos de 2012, 2013, 2014 e todo o período (total)	50
Tabela 4.3: Factor loadings com rotação varimax e comunalidades (h ²) para os dados do ano de 2012.....	58
Tabela 4.4: Identificação de cada fator encontrado na Análise de Componentes Principais, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP _{2,5} para os dados do ano de 2012.....	59
Tabela 4.5: Identificação de cada fator encontrado no PMF, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP _{2,5} para os dados do ano de 2012.....	61
Tabela 4.6: Mapeamento dos fatores encontrados pelo BS para os dados de 2012, mostrando com qual fator da rodada original do PMF os fatores do BS se correlacionaram.	63
Tabela 4.7: Identificação de cada fator encontrado na Análise de Componentes Principais, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP _{2,5} para os dados do ano de 2013.....	65
Tabela 4.8: Factor loadings com rotação varimax e comunalidades (h ²) para os dados do ano de 2013.....	66
Tabela 4.9: Identificação de cada fator encontrado no PMF, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP _{2,5} para os dados do ano de 2013.....	68
Tabela 4.10: Mapeamento dos fatores encontrados pelo BS para os dados de 2013, mostrando com qual fator da rodada original do PMF os fatores do BS se correlacionaram.	70
Tabela 4.11: Factor loadings com rotação varimax e comunalidades (h ²) para os dados do ano de 2014.....	72
Tabela 4.12: Identificação de cada fator encontrado na Análise de Componentes Principais, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP _{2,5} para os dados do ano de 2014.....	73
Tabela 4.13: Identificação de cada fator encontrado no PMF, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP _{2,5} para os dados do ano de 2014.....	75
Tabela 4.14: Mapeamento dos fatores encontrados pelo BS para os dados de 2014, mostrando com qual fator da rodada original do PMF os fatores do BS se correlacionaram.	77
Tabela 4.15: Factor loadings com rotação varimax e comunalidades (h ²) para os dados do período de 2012 até 2014.	80
Tabela 4.16: Identificação de cada fator encontrado na Análise de Componentes Principais, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP _{2,5} para os dados do período de 2012 até 2014.....	81

Tabela 4.17: Identificação de cada fator encontrado no PMF, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP _{2,5} para os dados do período de 2012 até 2014.	83
Tabela 4.18: Mapeamento dos fatores encontrados pelo BS para os dados no período de 2012 até 2014, mostrando com qual fator da rodada original do PMF os fatores do BS se correlacionaram.	84
Tabela 4.19: Factor loadings com rotação varimax e comunalidades (h ²) para os dados do período de 2012 até 2014 com a remoção do solo.	86
Tabela 4.20: Identificação de cada fator encontrado na Análise de Componentes Principais, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP _{2,5} para os dados do período de 2012 até 2014 com a remoção do solo.	87
Tabela 4.21: Identificação de cada fator encontrado no PMF, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP _{2,5} para os dados do período de 2012 até 2014 com a remoção do solo.	89
Tabela 4.22: Mapeamento dos fatores encontrados pelo BS para os dados no período de 2012 até 2014 com a remoção do solo, mostrando com qual fator da rodada original do PMF os fatores do BS se correlacionaram.	90
Tabela 4.23: Razões entre SO ₄ /P e SO ₄ /Pb para os valores encontrados nos perfis em massa, para as análises de PMF para os anos de 2012, 2013, 2014, todo o período e todo o período sem solo, e também para os dados coletados na transportadora MIRA e nos túneis Jânio Quadros e Rodoanel.	92
Apêndice A 1: Concentrações de MP _{2,5} , BC, medidos em µg/m ³ e elementos traço em ng/m ³ , e a data e o horário de início de coleta da amostra. Continua	107

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Características do Aerossol atmosférico	24
1.2	Importância dos aerossóis no clima e na saúde.....	26
1.3	Material particulado em São Paulo	28
1.4	Introdução aos Modelos Receptores	30
1.5	Introdução à Análise de Componentes Principais, ACP	31
1.6	Introdução ao <i>Positive Matrix Factorization</i> , PMF.....	33
2	OBJETIVOS	35
3	METODOLOGIA.....	37
3.1	Arranjo experimental	37
3.2	Métodos Analíticos.....	38
3.2.1	Determinação da concentração de MP _{2,5} e MP _{2,5-10}	38
3.2.2	Determinação da concentração de BC.....	38
3.2.3	Determinação da composição elementar por <i>Fluorescência de Raios-X</i>	40
3.3	Metodologia Estatística.....	40
3.3.1	Modelos estatísticos multivariados.....	41
3.3.2	Análise de Componentes Principais, ACP.....	41
3.3.2.1	Determinação do número de Fatores retidos.....	42
3.3.2.2	Rotação dos Componentes Principais Retidos	43
3.3.2.3	Análise de Componentes Principais Absolutos, ACPA	43
3.3.3	<i>Positive Matrix Factorization</i> , PMF	44
3.3.3.1	<i>Bootstrap</i> , BS.....	46
3.3.3.2	<i>Displacement</i> , DISP.....	47
3.3.3.3	Preparação dos dados e escolha do número de fatores.....	47
4	RESULTADOS	49
4.1	Resultados dos métodos analíticos.....	49
4.2	Análise da condição meteorológica	52
4.3	Resultados da aplicação da Análise de Componentes Principais (ACP) e <i>Positive Matrix Factorization</i> (PMF).....	55
4.3.1	Resultados para os dados do ano de 2012.....	57
4.3.1.1	Resultados da ACP para os dados de 2012	57
4.3.1.2	Resultados do PMF para os dados de 2012.	59
4.3.2	Resultados para os dados do ano de 2013.....	65
4.3.2.1	Resultados da ACP para os dados de 2013	65

4.3.2.2	Resultados do PMF para os dados de 2013	67
4.3.3	Resultados para o ano de 2014.....	72
4.3.3.1	Resultados da ACP para os dados de 2014	72
4.3.3.2	Resultados do PMF para os dados de 2014	74
4.3.4	Resultados para os dados do período de 2012 a 2014	79
4.3.4.1	Resultados da ACP para os dados do período de 2012 a 2014.....	79
4.3.4.2	Resultados do PMF para os dados do período de 2012 a 2014.....	82
4.3.5	Resultados para os anos de 2012, 2013 e 2014 juntos com a remoção do solo ...	86
4.3.5.1	Resultados da ACP para os dados do período de 2012 a 2014.....	86
4.3.5.2	Resultados do PMF para os dados do período de 2012 a 2014 sem a fonte solo	88
5	CONCLUSÕES	95
5.1	Sugestões de trabalhos futuros	98
6	REFERÊNCIAS.....	101
	APÊNDICE A.....	107
	APÊNDICE B.....	129
	APÊNDICE C.....	134

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, já é mais do que consagrado o conceito de que diversas formas de poluição estão associadas aos centros urbanos. Especificamente, a poluição do ar em aglomerados urbanos está ligada, de forma geral, à emissão pelo sistema de transporte, por geração de energia elétrica e por processos industriais. A tendência populacional mundial é de crescimento, com este se dando principalmente nas zonas urbanas, prova disso é que em 1960 apenas 36% da população mundial vivia em zonas urbanas, e já em 2014 esse número chegou a 54% (ONU, 2014). No Brasil a proporção da população urbana atingiu 86% no ano de 2016. (<https://data.worldbank.org/indicador/SP.URB.TOTL.IN.ZS>)

Historicamente, há relatos muito antigos da hipótese, intuitiva ou empírica, do aspecto prejudicial da poluição atmosférica. Em CALVO et al. (2013) pode ser encontrada uma revisão da história de como o conhecimento sobre o aerossol atmosférico foi sendo adquirido, começando com observações na época da Roma antiga onde foi constatada a presença de partículas “indesejáveis e nocivas” que tornavam o ar sujo, passando por episódios de poluição gerada pela queima de carvão na Idade Média, e chegando até as técnicas mais modernas empregadas hoje no estudo do material particulado e dos compostos gasosos. Com o avanço da ciência em diversas áreas e esforços coletivos de profissionais de diferentes especialidades, puderam ser comprovados os malefícios causados à saúde pela poluição do ar, assim sendo, os dados mais recentes da Organização Mundial de Saúde (OMS, 2014) mostram que no ano de 2012 foram ao óbito sete milhões de pessoas como consequência de poluição *indoor* e *outdoor*, o que representa uma em cada oito mortes no período, elevando a poluição atmosférica ao status de maior risco ambiental a que o homem está sujeito.

No Brasil, a Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é o maior centro populacional e econômico do país. Habitam na RMSP cerca de 21,4 milhões de pessoas (IBGE, 2017) e circulam aproximadamente 7 milhões de veículos automotores (CETESB, 2017). Com o crescimento populacional houve o aumento da demanda por energia, e por transporte. Estabelecida tal situação, e seguindo a tendência internacional, muitos estudos foram realizados nos últimos anos visando a compreensão de aspectos da poluição do ar em áreas urbanas, desde suas fontes até

sua relação com o clima e a saúde. E dentre os poluentes mais associados com o impacto à saúde está o material particulado.

1.1 Características do Aerossol atmosférico

A definição técnica clássica de aerossol encontrada na literatura (SEINFELD e PANDIS 2006; FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000; HINDS, 1999) é a de que aerossóis são partículas sólidas ou líquidas em suspensão em um gás (que em geral é a própria atmosfera), e tais partículas tem tamanhos variando de alguns nanômetros até dezenas de micrômetros. Fato sempre ressaltado é de que apesar da definição de aerossol englobar tanto o particulado como o gás, se tornou comum o uso do termo *aerossol* se referindo apenas à fase particulada.

Estas partículas podem ser emitidas diretamente na atmosfera, tanto por fontes naturais quanto antropogênicas, sendo então chamadas de *aerossol primário*, tais fontes podem ser vulcões, spray marítimo, queima de combustíveis, vegetação e etc. Outro tipo de aerossol se dá quando partículas são formadas em processos de conversão gás-partícula, e são chamadas de *aerossol secundário*.

A característica mais importante do aerossol é o seu tamanho (SEINFELD e PANDIS, 2006; FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000), pois o tamanho da partícula determina seus efeitos no clima, na saúde, na distinção de suas fontes, e na sua composição química. Como as partículas não têm forma definida é comum se trabalhar com algum diâmetro equivalente, sendo o *diâmetro aerodinâmico* o mais comum. Este é definido como o diâmetro de uma esfera de densidade unitária (1 g/cm^3) com a mesma velocidade de sedimentação da partícula (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). Partículas com diâmetro menor do que $2,5 \mu\text{m}$ são chamadas de partículas finas, e as maiores do que $2,5 \mu\text{m}$ e menores que $10 \mu\text{m}$, são chamadas de grossas, de acordo com a definição feita por SEINFELD e PANDIS (2006). Como resultado de estudos na área da saúde, foram definidas as partículas inaláveis, ou MP_{10} , que são as partículas com diâmetro menor do que $10 \mu\text{m}$, que é portanto, a soma do material particulado fino e grosso.

Em WHITBY et al. (1972), é encontrada a classificação multimodal do aerossol atmosférico, estudo baseado no uso da Função Distribuição de Tamanho, e FINLAYSON-PITTS e PITTS (2000) traz uma versão atualizada das modas do aerossol atmosférico, em função do tamanho de suas partículas, como mostrado abaixo:

- Partículas ultrafinas, ou moda de nucleação: $D_a < 0,01 \mu\text{m}$.
- Partículas na moda Aitken: $0,01 \mu\text{m} < D_a < 0,1 \mu\text{m}$.
- Moda de acumulação: $0,1 \mu\text{m} < D_a < 2,0 \mu\text{m}$
- Partícula na moda grossa: $D_a > 2,0 \mu\text{m}$

A moda de nucleação pode ser definida com o avanço da tecnologia de medida da distribuição de tamanho do aerossol, em particular a distribuição de número, e surge da nucleação homogênea de gases de baixa volatilidade, já as partículas na moda Aitken são formadas a partir da conversão gás-partícula ou pela condensação de vapores supersaturados, e quentes, emitidos nos processos de combustão. Apesar de representarem uma menor fração da massa, juntas estas duas modas contam com a maioria do número de partículas do aerossol, fato importante, pois devido ao seu pequeno tamanho tem alta taxa de deposição no aparelho respiratório. Partículas destas duas modas estão sujeitas a processos de coagulação com partículas maiores ou de condensação de vapores em sua superfície, o que as leva a aumentar de tamanho até entrarem no intervalo da Moda de Acumulação, que tem este nome em decorrência dos processos de remoção serem menos eficientes (SEINFELD e PANDIS, 2006). Por último, estão as partículas grossas, que são formadas geralmente por processos mecânicos, como ação do vento no solo, na superfície de oceanos e da vegetação, e outros processos de erosão do solo e pavimentos por abrasão de pneus de veículos. Dado o seu maior tamanho, possuem uma taxa de sedimentação gravitacional significativa, o que faz com que tenham um tempo de vida relativamente curto na atmosfera

1.2 Importância dos aerossóis no clima e na saúde

Os efeitos mais importantes do aerossol no sistema climático estão relacionados ao balanço radiativo por efeitos de espalhamento e absorção da radiação e pelo seu papel como núcleo de condensação (IPCC, 2014). Sem a presença de aerossóis não haveria formação de nuvens (SEINFELD e PANDIS, 2006), pois só com a presença de partículas com material solúvel é que a supersaturação necessária para que elas sejam ativadas (crescendo até a formação de gotas) tem valores que podem, e são encontrados na atmosfera (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). Porém, o aumento das concentrações de aerossóis antropogênicos gera efeito no clima, por exemplo, em regiões com altas concentrações de partículas haverá um maior número de gotículas formadas, e considerando o mesmo conteúdo de vapor de água disponível, essas gotículas podem não crescer até o tamanho necessário para precipitar (COLLIER, 2006). Outra consequência do aumento do número de gotas menores em uma nuvem é o aumento de seu albedo (SEINFELD e PANDIS, 2006), porque haverá menos espaço para a radiação solar percorrer na nuvem sem ser refletida de volta para o espaço.

Os aerossóis podem interagir com a radiação através dos processos de absorção e espalhamento. Eles podem absorver radiação de onda longa e curta, podem refletir radiação de onda curta e emitir radiação de onda longa. O processo, ou processos, a que cada tipo de partícula está sujeita é função de suas propriedades físico-químicas. Em geral, as partículas com tamanho menor do que 1 μm refletem radiação solar de volta para o espaço (SEINFELD e PANDIS, 2006), sendo o sulfato o seu representante mais abundante. Estudos mostram que a forçante radiativa negativa (efeito de resfriamento da atmosfera) causada pelos aerossóis, via reflexão de radiação solar, é predominante quando comparada com a forçante radiativa positiva (aquecimento da atmosfera) causada pela absorção de radiação solar e infravermelha (RAMANATHAN e FENG, 2009), porém nos modelos climáticos os aerossóis são a maior fonte de incerteza na estimativa da forçante radiativa (IPCC, 2014).

O Black Carbon (BC), presente no aerossol atmosférico, é formado em processos de combustão de combustíveis baseados em carbono. Em BOND e

DOHERTY (2012) são levantadas as principais características do BC que, em resumo, são:

- Forte absorção de radiação na região do visível;
- É refratário, com temperatura de vaporização em torno de 4000K.
- É insolúvel em água, em solventes orgânicos e em outros componentes do aerossol atmosférico;
- Existe como agregados de pequenas estruturas formadas por carbono.

Dada a forte absorção na região do visível, o BC gera uma forçante radiativa positiva, causando aquecimento do sistema Terra-atmosfera. As estimativas mais recentes o apontam como o segundo maior responsável pelo aquecimento global, ficando atrás apenas do CO₂ (RAMANATHAN e FENG, 2009; BOND e DOHERTY, 2012).

Além de afetar a sua interação com o clima, o tamanho das partículas rege a sua deposição no trato respiratório, de forma que as partículas menores penetram mais profundamente neste (YEH et al., 1996). Em geral, o aerossol atmosférico é composto por sulfato, nitrato, amônio, aerossol carbonáceo, metais traçadores do solo e construções (como Ca, Fe, Al, Si, Ti), metais traçadores de fontes industriais e de combustão por veículos (Cu, V, Ni, Pb, Zn e etc), sais marinhos e água (SEINFELD, 2004), assim a inalação do aerossol pode ter uma série de graves consequências para a saúde humana (UNEP/WMO, 2012), como câncer de pulmão, contaminação por metais pesados, aumento de mortalidade infantil e de idosos, doenças cardiovasculares e respiratórias, especialmente em crianças e idosos (SALDIVA et al., 1995; NEWBY et al., 2015; SEGALIN et al., 2017).

Estudos apresentados em um relatório da Organização Mundial de Saúde (UNEP/WMO, 2012) mostram que há uma associação evidente entre concentrações de BC e mortalidade por doenças cardiovasculares e morbidade por doenças cardiopulmonares. Nesses estudos foram encontradas que as estimativas de impacto à saúde são muito maiores para o BC quando comparados com MP₁₀ e MP_{2,5}, sugerindo que o BC é um melhor indicador das substâncias particuladas danosas oriundas das fontes do setor de transporte do que a massa total de material

particulado. O uso das informações sobre a concentração do BC pode ser útil como um indicador adicional para ações locais que tenham como objetivo reduzir a exposição da população ao material particulado oriundo de combustão (como por exemplo, o tráfego motorizado).

Os padrões de qualidade do ar são focados na concentração em massa do material particulado, porém há a discussão de se regulamentar a concentração em número, dado que as menores partículas representam uma baixa fração da massa, mas são majoritárias em número (FINLAYSON-PITTS e PITTS, 2000). Em função da participação do material particulado em todos esses processos, é muito importante a determinação de suas características e sua descrição de forma rigorosa.

1.3 Material particulado em São Paulo

A responsabilidade das fontes para a emissão de poluentes regulamentados na RMSP para o ano de 2016 foi estimada pela CETESB, como é mostrado na Figura 1 abaixo (CETESB, 2017):

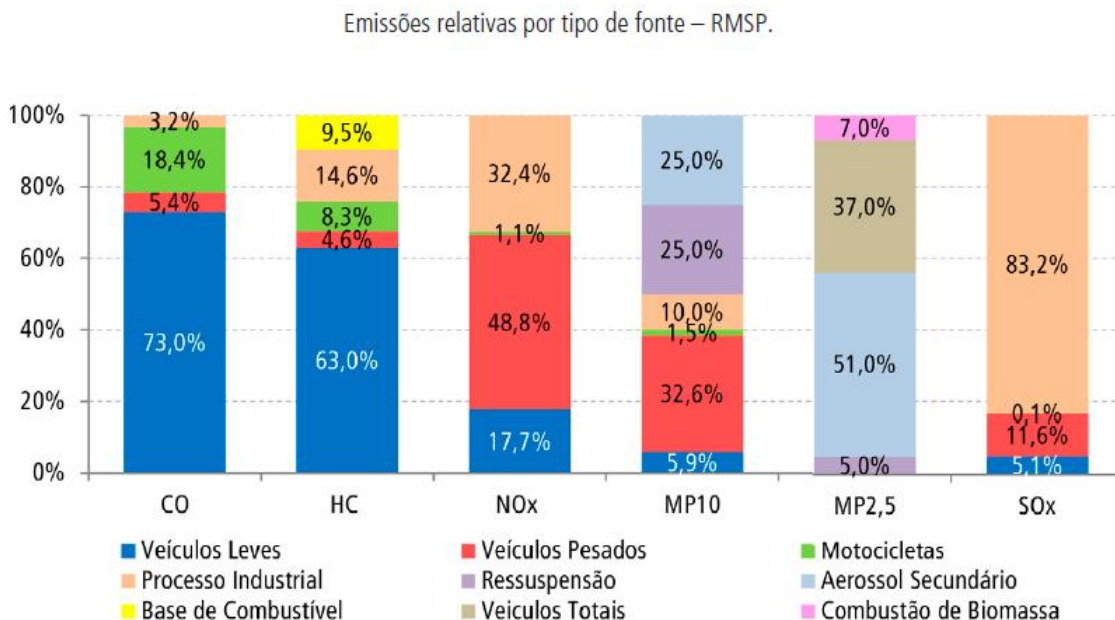


Figura 1.1: Participação das principais fontes na emissão de poluentes regulamentados para a RMSP. Fonte: Relatório da CETESB de 2016 da qualidade do ar no estado de São Paulo

Observa-se na Figura 1.1 a grande participação da emissão veicular, tanto de veículos leves quanto de pesados, no inventário de emissão de poluentes da RMSP.

Para o MP_{10} deve-se levar em consideração que a circulação de carros também atua na ressuspensão de partículas e que a queima de combustível é responsável pela emissão de compostos que irão formar aerossóis secundários (tanto orgânicos quanto inorgânicos) na atmosfera.

Desde meados dos anos 80, foram implementadas regulamentações para as emissões veiculares e industriais no Brasil. Nas indústrias, a troca das caldeiras movidas a óleo para as elétricas levou à redução da emissão de poluentes, principalmente do SO_2 . Já para os automóveis, nacionais e importados, foram estabelecidos padrões de emissão pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), através do programa PROCONVE (Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores). A primeira fase do programa foi definida em 1986 e passou a valer em 1992, em 2012 passou a valer a fase P7 para veículos pesados, e de forma que fossem atendidos os limites estipulados nesta fase, foi necessária a implementação de um diesel mais limpo (redução de enxofre) e a partir de 2013 existe o diesel S10, com 10 ppm de enxofre apenas. Em ANDRADE et al. (2017) há uma revisão das variações de concentração e emissão dos poluentes em São Paulo face às implementações dos programas de controle de poluição do ar.

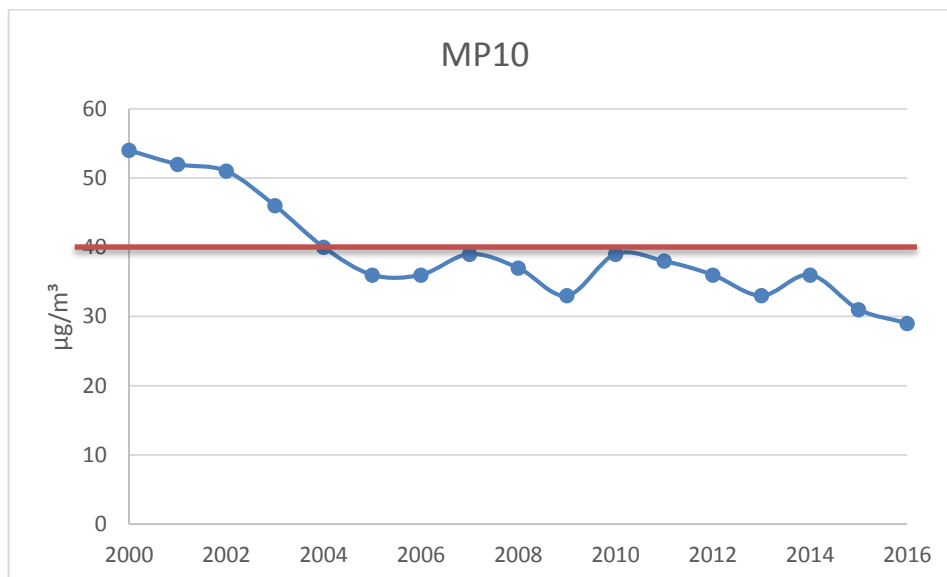


Figura 1.2: Variação da concentração de MP_{10} desde 2000 até 2016, dados da CETESB. Linha vermelha indica o padrão estadual, média aritmética anual máxima de $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

A Figura 1.2 mostra o decréscimo da concentração do MP_{10} como resultado dos programas de controle de emissão e de implantação de padrões de qualidade do ar. Vale ressaltar que os padrões nacionais de qualidade do ar no Brasil foram estipulados em 28/06/1990, por resolução do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente). Sendo que no estado de São Paulo, em 23/04/2013, foram estipulados novos padrões buscando atingir os valores recomendados pela OMS, e para tanto, foram desenvolvidas uma sequência de fases cada vez mais restritivas. Importante mencionar, também, que este novo decreto traz pela primeira vez padrões para o $MP_{2,5}$. Mais informações podem ser obtidas no sítio da CETESB: <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa%C3%A7%C3%B5es-B%C3%A1sicas/22->

A Figura 1.2 e o estudo realizado por CARVALHO et al. (2015) e por PÉREZ-MARTÍNEZ et al. (2015) mostram que mesmo com o aumento da frota veicular na RMSP as concentrações de poluentes primários decaíram ao longo dos últimos anos, como consequência da redução dos fatores de emissão, com exceção do ozônio e do material particulado fino (PÉREZ-MARTÍNEZ et al., 2015). Porém, é necessário frisar que este decaimento está se estabilizando, pois o aumento da frota parece estar compensando a redução dos fatores de emissão.

1.4 Introdução aos Modelos Receptores

Os modelos receptores são importantes na análise do comportamento e na determinação das fontes de poluentes, por permitirem trabalhar com um grande conjunto de dados através da redução da base de dados original em uma nova com menores dimensões, permitindo detectar informações escondidas e explicar a variância dos componentes medidos (COMERO et al., 2009). Ainda segundo COMERO et al. (2009), quando estes modelos são aplicados para dados ambientais, é possível calcular o número e a composição das fontes de poluição, sendo importantes para a determinação de estratégias de controle de emissão de poluição, principalmente em regiões onde há ultrapassagem dos valores de concentração regulados pela legislação (WATSON et al., 2008; CESARI et al., 2016). Através de

amostras coletadas em um local, os modelos receptores são capazes de calcular os perfis e as contribuições das fontes poluentes nestas amostras (BELIS et al., 2013).

Os modelos receptores, que englobam também os modelos chamados de multivariados, efetuam soluções para a equação do Balanço Químico de Massa (WATSON et al., 2008):

$$C_{ij} = \sum_k F_{ik} S_{kj} + E_{ij} \quad (1)$$

Onde: C_{ij} = é a concentração do elemento i na amostra j ; F_{ik} é a fração do elemento i na fonte k ; S_{kj} é a contribuição da fonte k na amostra j e E_{ij} é o erro entre as concentrações calculadas e medidas. No presente trabalho serão utilizados dois modelos receptores, a Análise de Componentes Principais (ACP) e o *Positive Matrix Factorization* (PMF).

1.5 Introdução à Análise de Componentes Principais, ACP

Os resultados da Análise de Componentes Principais, ACP, mostram quais elementos estão correlacionados (COMERO et al., 2009), construindo componentes que explicam a maior parte da variabilidade dos dados. A ACP parte da matriz de correlação dos dados extraindo a informação através da determinação dos seus autovalores e autovetores. Um novo sistema é construído com fatores que são linearmente independentes e que são associados com as fontes de poluição. Como esses componentes partem da matriz de correlação, suas soluções não podem ser comparadas diretamente com a matriz original de dados (CESARI et al., 2016). Dessa forma, para a recuperação da informação inicial em termos de concentração em massa, é necessário utilizar a Análise de Componentes Principais Absolutas (THURSTON e SPENGLER, 1985)

A ACP vem sendo empregada frequentemente em estudos para dados ambientais, principalmente para estudos da atmosfera e clima (COMERO et al., 2009), análises de aerossóis através da ACP são realizadas desde os anos 60 (BLIFFORD e MEEKER, 1967). No Brasil, estudos utilizando modelos multivariados, principalmente a ACP, sobre a responsabilidade das diferentes fontes poluentes no

MP_{2,5}, mais especificamente na cidade de São Paulo, tem sido realizados desde os anos 70, com trabalhos pioneiros no Instituto de Física da Universidade de São Paulo. Em OYAMA (2010) e em HETEM (2014), encontra-se um resumo dos principais resultados para a identificação de fontes do MP_{2,5} em São Paulo através da Análise de Componentes Principais. A Tabela 1.1 abaixo apresenta um resumo dos principais resultados obtidos com a aplicação da Análise de Componentes Principais para a cidade de São Paulo, bem como o local da amostragem e a sua respectiva publicação.

Tabela 1.1: Estudos realizados previamente na cidade de SP, com o local amostrado, período e publicação do estudo, fontes, traçadores e participação em massa, em %, da fonte no MP_{2,5}.

Local; período; publicação	Fator	Traçadores	Fonte	Participação (%)
IFUSP; 1983-84, (ANDRADE et al, 1994);	1	Na, Zn	Na e Zn	43,9
	2	Ti	Solo	17,1
	3	Mn, K	Metalurgia	31,4
	4	V	Queima de óleo combustível	5,7
	5	Cu	Cu	2,9
IQ-USP; 1989; (ANDRADE et al., 1994)	1	Na, Mn, Zn, Pb	Industrial	12,7
	2	V e Ni	Queima de óleo combustível	40,8
	3	Al, Si, Ti	Solo	27,9
	4	Cu	Cu	3
	5	Mg	Mg	15,6
FMUSP; 1994, (SÁNCHEZ-CCOYLLO e ANDRADE, 2002)	1	Cu, BC, Pb, Zn	Veículos leves e incineradores	35,5
	2	Ca, Ti, K, Br	Solo e vegetação	21,7
	3	S, V, Ni	Queima de óleo combustível	42,8
FMUSP; 1997; (CASTANHO e ARTAXO, 2001)	1	Al, Si, Ca, Ti, Fe	Solo	20
	2	Cu, BC, Pb	Emissões veiculares	28
	3	S, MP _{2,5} , K	Sulfatos	23
	4	V, Ni	Queima de óleo combustível	18
	5	Zn, Pb, Mn	Emissões industriais	5
	6	Ti, Ca, Mn, Fe	Solo 2	5
FMUSP; 1998; (CASTANHO e ARTAXO, 2001)	1	Ca, Ti, Si, Fe	Solo	30
	2	Zn, Mn, Pb	Emissões industriais	6
	3	S, MP _{2,5}	Sulfatos	17
	4	BC, Cu	Emissões veiculares	24
	5	Ni, V	Queima de óleo combustível	21
IFUSP; 1999; (SÁNCHEZ-CCOYLLO e ANDRADE, 2002)	1	Al, Si, Ca, Ti, Fe	Solo	38,8
	2	Mn, Zn, Pb, Cu	Emissões veiculares	21
	3	V, Ni	Queima de óleo combustível	11,7
	4	Br, S e MP _{2,5}	Emissões veiculares e sulfatos	16,6
	5	BC, Cl, Cu	Emissões veiculares	13,2
PEFI; 1999; (SÁNCHEZ-CCOYLLO e ANDRADE, 2002)	1	Fe, Ti, Ca, Si, Al	Solo	27,4
	2	V, Ni, S, P	Queima de óleo combustível e vegetação	24,8
	3	Zn, Mn, Cu, Cl, BC	Emissões veiculares e industriais	30,5
	4	Br, BC, MP _{2,5} , K	Emissões veiculares e vegetação	30,9

Local; período; publicação	Fator	Traçadores	Fonte	Participação (%)
FMUSP; 2007-08; (OYAMA, 2010)	1	Al, Si, Ca, Ti, Fe	Solo	22,8
	2	P, Mn, Ni, Cu	Emissões veiculares	3,4
	3	S, V, Pb	Queima de óleo combustível	36,5
	4	Cl, K, Br, Cr, PM25, BC	Emissões veiculares	31,5
IAG-USP; 2012; (HETEM, 2014)	1	BC, Zn, K, Cu	Veículos leves	33,2
	2	S, P, V, Fe	Indústrias/Veículos	32,5
	3	BC, S, Si	Veículos Pesados	27,4
		Ressuspensão	Solo	7

Em praticamente todos os trabalhos há a identificação da fonte solo pela presença de um fator com altos pesos para os elementos Al, Si, Ca, Ti e Fe. A dificuldade se dá na falta de um traçador para emissão veicular, e assim identificar com mais facilidade tal fonte. O BC vem sendo utilizado como este traçador, porém ele está presente na queima de combustíveis baseados em carbono, não sendo um traçador único de emissão veicular. Por fim, a maioria dos trabalhos identificou V e Ni como traçadores de queima de óleo combustível. O que se tem observado nos últimos anos é a diminuição da participação da fonte industrial, e o aumento da importância da fonte veicular.

1.6 Introdução ao *Positive Matrix Factorization*, PMF

Este modelo multivariado foi formulado por PAATERO e TAPPER (1994), buscando uma nova forma de realizar análises multivariadas que conseguisse eliminar algumas das limitações da Análise de Componentes Principais (COMERO et al, 2009). Desde sua formulação, o PMF passou a ser frequentemente usado em análises para identificação e separação das fontes poluentes em uma amostra (ITO et al., 2004; KIM et al., 2004; TENG et al., 2007; LEE et al., 2008; WATSON et al., 2008; ULBRICH et al., 2009; BROWN et al., 2012; CESARI et al., 2016). Em um trabalho de revisão de aplicação de modelos receptores, BELIS et al. (2013) aponta a tendência de que o PMF passou a ser o modelo receptor mais utilizado na Europa, ao invés da ACP, considerando o período de 2000 até 2012. No Brasil destaca-se o trabalho de

PEREIRA et al. (2017), além de aplicações em dissertações, como em OYAMA (2010).

O uso do PMF para tratar dados ambientais é vantajoso, pois as incertezas dos compostos medidos são utilizadas no ajuste do modelo, e ainda todos os valores devem ser positivos nas soluções das contribuições e perfis de fontes (REFF et al., 2007), provendo assim uma solução mais realista e significativa (COMERO et al., 2009). A solução para as fontes poluentes é dada em termos de concentração de massa, pois diferentemente da ACP, o PMF não depende da matriz de correlação, a solução do modelo é tratada como um problema de solução por mínimos quadrados (CESARI et al., 2016), onde cada ponto é ponderado pela incerteza de sua medida (PAATERO, 1997) e permitindo que a influência de cada ponto seja ajustada (BROWN et al., 2015).

Dois algoritmos são utilizados para a solução do PMF, o PMF2 e o ME-2, sendo que neste trabalho utilizou-se o software disponibilizado pela EPA (Environment Protection Agency), que utiliza o algoritmo ME-2 (BROWN et al., 2015). Como as análises do PMF permitem muitas soluções, possivelmente infinitas (REFF et al., 2007), que devem ser avaliadas pelo usuário até a escolha da solução final, em CRIPPA et al. (2014) e BROWN et al. (2015) encontra-se uma lista de recomendações de resultados a serem apresentados em um estudo utilizando o PMF.

O presente trabalho vem, também, no sentido de conseguir uma melhor caracterização das fontes com o uso da metodologia *Positive Matrix Factorization* (PMF) combinada à Análise de Componentes Principais. O diferencial do presente trabalho é a robustez da base de dados, pois o número de amostras engloba os dados de amostragem de material particulado em 2012, 2013 e 2014. Talvez seja o primeiro estudo de caso a ter uma base de dados tão grande para a análise da composição elementar do material particulado em São Paulo, o que permite a investigação de padrões sazonais, diurnos e noturnos, e ainda a análise considerando os parâmetros meteorológicos.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é identificar e quantificar as fontes locais e remotas do material particulado Fino na RMSP. Para isto, foram abordados os seguintes tópicos:

- Revisão de trabalhos previamente realizados para a RMSP que identificaram as fontes do material particulado;
- Aplicação da Análise de Componentes Principais para determinação do número de componentes que explicam a maior parte da variabilidade do conjunto de dados;
- Identificação das fontes poluentes através da metodologia de *Positive Matrix Factorization* (PMF) aplicada a cada conjunto de dados, 2012, 2013 e 2014 em separado e constituindo uma única base de dados;
- Analisar o conjunto de dados sem a participação da fonte solo a partir da utilização dos perfis de solo para diferentes locais em São Paulo, obtidos por HETEM (2014).

3 METODOLOGIA

As amostras foram coletadas em períodos das 7:00 às 19:00h (diurnas) e das 19:00 às 7:00h (noturnas) no terraço do Edifício Principal do IAG, a aproximadamente 15 m do solo, localizado a 23.33 S e 46.44 W. Foram coletadas amostras para o ano de 2012, 2013 e 2014 com o equipamento de amostragem Dicotômico-Partisol (da empresa Thermo Environmental) com filtros de teflon no âmbito do projeto temático NUANCE-SPS (NARROWING THE UNCERTAINTIES ON AEROSOL AND CLIMATE CHANGES IN SÃO PAULO STATE), projeto 2008-58104-8 na linha de Mudanças Climáticas da FAPESP. Os dados apresentados nesta monografia são resultado da análise gravimétrica, de medidas de refletância e da análise de Fluorescência de Raios X, descritas a seguir.

3.1 Arranjo experimental

As amostras foram coletadas com o amostrador sequencial Partisol da Thermo Scientific, que foi projetado para coletar filtros para análise de MP_{10} e $MP_{2.5}$. Para coletar o material particulado foram utilizados filtros de teflon com dimensão de 47 mm que eram trocados automaticamente a cada 12 horas, às 7:00 e às 19:00. O equipamento tem capacidade de armazenamento de 16 filtros.



Figura 3.1: Amostrador de material particulado Fino e Grosso tipo Partisol, da Thermo Scientific utilizado na coleta de amostras deste trabalho.

3.2 Métodos Analíticos

3.2.1 Determinação da concentração de $MP_{2,5}$ e $MP_{2,5-10}$

A determinação da massa do material particulado depositado no filtro foi realizada através da diferença da pesagem antes e depois do filtro ser amostrado. Para a pesagem foi utilizada uma balança com precisão de 1 μ g, da marca METTLER, e antes de serem pesados os filtros foram descarregados eletrostaticamente por um sistema de deseletrização da METTLER, e o ambiente estava em condições de temperatura e umidade relativa constantes, 20°C e 45%, respectivamente. Mais detalhes sobre a metodologia de pesagem podem ser obtidas em HETEM (2014) e OYAMA (2010).

3.2.2 Determinação da concentração de BC

Em seguida à pesagem, foi medida a refletância de cada amostra, com a utilização do equipamento reflectômetro da marca Diffusion Systems Ltd, modelo Smoke Stain Reflectometer-Model 43. Estes procedimentos analíticos já foram descritos em outros trabalhos como o de HETEM (2014).

Neste trabalho a determinação da massa de BC foi feita seguindo o método desenvolvido por HETEM (2014), que promoveu o desenvolvimento de uma nova curva e parâmetros que relacionam a medida de refletância com a densidade superficial de Black Carbon em diferentes tipos de filtros, parâmetros estes que são diferentes para o particulado fino e grosso. Realizando medidas de refletância no intervalo de 2% a 94%, HETEM (2014) identificou que a concentração superficial de BC no filtro decai exponencialmente com a refletância, e mais, foram identificadas duas zonas de saturação, uma no limite inferior e outra no superior, e uma faixa intermediária que se comporta de maneira linear. Este comportamento foi ajustado através de curvas específicas para o material particulado fino e grosso, mas com parâmetros diferentes.

De forma empírica, HETEM (2014) encontrou a expressão (3.1) para a concentração superficial de BC, chamada de σ , para as regiões de saturação inferior e superior, chamadas de F1 e F2, respectivamente.

$$\ln \sigma (x) = A_i + \frac{B_i}{x} \cdot e^{(C_i x)} \quad (3.1)$$

Onde x é $\ln(R)$, sendo R a refletância, as letras A , B e C são os parâmetros ajustados através de um algoritmo (Algoritmo Genético, descrição do algoritmo em detalhes pode ser vista em HETEM (2014)), e o índice i representa a região da curva em que se está trabalhando, sendo $F1$ aplicada do limite de saturação inferior até um determinado $x1$; $F2$ compreende a região que vai de um $x2$ até o limite de saturação superior; por fim, a região entre $x1$ e $x2$ é chamada de $F3$, e o ajuste nesta região é uma equação de reta.

Tabela 3.1: Parâmetros utilizados nos diferentes intervalos de refletância, para diferentes tipos de filtros, para o material particulado fino e grosso.

Tipo de Filtro	F1 - 1a região de saturação			F2 - 2a região de saturação			Valores de Transição				F3 – Região Linear	
	A1	B1	C1	A2	B2	C2	EXPx1		EXPx2		Coef. Ang	Coef. Lin
							x1	(%)	x2	(%)		
Poli_f	3,34	1,68	-0,48	5,52	-0,51	0,84	1,20	3,32	3,30	27,05	-0,51	4,74
Poli_G	1,75	1,32	0,82	4,99	-0,05	1,29	0,80	2,23	3,64	38,28	-0,51	5,34
TF_f	0,99	2,27	0,42	5,04	-0,36	0,87	1,51	4,51	3,35	28,43	-0,43	4,50
TF_G	1,41	1,80	0,59	6,24	-0,11	1,19	0,80	2,23	3,94	51,19	-0,56	5,48

*Poli_f refere-se aos filtros de policarbonato fino; Poli-g de policarbonato Grosso; TF_f teflon fino e TF_G teflon grosso.

* Fonte de HETEM (2014)

A Tabela 3.1 mostra os resultados dos limites de refletância (%) que vão definir as regiões F1, F2 e F3 para filtros de teflon e policarbonato nas amostras de material particulado fino e grosso. Também estão presentes os valores dos parâmetros A , B e C encontrados para cada situação específica. Com o emprego da expressão (3.1) é possível determinar σ [$\mu\text{g}/\text{cm}^2$]. Para a obtenção de concentrações em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ é necessário fazer a multiplicação de σ pela área do filtro e a divisão pelo volume amostrado, com a ressalva de que é necessário efetuar a multiplicação da equação (3.1) por uma constante de correção. A correção, com valor de 0,3724, foi encontrada na comparação do novo método proposto com valores de BC obtidos por medidas realizadas pelo equipamento Sunset (que determina concentrações de Carbono Orgânico e Carbono Elementar (COLLETT et al., 2008)). Esse valor corrige a parte

de carbono orgânico medido como carbono elementar por ser também absorvedor de radiação de onda curta.

3.2.3 Determinação da composição elementar por *Fluorescência de Raios-X*

A determinação da composição elementar do material particulado foi realizada com o a utilização da metodologia de fluorescência de Raios-X. Este procedimento foi realizado com o equipamento Epsilon 5 da Panalytical Company instalado no Instituto de Física, adquirido em um projeto de colaboração IFUSP-IAG-FMUSP, constituindo um laboratório multiusuários. O princípio físico consiste na excitação dos elementos da amostra através da emissão de Raios-X ou gama por uma fonte radiativa primária (ANDRADE et al., 1994), de forma que elétrons são ejetados do interior dos átomos dos elementos, o que terá como consequência um salto quântico dos elétrons de níveis mais afastados para preencher a vacância. Quando essas transições eletrônicas ocorrem há perda de energia na forma de emissão de Raios-X, e cada elemento tem energia bem definida que pode ser utilizada para caracterizá-lo. Depois de identificado o elemento, sua concentração na amostra é dada pela intensidade dos Raios-X, sendo a intensidade o número de Raios-X por unidade de tempo por energia.

3.3 Metodologia Estatística

Será apresentada uma descrição sucinta dos modelos estatísticos utilizados para o estudo da identificação das fontes poluentes na RMSP.

3.3.1 Modelos estatísticos multivariados

No estudo da identificação de fontes poluentes um dos métodos estatísticos mais utilizados, dentre os chamados modelos receptores, é a Análise de Componentes Principais (ACP), muitos estudos sobre o Material Particulado na cidade de São Paulo já foram realizados, por exemplo: CASTANHO e ARTAXO (2001); SÁNCHEZ-CCOYLLO e ANDRADE (2002); OYAMA (2010). Com a Análise de Componentes Principais é possível reduzir um grande conjunto de dados com diversas variáveis, através do agrupamento das variáveis que são correlacionadas entre si, o que as transforma em novas variáveis linearmente independentes. Este agrupamento dá origem a um menor conjunto de variáveis não correlacionadas (ANDRADE et al., 1994), um exemplo desse agrupamento são as fontes de poluentes (fatores), nas quais agrupam-se poluentes específicos (elementos traçadores de cada fonte).

3.3.2 Análise de Componentes Principais, ACP

A ACP aplicada aos dados de poluição do ar reduz as diversas variáveis, que no presente estudo são os elementos que compõem o material particulado, em poucos fatores independentes, que são identificados como as fontes de material particulado. Só é válida a ACP (HENRY et al., 1984) com a condição:

$$N \gg 30 + \frac{n + 3}{2} \quad (3.2)$$

Sendo N o número de casos e n o de variáveis amostradas. A formulação do modelo utilizado pela ACP é:

$$Z_{ij} = \sum_{p=1}^m a_{jp} F_{pi} \quad (3.3)$$

Sendo:

j = (1, 2, ..., n) índice das variáveis medidas;

$i = (1, 2, \dots, N)$ índice das amostras;

$p = (1, 2, \dots, m)$ índice dos componentes retidos

Z_{ij} é a matriz adimensional dos dados originais normalizados, F_{pi} é um fator comum p para uma amostra i , a_{jp} é a matriz dos *factor loadings* após a normalização dos dados originais e $a_{jp}F_{pi}$, segundo ANDRADE et al. (1994), é a contribuição de um fator para a composição linear.

A normalização dos dados é dada pela expressão (3.4), e como consequência os dados apresentam média zero e desvio padrão um. Tal procedimento permite a análise de variáveis com diferentes ordens de grandezas e/ou unidades.

$$Z_{ji} = \frac{x_{ji} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad (3.4)$$

Onde x_{ji} é concentração do elemento j na amostra i , \bar{x}_j representa a concentração média de todas as amostras N para o elemento j e σ_j é o desvio padrão das concentrações do elemento j para as N amostras.

É chamada de comunalidade a variância explicada de uma variável (V_p) e é dada pelos *factor loadings* da seguinte forma:

$$V_p = \sum_{j=1}^n a_{jp}^2 \quad (3.5)$$

3.3.2.1 Determinação do número de Fatores retidos

No primeiro passo da ACP o número de fatores é igual ao número de variáveis, o critério utilizado para que um fator fosse retido nesta análise é que tivesse um autovalor mínimo de 0,8 antes da rotação (seção 3.3.2.2), o que explica no mínimo a variância de uma variável, após a rotação. Este valor foi o utilizado como critério em trabalhos anteriores para São Paulo, por exemplo, por OYAMA (2010).

3.3.2.2 Rotação dos Componentes Principais Retidos

Para se maximizar a variância explicada pelos Componentes Principais retidos, tornando mais nítida a identificação das fontes, é realizada uma rotação ortogonal destes componentes, o que mantém suas independências estatísticas (ANDRADE et al., 1994). Assim, o resultado mostra os *loadings* de cada variável j no fator p , b_{jp} . Estes *loadings* estão no intervalo -1 e 1, e quanto maior o valor, mais a variável está associada ao fator.

3.3.2.3 Análise de Componentes Principais Absolutos, ACPA

Como as variáveis na ACP estão normalizadas, os resultados não podem ser utilizados para uma avaliação da concentração em massa. Para isso, é utilizada a ACPA (ANDRADE et al, 1994), dada por:

$$G = (B'.B)^{-1}.B'.Z \quad (3.6)$$

$$Z_{ji} = \frac{X_{ji}}{\sigma_j} \quad (3.7)$$

Onde G , uma matriz $N \times p$ e é a matriz dos “componentes scores absolutos”, $B_{n \times p}$ é a matriz dos *factor loadings* e B' é a sua matriz transposta $p \times n$, Z é uma matriz $N \times n$ das variáveis originais divididas pelos seus respectivos desvios padrão, σ_j , e X_{ji} é a matriz dos dados originais de cada elemento j em cada amostra i .

Através de uma regressão múltipla, é possível utilizar os “componentes scores absolutos” para calcular a contribuição de cada fator nas amostras do material particulado. A regressão é feita tendo as concentrações medidas do material particulado (MP) como variável dependente e os “componentes scores absolutos”, G , como variáveis independentes, utilizando os coeficientes angulares (β) das retas obtidas, pode-se recuperar a participação (em %) de determinada fonte na massa do MP da seguinte forma:

$$Fonte_1 = \frac{\beta_{fonte_1} \overline{G_{fonte_1}}}{\frac{MP}{\sigma_{MP}}} (x100) = \%fonte_1 \quad (3.8)$$

3.3.3 Positive Matrix Factorization, PMF

Como já mencionado na seção 1.6, o PMF foi desenvolvido com a finalidade de aprimorar os modelos receptores multivariados como a Análise de Componentes Principais, ACP, para a análise de separação e identificação de fontes poluentes em uma amostra (COMERO et al., 2009). As suas vantagens em relação à ACP são: a utilização das incertezas de cada elemento durante a solução do modelo, pois elementos que são mal medidos ou amostras com concentrações duvidosas, podem ter seu peso diminuído pelo aumento da sua incerteza (NORRIS et al., 2014); suas matrizes de contribuição das fontes e de perfil dos elementos nas fontes não podem ter resultados negativos, criando um vínculo maior com a realidade, onde nenhuma fonte poluente atua como sorvedouro (REFF et al., 2007). E, ainda, como o modelo não depende da matriz de correlação, e sim de mínimos quadrados ponderados pela incerteza, os resultados gerados podem ser comparados diretamente em termos de concentração (COMERO et al, 2009).

O PMF é construído matematicamente através do modelo bilinear representado por:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (3.9)$$

Onde, j é o elemento medido, i é a amostra medida, p é o número de fatores (fontes poluentes), g_{ik} é a contribuição da fonte na amostra i , f_{kj} é a concentração do elemento j na fonte k e e_{ij} é o erro do modelo do elemento j na amostra i (REFF et al., 2007).

O modelo (3.9) pode ser reescrito em forma matricial:

$$\mathbf{X} = \mathbf{G.F} + \mathbf{E} \quad (3.10)$$

Onde **G** é a matriz de contribuição dos fatores e **F** a matriz de perfil dos fatores, o modelo do PMF é formulado de forma que não possa haver nenhum valor negativo que seja significativo (BROWN et al., 2015). E os perfis de **G** e **F** são encontrados pela solução da determinação do mínimo global da função Q:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right]^2 \quad (3.11)$$

Sendo n o número de fontes i, m o número de espécies j, e σ_{ij} a incerteza do elemento j na amostra i. O programa utilizado para solucionar (3.11) foi o ME-2, que é implementado no software do EPA PMF 5.0, este software busca minimizar Q através de múltiplas iterações, pois o algoritmo busca uma solução para **G** e **F** através de uma solução aleatória para os perfis iniciais e subsequentes iterações em busca dos perfis que minimizem Q (NORRIS et al., 2014), por se tratar de uma partida inicial aleatória o Q mínimo encontrado pode ser um mínimo local, de forma que NORRIS et al. (2014) recomenda que o modelo seja rodado 100 vezes, com diferentes pontos iniciais, para que o mínimo encontrado de Q seja global.

Um ponto a ser ressaltado é que não há uma única solução para **F** e **G** para o mesmo valor de Q mínimo, havendo possivelmente infinitas soluções (REFF et al., 2007). Podem ser obtidas soluções infinitas porque para quaisquer duas matrizes pode ser aplicada uma rotação (NORRIS et al., 2014), chamada de liberdade rotacional, que gera uma fonte de erro conhecida como ambiguidade rotacional (PAATERO et al., 2014). Outras duas fontes de erros são presentes no modelo do PMF: erros aleatórios dos dados, ligados aos erros associados à medida, e o erro de modelagem, associados a simplificações físicas que não são verdadeiras (número de fatores errado, erro nos valores dos dados, variação no perfil da fonte poluente e etc...) (PAATERO et al., 2014). Para ser analisada a robustez da solução neste trabalho, foram utilizados os métodos de estimativa de erro conhecidos como *Bootstrap*, BS, e Displacement, DISP.

3.3.3.1 *Bootstrap, BS*

No BS são construídas novas bases de dados através de uma “reamostragem”, feita por uma seleção aleatória de linhas da matriz original de dados (onde a linha é uma amostra), assim algumas linhas (amostras), aparecem várias vezes e outras podem não ser representadas neste novo conjunto de dados (PAATERO et al., 2014). Este procedimento é feito até a nova base de dados “reamostrada” ter o mesmo tamanho da matriz original (NORRIS et al., 2014). O modelo é rodado para estas novas bases de dados, gerando matrizes **G** e **F** para cada uma delas, o modelo então compara os fatores de contribuição, matriz **G**, encontrados pelo BS com a matriz **G** da rodada original (BROWN et al., 2015).

É feito um mapeamento dos fatores do BS com os fatores da rodada original, através da correlação entre estes novos fatores com os originais, sendo o valor de r^2 para a correlação estipulado pelo usuário; neste trabalho foi utilizado o valor padrão de 0,6 presente no modelo. O mapeamento ideal ocorre quando cada fator encontrado no BS se correlaciona com um, e apenas um, fator da rodada original, porém às vezes os fatores podem se correlacionar com mais de um fator devido à presença ou ausência de algum dado importante (NORRIS et al., 2014). Os fatores podem também não se correlacionar com algum fator da rodada original, sendo considerados “não mapeados”, assim NORRIS et al. (2014) sugere que fatores com menos de 80% de mapeamento podem indicar problemas na solução, eventualmente na escolha do número de fatores. Valores acima de 80% de mapeamento indicam que as incertezas geradas pelo BS podem ser interpretadas pelo usuário e, provavelmente, o número de fatores está correto. O BS não aponta, a priori, os erros de ambiguidade rotacional, porém pode explicá-la parcialmente. A função principal do BS é apontar os erros aleatórios dos dados (BROWN et al., 2015).

O BS indica os fatores que tem alto grau de reprodutibilidade, e oferece uma ideia de previsibilidade do comportamento dos elementos no futuro (BROWN et al., 2015).

3.3.3.2 *Displacement, DISP*

O *Displacement, DISP*, é uma ferramenta de estimativa de erro para capturar a incerteza associada à ambiguidade rotacional da solução, porém, também estima erros aleatórios e de modelagem (PAATERO et al., 2014; BROWN et al., 2015). São calculadas as incertezas de cada elemento que foi ajustado na matriz de perfil dos fatores **F**, para isto as variáveis são deslocadas para baixo e para cima do valor que foram ajustadas, e então todos os outros valores são calculados para a solução do PMF com o mesmo Q mínimo (NORRIS et al., 2014). As perturbações nos valores dos elementos geram alterações no Q até um valor máximo $dQ_{\text{máx}}$ já estipulado previamente (BROWN et al., 2015). NORRIS et al. (2014) recomenda que a variação $dQ_{\text{máx}}$ não deve ultrapassar 1%, e caso aconteça não devem ser publicados os resultados do DISP até que se encontre uma nova solução que apresente um Q mínimo global.

O DISP é considerado um bom primeiro filtro de robustez da solução do PMF (BROWN et al., 2015): a estabilidade da solução é analisada no DISP através da existência ou não de troca de fatores para uma pequena variação de Q quando realizado o DISP. Assim quando não há troca de fatores há um indicativo de que a solução é estável e não há grande ambiguidade rotacional (NORRIS et al., 2014; BROWN et al., 2015). O DISP não oferece indícios de como os dados podem se comportar no futuro (como faz o BS), e assim as incertezas associadas ao DISP são menores do que aquelas do BS (BROWN et al., 2015).

3.3.3.3 *Preparação dos dados e escolha do número de fatores*

Os elementos a serem analisados no PMF podem ser classificados como: *Bad*, e não são utilizados no modelo; *Weak* onde o elemento tem a sua incerteza triplicada diminuindo a sua influência nos resultados; *Strong*, é a categoria padrão para todos elementos, não há nenhuma alteração no seu peso para o modelo (NORRIS et al., 2014).

Para a classificação de *Bad*, *Weak* ou *Strong*, NORRIS et al., (2014) sugere a avaliação do sinal ruído, S/N. O cálculo de S/N nesta nova versão do EPA PMF foi atualizado, sendo efetuado da seguinte forma:

Se a concentração do elemento é maior do que a sua incerteza:

$$d_{ij} = \left(\frac{x_{ij} - s_{ij}}{s_{ij}} \right) \quad 3.12$$

Se a incerteza é maior do que a concentração $d_{ij} = 0$; Então:

$$\left(\frac{S}{N} \right)_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{ij} \quad 3.13$$

De forma que as concentrações que são menores do que a incerteza tem S/N igual a 0. De acordo com a classificação feita por NORRIS et al. (2014), elementos com S/N menor do que 0,5, não devem ser utilizados na análise do PMF, sendo classificados como *Bad*, elementos devem ser chamados de *Weak* se estão entre 0,5 e 1, e acima de 1 devem ser mantidos como *Strong*. No presente trabalho, todos os elementos possuíam S/N maior do que um, de forma que não houve nenhum classificado como *Weak*, porém alguns foram excluídos da análise, classificados como *Bad*. Todos os elementos excluídos na Análise de Componentes Principais foram classificados como *Bad* no PMF, além disso, também outros elementos foram tratados como *Bad* por possuírem baixo número de amostragem (<70%), o que reduziria o número de amostras modeladas. O número de fatores foi predeterminado pela ACP, seguindo a estratégia utilizada em (ITO et al., 2004), para uma comparação direta entre ACP e PMF.

4 RESULTADOS

Os resultados apresentados nesta seção são referentes às análises das amostras coletadas em três períodos: 2012, 2013 e 2014, constituindo a maior base de dados já tratada para dados de material particulado em São Paulo. As amostras do ano de 2012 foram coletadas no período compreendido entre 6 de julho de 2012 a 9 de setembro de 2012, as do ano de 2013 no período de 01 de abril de 2013 até 04 de dezembro de 2013, com exceção do período compreendido entre 09 de maio de 2013 até 04 julho de 2013, quando o amostrador Partisol parou de funcionar. Por fim, em 2014 o período amostrado vai de 18 de junho de 2014 a 31 de agosto de 2014. Na Tabela 4.1 são apresentados os valores médios obtidos para cada um dos anos de 2012, 2013 e 2014, para o material particulado fino ($MP_{2,5}$) e seus constituintes. Na tabela tem-se também o número total de amostras para cada ano para cada variável. Nessa tabela são apresentadas as concentrações médias de $MP_{2,5}$ e Black Carbon em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e a forma oxidada dos elementos traço em ng/m^3 . Com a Fluorescência de Raio-X obtém-se a concentração elementar após o procedimento de ajuste do Fator de Resposta, procedimento descrito na seção de metodologia. Considerou-se que a maior parte dos elementos está presente em sua forma oxidada de acordo com SEINFELD E PANDIS (2006). A forma oxidada foi calculada de acordo com procedimento já descrito em ALBUQUERQUE et al. (2012).

4.1 Resultados dos métodos analíticos

Os valores das concentrações dos compostos que foram utilizados neste estudo estão representados na Tabela 4.1, abaixo. Os compostos majoritários obtidos pelos métodos analíticos utilizados para os três anos foram o Black Carbon e o Sulfato.

Tabela 4.1: Concentração média de MP_{2,5} e Black Carbon em µg/m³ e forma oxidada dos elementos traço em ng/m³, para os anos de 2012, 2013 e 2014, N representa o número de medidas válidas no período.

Elementos	N	2012	N	2013	N	2014
MP _{2,5} *	126	20,8 ± 13,1	331	16,4 ± 11,3	129	20,4 ± 14
BC*	120	3,4 ± 2,2	322	3,1 ± 2,3	131	3,6 ± 2,8
Na	126	134,7 ± 76,2	330	148,2 ± 97,6	129	190,4 ± 112,9
MgO	87	30,4 ± 23,7	267	44,4 ± 33,1	94	69,9 ± 48,2
Al ₂ O ₃	123	187,2 ± 126,8	318	172,1 ± 169,3	123	255 ± 249,2
SiO ₂	123	391 ± 278	327	351,1 ± 308,2	130	497,6 ± 452,7
P	119	33 ± 23,6	319	29,1 ± 19,3	122	39,4 ± 24,5
SO ₄	125	3128 ± 2051,7	326	3050,1 ± 2056,5	129	3450,8 ± 2154,1
Cl	116	28,9 ± 26,5	302	34,8 ± 73,7	126	56,7 ± 86,6
K ₂ O	125	401,6 ± 276,7	331	343,1 ± 311,4	127	417,1 ± 374,7
CaCO ₃	126	109,1 ± 64,5	326	124 ± 106,3	128	205,1 ± 159,2
TiO	123	16,3 ± 10,2	299	14,6 ± 13,2	122	20,6 ± 17,5
VO	96	2,9 ± 2,3	231	2,4 ± 2	84	3,1 ± 2,4
Cr	95	4,9 ± 3,2	78	6,8 ± 9,9	106	3,2 ± 4,1
MnO ₂	115	9,5 ± 6,3	311	11 ± 7,7	121	15,2 ± 9,9
Fe ₂ O ₃	126	269,7 ± 160,7	328	259,6 ± 204,5	127	376,9 ± 270,2
NiO	110	1,9 ± 1,3	288	2,1 ± 1,4	123	2,6 ± 1,7
CuO	123	14,8 ± 10,3	320	13,8 ± 13,9	127	19,9 ± 19,6
ZnO	126	120,9 ± 100,1	328	124,5 ± 112,1	126	152,4 ± 127,6
As	71	2,5 ± 1,9	259	2,4 ± 1,6	92	2,4 ± 1,8
Se	122	4,5 ± 3,1	290	3,7 ± 2,8	92	3,1 ± 2
Br	108	8 ± 7,3	280	5,5 ± 6,5	99	7,4 ± 8,4
Pb	119	17,6 ± 12,6	300	16,5 ± 14,1	127	19,2 ± 15,9

*MP_{2,5} e BC em µg/m³

Quando se realiza um balanço de massa considerando a soma dos compostos medidos e o total de MP_{2,5} obtém-se como resultado que a maior parte da massa não foi explicada, como pode ser visto na Tabela 4.2 abaixo, o que também foi observado em outros trabalhos (ANDRADE et al., 2012; MIRANDA et al., 2012).

Tabela 4.2: Porcentagem (%) da fração da massa de MP_{2,5} representada pelo Black Carbon, BC, e pela soma do BC e dos elementos traço na forma oxidada, ET, para os dados dos anos de 2012, 2013, 2014 e todo o período (total).

	2012	2013	2014	Total
BC/MP _{2,5}	16,18 ± 13,14	19,06 ± 11,57	17,65 ± 14,31	17,52 ± 13,01
(BC+ET)/MP _{2,5}	39,78 ± 13,48	48,05 ± 11,77	46,12 ± 14,49	44,38 ± 13,25

Em torno de 40% da massa de $MP_{2,5}$ é explicada pelos compostos inorgânicos, indicando que a fração orgânica e a água respondem pela maior parte da massa. Outros trabalhos que avaliaram a massa de compostos orgânicos mostraram que esta pode explicar até 60% do $MP_{2,5}$ em São Paulo (PEREIRA et al., 2017).

Na Figura 4.1 são ilustrados os valores médios dos compostos para os três anos de medida. Em geral, em 2013 os valores de concentração são mais baixos do que os encontrados nos outros dois anos, o que está consistente com o fato de ser um valor médio, considerando as amostras de verão e inverno. Em 2012 e 2014 as amostragens foram realizadas no inverno, que apresentam condições mais desfavoráveis para a dispersão de poluentes e menos precipitação.

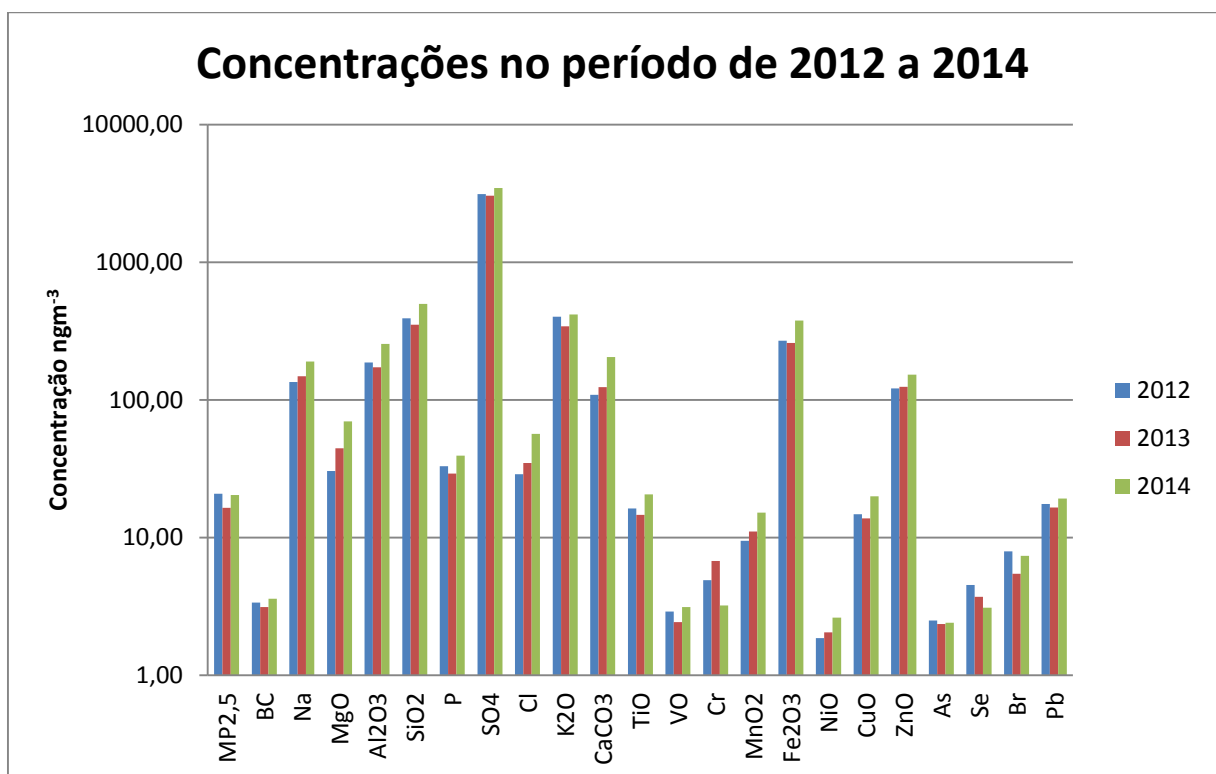


Figura 4.1: Concentração de $MP_{2,5}$, Black Carbon e elementos traço para os dados no período de 2012 até 2014, a unidade de $MP_{2,5}$ e Black Carbon é $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

4.2 Análise da condição meteorológica

As concentrações de poluentes estão ligadas às condições meteorológicas; dias mais chuvosos, com mais vento, favorecem a dispersão dos poluentes, enquanto situações de calmaria, de inversão térmica, pouca chuva, são desfavoráveis à dispersão, por isso as concentrações tendem a ser maiores no período de inverno e menores no verão. A Figura 4.2 mostra os resultados dos dados meteorológicos fornecidos pela estação Climatológica do IAG-USP (situada no Parque do Estado), e também o resultado das concentrações de $MP_{2,5}$ e BC para os dados de 2012, 2013 e 2014, e nela é evidente que as maiores concentrações de $MP_{2,5}$ ocorreram em julho e agosto, quando não houve precipitação significativa, porém esta comparação com as outras estações só pode ser feita para 2013, pois 2012 e 2014 foram campanhas de amostragem apenas no inverno.

Para complementar a análise meteorológica, foram feitas rosas dos ventos, Figura 4.3: (a) para todo o período de amostragem, de 2012 até 2014; (b) para os dias considerados mais poluídos por queima de biomassa, isto é, os dias em que a concentração de Black Carbon foi maior do que a média mais duas vezes o seu desvio padrão. A Figura 4.3 (a) mostra o padrão climatológico para São Paulo, com ventos de sudeste, porém 4.3 (b) mostra que os dias mais poluídos, em relação ao Black Carbon, tiveram ventos do quadrante norte predominantemente, mostrando que a queima de biomassa pode ser uma fonte importante para a poluição na cidade de São Paulo, como mostrado por PEREIRA et al. (2017), 4.3 (c) mostra que, obviamente, a direção predominante do vento associada às concentrações de BC seguem o padrão climatológico, porém, fica evidente que os eventos de maiores concentrações, ocorreram com ventos advindos do quadrante norte, o que pode ser indício do transporte de BC emitido em processos de queima de biomassa no interior do estado.

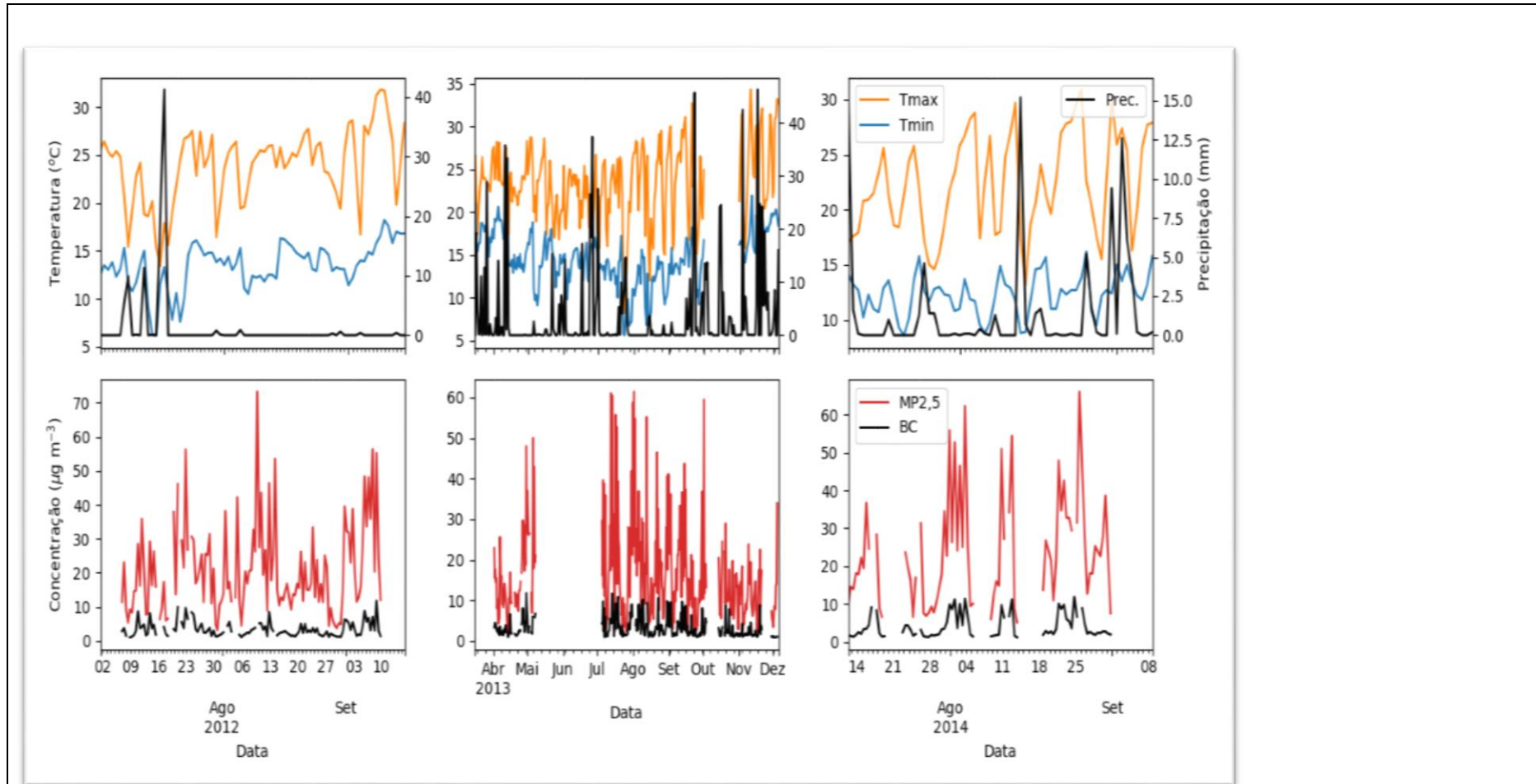


Figura 4.2 Série temporal para temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$), temperatura mínima ($^{\circ}\text{C}$) e precipitação (mm) nos gráficos superiores, e nos inferiores série temporal do $\text{MP}_{2,5}$ (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e Black Carbon (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) para todo o período amostrado (2012 a 2014).

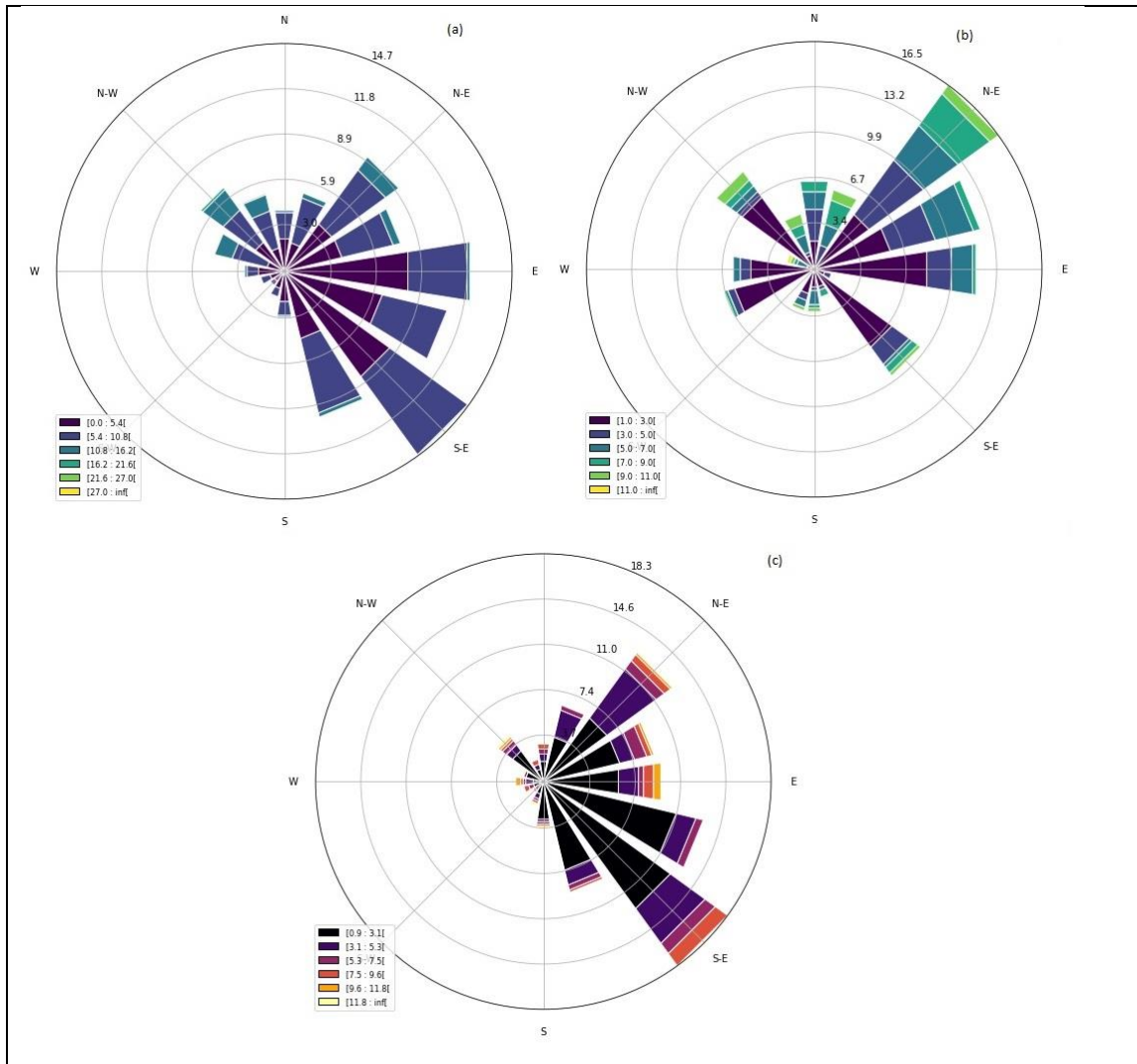


Figura 4.3: (a) Rosa dos ventos, em ms^{-1} , para os dados de vento, cedidos pela estação IAG, para todos os dias amostrados; (b) Rosa dos ventos, em ms^{-1} , apenas para os dias considerados poluídos, concentração de Black Carbon maior do que duas vezes seu desvio padrão; (c) Distribuição da concentração de Black Carbon, $\mu\text{g}/\text{m}^3$, para os dias considerados poluídos.

4.3 Resultados da aplicação da Análise de Componentes Principais (ACP) e *Positive Matrix Factorization* (PMF)

A ACP foi efetuada com o software Statistica v.10, considerando-se que os fatores deveriam ter um autovalor mínimo de 0,8 antes da rotação *varimax*, de forma que, após a rotação, o fator explicasse ao menos a variância de uma variável. Os seguintes elementos foram excluídos de todas as análises, quer seja pela sua alta incerteza ou pelo baixo número de casos válidos, o que foi considerado como menos que 70% do número total de amostras: Rb, Sr, Cd, Sb. Outros elementos foram retirados durante a interpretação física de cada solução. Foi utilizado o método “*pairwise*” para tratar dos dados faltantes quando da aplicação da ACP.

Para as análises feitas através do modelo estatístico *Positive Matrix Factorization* (PMF) foi utilizado o software PMF 5.0 disponibilizado gratuitamente pela EPA (Environment Protection Agency, www.epa.gov). A identificação de fontes de material particulado em São Paulo tem sido realizada através da aplicação da ACP desde 1986 (ANDRADE et al., 1994). Nesses estudos prévios foram calculadas as porcentagens de participação de cada fonte no MP_{2,5}. No presente trabalho considerou-se dois modelos estatísticos diferentes para a identificação das fontes poluentes e para a comparação de resultados, a estratégia utilizada foi a de primeiro efetuar a Análise de Componentes Principais (ACP) para identificar o número de fatores e nomeá-los, de acordo com a literatura (LIN et al., 2015), comparando com resultados obtidos pelo grupo para a mesma região (OYAMA, 2010; HETEM e ANDRADE, 2016; PEREIRA et al., 2017). Em seguida foi aplicado o PMF tendo como um de seus parâmetros de entrada o número de fatores determinados na melhor solução da ACP. De forma que a análise feita pelo PMF não é independente da feita pela ACP (ITO et al., 2004). Não só o número de fatores (ou fontes) foi determinado pela ACP, mas também os elementos a serem excluídos antes do modelo ser rodado. Eventualmente, outros elementos foram excluídos durante a análise do PMF, pois como a metodologia empregada para tratar os dados faltantes no PMF foi a “*casewise*”, alguns elementos com baixo número de amostragem afetavam significativamente o número total de amostras modeladas, ocasionando a exclusão de mais de 60% das amostras. Dessa forma, alguns elementos tiveram que ser tratados como “*Bad*” no PMF, para que mais de 70% das amostras medidas fossem

modeladas. Todos os elementos no PMF tiveram a razão S/N (sinal/ruído) maior do que 1, o que pode ser um indicativo de que eram variáveis que não precisavam ser “enfraquecidas” nas soluções, isto é, consideradas “*Weak*”. Para a verificação da robustez das soluções encontradas pelo PMF foi rodado o BS, onde todos os fatores foram mapeados, e o DISP que indicou não haver troca de fatores nas soluções. Nas soluções da aplicação do PMF foram apresentados não somente as fontes identificadas, mas estabeleceu-se também um procedimento padrão de apresentação dos resultados, discutindo-se os parâmetros de BS e DISP de acordo com o proposto no trabalho de BROWN et al. (2015).

Como dito anteriormente, para a identificação das fontes poluentes foram considerados os perfis clássicos da literatura (LIN et al., 2015) e a comparação com os já obtidos pelo grupo LAPAt (Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos). Como regra geral, a fonte solo foi considerada aquela na qual os elementos agrupados foram, principalmente, Al, Si, Ca, Ti Mn e Fe, em suas formas oxidadas. A fonte na qual P e S se agruparam, sempre presente nas análises, foi considerada veicular, em função de terem sido encontrados também em análises realizadas em túneis (BRITO et al., 2013) e em terminais de ônibus e garagens de caminhões (NOGUEIRA et al., 2018, em elaboração), de acordo com experimentos realizados pelo LAPAt. Nas discussões de resultados serão realizadas comparações com os dados desses estudos anteriores. A presença de Black Carbon, MP_{2,5}, Cu, Zn, Pb, K, foi considerada com indicativo de emissões de veículos leves e pesados, não somente pela exaustão, mas também por desgaste de freios e de outras partes dos motores, há também a possibilidade de se ter a contribuição da queima de biomassa pela presença de BC e K. A fonte marinha foi caracterizada por Na e Cl, e processos industriais, como queima de óleo combustível, se caracterizaram com a presença de V e Ni no mesmo fator.

Os resultados serão apresentados separadamente para a base de dados de cada ano, em seguida para todo o conjunto de dados. Por último, a análise será aplicada ao conjunto de todos os dados descontando-se a fração devido à fonte de ressuspensão de pavimento com a utilização do perfil de solo obtido por HETEM e ANDRADE (2016).

4.3.1 Resultados para os dados do ano de 2012

4.3.1.1 Resultados da ACP para os dados de 2012

Foram encontrados 5 fatores na ACP para o ano de 2012, como apresentado na Tabela 4.3, que explicaram aproximadamente 83% da variância dos dados. Nesta tabela há também a comunalidade para cada elemento, h^2 , sendo esta a soma dos quadrados dos *factor loadings*, variando de 0 a 1; valores próximos a 1 indicam que o elemento foi bem ajustado, OYAMA (2010) aponta que valores maiores do que 0,65 de comunalidade garantem uma boa explicação da variância daquela variável. Sendo assim, a solução com 5 fatores para 2012 foi suficiente para representar bem a variância de todos elementos (todos tem $h^2 > 0,65$).

No Fator F1 foram agrupadas a forma oxidada de Al, Si, Ca, Ti, Mn e Fe, que são elementos característicos da ressuspensão do solo e construções, mas em menor proporção há a presença de Black Carbon e K, caracterizando a provável presença da fonte queima de combustíveis por veículos ou queima de biomassa. O Fator F2 corresponde à emissão veicular, agrupando $MP_{2,5}$, P e S, o fator F3 também foi associado à fonte veicular devido à presença do Black Carbon que é o composto traçador da combustão de diesel pela frota pesada. Elementos como K, Cu, Br e Pb, juntamente com O $MP_{2,5}$ são indicativos da fonte de veículos leves (com motores do ciclo Otto) de acordo com o descrito em SILVA et al. (2010). O fator 4 tem presença predominante de Na, e mesmo sem o Cl na análise, é possível afirmar que é a contribuição marinha quando se compara com as soluções para os outros períodos, seções: 4.3.2, 4.3.3 e 4.4.4. E, por último, o fator 5 foi considerado como processos industriais, principalmente pela queima de óleo combustível, em função da presença de Ni e V.

Tabela 4.3: Factor loadings com rotação varimax e comunalidades (h^2) para os dados do ano de 2012.

	F1	F2	F3	F4	F5	h^2
MP _{2,5}	0,31	0,51	0,72	0,12	0,17	0,93
BC	0,54	0,13	0,74	0,14	0,04	0,87
Na	0,19	0,26	0,24	0,82	0,21	0,88
Al ₂ O ₃	0,87	-0,12	0,23	0,07	0,01	0,83
SiO ₂	0,87	0,08	0,17	0,08	0,08	0,81
P	0,08	0,93	0,16	0,17	0,14	0,96
SO ₄	0,04	0,95	0,13	0,04	0,19	0,95
K ₂ O	0,53	0,11	0,71	0,09	0,10	0,82
CaCO ₃	0,89	0,02	0,08	0,26	0,00	0,87
TiO	0,85	0,06	0,28	0,17	-0,10	0,84
VO	0,01	0,21	0,42	-0,06	0,65	0,65
MnO ₂	0,70	0,25	0,25	-0,08	0,25	0,69
Fe ₂ O ₃	0,77	0,25	0,48	0,11	0,17	0,92
NiO	0,10	0,19	0,10	0,25	0,83	0,81
CuO	0,33	0,01	0,73	0,16	0,17	0,70
ZnO	0,37	-0,03	0,58	0,64	0,04	0,88
Br	0,11	0,09	0,83	0,09	0,23	0,77
Pb	0,15	0,33	0,70	0,35	0,08	0,75
Autovalor	5,11	2,48	4,38	1,50	1,45	Total
(%) Var exp	0,28	0,14	0,24	0,08	0,08	82,90

Para estimar a participação em massa de cada fator na concentração média do material particulado fino, MP_{2,5}, foi utilizado a ACPA, descrita na Seção 3.3.2.3. Nesse procedimento é realizada uma regressão múltipla tendo como variável dependente o MP_{2,5} e os “componentes *scores* absolutos” como as variáveis independentes, assim o coeficiente linear do ajuste foi considerado uma fração da massa que não foi explicada pelos fatores ajustados. Os resultados da ACPA para 2012 podem ser vistos na Tabela 4.4. A massa atribuída à fonte solo foi de 26% da massa total de MP_{2,5}, este é um valor considerado alto ao se comparar com a participação de 7% do solo na massa do MP_{2,5} encontrado por HETEM e ANDRADE (2016). O maior valor encontrado neste trabalho pode indicar a presença de mistura entre a fonte veicular e a do solo, já que a presença de BC e K nesse fator é um indicativo de queima de combustível veicular. Os fatores F2 e F3 contabilizam 57% de MP_{2,5}, valor compatível com o encontrado por HETEM (2014) para o mesmo período de dados para a fonte veicular. Por fim, a fonte marinha tem participação de 7% no particulado fino e processos industriais contabilizam 8%, mostrando que as fontes associadas aos

processos industriais em São Paulo contribuem menos para a massa de $MP_{2,5}$ do que em períodos anteriores (ANDRADE et al., 1994; YNOUE e ANDRADE, 2004; ANDRADE et al., 2012).

Tabela 4.4: Identificação de cada fator encontrado na Análise de Componentes Principais, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do $MP_{2,5}$ para os dados do ano de 2012.

Fator	Traçadores	Fonte	Participação (%)
		Solo/Veicular/Queima de	
1	BC, K, Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe	Biomassa	26
2	$MP_{2,5}$, P, S,	Veicular	33
3	$MP_{2,5}$, BC, K, Cu, Br, Pb	Veicular	24
4	Na	Marinha	7
5	V, Ni	Industrial	8

4.3.1.2 Resultados do PMF para os dados de 2012.

O PMF foi aplicado ao conjunto de dados de 2012 considerando-se o número de cinco fatores para o ajuste do modelo. O procedimento adotado neste trabalho foi o de utilizar a ACP para a determinação do número de fatores e elementos que deveriam ser considerados na análise do PMF.

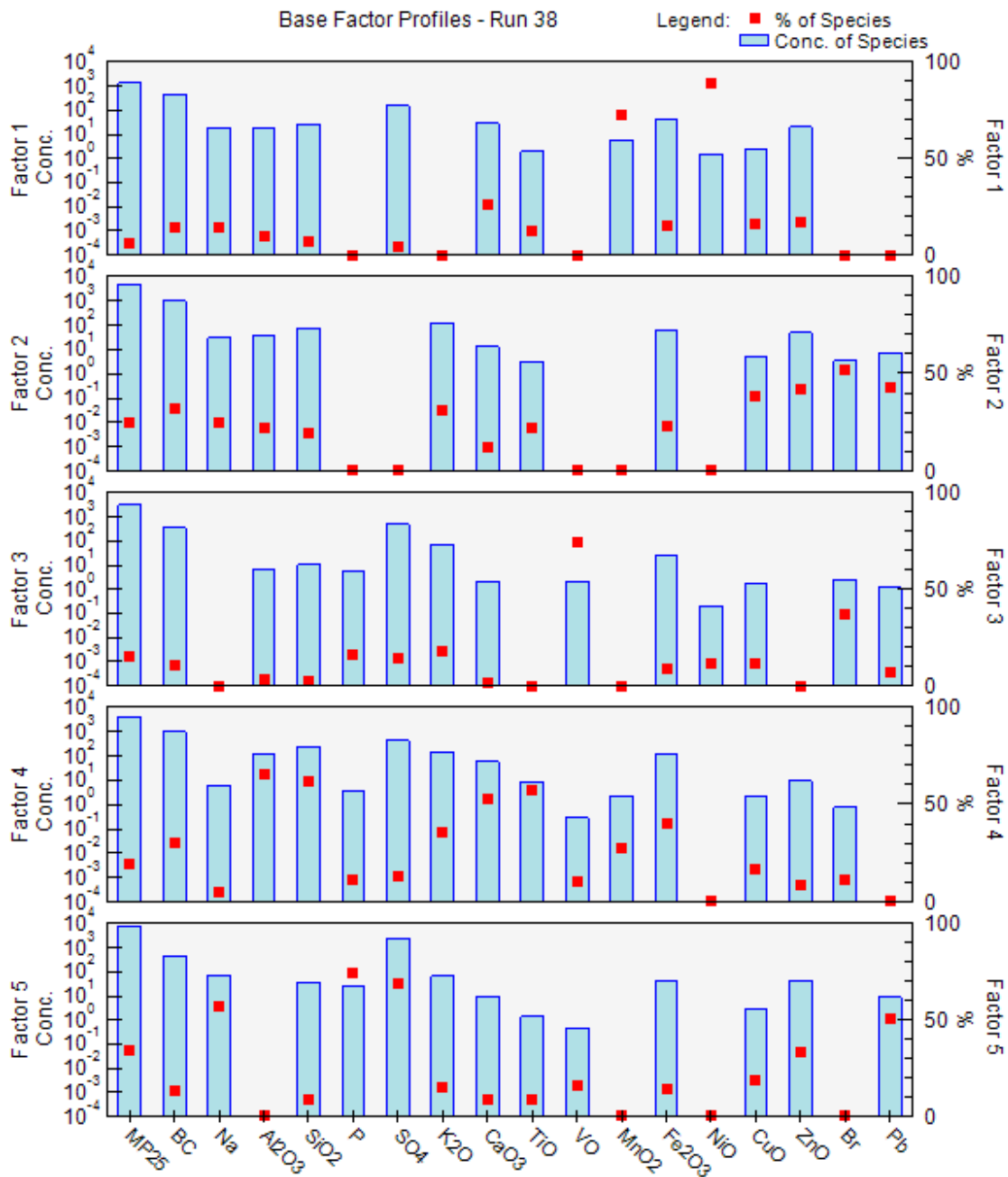


Figura 4.4: Perfis das fontes obtidas pelo PMF, em % de massa dos compostos (quadrado vermelho) e concentração em ng/m^3 (histograma em azul), para os dados do ano de 2012.

A Figura 4.4 apresenta os perfis das fontes poluentes estimados pelo PMF. Os valores da porcentagem da massa do $\text{MP}_{2,5}$ explicados por cada fator estão apresentados na Tabela 4.5. O fator F1 agrupou Mn e Ni, caracterizando emissões por processos industriais, contabilizando 6,6% do total da massa de $\text{MP}_{2,5}$, valor

compatível com os 8% encontrado na ACPA. No PMF foram encontrados 3 fatores característicos de fontes veiculares, sendo eles: F2 com a presença de $MP_{2,5}$, BC, K, Cu, Zn, Br e Pb; F3 com V e Br e F5 com $MP_{2,5}$, Na, P, S, Zn, Pb; sendo responsáveis por aproximadamente 74% da massa do particulado fino, valor acima dos 57% encontrado na ACPA. É importante ressaltar que a fonte caracterizada pelo P, S, tem valor muito próximo em massa nos dois modelos, 33% na ACPA e 34% no PMF. O fator 4 agrupou os elementos característicos do solo, Al, Si, Ca, Ti e Fe, e participou com 19,5% da massa total de particulado fino, próximo aos 26% da ACPA, mostrando que o PMF também superestima a contribuição desta fonte quando comparado com os resultados de HETEM (2014). Há também muitos trabalhos, como o de THORPE e HARRISON (2008), que mostram que muitos dos metais encontrados na fonte solo estão também presentes em processos de desgaste do motor, pneus e mesmo em óleos lubrificantes.

Tabela 4.5: Identificação de cada fator encontrado no PMF, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do $MP_{2,5}$ para os dados do ano de 2012.

Fator	Traçadores	Fonte	Participação (%)
1	Mn, Ni	Industrial	6,6
2	$MP_{2,5}$, BC, K, Cu, Zn, Br, Pb	Veicular	24,8
3	V, Br	Veículos leves	14,8
4	Al, Si, Ca, Ti e Fe	Solo	19,5
5	$MP_{2,5}$, Na, P, S, Zn, Pb	Veicular	34,3

O ajuste do modelo PMF para o material particulado fino é mostrado na Figura 4.5 abaixo, com a comparação entre o medido e o predito pelo modelo. O modelo conseguiu ajustar bem as variações temporais na concentração, a menos, principalmente, de alguns picos que foram subestimados no PMF. Os gráficos das séries temporais preditas e medidas para BC, Al e SO_4 encontram-se no Apêndice C.

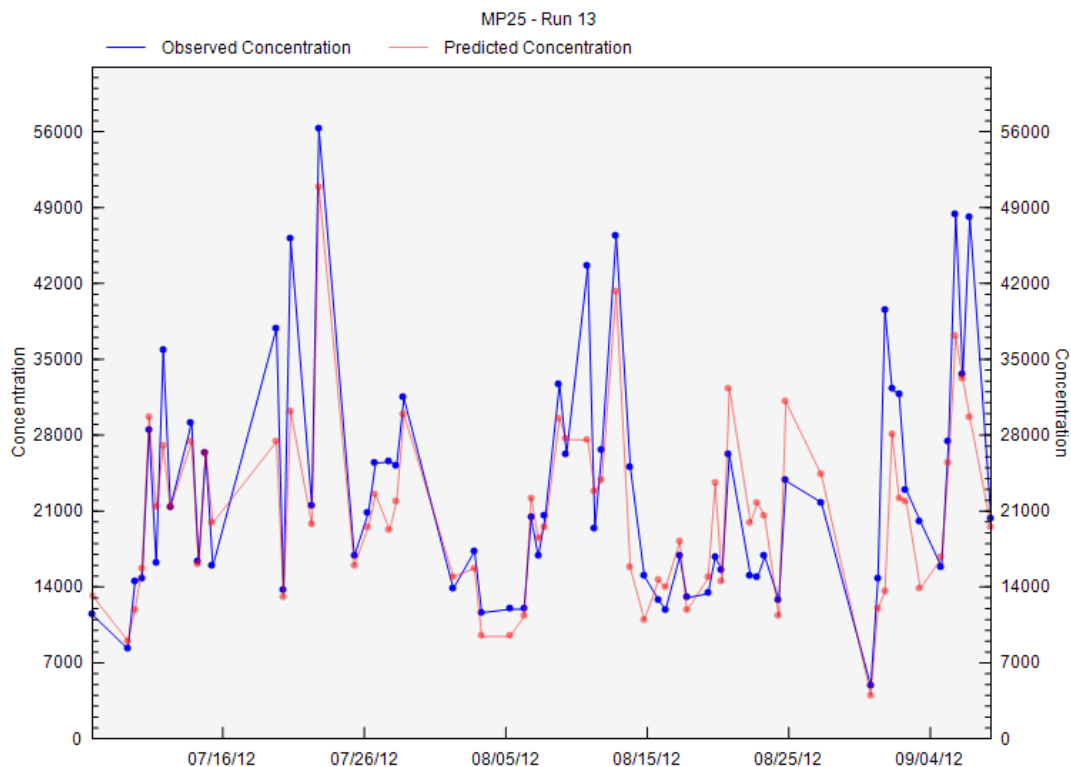


Figura 4.5: Variação temporal da concentração de $MP_{2.5}$ medido (linha azul) em 2012 e simulado pelo PMF (linha vermelha).

Os dois métodos de estimativa de erros utilizados para verificar a robustez das soluções do PMF foram o *Bootstrap* (BS) e o *Displacement* (DISP) (descritos nas seções 3.3.3.1 e 3.3.3.2, respectivamente). Como o BS constrói uma nova base de dados a partir dos dados originais, ele pode indicar a variabilidade da solução para a presença ou omissão de algumas amostras chaves e até mesmo apontar como seriam medições futuras (BROWN et al., 2015). Quando o PMF realiza o procedimento BS, outras soluções são feitas para cada nova base de dados, e então se dá o processo de mapeando de fatores, que consiste, essencialmente, em verificar se os fatores encontrados na solução do BS se correlacionam com os fatores da solução original. A correlação é feita entre as matrizes de contribuição \mathbf{G} de cada solução do BS com a matriz \mathbf{G} encontrada na solução original (BROWN et al., 2015), foi utilizado como parâmetro de correlação $r^2 > 0,6$, que já vem por recomendação padrão do EPA PMF 5.0. O BS quantifica a incerteza da separação dos elementos nas fontes, enquanto o DISP mede a incerteza do elemento em sua respectiva fonte (BROWN et al., 2015).

Em BROWN et al. (2015), é sugerido que a análise do DISP serve, efetivamente, como uma primeira ferramenta na validação da solução, onde o importante é que não haja troca de fatores no DISP. Para a solução de 2012 não houve troca de fatores, e a Tabela 4.6 mostra que todos os fatores encontrados pelo BS foram 100% mapeados, o que corrobora a robustez da solução apontada pelo DISP. O mapeamento teórico para uma solução ideal, é de que cada fator do BS se correlacione apenas com um fator da solução original, porém devido à mistura dos elementos nas próprias fontes ocorrem correlações entre mais de um fator. É importante notar que a tabela traz evidências da dificuldade de separação das fontes que possuem alguma correlação positiva, como por exemplo o fator 3 do *Bootstrap*, que teve correlação com o fator 5 da solução original, mostrando o que já se esperava, já que ambos são de origem veicular. A fonte chamada de industrial, Mn e Ni, também foi mapeada por praticamente todos os fatores.

Tabela 4.6: Mapeamento dos fatores encontrados pelo BS para os dados de 2012, mostrando com qual fator da rodada original do PMF os fatores do BS se correlacionaram.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Não mapeado
Boot Fator 1	42	2	0	3	3	0
Boot Fator 2	0	48	1	0	1	0
Boot Fator 3	2	1	43	0	4	0
Boot Fator 4	0	0	0	50	0	0
Boot Fator 5	0	0	1	0	49	0

A Figura 4.6 mostra a incerteza, em concentração, dos elementos calculada pelos dois métodos: BS e DISP. Sendo os erros estimados pelo BS maiores do que aqueles que foram calculados pelo DISP, resultado que está de acordo com BROWN et al. (2015), pois o BS analisa novos conjuntos de dados. Observa-se, também, que os elementos que caracterizam um fator, possuem erros pequenos neste fator, principalmente aqueles no fator 4 e 5, que foram dois fatores com o mapeamento do BS praticamente ideal, Tabela 4.6. Os elementos que caracterizam os fatores apresentam erros menores tanto após o procedimento BS quanto o DISP. Para fontes que apresentaram correlações com mais de um fator no mapeamento, é possível observar um erro maior no BS para os elementos que as caracterizaram, como o Br no fator 3, mostrando que o perfil desta fonte não apresenta alto grau de

reprodutibilidade e, que apesar de ter sido ajustado pelo modelo, há significativa incerteza através do resultado do BS para o perfil desta fonte, sendo que essa incerteza é sinal da dificuldade da separação das fontes associadas com a emissão por veículos pela ausência de traçadores únicos.

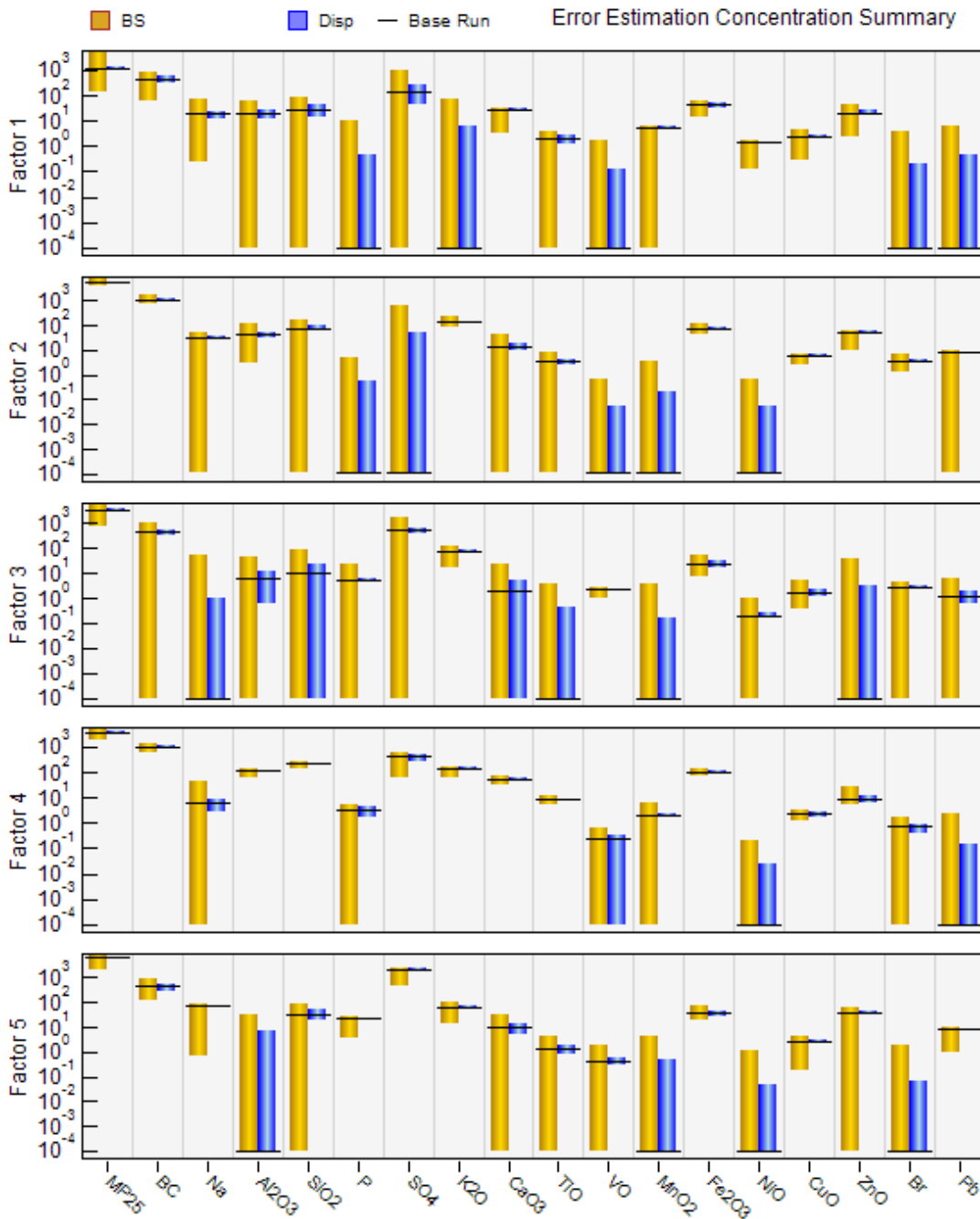


Figura 4.6: Erros dos elementos medidos, em ng/m^3 , calculados pelo *Bootstrap*, BS, (histograma amarelo), pelo *Displacement*, DISP, (histograma azul) e a rodada original do PMF (linha preta horizontal), para os dados medidos em 2012.

4.3.2 Resultados para os dados do ano de 2013

4.3.2.1 Resultados da ACP para os dados de 2013

Para o ano de 2013 foram determinados 5 fatores, Tabela 4.8, que juntos explicaram aproximadamente 83% da variância dos elementos. Todos os elementos tiveram a comunalidade, h^2 , maior do que 0,65, com exceção ao As, sugerindo que este não foi bem ajustado, porém isto pode estar ligado ao fato das concentrações de As serem muito pequenas e às vezes próximas ao limite de detecção do método.

O fator F1 foi associado à fonte solo, reunindo os metais característicos desta fonte: Al, Si, Ca, Ti e Fe; porém, há a presença, com menor participação, de $MP_{2,5}$, BC, K, sugerindo a mistura com a fonte veicular e queima de biomassa. O fator F2 é caracterizado pelos elementos P, S, V e, em menor escala, $MP_{2,5}$ e Pb. No fator F4 os elementos agrupados foram $MP_{2,5}$, BC, K, Cu, Zn, Br e Pb, e assim tanto F2 quanto F4 foram classificados como representantes das emissões veiculares. A fonte marinha foi identificada no fator F3 pela presença de Na e Cl, e o fator F5 como a fonte queima de carvão/lenha, pela presença de As e Se (segundo inventário de emissões da EPA-SPECIATE).

Tabela 4.7: Identificação de cada fator encontrado na Análise de Componentes Principais, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do $MP_{2,5}$ para os dados do ano de 2013.

Fator	Traçadores	Fonte	Participação (%)
1	Al, Si, Ca, Ti, Fe	Solo	36
2	$MP_{2,5}$, P, S, V	Veicular	30
3	Na, Cl	Marinha	4
4	$MP_{2,5}$, BC, K, Cu, Zn, Br, Pb	Veicular	17
5	As, Se	Carvão/lenha	9

Tabela 4.8: Factor loadings com rotação varimax e comunalidades (h^2) para os dados do ano de 2013.

	F1	F2	F3	F4	F5	h^2
MP _{2,5}	0,46	0,39	0,16	0,73	0,15	0,94
BC	0,36	0,10	-0,01	0,82	0,25	0,88
Na	0,19	0,26	0,69	0,23	0,45	0,84
Al ₂ O ₃	0,91	-0,08	0,05	0,30	-0,02	0,93
SiO ₂	0,90	-0,03	0,06	0,33	0,07	0,92
P	0,00	0,90	0,03	0,12	0,27	0,90
SO ₄	-0,11	0,91	-0,03	0,08	0,27	0,92
Cl	0,23	-0,08	0,90	0,20	-0,08	0,92
K ₂ O	0,56	0,15	0,11	0,70	0,08	0,85
CaCO ₃	0,81	0,04	0,28	0,20	0,21	0,83
TiO	0,90	-0,04	0,14	0,26	-0,02	0,90
VO	0,16	0,78	0,11	0,17	0,00	0,67
MnO ₂	0,64	0,30	0,24	0,41	0,12	0,74
Fe ₂ O ₃	0,74	0,25	0,16	0,49	0,10	0,90
NiO	0,44	0,31	0,32	0,20	0,30	0,52
CuO	0,38	0,09	0,28	0,78	0,14	0,85
ZnO	0,38	0,20	0,33	0,49	0,48	0,77
As	0,07	0,21	0,11	0,32	0,69	0,64
Se	0,03	0,19	-0,01	0,03	0,86	0,78
Br	0,31	0,06	0,20	0,84	0,06	0,85
Pb	0,25	0,37	0,44	0,61	0,26	0,84
Autovalor	5,49	3,03	2,08	4,63	2,14	Total
(%) Var exp	0,26	0,14	0,10	0,22	0,10	82,69

A contribuição em massa da fonte solo para o particulado fino no ano de 2013 foi de 36%, Tabela 4.7, valor acima do que foi encontrado por HETEM (2014) em seu trabalho, onde a fonte solo foi medida empiricamente. A contribuição maior deste fator é reflexo da mistura da fonte solo com a fonte veicular e a de queima de biomassa, como mencionado anteriormente. A fonte veicular caracterizada pela presença de P e S teve participação de 30% na massa de MP_{2,5}, valor que é compatível com o encontrado para a análise dos dados de 2012, seção 4.3.1. Há também a participação de mais 17% da frota veicular caracterizada no fator 4, mostrando assim o grande papel dos veículos como principal poluidor na cidade de São Paulo. Observa-se que não há identificação da fonte industrial para o ano de 2013, mas sim a da fonte de queima de carvão/lenha, que teve 9% de participação em massa no MP_{2,5}.

4.3.2.2 Resultados do PMF para os dados de 2013

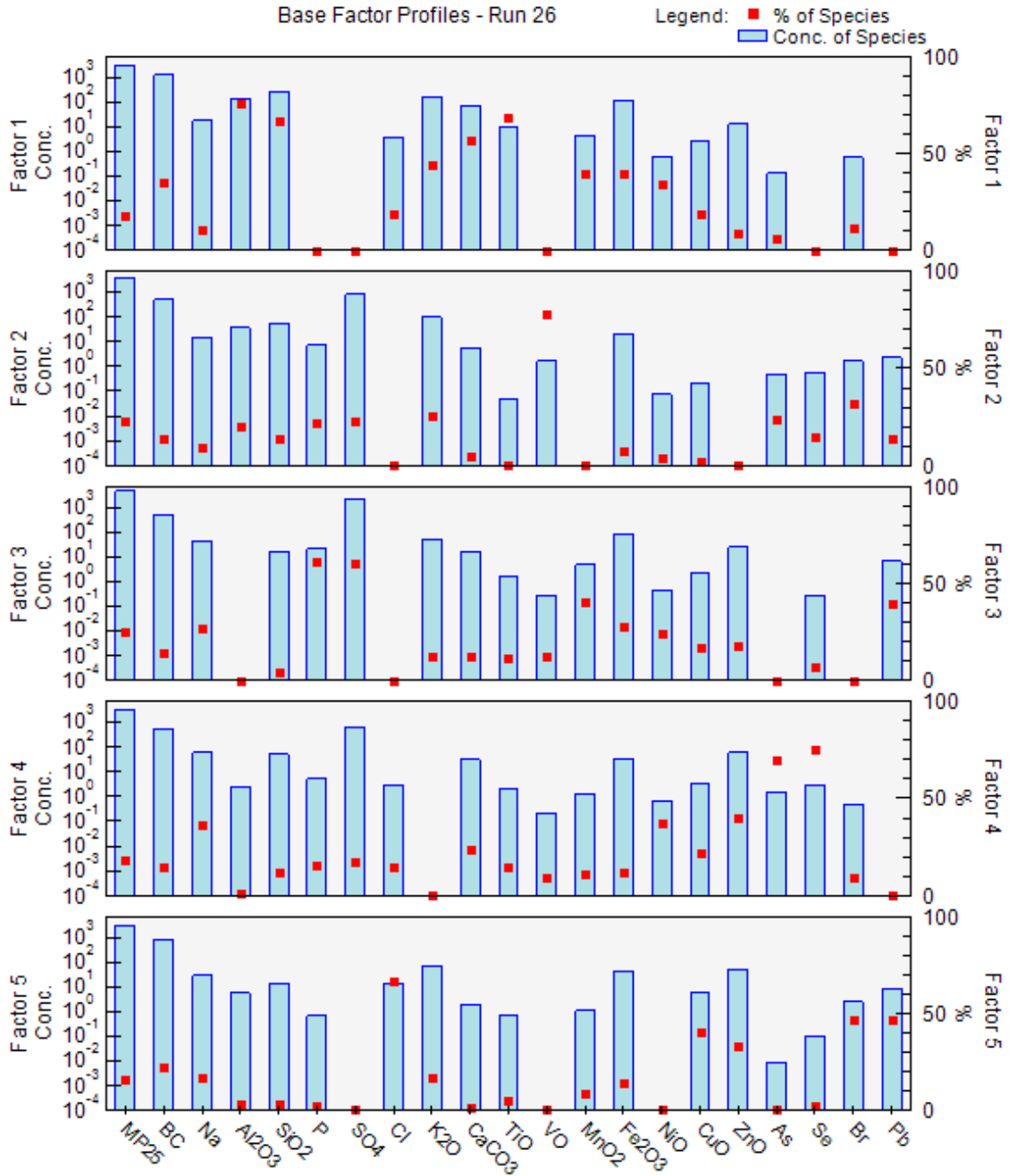


Figura 4.7: Perfis das fontes obtidas pelo PMF, em % de massa dos compostos (quadrado vermelho) e concentração em ng/m³ (histograma em azul), para os dados do ano de 2013.

A fonte solo identificada no fator 1 pela presença de Al, Si, Ca, Ti, Fe está, novamente, misturada com a fonte veicular e queima de biomassa, pela presença de BC, K, como mostrado na Figura 4.7, representando 18% da massa de particulado fino, Tabela 4.9, metade do valor encontrado para a mesma fonte obtida através da ACP, novamente mostrando a melhor capacidade do PMF de separar a fonte veicular e a de ressuspensão de pavimento. A fonte característica da emissão veicular foi separada, mais explicitamente, nos fatores 3 e 5, o fator 3 com P, S, Pb explica 25,3% da massa de $MP_{2,5}$, valor próximo aos 30% encontrado para a mesma fonte na ACP. O fator 5, também veicular, agrupou Cl, Cu, Zn, Br, Pb, elementos característicos de emissão veicular pela frota leve, explicando 16% da massa de $MP_{2,5}$, valor compatível com os 17% encontrado na ACP. A fonte industrial foi caracterizada pela emissão de Vanádio no fator 2 e a queima de carvão/lenha no fator 4 com As e Se, contribuindo com 22,6% e 16,1% da massa de $MP_{2,5}$, respectivamente. Nota-se, porém, que não foi identificada a fonte industrial na ACP e que a queima de carvão/lenha calculada pelo PMF contribuiu com o dobro da porcentagem calculada para a mesma fonte na ACP.

Tabela 4.9: Identificação de cada fator encontrado no PMF, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do $MP_{2,5}$ para os dados do ano de 2013.

Fator	Traçadores	Fonte	Participação (%)
		Solo/Veicular/Queima	
1	BC, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe	Biomassa	17,9
2	V	Industrial	22,6
3	P, S, Pb	Veicular	25,3
4	As, Se	Carvão/lenha	18,2
5	Cl, Cu, Zn, Br, Pb	Veicular	16,1

A série temporal da concentração de $MP_{2,5}$ medida e simulada pelo PMF pode ser vista na Figura 4.8, e mostra que o modelo do PMF consegue prever satisfatoriamente as variações de $MP_{2,5}$, e os pontos que não conseguem ser bem representados pelo modelo são os picos de concentração. As séries temporais observadas e previstas do BC, Al e SO_4 podem ser vistas no Apêndice C.

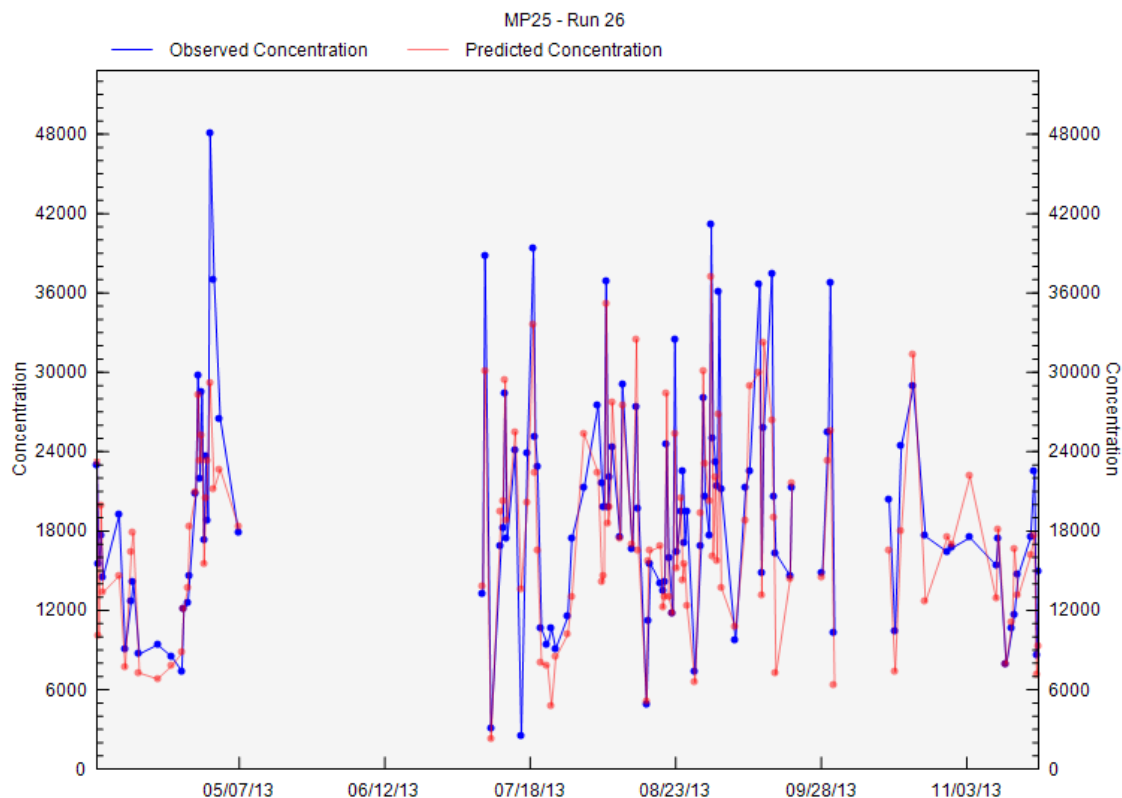


Figura 4.8: Variação temporal da concentração de $MP_{2,5}$ medido (linha azul) em 2013 e simulado pelo PMF (linha vermelha).

Na análise das estimativas de erro pelo modelo do PMF verificou-se que não houve troca de fatores através do *Displacement*, DISP, sendo um primeiro indicativo de que a solução é robusta; através do *Bootstrap*, BS, todos os fatores foram mapeados, o que confirma a robustez da solução indicada pela ausência da troca de fatores no DISP. Ao se correlacionar os fatores encontrados pelo BS com os fatores da rodada original do PMF, é possível verificar o quão reprodutíveis são estes fatores, os fatores com maior grau de reprodutibilidade irão ser aqueles em que os fatores encontrados nas soluções do BS se correlacionam com apenas um fator da solução original do PMF (BROWN et al., 2015).

Pode-se analisar como os fatores do *Bootstrap* se correlacionaram com os fatores originais na Tabela 4.10. Observa-se que o Fator 2, a fonte que foi identificada como emissão industrial pela presença de Vanádio, não teve o mapeamento ideal, que seria este se correlacionar com apenas um fator da rodada original do PMF, ao invés disso a fonte industrial se correlacionou com queima de carvão e, principalmente, com as emissões veiculares, Fatores 3 e 5, mostrando que há

incerteza na identificação do perfil desta fonte. Na solução pela ACP, Tabela 4.8, a fonte veicular F2, agrupou as maiores variâncias de P, S e V, de forma que a análise do BS para a solução do PMF mostra que realmente a fonte caracterizada como industrial pela presença de V pode estar relacionada com a veicular.

Tabela 4.10: Mapeamento dos fatores encontrados pelo BS para os dados de 2013, mostrando com qual fator da rodada original do PMF os fatores do BS se correlacionaram.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Não mapeado
Boot Fator 1	50	0	0	0	0	0
Boot Fator 2	2	27	5	6	10	0
Boot Fator 3	0	0	50	0	0	0
Boot Fator 4	0	0	1	48	1	0
Boot Fator 5	1	0	0	1	48	0

Os erros estimados pela aplicação do BS e DISP, em concentração, são mostrados na Figura 4.9 abaixo, observa-se que os erros em concentração do DISP são sempre menores do que os do BS (BROWN et al., 2015) e que os elementos chave para a identificação da fonte possuem erros em menor magnitude do que os seus erros em outras fontes. Em outras palavras, os elementos que foram melhor ajustados em uma fonte, possuem erros menores, tanto de BS quando de DISP, indicando robustez na solução.

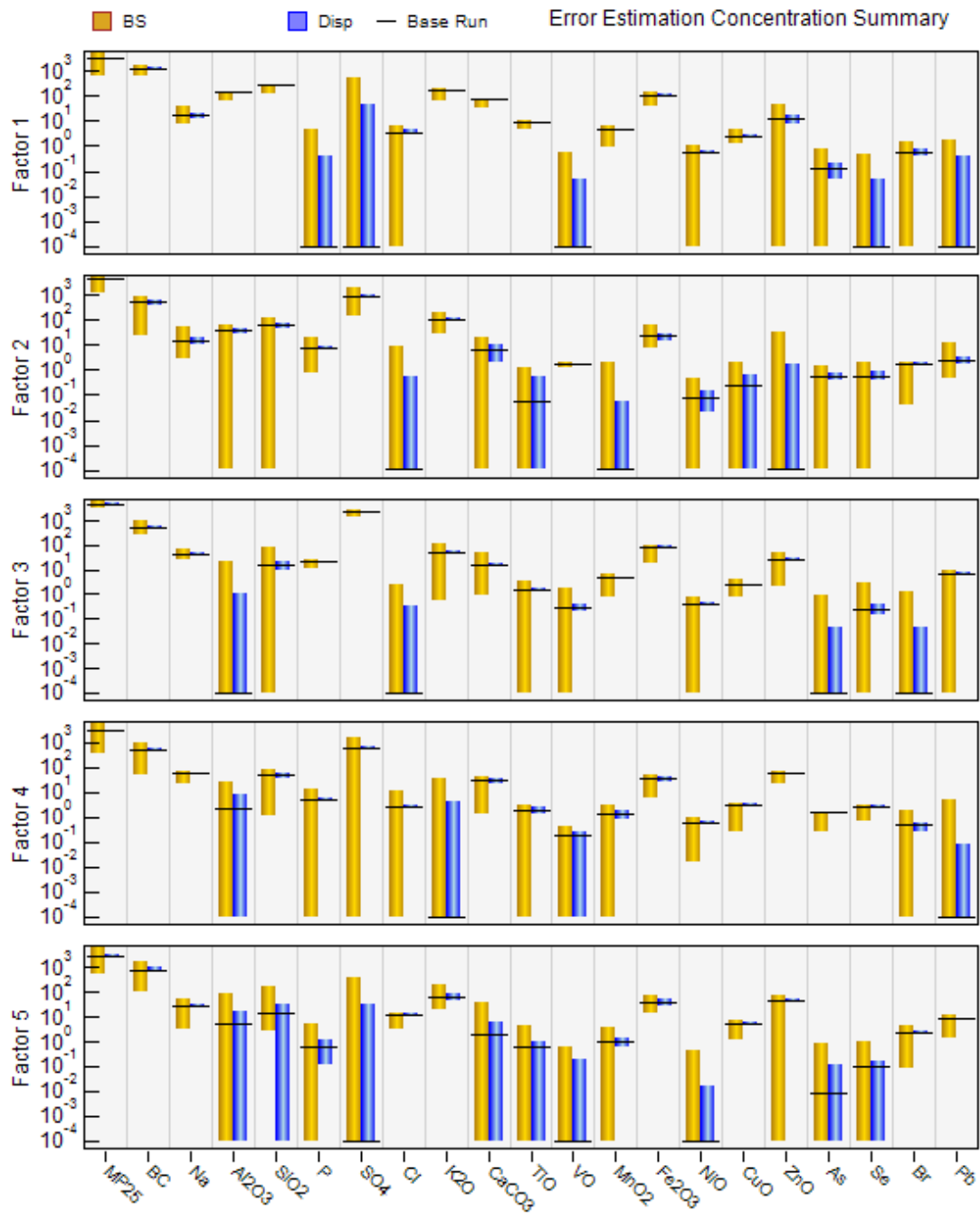


Figura 4.9: Erros dos elementos medidos, em ng/m^3 , calculados pelo *Bootstrap*, BS, (histograma amarelo), pelo *Displacement*, DISP, (histograma azul) e a rodada original do PMF (linha preta horizontal), para os dados medidos em 2013.

4.3.3 Resultados para o ano de 2014

4.3.3.1 Resultados da ACP para os dados de 2014

A solução com 5 fatores resultado da aplicação da ACP, Tabela 4.11, explicou aproximadamente 84,5% da variância dos elementos, e comunalidade acima de 0,65 para todas as espécies.

No fator F1 agruparam-se os elementos característicos da fonte solo: Mg, Al, Si, Ca, Ti, Fe, misturados com elementos que caracterizam queima de biomassa e emissão veicular, como MP_{2,5}, BC e K. Os elementos traçadores das fontes veiculares se agruparam em F2, P, S, V, com participação menor de MP_{2,5} e Pb, no fator F4 com Cr, Ni, Zn e no fator com F5, MP_{2,5}, BC, K, Cu, Br e Pb. Por fim, o fator F3 pode estar relacionado à fonte marinha com Na e Cl.

Tabela 4.11: Factor loadings com rotação varimax e comunalidades (h²) para os dados do ano de 2014.

	F1	F2	F3	F4	F5	h ²
MP _{2,5}	0,51	0,41	0,20	0,16	0,67	0,94
BC	0,54	0,09	0,15	0,22	0,76	0,94
Na	0,30	0,47	0,69	0,14	0,09	0,81
MgO	0,85	-0,13	0,28	0,15	0,05	0,84
Al ₂ O ₃	0,90	-0,09	0,06	0,09	0,33	0,94
SiO ₂	0,88	0,02	0,00	0,21	0,33	0,93
P	0,01	0,92	0,12	0,03	0,12	0,88
SO ₄	-0,03	0,91	0,07	-0,01	-0,02	0,84
Cl	0,02	-0,14	0,87	0,03	0,29	0,86
K ₂ O	0,65	0,16	0,03	0,01	0,60	0,81
CaCO ₃	0,85	0,04	0,17	0,25	0,13	0,84
TiO	0,85	-0,02	-0,01	0,16	0,44	0,94
VO	-0,09	0,74	-0,13	0,15	0,27	0,66
Cr	0,20	-0,09	0,05	0,90	0,10	0,87
MnO ₂	0,61	0,28	0,17	0,48	0,28	0,79
Fe ₂ O ₃	0,70	0,27	0,06	0,27	0,51	0,90
NiO	0,36	0,45	0,00	0,61	-0,01	0,71
CuO	0,46	0,18	0,23	0,34	0,57	0,74
ZnO	0,29	0,30	0,41	0,53	0,32	0,72
Br	0,28	0,05	0,28	-0,03	0,89	0,95
Pb	0,32	0,44	0,41	0,25	0,55	0,83
Autovalor	6,33	3,37	1,95	2,22	3,88	Total
(%) Var exp	0,30	0,16	0,09	0,11	0,18	84,48

A fonte solo, F1, aparece bem misturada com uma parte da fonte veicular, como apontado na Tabela 4.12. Esse fator não deve ser somente devido à fonte solo, já que explica 38% do particulado fino para 2014, valor que seria muito acima dos 7% encontrado por HETEM, (2014), demonstrando assim que há grande participação de fontes veiculares e de queima de biomassa neste fator. A Tabela 4.12 mostra ainda que com exceção da fonte marinha F3, que contribuiu com 15% da massa do MP_{2,5}, há a presença da fonte de emissão por veículos em todos os outros fatores, confirmando portanto, que essa é a fonte que polui mais intensamente na cidade de São Paulo.

Tabela 4.12: Identificação de cada fator encontrado na Análise de Componentes Principais, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP_{2,5} para os dados do ano de 2014.

Fator	Traçadores	Fonte	Participação (%)
1	MP _{2,5} , BC, K Mg, Al, Si, C, Ti, Fe	Solo/Veicular/Queima Biomassa	38
2	P, S, V	Veicular	37
3	Na, Cl	Marinha	15
4	Cr, Zn, Ni	Veicular	6
5	MP _{2,5} , BC, K, Cu, Br, Pb	Veicular/Queima de biomassa	3

4.3.3.2 Resultados do PMF para os dados de 2014

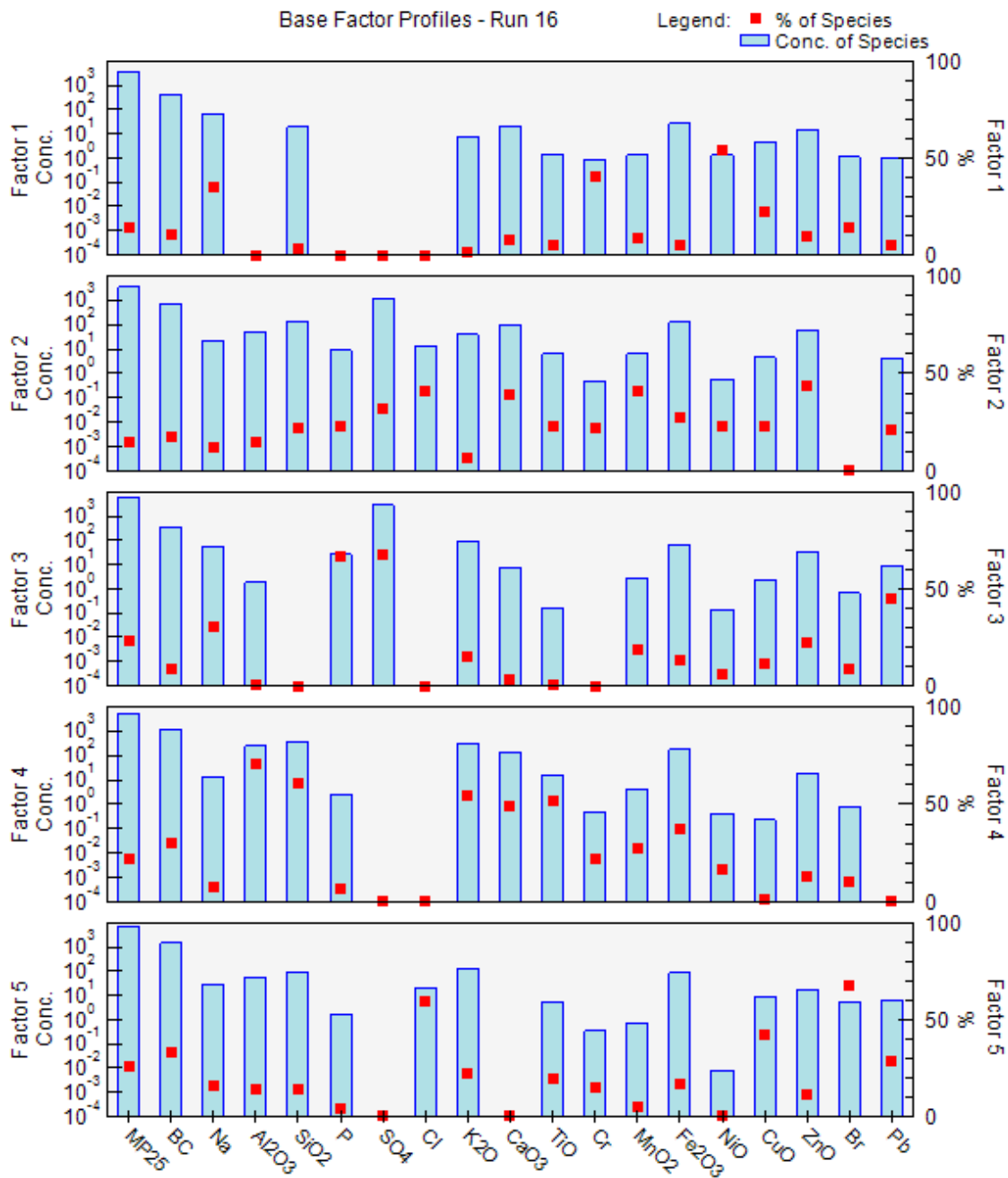


Figura 4.10: Perfis das fontes obtidas pelo PMF, em % de massa dos compostos (quadrado vermelho) e concentração em ng/m^3 (histograma em azul), para os dados do ano de 2014.

Na Figura 4.10 observamos que o fator 1 agrupou Cr e Ni, e responde por 14,1% na massa do particulado fino, como mostrado na Tabela 4.13, sendo que esta

fonte já havia sido identificada na ACP para o mesmo período, com participação de 6% na massa do MP_{2,5}. O fator 2 apresentou grande participação dos elementos não somente característicos da exaustão, mas também de diversos metais resultantes dos processos de desgaste de pneus e freios e queima de óleos lubrificantes, sendo portanto, classificado como a fonte de emissão veicular e explicando 14% da massa do MP_{2,5}. O fator 3 reuniu P, S, Pb com 23,2% da massa do particulado fino, sendo classificada como a fonte veicular. Também como emissões veiculares foi classificado o fator 5, com presença de BC, Cl, Cu, Zn, Pb e contribuindo com 26,1% da massa, restando o fator 4 como sendo a fonte de ressuspensão do solo, com mistura de fontes veiculares e queimada.

Tabela 4.13: Identificação de cada fator encontrado no PMF, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP_{2,5} para os dados do ano de 2014.

Fator	Traçadores	Fonte	Participação (%)
1	Cr, Ni	Veicular	14,1
2	Mistura	Veicular	14,3
3	P, S, Pb	Veicular	23,2
4	BC, K, Al, Si, Ca, Ti, Fe,	Solo/Veicular/Queima Biomassa	22,2
5	BC, Cl, Cu, Zn, Pb	Veicular	26,1

Com o auxílio da Figura 4.11, observa-se que o modelo do PMF conseguiu prever de maneira significativa as variações temporais do MP_{2,5} para o ano de 2014, conseguindo, inclusive, representar a maioria dos picos de concentração.

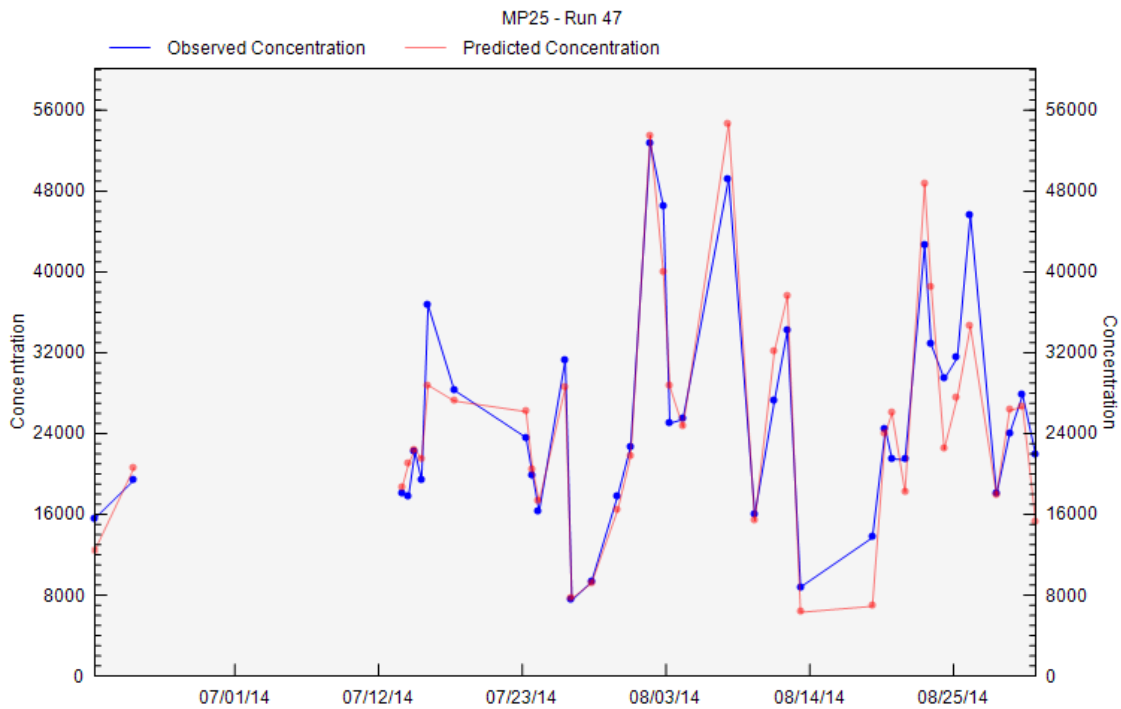


Figura 4.11: Variação temporal da concentração de $MP_{2.5}$ medido (linha azul) em 2014 e simulado pelo PMF (linha vermelha).

A Tabela 4.14, abaixo, mostra o mapeamento realizado através do BS, onde todos os fatores foram 100% mapeados, indicando que a solução está robusta. Importante observar que os fatores 3, 4 e 5 tiveram o mapeamento ideal, onde os fatores calculados pelas rodadas do BS se correlacionaram com apenas um fator da solução original do PMF, mostrando que são fatores com alto grau de reprodutibilidade, e isso pode ser comprovado observando as soluções encontradas, tanto para a ACP quanto para o PMF, para os anos de 2012 e 2013, nesses anos essas fontes foram bem identificadas nas análises e também tiveram mapeamento de BS praticamente ideal. Ainda na Tabela 4.14, percebe-se que as fontes 1 e 2, que foram classificadas como veicular, mostram em seu mapeamento mistura com as outras fontes também classificadas como veicular.

Tabela 4.14: Mapeamento dos fatores encontrados pelo BS para os dados de 2014, mostrando com qual fator da rodada original do PMF os fatores do BS se correlacionaram.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Não mapeado
Boot fator 1	33	1	9	0	7	0
Boot fator 2	4	34	8	0	4	0
Boot fator 3	0	0	50	0	0	0
Boot fator 4	0	0	0	50	0	0
Boot fator 5	1	0	0	0	49	0

A Figura 4.12 ilustra os erros em concentração calculados tanto com o DISP quanto com o BS. Observa-se que os elementos considerados chaves para a identificação das fontes apresentam erros menores, nas duas metodologias, enquanto que os elementos que não são majoritários em uma determinada fonte apresentam erros mais elevados. A ausência de trocas de fatores no DISP e os fatores mapeados 100% no BS indicam que a solução do PMF para o ano de 2014 é robusta.

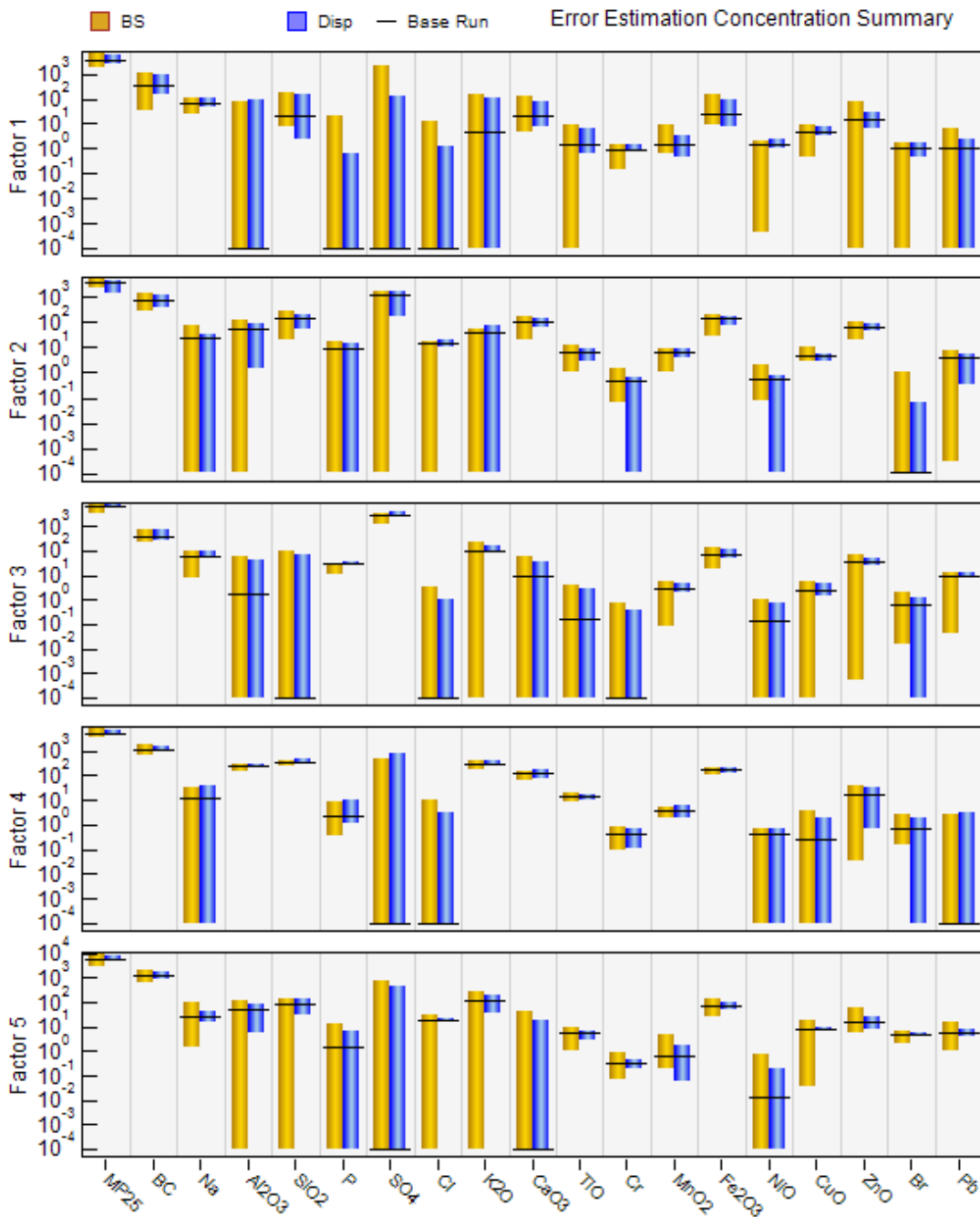


Figura 4.12: Erros dos elementos medidos, em ng/m³, calculados pelo *Bootstrap*, BS, (histograma amarelo), pelo *Displacement*, DISP, (histograma azul) e a rodada original do PMF (linha preta horizontal), para os dados medidos em 2014.

4.3.4 Resultados para os dados do período de 2012 a 2014

4.3.4.1 Resultados da ACP para os dados do período de 2012 a 2014

A análise apresentada a seguir considerou todo o banco de dados referente aos anos de 2012, 2013 e 2014, permitindo realizar a análise de modelos receptores ao maior número de amostras de material particulado em São Paulo, destacando-se ainda a aplicação do PMF. O objetivo dessa análise foi aumentar a robustez da identificação das fontes. Para toda a base de dados foi aplicada inicialmente a ACP e depois o PMF. A solução da ACP encontrou 5 fatores, que explicaram 80,4% da variância dos elementos. Os únicos elementos que tiveram comunalidade menor do que 0,65, indicado por OYAMA (2010) como parâmetro para definir se o elemento foi bem explicado ou não, foram o V e Ni. Esses elementos assim como outros com concentrações próximas ao limite de detecção do método apresentam baixa comunalidade pois boa parte da sua variabilidade é experimental e não devido aos vínculos físicos (neste caso as fontes e condições meteorológicas).

O fator F1, Tabela 4.15 abaixo, representa a fonte solo, em função da presença do Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe com elementos de fontes veiculares e de queima de biomassa em menores proporções, tais como BC, MP_{2,5}, K, Ni, Cu. A fonte F2 é característica de emissão veicular, com P, S e MP_{2,5} e Pb, sendo também veicular é o fator F5, que agrupou MP_{2,5}, BC, K, Cu, Br, Pb. A fonte marinha apareceu no fator F3 e o fator F4 foi relacionado à fonte queima de carvão/lenha, por ter como traçadores o As e Se.

Tabela 4.15: Factor loadings com rotação varimax e comunalidades (h^2) para os dados do período de 2012 até 2014.

	F1	F2	F3	F4	F5	h^2
MP _{2,5}	0,45	0,43	0,19	0,10	0,71	0,93
BC	0,48	0,13	0,10	0,18	0,75	0,84
Na	0,25	0,31	0,71	0,35	0,15	0,81
Al ₂ O ₃	0,89	-0,10	0,04	0,00	0,31	0,90
SiO ₂	0,90	0,00	0,04	0,08	0,30	0,90
P	0,06	0,91	0,09	0,16	0,10	0,88
SO ₄	-0,04	0,92	0,02	0,18	0,04	0,88
Cl	0,14	-0,08	0,86	-0,10	0,26	0,84
K ₂ O	0,58	0,14	0,08	0,11	0,68	0,83
CaCO ₃	0,86	0,04	0,27	0,12	0,11	0,84
TiO	0,88	-0,03	0,08	0,00	0,31	0,88
VO	0,06	0,70	0,03	0,03	0,28	0,57
MnO ₂	0,72	0,31	0,28	0,08	0,24	0,75
Fe ₂ O ₃	0,78	0,26	0,16	0,11	0,42	0,90
NiO	0,47	0,42	0,31	0,21	0,03	0,53
CuO	0,48	0,14	0,32	0,10	0,62	0,75
ZnO	0,41	0,21	0,45	0,36	0,39	0,70
As	0,07	0,17	0,12	0,76	0,26	0,70
Se	0,06	0,15	0,01	0,86	0,01	0,76
Br	0,25	0,08	0,22	0,08	0,86	0,86
Pb	0,28	0,37	0,45	0,23	0,58	0,81
Autovalor	5,85	3,10	2,17	1,84	3,92	Total
(%) Var exp	0,28	0,15	0,10	0,09	0,19	80,39

A fonte F1, classificada como solo, apresenta participação em 34% da massa do particulado fino, Tabela 4.16 abaixo. Como mencionado, ela representa a participação do solo juntamente com uma porção da emissão veicular e de queima de biomassa. A fonte veicular, F2, com a presença de P, S explica 35% da massa e a F5, explica 13%, mostrando que para São Paulo é crítico o planejamento de medidas de controle de emissões automotivas. A contribuição marinha foi de 7%, este baixo valor condiz com o esperado por se tratar de uma análise do particulado fino e não grosso, e a queima de carvão/lenha participou com 6% da massa.

Tabela 4.16: Identificação de cada fator encontrado na Análise de Componentes Principais, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP_{2,5} para os dados do período de 2012 até 2014.

Fator	Traçadores	Fonte	Participação (%)
1	MP _{2,5} , BC Al, Si, Ti, K, Ca, Fe	Solo/Veicular/Biomassa	34
2	P, S, Pb	Veicular	35
3	Na, Cl	Marinha	7
4	As, Se	Carvão	6
5	MP _{2,5} , BC, K, Cu, Pb	Veicular/Biomassa	13

4.3.4.2 Resultados do PMF para os dados do período de 2012 a 2014

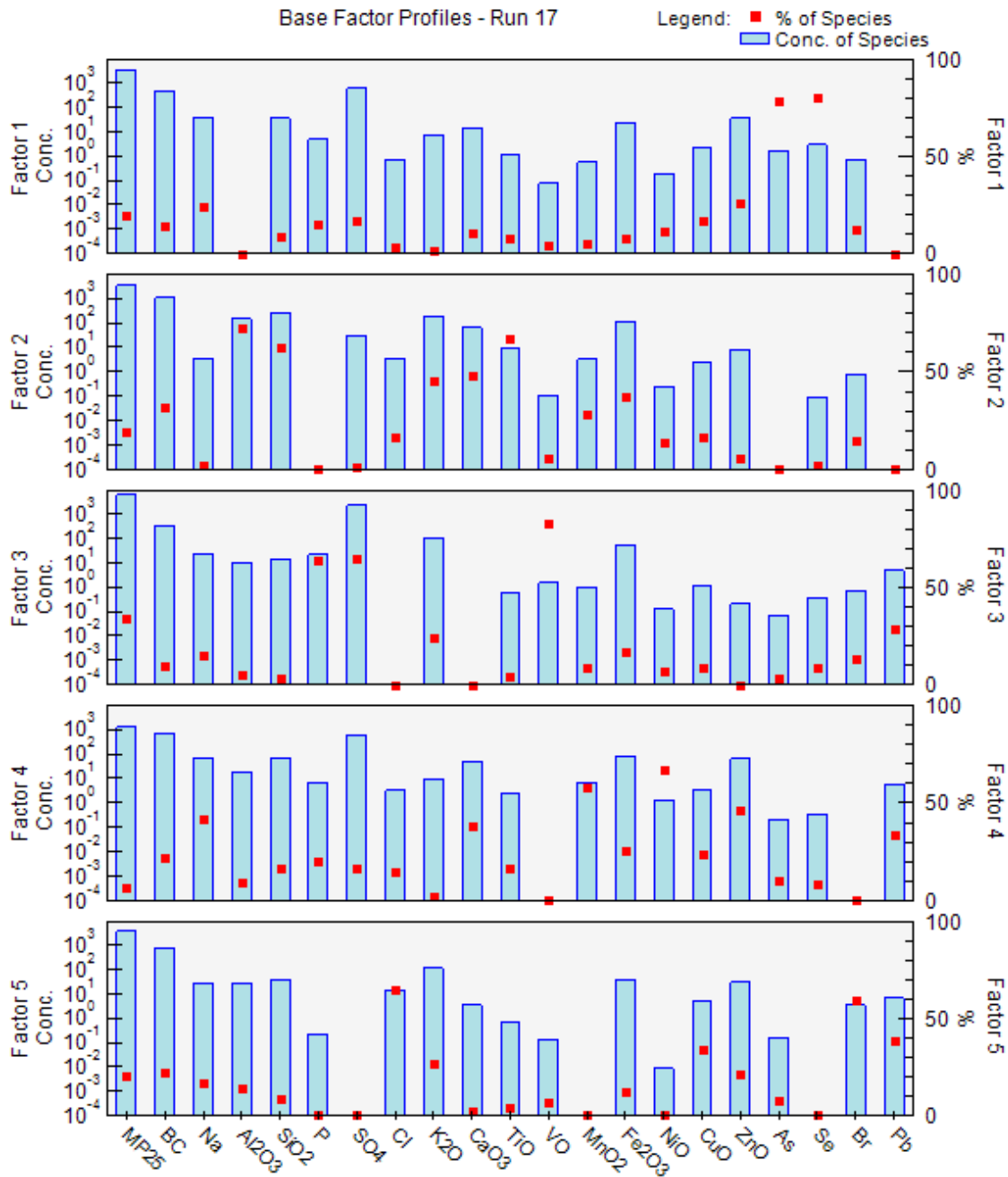


Figura 4.13: Perfis das fontes obtidas pelo PMF, em % de massa dos compostos (quadrado vermelho) e concentração em ng/m^3 (histograma em azul), para os dados do período de 2012 a 2014.

A fonte de queima de carvão/lenha também foi encontrada para o PMF da série de dados completa pelo agrupamento de As e Se no fator 1, Figura 4.13, sendo que a contribuição em massa desta fonte foi de 16%, como visto na Tabela 4.17, este valor é maior do que os 6% encontrado na ACP. A fonte solo, com mistura de queima de combustível e de queima de biomassa, foi agrupada no fator 2, com os elementos tipicamente relacionados ao solo, Al, Si, Ca, Ti, Fe e BC e K em menores proporções. A fonte solo teve participação de 20% na massa na análise feita pelo PMF, enquanto na ACP a participação foi 34%, sugerindo que o PMF consegue separar melhor a fonte veicular e o solo, como as análises anteriores já haviam mostrado. A fonte 3 com P, S explicou 32,2% da massa do MP_{2,5}, valor próximo aos 35% encontrado pela ACP, este fator é o mais robusto em todas as análises realizadas, já que esteve presente em todos os anos analisados, corroborando os mapeamentos feitos pelo BS, onde praticamente todos os fatores do BS que são referentes à fonte contendo P, S se correlacionam com unicamente um fator da solução original do PMF, sendo exatamente o fator com P, S. Esse resultado demonstra que essa é uma fonte com alto grau de reprodutibilidade. Os fatores 4 e 5 também foram identificados como fontes de emissões veiculares, o fator 5, assim como a fonte solo e a fonte veicular com P, S é uma fonte recorrente em todas as análises realizadas, com mapeamento de BS sempre indicando a sua alta reprodutibilidade. Os fatores 4 e 5 contribuíram no total com 31,3% da massa do particulado fino.

Tabela 4.17: Identificação de cada fator encontrado no PMF, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do MP_{2,5} para os dados do período de 2012 até 2014.

Fator	Traçadores	Fonte	Participação (%)
1	As, Se	Carvão/lenha	16,4
2	Al, Si, Ca, Ti, Fe	Solo/Veicular/Biomassa	21,1
3	P, S, V	Veicular	32,2
4	Mn, Ni, Zn, Pb	Veicular	10,6
5	Cl, Cu, Br, Pb	Veicular	19,7

A série temporal de $MP_{2,5}$ para o conjunto completo de dados teve boa previsibilidade, a maior dificuldade do modelo se mostrou na previsão dos picos de poluição, como mostrado na Figura 4.14 abaixo, o que pode indicar que haja uma outra fonte atuando nos dias de alta concentração de particulado fino.

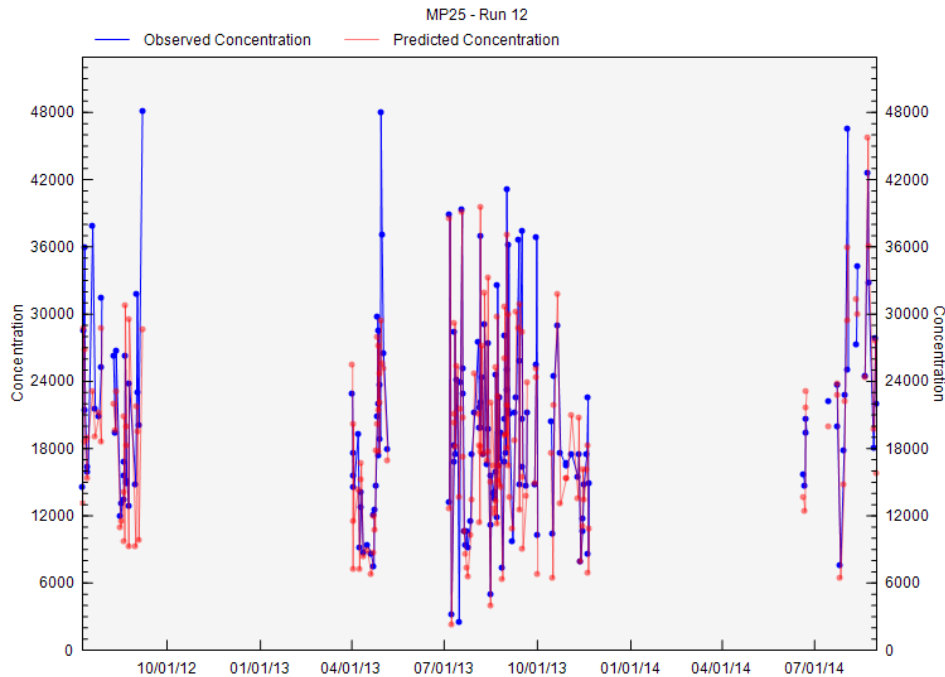


Figura 4.14: Variação temporal da concentração de $MP_{2,5}$ medido (linha azul) de 2012 até 2014 e simulado pelo PMF (linha vermelha).

O BS para a série completa de dados é mostrado na Tabela 4.18, todos os fatores foram mapeados e não houve troca de fatores no DISP, o que sugere uma solução robusta. É importante ressaltar o que já havia sido mencionado sobre a reprodutibilidade de 3 fontes, a fonte solo (Fator 2), a fonte veicular com P, S (Fator 3) e a fonte veicular com Br, Pb (Fator 5), a tabela mostra que o mapeamento destas 3 fontes foi o ideal, onde todos os fatores encontrados na soluções do *Bootstrap* se correlacionaram com o mesmo fator da solução original do PMF.

Tabela 4.18: Mapeamento dos fatores encontrados pelo BS para os dados no período de 2012 até 2014, mostrando com qual fator da rodada original do PMF os fatores do BS se correlacionaram.

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Fator 5	Não Mapeado
Boot Fator 1	47	0	3	0	0	0
Boot Fator 2	0	50	0	0	0	0
Boot Fator 3	0	0	50	0	0	0
Boot Fator 4	7	1	11	30	1	0
Boot Fator 5	0	0	0	0	50	0

Por fim, analisando-se os erros calculados pelo DISP e BS ao mesmo tempo, Figura 4.15, verifica-se que os erros do DISP são menores do que os do BS, concordando com BROWN et al. (2015) e que os elementos possuem erros menores nas fontes em que foram explicados majoritariamente

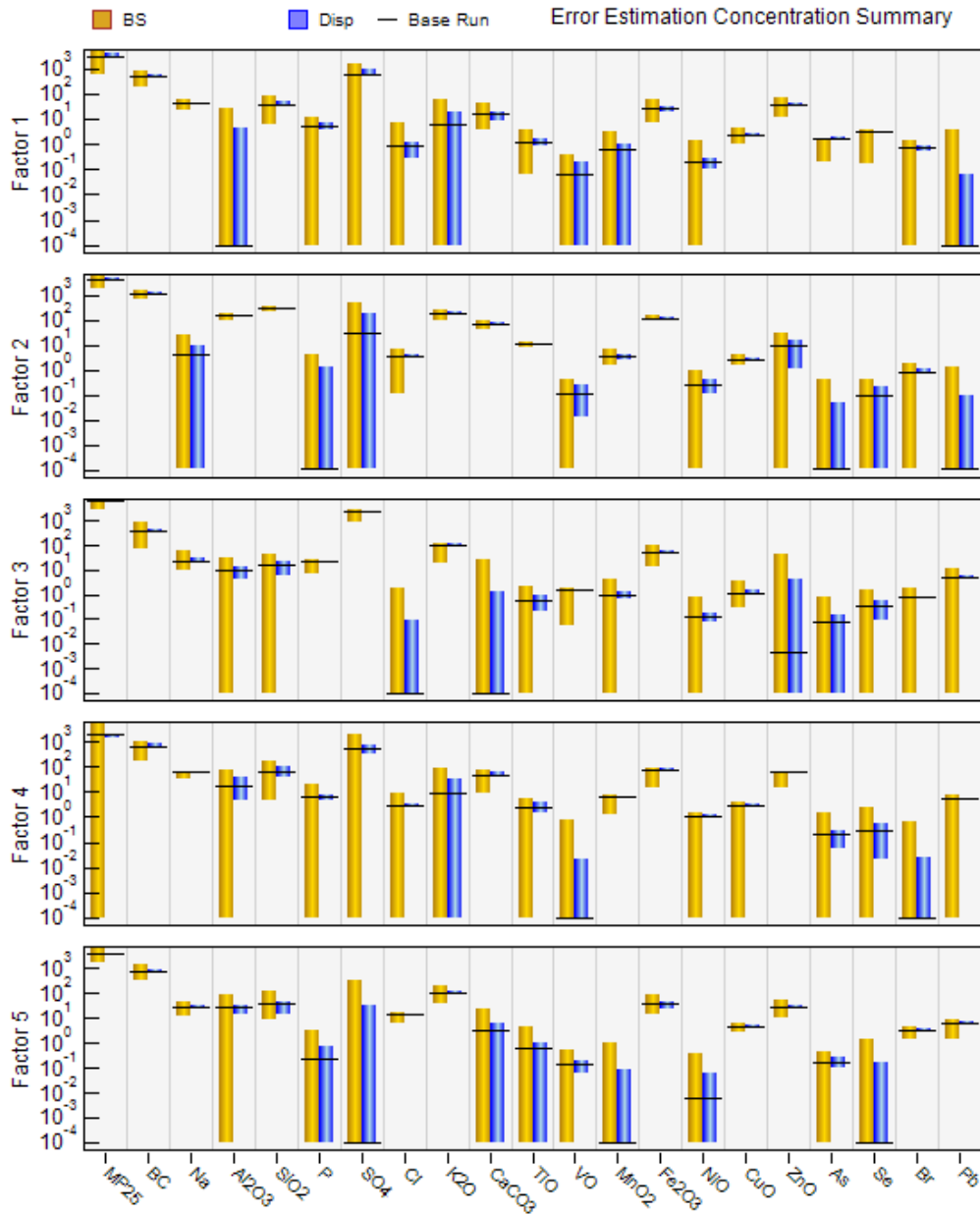


Figura 4.15: Erros dos elementos medidos, em ng/m^3 , calculados pelo *Bootstrap*, BS, (histograma amarelo), pelo *Displacement*, DISP, (histograma azul) e a rodada original do PMF (linha preta horizontal), para os dados medidos no período de 2012 até 2014.

4.3.5 Resultados para os anos de 2012, 2013 e 2014 juntos com a remoção do solo

4.3.5.1 Resultados da ACP para os dados do período de 2012 a 2014 sem a fonte solo

Nesta análise para todo o conjunto de dados foi excluída a participação da fonte solo considerando o perfil obtido no trabalho de HETEM e ANDRADE (2016). Foi considerado que o Al era o traçador da fonte solo, e a partir do cálculo de Fator de Enriquecimento, foi excluída a participação dessa fonte no material particulado fino.

Tabela 4.19: Factor loadings com rotação varimax e comunalidades (h^2) para os dados do período de 2012 até 2014 com a remoção do solo.

	F1	F2	F3	F4	h^2
MP _{2,5}	0,82	0,34	0,26	0,23	0,91
BC	0,87	0,05	0,28	0,16	0,87
Na	0,19	0,36	0,25	0,76	0,80
SiO ₂	0,21	0,04	0,67	0,01	0,49
P	0,17	0,94	0,10	0,08	0,94
SO ₄	0,09	0,96	0,04	0,04	0,94
Cl	0,29	-0,14	0,06	0,79	0,72
K ₂ O	0,83	0,06	0,24	0,19	0,79
CaCO ₃	0,11	0,00	0,76	0,37	0,73
TiO	0,44	-0,04	0,65	0,00	0,61
MnO ₂	0,45	0,25	0,67	0,20	0,75
Fe ₂ O ₃	0,61	0,33	0,56	0,21	0,84
NiO	0,17	0,35	0,50	0,30	0,49
CuO	0,73	0,05	0,32	0,35	0,77
ZnO	0,49	0,20	0,34	0,53	0,68
Pb	0,64	0,35	0,18	0,50	0,80
Autovalor	4,32	2,55	2,98	2,28	Total
(%) Var exp	0,27	0,16	0,19	0,14	75,86

Na Tabela 4.19 é apresentada a matriz de *Factor Loadings* com rotação VARIMAX para a base de dados excluída a participação do solo, a solução encontrada possui 4 fatores que explicam aproximadamente 76% da variância dos elementos, Ti e Ni foram os dois únicos elementos com comunalidade, h^2 , menor do que 0,65, sugerindo que não foram bem explicados por esta solução.

O primeiro fator, F1, é a fonte veicular, misturada com a queima de biomassa, que apareceu em todas as análises anteriores, com presença de $MP_{2,5}$, BC, K, Cu, Zn, Pb, e como mostra a Tabela 4.20 abaixo, participou com 40,6% da massa total de $MP_{2,5}$, sendo maior do que seu valor na ACP da série sem a remoção de solo (13%). A segunda fonte, F2, com P e S, também sempre presente em todas as análises, explicou 27% da massa, valor compatível com os 35% encontrado na ACP sem a remoção do solo.

A fonte F3 que agrupou elementos como Si, Ca, Ti, Mn, Fe e Ni, foi considerada como a parcela da fonte veicular e de queima de biomassa que se mistura com a fonte solo em todas as análises. A diferença entre a participação em massa da fonte F3 encontrado nesta análise (19%) e a da fonte solo para a série completa (34%), é o valor da contribuição real do solo (15%), que é mais compatível com o encontrado por HETEM (2014). Por fim, a fonte marinha foi encontrada no fator F4 e contribuiu com 10,4% da massa, valor similar aos 7% encontrado na ACP para o mesmo período, sem a remoção do solo.

A remoção da fonte solo tira, em torno, de 10% da massa média de $MP_{2,5}$, restando 90% da massa de $MP_{2,5}$ que foram analisados nesta seção. Destes 90% de $MP_{2,5}$, pode ser visto pela Tabela 4.20, que há apenas uma pequena parcela da massa do $MP_{2,5}$ que não é emitida por fontes veiculares e/ou queima de biomassa, sendo esta pequena parcela a fonte marinha, F4.

Tabela 4.20: Identificação de cada fator encontrado na Análise de Componentes Principais, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do $MP_{2,5}$ para os dados do período de 2012 até 2014 com a remoção do solo.

Fator	Traçadores	Fonte	Participação (%)
1	$MP_{2,5}$, BC, K, Cu, Zn, Pb	Veicular/Queima Biomassa	40,6
2	P, S, Pb	Veicular	27,3
3	Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni	Veicular	19,0
4	Na, Cl	Marinha	10,4

4.3.5.2 Resultados do PMF para os dados do período de 2012 a 2014 sem a fonte solo

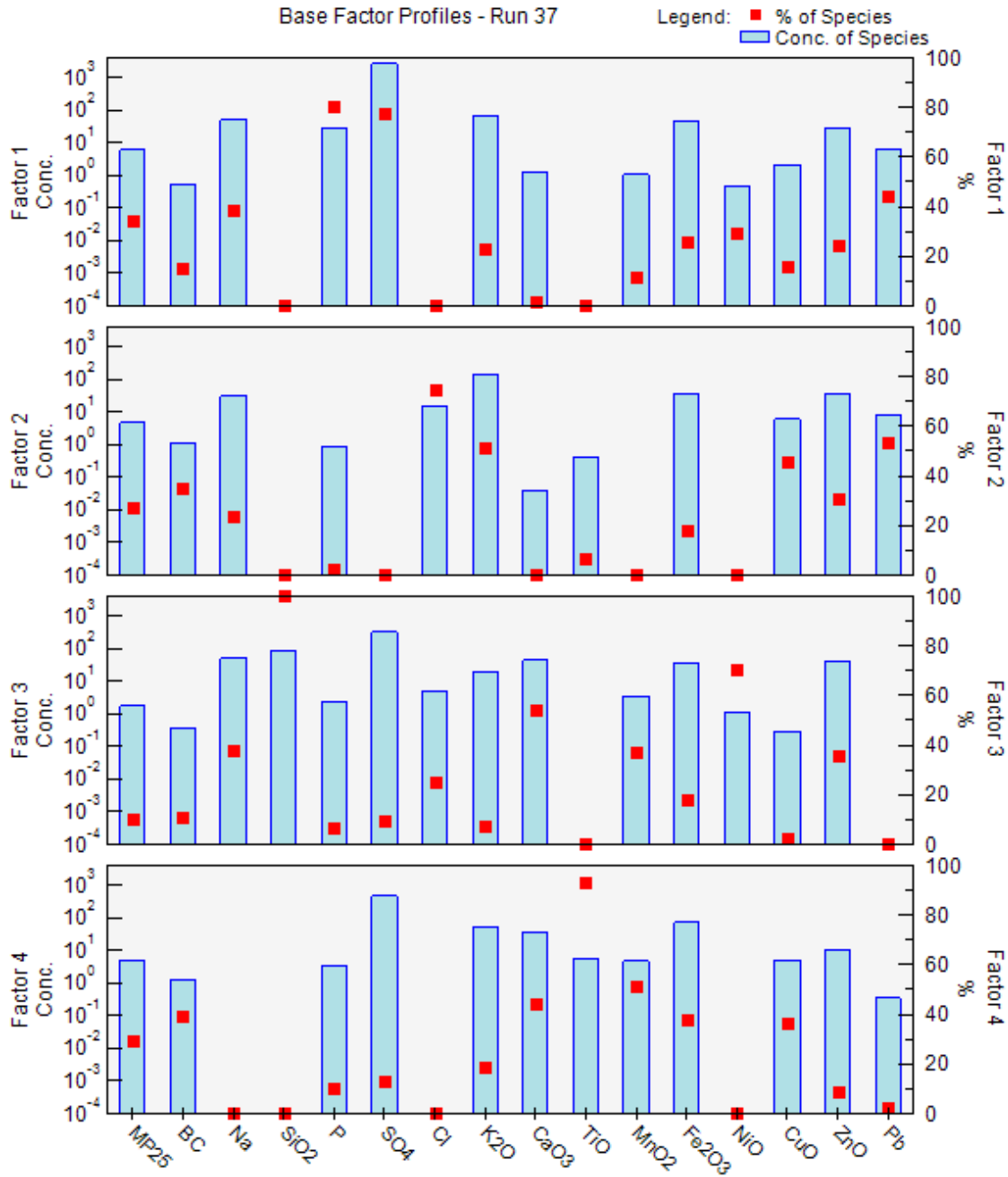


Figura 4.16: Perfis das fontes obtidas pelo PMF, em % de massa dos compostos (quadrado vermelho) e concentração em ng/m³ (histograma em azul), para os dados do período de 2012 a 2014 com a remoção do solo.

O primeiro fator da solução do PMF é a fonte veicular com presença de $MP_{2,5}$, P, S e Pb, como visto na Figura 4.16 acima, e explicou 34% da massa do $MP_{2,5}$, Tabela 4.21, valor similar aos 27,3% encontrado para a mesma fonte na ACP. Esta fonte, como já mencionado, esteve presente em todas as análises efetuadas até agora, tanto pelo método da ACP quando do PMF, e sua contribuição em massa no $MP_{2,5}$ apresentou valores em torno de 30%. O segundo fator também esteve presente em todas as análises, agrupando sempre elementos relacionados à emissão veicular e à queima de biomassa, e explicou 27% da massa de $MP_{2,5}$, valor inferior aos 40% encontrado para a mesma fonte na ACP. O fator 4 representa a parte de emissão veicular da mistura solo e veículos, com 29,1%. Estas três fontes contabilizam 90% da massa de $MP_{2,5}$ com a remoção do solo, valor compatível com o encontrado pela ACP, os 10% restantes foram explicados por emissões industriais e pela fonte marinha, consistente com os resultados apresentados por SOUTO-OLIVEIRA et al. (2018). Este autor encontrou que a contribuição industrial vem da região de Cubatão que também coincide com a direção de entrada da brisa marinha.

Tabela 4.21: Identificação de cada fator encontrado no PMF, seus elementos traçadores e sua contribuição na massa do $MP_{2,5}$ para os dados do período de 2012 até 2014 com a remoção do solo.

Fator	Traçadores	Fonte	Participação (%)
1	$MP_{2,5}$, P, S, Pb	Veicular	34
2	$MP_{2,5}$, BC, Cl, K, Cu, Zn, Pb	Veicular/Biomassa	27
3	Na, Cl, Ca, Mn, Ni	Marinha /Industrial	9,9
4	$MP_{2,5}$, BC, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu	Veicular	29,1

A série temporal do $MP_{2,5}$ simulada, Figura 4.17, mostra que a solução do PMF conseguiu prever bem as variações de $MP_{2,5}$, mas como em todas as análises, a dificuldade foi representar os picos de concentração, sugerindo que talvez haja mais uma fonte atuando nesses dias, como por exemplo o transporte de poluentes de queimadas de plantações no interior do estado.

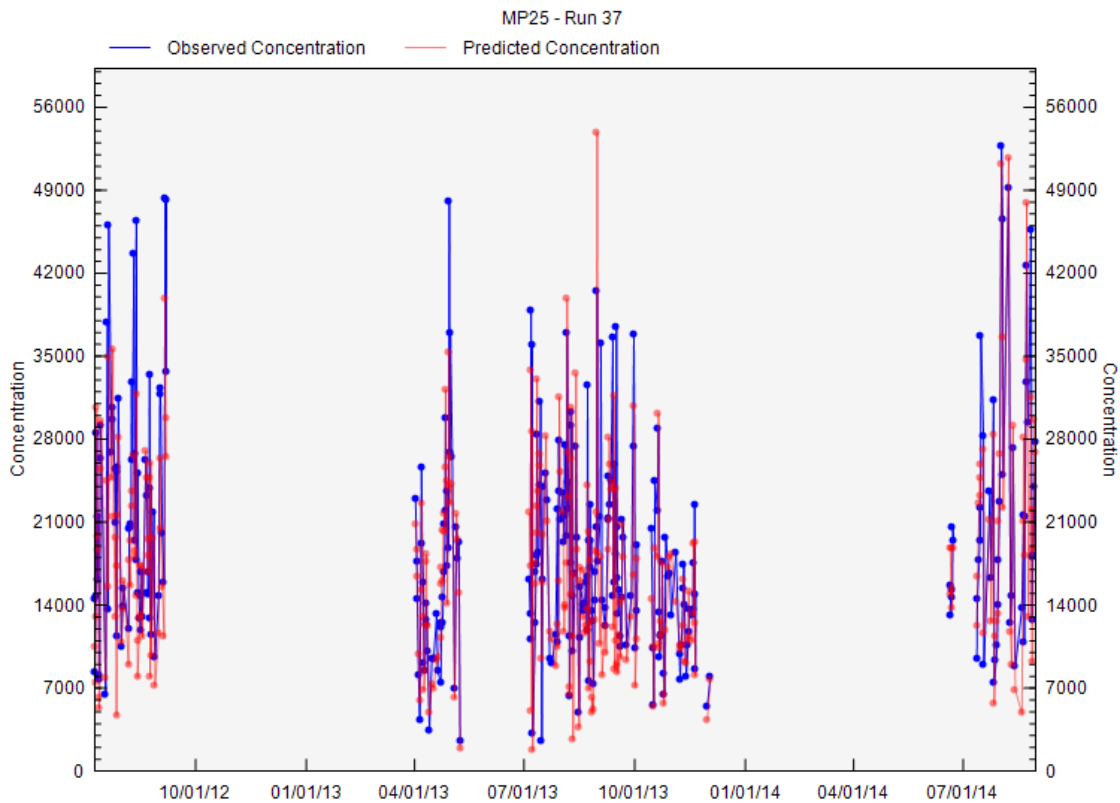


Figura 4.17: Variação temporal da concentração de $MP_{2.5}$ medido (linha azul) de 2012 até 2014 com a remoção do solo e simulado pelo PMF (linha vermelha).

A Tabela 4.22 abaixo, mostra que as quatro fontes encontradas pelo modelo tem alto grau de reprodutibilidade (BROWN et al., 2015), pois todos os fatores foram mapeados 100%, e os fatores encontrados pelas soluções do *Bootstrap* se correlacionaram, basicamente, com apenas um fator da solução original do PMF.

Tabela 4.22: Mapeamento dos fatores encontrados pelo BS para os dados no período de 2012 até 2014 com a remoção do solo, mostrando com qual fator da rodada original do PMF os fatores do BS se correlacionaram

	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4	Não Mapeado
Boot Fator 1	50	0	0	0	0
Boot Fator 2	0	49	1	0	0
Boot Fator 3	0	0	49	1	0
Boot Fator 4	1	0	1	48	0

Todos os fatores do BS sendo mapeados de forma praticamente ideal, não havendo troca de fatores pelo *Displacement*, DISP, ajudam a mostrar que a solução com 4 fatores encontradas para o PMF é robusta e que o banco de dados não contém

erros. A Figura 4.18 mostra a incerteza para cada elemento calculada tanto pelo BS quanto pelo DISP, onde se observa que os erros do DISP são menores do que os do BS, como o esperado por BROWN et al. (2015), e que os erros dos elementos são menores naquelas fontes em sua participação em massa foi maior.

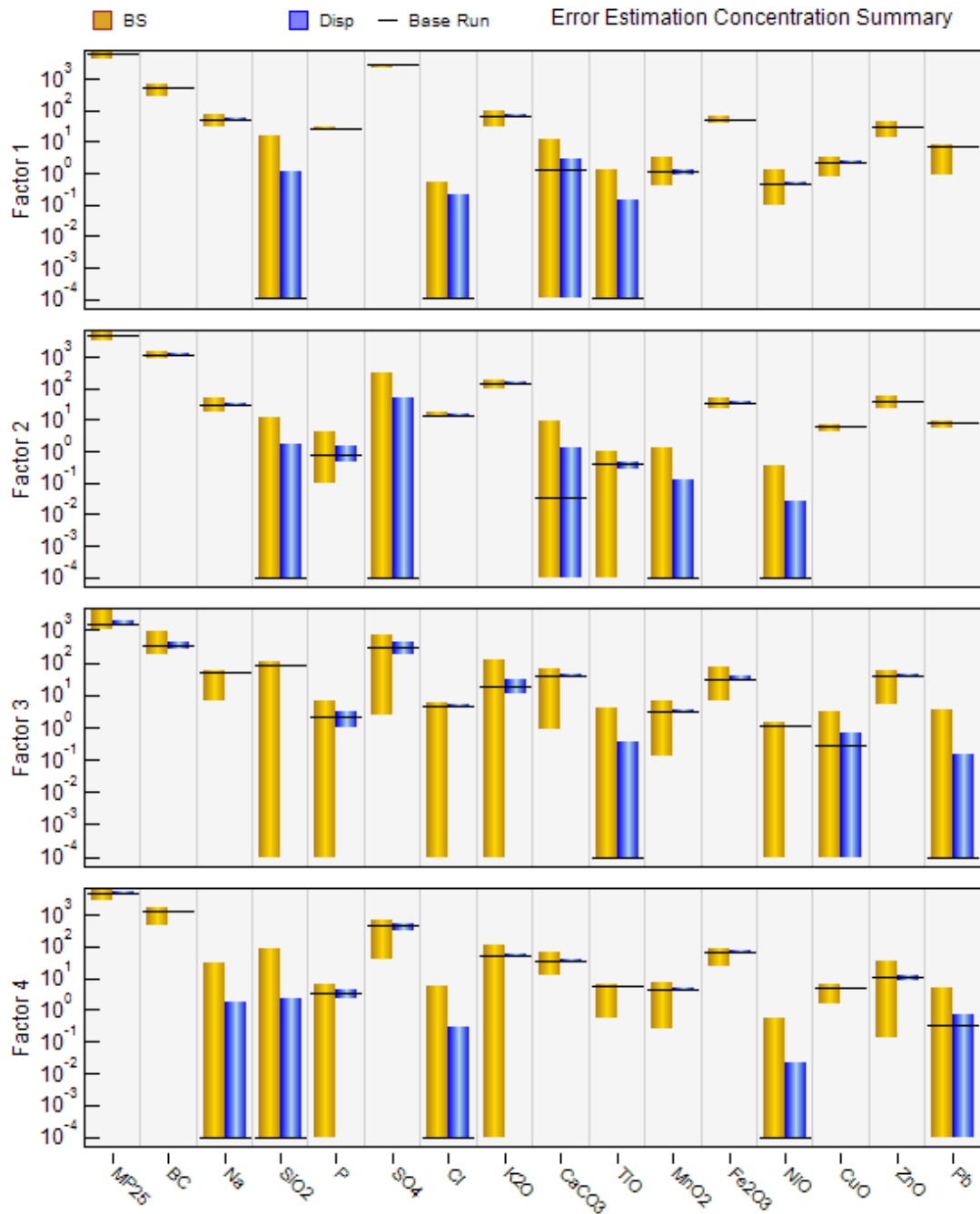


Figura 4.18: Erros dos elementos medidos, em ng/m^3 , calculados pelo *Bootstrap*, BS, (histograma amarelo), pelo *Displacement*, DISP, (histograma azul) e a rodada original do PMF (linha preta horizontal), para os dados medidos no período de 2012 até 2014 com a remoção do solo.

4. 3. 6 Comparação com resultados de outros experimentos

A fonte veicular com presença majoritária de fósforo e enxofre foi encontrada em todas as análises realizadas com os modelos multivariados da Análise de Componentes Principais, ACP, e do *Positive Matrix Factorization*, PMF. Apesar de ter sido uma fonte de alto grau de reprodutibilidade entre os modelos e aparecendo constantemente desde 2012 para os dados coletados no IAG, não se encontra na literatura referências clássicas para a sua identificação. Pela sua alta reprodutibilidade e ter participação em torno de 30% do $MP_{2,5}$, a hipótese principal é de que ela tem origem veicular, apesar de não estar diretamente correlacionada com elementos como $MP_{2,5}$, BC, Cu, Br, K, Zn, que são elementos relacionados às emissões veiculares e também sempre estiveram presentes agrupados em um outro fator durante as análises. Para melhor embasar a escolha da fonte com P e S como veicular, foi utilizada a saída do PMF que fornece a concentração de cada elemento ajustado em cada fator. Assim, foram comparados os perfis em concentração da fonte P e S, com os resultados de outros trabalhos feitos na Região Metropolitana de São Paulo, nos túneis Jânio Quadros e Rodoanel (BRITO et al., 2013) e com os dados apenas da moda fina dos dados medidos com o impactador em cascata na transportada MIRA.

Tabela 4.23: Razões entre SO_4/P e SO_4/Pb para os valores encontrados nos perfis em massa, nas análises do PMF para os anos de 2012, 2013, 2014, todo o período e todo o período sem solo, e também para os dados coletados na transportadora MIRA e nos túneis Jânio Quadros e Rodoanel.

Fonte com P e S	SO_4/P	SO_4/Pb
2012	98	271
2013	102	316
2014	101	313
2012-2014	106	500
2012-2014 sem solo	102	403
Transportadora MIRA	132	460
Túnel Jânio Quadros	82	261
Túnel Rodoanel	63	652

A Tabela 4.23 mostra que as razões de S e P, e S e Pb, para os anos amostrados tem valores próximos aos encontrado nas medidas feitas na transportada MIRA e nos túneis, que são medidas onde o intuito é maximizar a presença da frota veicular e minimizar a participação de outras fontes.

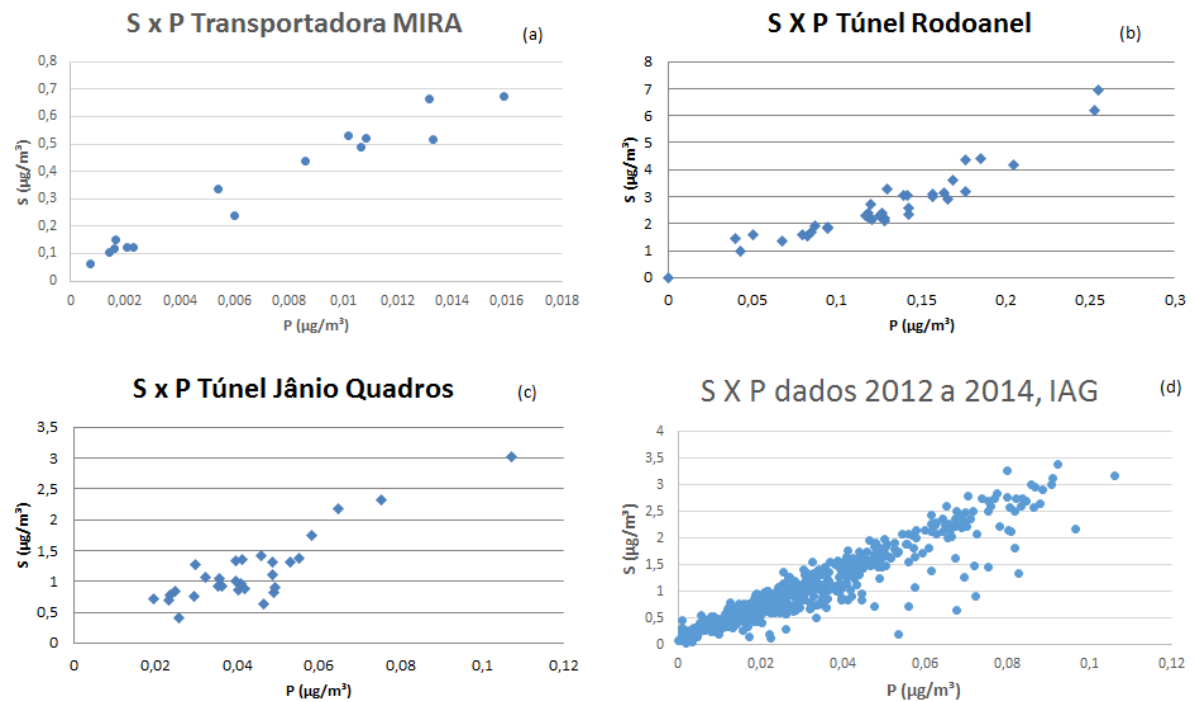


Figura 4.19: Gráficos de enxofre por fósforo para: (a) Transportadora MIRA, (b) Túnel Rodoanel, (c) túnel Jânio Quadros e (d) para os dados no período de 2012 a 2014 coletados no IAG-USP.

A Figura 4.19 mostra que há alta correlação entre fósforo e enxofre em ambientes onde a principal fonte poluente é de origem veicular, esta alta correlação também se encontra nos dados analisados neste trabalho que foram coletados no IAG. Esta alta correlação entre P e S, somada à presença de Pb nesta fonte, elemento característico de emissões veiculares (LIN et al., 2015), ajudam a validar a identificação da fonte como emissões veiculares.

5 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi contribuir para a identificação das fontes poluentes de $MP_{2,5}$ na cidade de São Paulo, somando ao conhecimento já existente resultado de estudos prévios. Contando com um maior banco de dados do que os estudos anteriores e com a aplicação de análises estatísticas mais robustas, foi possível comparar os resultados da Análise de Componentes Principais, ACP, com os do *Positive Matrix Factorization*, PMF, modelo multivariado mais moderno que impõe restrições físicas ao seu algoritmo que são mais compatíveis com a realidade física, como a obrigatoriedade das contribuições e dos perfis das fontes serem positivos.

Encontrou-se que os elementos-traço inorgânicos, na sua forma oxidada, explicaram em torno de 40% da massa do $MP_{2,5}$, e que os compostos com maior participação em massa foram o Black Carbon, BC, e o Sulfato. Os valores médios de concentração de $MP_{2,5}$, BC e Sulfato foram: $18,2 \pm 12,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o $MP_{2,5}$, $3,3 \pm 2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o BC e $3,2 \pm 2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ para o Sulfato.

Através do estudo da direção do vento predominante nos dias de alta concentração de BC (concentração maior do que a média mais dois desvios-padrão) obteve-se que os picos de poluição ocorrem com ventos do quadrante norte, sugerindo que há transporte de queima de biomassa para a cidade de São Paulo do interior do estado. Porém, o estudo com os modelos multivariados dos dias com alto índice de BC foi impossibilitado, pois o número de amostras não foi suficiente para cumprir os requisitos mínimos desses procedimentos.

Em todas as análises efetuadas pela ACP e PMF foram encontrados fósforo e enxofre no mesmo fator, constituindo uma fonte muito estável e com contribuição em massa para o $MP_{2,5}$ em torno de 30%. A hipótese inicial, pela sua alta reprodutibilidade e participação significativa na massa de $MP_{2,5}$, era de que P, S fossem traçadores de uma fonte ligada às emissões veiculares, sendo comprovado ao se verificar a alta correlação entre esses elementos em experimentos realizados no túnel Jânio Quadros e no Rodoanel, e em uma empresa de transportes (Transportadora MIRA), ambientes caracterizados por terem a fonte de emissão veicular como a majoritária. Também,

nestes outros experimentos, as razões de S/P foram similares às encontradas nos dados analisados neste trabalho.

Para a Análise de Componentes Principais para os dados de 2012 foram encontrados 5 fatores: ressuspensão de pavimento misturada com queima de biomassa e emissões veiculares, participando com 26% de $MP_{2,5}$; duas fontes veiculares que juntas contribuíram com 57% da massa de $MP_{2,5}$; a fonte marinha foi encontrada com 7% e a de emissão industrial com 8% do $MP_{2,5}$. Como o número de fatores do PMF foi igual ao ajustado na ACP, as 5 fontes encontradas por essa análise para 2012, foram: a fonte de ressuspensão do solo misturada com a fonte veicular e de queima de biomassa, com 19,5% da massa do $MP_{2,5}$; as mesmas duas fontes veiculares encontradas na ACP, participando com aproximadamente 59% da massa e uma fonte caracterizada por emissões de veículos leves, que não havia sido identificada na ACP, com 15% do $MP_{2,5}$ e a fonte de emissão industrial com 6,6%. A análise do PMF não identificou a fonte marinha, ao invés disso, foi possível identificar uma fonte de veículos leves, o que não foi possível na ACP.

Também foram encontrados 5 fatores para os dados de 2013 com a análise ACP, com padrão muito semelhante à análise de 2012: ressuspensão do solo, e como em todas as análises, houve mistura desta fonte com as emissões veiculares e de queima de biomassa, com participação de 36% da massa do $MP_{2,5}$; duas fontes veiculares, com 47%; a fonte marinha com 4% e a queima de carvão e lenha com 9%. As 5 fontes ajustadas no PMF são: a mesma fonte de ressuspensão de pavimento da ACP, com 17,9% da massa de $MP_{2,5}$; duas fontes veiculares com aproximadamente 40%, a fonte de queima de carvão e lenha com 18% e a industrial com 22,6%. O PMF novamente não detectou a presença da fonte marinha, ao invés disso, identificou a fonte industrial.

Para os dados de 2014, a ACP identificou 5 fatores, como nas duas análises anteriores, sendo eles: a mesma fonte de ressuspensão de pavimento misturada com uma parcela das emissões veiculares e de queima de biomassa, contribuindo com 38% da massa do $MP_{2,5}$; 3 fontes veiculares, contribuindo no total com 46% da massa do particulado fino e a fonte marinha com 15%. A análise referente ao período de 2014 no PMF, pode ter sido prejudicada devido ao pouco número de amostras, e pelo fato de que apenas uma parcela deste número é analisado no PMF. Assim o PMF, para

os 5 fatores, encontrou 4 fatores veiculares e a fonte de ressuspensão, também misturada com veículos e queima de biomassa.

Quando foram analisadas toda as bases de dados, de 2012 até 2014 de forma integrada, a ACP determinou 5 fatores: a fonte ressuspensão de pavimento com mistura da fonte veicular e de queima de biomassa explicou 34% do $MP_{2,5}$; dois fatores foram encontrados para a fonte veicular, totalizando 48% de contribuição; a fonte marinha com 7% e queima de carvão/lenha com 6%. A solução do PMF novamente não conseguiu identificar a fonte marinha, em seu lugar foi identificada uma nova fonte veicular, assim, o PMF separou a fonte de solo com mistura veicular e queima de biomassa com 21% do $MP_{2,5}$, queima de carvão e lenha com 16% e 3 fontes de emissões veiculares com aproximadamente 63% da massa de $MP_{2,5}$.

Na análise realizada para toda a série temporal, mas com a remoção da fonte solo dos dados, a solução da ACP reteve 4 fatores: foram encontradas as duas fontes veiculares presentes em todas as análises, com presença de P, S e Pb em uma e $MP_{2,5}$, BC, K, Cu, Zn e Pb em outra, contribuindo no total com 68% da massa do $MP_{2,5}$. Porém foi possível identificar, também, uma terceira fonte veicular com os elementos Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, sendo considerada a parcela da fonte veicular e de queima de biomassa que “se mistura” com a fonte de ressuspensão de pavimento nas análises feitas sem a remoção do perfil do solo dos dados, o valor da contribuição em massa desta fonte foi de 19%; e por último, foi encontrada a fonte marinha com 10,4% da massa de $MP_{2,5}$. O PMF identificou os perfis dos 4 fatores de forma muito semelhante aos da ACP, sendo eles as duas fontes veiculares que estavam presentes em todas as análises, e com contribuição de 61% na massa do $MP_{2,5}$, a parcela da fonte de emissões veiculares e queima de biomassa que se misturou na ressuspensão de pavimento, com participação de aproximadamente 30% do $MP_{2,5}$ e a fonte marinha, com 9,9% do $MP_{2,5}$.

Mesmo o PMF não tendo sido utilizado como uma análise independente da ACP, pois os elementos que foram considerados em sua análise, bem como o número de fatores retidos, foram determinados previamente na ACP, as suas soluções se mostraram estáveis e robustas quando as estimativas de erros foram realizadas através do *Displacement* e do *Bootstrap*, mostrando que não havia ambiguidade rotacional significativa, nem erros nos dados, que pudessem invalidar as soluções.

Uma das limitações deste trabalho consiste na ausência da medida de elementos que pudessem ser considerados como traçadores específicos, senão únicos, das fontes veiculares e da queima de biomassa. Porém, mesmo assim, observou-se que 3 fontes possuem alto grau de reprodutibilidade, que são: a fonte de ressuspensão de pavimento com mistura da fonte veicular e/ou de queima de biomassa; a fonte veicular com P e S em seu perfil; e a fonte veicular e de queima de biomassa com $MP_{2,5}$, BC, Cl, K, Cu, Zn, Pb.

Este trabalho mostrou, também, que a fonte industrial para a cidade de São Paulo apresentou uma participação menor do que tinha no passado, pois não foi uma fonte presente na maior parte das análises efetuadas, e quando era, sua participação em massa de $MP_{2,5}$ não era significativa, em torno de 10%, com exceção de 2013 que foi de 22%. Como esta fonte está menos atuante na cidade de São Paulo e considerando os compostos que foram medidos neste trabalho, a poluição se tornou quase exclusiva da fonte veicular, justificando a grande mistura dessa fonte nos fatores encontrados em todas as análises realizadas com a ACP e o PMF.

5.1 Sugestões de trabalhos futuros

Os resultados da ACP e do PMF para uma grande base de dados, com resolução temporal de 12h entre amostras, mostraram que a participação da fonte industrial na poluição da cidade de SP diminuiu, de forma que a fonte mais significativa é a veicular, porém ambos modelos encontraram dificuldades na separação entre a frota veicular leve e pesada, bem como para separar a fonte de ressuspensão de pavimento da emissão veicular e da queima de biomassa. Este estudo mostra que há a necessidade de melhorar a resolução e o limite de detecção dos elementos quando se trata do uso da técnica de Fluorescência de Raio-X. Mas é ainda mais importante a determinação de elementos que possam ser considerados traçadores de emissão por queima de gasolina/etanol e diesel, e ainda queima de biomassa.

A fração explicada pelos elementos inorgânicos mais o Black Carbon não passou de 40% da massa de $MP_{2,5}$, sendo o restante desta massa atribuída aos aerossóis orgânicos e à presença de água, mostrando que é necessário a medição

de elementos orgânicos para melhor identificação dos perfis das fontes poluentes e da quantificação de sua contribuição na massa do $MP_{2,5}$.

Para melhor entendimento da variabilidade das fontes poluentes, sugere-se ainda que as medidas sejam realizadas em períodos de tempo que considerem todas estações do ano.

REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, T. T.; DE FÁTIMA ANDRADE, M.; YNOUE, R. Y. Characterization of atmospheric aerosols in the city of São Paulo, Brazil: Comparisons between polluted and unpolluted periods. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 184, n. 2, p. 969–984, 2012.
- ANDRADE, F.; ORSINI, C.; MAENHAUT, W. Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in Sao Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 28, n. 14, p. 2307–2315, 1994.
- ANDRADE, M. de F.; KUMAR, P.; DE FREITAS, E. D.; YNOUE, R. Y.; MARTINS, J.; MARTINS, L. D.; NOGUEIRA, T.; PEREZ-MARTINEZ, P.; DE MIRANDA, R. M.; ALBUQUERQUE, T.; GONÇALVES, F. L. T.; OYAMA, B.; ZHANG, Y. **Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives** *Atmospheric Environment*, 2017. .
- ANDRADE, M.; MIRANDA, R. M.; FORNARO, A.; KERR, A.; OYAMA, B.; DE ANDRE, P. A.; SALDIVA, P. Vehicle emissions and PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 5, p. 79–88, 2012
- BELIS, C. A.; KARAGULIAN, F.; LARSEN, B. R.; HOPKE, P. K. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 69, p. 94–108, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.009>>.
- BLIFFORD, J. I. H. I. H.; MEEKER, G. O. O. A factor analysis model of large scale pollution. **Atmos. Environ.**, v. 1, n. 2, p. 147–157, 1967. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000469816790042X>>.
- BOND, T.; DOHERTY, S. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. **Journal of ...**, n. March, 2012. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jgrd.50171/full>>.
- BRITO, J.; RIZZO, L. V.; HERCKES, P.; VASCONCELLOS, P. C.; CAUMO, S. E. S.; FORNARO, A.; YNOUE, R. Y.; ARTAXO, P.; ANDRADE, M. F. Physical–chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 24, p. 12199–12213, 2013. Disponível em: <<http://www.atmos-chem-phys.net/13/12199/2013/>>.
- BROWN, S. G.; EBERLY, S.; PAATERO, P.; NORRIS, G. A. Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. **Science of the Total Environment**, v. 518–519, p. 626–635, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.022>>.
- BROWN, S. G.; LEE, T.; NORRIS, G. A.; ROBERTS, P. T.; COLLETT, J. L.; PAATERO, P.; WORSNOP, D. R. Receptor modeling of near-roadway aerosol mass spectrometer data in Las Vegas, Nevada, with EPA PMF. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, n. 1, p. 309–325, 2012.
- CALVO, A. I.; ALVES, C.; CASTRO, A.; PONT, V.; VICENTE, A. M.; FRAILE, R. Research on

- aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. **Atmospheric Research**, v. 120–121, p. 1–28, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.021>>.
- CARVALHO, V. S. B.; FREITAS, E. D.; MARTINS, L. D.; MARTINS, J. A.; MAZZOLI, C. R.; ANDRADE, M. de F. Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies. **Environmental Science & Policy**, v. 47, p. 68–79, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1462901114002081>>.
- CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 29, p. 4889–4902, 2001.
- CESARI, D.; AMATO, F.; PANDOLFI, M.; ALASTUEY, A.; QUEROL, X.; CONTINI, D. An inter-comparison of PM10 source apportionment using PCA and PMF receptor models in three European sites. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 15, p. 15133–15148, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11356-016-6599-z>>.
- CETESB. **Qualidade do ar no estado de São Paulo 2016**. [s.l: s.n.]
- COLLETT, J. L.; HERCKES, P.; YOUNGSTER, S.; LEE, T. Processing of atmospheric organic matter by California radiation fogs. **Atmospheric Research**, v. 87, n. 3–4, p. 232–241, 2008.
- COLLIER, C. G. **The impact of urban areas on weather** *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 2006. .
- COMERO, S.; CAPITANI, L.; GAWLIK, B. M. **Positive Matrix Factorisation (PMF) An introduction to the chemometric evaluation of environmental monitoring data using PMF**. [s.l: s.n.]
- CRIPPA, M.; CANONACO, F.; LANZ, V. A.; ÄIJÄLÄ, M.; ALLAN, J. D.; CARBONE, S.; CAPES, G.; CEBURNIS, D.; DALL’OSTO, M.; DAY, D. A.; DECARLO, P. F.; EHN, M.; ERIKSSON, A.; FRENEY, E.; RUIZ, L. H.; HILLAMO, R.; JIMENEZ, J. L.; JUNNINEN, H.; KIENDLER-SCHARR, A.; KORTELAINEN, A. M.; KULMALA, M.; LAAKSONEN, A.; MENSAH, A. A.; MOHR, C.; NEMITZ, E.; O’DOWD, C.; OVADNEVAITE, J.; PANDIS, S. N.; PETÄJÄ, T.; POULAIN, L.; SAARIKOSKI, S.; SELLEGRI, K.; SWIETLICKI, E.; TIITTA, P.; WORSNOP, D. R.; BALTENSPERGER, U.; PRÉVÔT, A. S. H. Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 14, n. 12, p. 6159–6176, 2014.
- FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications**. [s.l: s.n.]
- HENRY, R. C.; LEWIS, C. W.; HOPKE, P. K.; WILLIAMSON, H. J. Review of receptor model fundamentals. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 18, n. 8, p. 1507–1515, 1984.
- HETEM, I. G. *Quantificação da contribuição veicular para as concentrações atmosféricas de material particulado fino e Black Carbon em São Paulo*. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo, São Paulo, p. 96, 2014.
- HETEM, I. G.; DE FATIMA ANDRADE, M. Characterization of fine particulate matter emitted from the resuspension of road and pavement dust in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. **Atmosphere**, v. 7, n. 3, 2016.

HINDS, W. C. **Aerosol technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles.** [s.l: s.n.]

IPCC. Climate Change, Adaptation, and Vulnerability. **Organization & Environment**, v. 24, n. March, p. 1–44, 2014. Disponível em: <<http://oae.sagepub.com/cgi/content/abstract/24/3/269>>.

IBGE (Instituto Brasileira de Geografia e Estatística): <http://saladeimprensa.ibge.gov.br/noticias?view=noticia&id=1&busca=1&idnoticia=2704> , consultado em 28 de fevereiro de 2015.

ITO, K.; XUE, N.; THURSTON, G. Spatial variation of PM_{2.5} chemical species and source-apportioned mass concentrations in New York City. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 31, p. 5269–5282, 2004.

KIM, E.; HOPKE, P. K.; EDGERTON, E. S. Improving source identification of Atlanta aerosol using temperature resolved carbon fractions in positive matrix factorization. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 20, p. 3349–3362, 2004.

LEE, S.; LIU, W.; WANG, Y.; RUSSELL, A. G.; EDGERTON, E. S. Source apportionment of PM_{2.5}: Comparing PMF and CMB results for four ambient monitoring sites in the southeastern United States. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 18, p. 4126–4137, 2008.

LIN, Y. C.; TSAI, C. J.; WU, Y. C.; ZHANG, R.; CHI, K. H.; HUANG, Y. T.; LIN, S. H.; HSU, S. C. Characteristics of trace metals in traffic-derived particles in Hsuehshan Tunnel, Taiwan: Size distribution, potential source, and fingerprinting metal ratio. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 15, n. 8, p. 4117–4130, 2015.

MIRANDA, R. M.; DE FATIMA ANDRADE, M.; FORNARO, A.; ASTOLFO, R.; DE ANDRE, P. A.; SALDIVA, P. Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 5, n. 1, p. 63–77, 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11869-010-0124-1>>

NEWBY, D. E.; MANNUCCI, P. M.; TELL, G. S.; BACCARELLI, A. A.; BROOK, R. D.; DONALDSON, K.; FORASTIERE, F.; FRANCHINI, M.; FRANCO, O. H.; GRAHAM, I.; HOEK, G.; HOFFMANN, B.; HOYLAERTS, M. F.; KÜNZLI, N.; MILLS, N.; PEKKANEN, J.; PETERS, A.; PIEPOLI, M. F.; RAJAGOPALAN, S.; STOREY, R. F. **Expert position paper on air pollution and cardiovascular disease** *European Heart Journal*, 2015. .

NORRIS, G.; DUVALL, R.; BROWN, S.; BAI, S. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide. p. 136, 2014.

ONU (Organização das Nações Unidas): <http://www.un.org/en/development/desa/population/>, consultado em 28 de dezembro de 2017.

OYAMA, B. S. *Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo.* p. 107, 2010, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

PAATERO, P. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. In: Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1, **Anais...**1997.

PAATERO, P.; EBERLY, S.; BROWN, S. G.; NORRIS, G. A. Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 7, n. 3,

- p. 781–797, 2014.
- PAATERO, P.; TAPPER, U. *Positive Matrix Factorization - A Nonnegative Factor Model with Optimal Utilization of Error Estimates of Data Values*. **Environmetrics**, v. 5, n. April 1993, p. 111–126, 1994.
- PEREIRA, G.; TEINILÄ, K.; CUSTÓDIO, D.; GOMES SANTOS, A.; XIAN, H.; HILLAMO, R.; ALVES, C. A.; BITTENCOURT DE ANDRADE, J.; OLÍMPIO DA ROCHA, G.; KUMAR, P.; BALASUBRAMANIAN, R.; DE FÁTIMA ANDRADE, M.; VASCONCELLOS, P. D. C. Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 17, n. 19, p. 11943–11969, 2017.
- PÉREZ-MARTÍNEZ, P. J.; DE FÁTIMA ANDRADE, M.; DE MIRANDA, R. M. Traffic-related air quality trends in São Paulo, Brazil. **Journal of Geophysical Research**, v. 120, n. 12, 2015.
- RAMANATHAN, V.; FENG, Y. Air pollution, greenhouse gases and climate change: Global and regional perspectives. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 1, p. 37–50, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.063>>.
- REFF, A.; EBERLY, S. I.; BHAVE, P. V. Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using *Positive Matrix Factorization*: Review of Existing Methods. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 57, n. 2, p. 146–154, 2007. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10473289.2007.10465319>>.
- SALDIVA, P. H.; POPE, C. A.; SCHWARTZ, J.; DOCKERY, D. W.; LICHTENFELS, A. J.; SALGE, J. M.; BARONE, I.; BOHM, G. M. Air pollution and mortality in elderly people: a time-series study in Sao Paulo, Brazil. **Archives of environmental health**, v. 50, n. 2, p. 159–63, 1995. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/7786052>>.
- SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; DE FÁTIMA ANDRADE, M. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 116, n. 2, p. 257–263, 2002.
- SEGALIN, B.; KUMAR, P.; MICADEI, K.; FORNARO, A.; GONÇALVES, F. L. T. Size-segregated particulate matter inside residences of elderly in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 148, p. 139–151, 2017.
- SEINFELD, J. H. Air pollution: A half century of progress. **AIChE Journal**, v. 50, n. 6, p. 1096–1108, 2004.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. [s.l: s.n.]
- SILVA, M. F.; DE ASSUNÇÃO, J. V.; DE FÁTIMA ANDRADE, M.; PESQUERO, C. R. Characterization of metal and trace element contents of particulate matter (PM10) emitted by vehicles running on Brazilian fuels\hydrated ethanol and gasoline with 22% of anhydrous ethanol. **Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues**, v. 73, n. 13–14, p. 901–909, 2010.
- SOUTO-OLIVEIRA, C. E. et al. Multi-isotopic fingerprints (Pb, Zn, Cu) applied for urban aerosol source apportionment and discrimination. **Science of The Total Environment**, v. 626, p. 1350-1366, 2018.

- TENG, H.; KWIGIZILE, V.; JAMES, D.; KWIGIZILE, V.; JAMES, D.; MERLE, R.; QIAN, Z.; HE, Q.; LIN, H.-M.; KONG, L.; LIAO, D.; YANG, N.; BENTLEY, C.; XU, S.; BURNS, B.; KRACH, K.; COLE, C.; MANGUS, J.; BUTLER, H.; KRACH, K.; COLE, C.; MANGUS, J.; BUTLER, H.; LI, B.; ROBINSON, D.; LUKE-BOONE, R.; AGGARWAL, V.; LUKE-BOONE, R.; AGGARWAL, V.; HARRIS, B.; ANDERSON, E.; RANUM, D.; ANDERSON, E.; RANUM, D.; KULP, T.; ARMSTRONG, K.; SOMMERS, R.; ARMSTRONG, K.; SOMMERS, R.; MCRAE, T.; RITTER, K.; SIEGELL, J.; PELT, D.; PELT, D.; SMYLIE, M.; KIM, E.; HOPKE, P.; KUO, Y.-M.; WANG, J.-W.; WANG, J.-W.; TSAI, C.-H.; MUSSON, S.; TOWNSEND, T.; TOWNSEND, T.; SEABURG, K.; MOUSA, J.; MOUSA, J.; DU, K.; ROOD, M.; ROOD, M.; KIM, B.; KEMME, M.; KEMME, M.; FRANEK, B.; MATTISON, K.; MATTISON, K.; COOK, J.; SAX, S.; KOUTRAKIS, P.; RUDOLPH, P.; CERECEDA-BALIC, F.; GRAMSCH, E.; OYOLA, P.; NOEL, J.; BISWAS, P.; GIAMMAR, D.; BISWAS, P.; GIAMMAR, D.; JIMENEZ, J.; CLAIBORN, C.; LARSON, T.; GOULD, T.; GOULD, T.; KIRCHSTETTER, T.; GUNDEL, L.; GUNDEL, L. Source Identifications of Airborne Fine Particles Using *Positive Matrix Factorization* and U.S. Environmental Protection Agency *Positive Matrix Factorization*. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 57, n. 7, p. 811–819, 2007. Disponível em: <<http://secure.awma.org/onlinelibrary/doihandler.aspx?doicode=10.3155-1047-3289.57.7.811>>.
- THORPE, A.; HARRISON, R. M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. **Science of the Total Environment**, v. 400, n. 1–3, p. 270–282, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.007>>.
- THURSTON, G. D.; SPENGLER, J. D. a Quantitative Assessment of Source Contributions To in-Atable Particulate Matter Pollution in Metropolitan Boston. **Atmospheric Environment**, v. 19, n. 1, p. 9–25, 1985. Disponível em: <https://ac.els-cdn.com/0004698185901325/1-s2.0-0004698185901325-main.pdf?_tid=d299905a-cbad-11e7-9e26-00000aab0f27&acdnat=1510933489_0b698c802e9ab252a0adf9c345628d4d>.
- ULBRICH, I. M.; CANAGARATNA, M. R.; ZHANG, Q.; WORSNOP, D. R.; JIMENEZ, J. L. Interpretation of Organic Components from *Positive Matrix Factorization* of Aerosol Mass Spectrometric Data. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 9, p. 2891, 2009.
- UNEP/WMO. **Health Effects of Black Carbon. World Health Organization (WHO)/Convention Task Force on Health Aspects of Air Pollution.** [s.l: s.n.].
- WATSON, J. G.; CHEN, L. W. A.; CHOW, J. C.; DORAISWAMY, P.; LOWENTHAL, D. H. **Source apportionment: Findings from the U.S. supersites program** **Journal of the Air and Waste Management Association**, 2008. .
- WHITBY, K. T.; LIU, B. Y. H.; HUSAR, R. B.; BARSIC, N. J. The minnesota aerosol-analyzing system used in the Los Angeles smog project. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 39, n. 1, p. 136–164, 1972.
- YEH, H. C.; CUDDIHY, R. G.; PHALEN, R. F.; CHANG, I. Y. Comparisons of Calculated Respiratory Tract Deposition of Particles Based on the Proposed NCRP Model and the New ICRP66 Model. **Aerosol Science and Technology**, v. 25, n. 2, p. 134–140, 1996.
- YNOUE, R. Y.; ANDRADE, M. D. Size-resolved mass balance of aerosol particles over the Sao Paulo metropolitan area of Brazil. **Aerosol Science and Technology**, v. 38, p. 52–62, 2004.

APÊNDICE A

Neste apêndice estão os dados para os anos de 2012, 2013 e 2014 para o MP_{2,5}, BC e elementos-traço, Tabela A.1:

Apêndice A 1: Concentrações de MP_{2,5}, BC, medidos em µg/m³ e elementos traço em ng/m³, e a data e o horário de início de coleta da amostra. Continua

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
06/07/2012 19:00	11,4	2,8	59,9	16,6	343,3	454,2	10,8	930,6	12,8	433,0	123,8	19,4	0,6	3,6	2,1	349,9	0,9	11,7	52,5	--	0,0	8,3	7,5
07/07/2012 07:00	23,1	3,7	113,0	3,9	364,4	--	46,7	4515,8	23,6	525,6	257,9	20,2	--	5,5	15,7	496,6	2,2	15,8	98,1	2,6	2,5	4,1	32,8
07/07/2012 19:00	9,0	1,5	31,7	--	40,7	136,7	7,6	1240,5	20,3	228,0	36,7	0,0	0,5	1,8	--	53,4	0,7	37,9	26,1	--	1,6	0,3	16,4
08/07/2012 07:00	5,3	--	28,4	--	--	19,1	--	305,4	24,8	47,4	18,0	--	--	3,7	0,3	11,5	--	0,3	2,1	0,3	0,5	0,3	--
08/07/2012 19:00	9,2	1,0	154,5	12,9	17,1	118,9	29,4	3117,5	20,8	105,0	54,1	--	--	6,4	1,9	97,2	0,5	7,5	18,4	1,4	3,4	0,7	4,6
09/07/2012 07:00	8,3	1,2	148,2	--	23,7	212,4	15,6	1975,7	12,1	137,4	67,4	5,6	1,8	1,7	3,2	103,2	2,6	4,2	47,9	--	9,6	2,0	11,0
09/07/2012 19:00	14,5	1,7	167,6	37,1	54,1	216,1	12,7	2343,6	34,9	209,7	64,8	9,8	0,2	5,8	3,1	188,2	0,8	10,4	112,8	4,0	9,1	6,0	10,0
10/07/2012 07:00	14,8	2,9	118,9	58,8	204,7	589,6	29,2	2611,1	13,2	259,2	169,7	12,8	1,5	5,1	10,6	336,7	0,5	13,5	81,3	--	5,7	0,3	13,1
10/07/2012 19:00	28,5	8,6	69,0	40,9	468,3	1172,6	18,3	2350,6	30,0	858,2	254,7	52,6	6,1	6,3	29,2	701,6	3,5	27,0	160,5	3,0	4,7	10,1	11,1
11/07/2012 07:00	16,2	3,7	72,2	2,6	371,1	781,1	35,9	3018,1	13,8	561,9	208,7	35,5	2,8	8,1	20,3	432,2	0,4	12,1	80,9	--	2,5	3,3	8,2
11/07/2012 19:00	35,9	4,1	138,7	5,4	355,9	510,4	75,3	7496,2	74,4	1017,7	96,0	20,2	1,9	5,0	14,3	317,0	3,3	22,4	160,1	2,1	4,7	12,9	28,4
12/07/2012 07:00	21,4	4,8	112,3	18,0	405,0	781,0	36,3	2581,1	18,1	845,3	205,4	41,4	0,7	5,4	18,8	426,9	3,5	14,1	139,5	1,3	3,1	8,9	7,4
12/07/2012 19:00	7,6	1,5	34,7	22,5	74,4	358,0	5,7	1178,8	3,0	305,3	60,2	10,4	3,1	7,4	7,7	119,9	1,1	3,1	44,1	2,7	8,5	--	1,2
13/07/2012 07:00	8,1	2,0	54,7	--	168,3	488,8	7,9	1053,6	11,5	370,0	140,8	10,1	0,3	3,9	11,0	199,4	0,2	3,9	63,4	--	0,7	--	6,8
13/07/2012 19:00	29,2	8,1	92,4	4,8	240,4	420,2	11,4	1197,9	--	634,4	178,4	18,6	5,4	1,7	16,2	440,9	4,1	62,4	198,6	3,4	5,2	16,4	34,7
14/07/2012 07:00	16,3	3,6	215,3	55,9	362,2	477,5	7,5	1268,1	71,4	440,6	279,2	25,6	5,9	5,1	6,4	305,6	0,5	10,4	255,9	0,7	0,4	6,0	10,2
14/07/2012 19:00	26,3	4,7	202,5	7,9	143,7	277,9	24,7	2360,5	--	1084,4	64,5	10,4	1,2	1,8	21,8	388,3	1,3	29,8	291,7	0,1	0,8	8,9	48,8
15/07/2012 07:00	15,9	1,8	86,9	27,1	142,5	390,4	43,0	3738,0	15,8	501,6	88,9	4,8	6,9	9,0	8,9	227,8	0,1	10,9	77,6	0,5	1,9	6,1	16,9
16/07/2012 07:00	6,3	1,9	33,0	39,1	89,9	96,7	14,2	1559,6	7,2	72,0	61,5	13,1	--	6,0	7,2	170,7	0,1	4,2	29,4	--	0,7	--	3,1
16/07/2012 19:00	9,3	--	31,9	--	--	26,5	21,9	2430,2	6,2	92,2	22,2	8,7	0,5	4,6	1,6	156,1	1,2	4,4	57,4	2,8	5,0	--	5,5
17/07/2012 07:00	17,3	4,0	119,4	13,9	108,0	319,7	29,2	2485,1	18,6	160,2	121,7	18,1	0,1	2,9	14,6	301,4	0,8	13,5	149,6	3,4	2,0	2,2	--
17/07/2012 19:00	5,9	2,0	48,3	29,0	65,5	111,9	8,1	714,1	15,6	121,0	55,8	12,6	2,8	1,0	2,7	93,3	1,8	6,3	88,7	--	7,3	0,5	--

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
18/07/2012 07:00	6,5	1,4	23,2	57,0	84,1	196,2	9,0	1224,4	6,4	168,2	61,4	13,0	--	2,5	7,1	116,6	2,7	7,6	32,2	--	3,0	--	4,5
19/07/2012 11:35	24,4	4,9	143,6	29,7	247,9	336,8	34,0	2242,3	44,6	206,9	168,0	31,8	--	13,9	18,0	382,2	5,3	25,1	217,8	0,5	5,0	6,3	14,3
19/07/2012 19:00	37,9	3,4	175,3	--	61,4	143,7	64,4	7096,6	91,0	295,4	65,4	6,9	5,8	3,2	13,6	307,2	4,4	17,1	154,0	0,4	8,0	9,6	27,4
20/07/2012 07:00	13,7	2,8	26,2	20,2	156,9	268,9	22,3	2624,8	20,0	241,8	153,7	16,8	0,5	4,0	13,1	243,4	0,1	14,1	84,3	--	5,9	4,8	13,7
20/07/2012 19:00	46,1	9,9	187,1	3,2	252,7	467,9	25,1	2187,3	--	898,3	158,7	29,2	3,5	3,9	23,5	649,6	1,4	38,0	231,6	2,6	2,2	11,1	25,7
21/07/2012 19:00	29,5	5,5	118,9	74,4	289,9	401,1	19,8	1402,9	64,9	947,5	114,8	21,9	--	7,7	6,1	541,4	0,4	17,2	173,6	4,5	4,0	23,4	24,0
22/07/2012 07:00	21,5	3,7	140,6	75,1	300,8	397,2	7,4	1269,7	93,3	648,5	96,8	28,5	1,3	3,2	2,2	296,4	0,3	24,1	429,9	1,1	1,4	4,9	22,6
22/07/2012 19:00	56,3	9,7	318,1	45,1	407,2	648,9	32,0	2021,9	--	1325,1	133,0	41,3	5,3	1,9	10,2	548,7	1,5	45,2	618,5	0,8	0,4	33,9	53,1
23/07/2012 07:00	26,8	6,5	162,2	17,5	363,4	539,2	48,9	3727,2	35,8	588,4	156,8	21,6	3,8	5,2	13,1	511,4	--	23,4	184,5	3,6	--	12,1	26,9
24/07/2012 07:00	30,6	8,4	254,4	95,9	449,2	1051,8	42,2	2725,0	68,4	774,8	287,6	43,0	4,3	12,3	20,3	655,7	--	28,5	429,8	6,7	13,9	13,2	49,4
24/07/2012 19:00	29,6	7,7	275,5	63,4	438,2	1022,2	44,5	2491,0	34,9	882,0	183,5	31,2	--	2,5	22,4	477,8	1,5	18,1	110,6	--	1,4	10,8	14,9
25/07/2012 07:00	16,9	3,3	109,5	35,5	189,6	383,4	21,3	2439,0	7,7	407,8	107,1	28,1	0,3	2,6	4,4	210,6	0,0	8,2	88,7	--	2,1	10,0	15,6
25/07/2012 19:00	18,1	2,6	55,4	39,0	104,5	193,0	31,4	3485,4	10,3	250,9	24,5	8,0	0,4	3,9	--	115,5	0,6	10,5	89,6	0,9	3,9	6,6	10,2
26/07/2012 07:00	20,9	3,9	66,2	80,1	495,1	781,5	25,5	2501,3	15,3	571,1	280,6	33,3	1,8	8,0	12,4	463,2	1,2	11,7	69,5	1,5	5,6	4,4	2,6
26/07/2012 19:00	25,4	5,0	68,0	79,8	460,0	689,7	13,8	1679,6	38,9	771,1	252,6	29,5	1,4	4,4	13,5	516,7	0,4	23,0	112,7	--	7,0	6,8	19,6
27/07/2012 07:00	11,3	2,5	35,9	--	207,6	320,0	8,1	1610,4	7,4	304,1	129,5	11,2	0,2	6,2	14,6	255,0	0,8	11,7	59,1	1,9	0,8	--	4,2
27/07/2012 19:00	25,6	2,3	103,5	--	106,7	198,5	65,7	6054,0	15,2	240,7	46,2	7,1	2,1	2,9	4,8	194,3	2,3	11,2	118,2	--	6,1	1,7	23,4
28/07/2012 07:00	25,2	3,0	145,0	17,7	223,1	514,1	80,9	6378,8	14,8	462,1	110,0	22,6	0,8	3,7	11,1	366,8	0,4	15,1	101,4	4,1	11,9	11,4	13,6
28/07/2012 19:00	31,4	3,8	138,5	8,2	252,2	879,7	96,7	6535,1	23,6	622,4	102,6	25,9	3,1	4,6	22,6	464,2	0,7	21,9	166,8	6,6	7,0	3,8	26,9
29/07/2012 07:00	11,0	1,4	52,9	62,6	389,0	1217,0	7,8	1210,3	9,7	358,2	123,4	16,8	--	0,9	5,7	249,5	--	9,1	31,5	1,1	0,6	4,5	7,3
29/07/2012 19:00	21,2	2,9	61,5	--	244,4	558,9	19,5	2525,0	28,8	467,8	96,0	21,7	--	7,3	5,0	250,3	--	12,7	62,0	2,8	4,4	12,2	13,6
30/07/2012 07:00	4,7	1,3	21,0	7,3	68,0	99,3	1,1	912,2	4,2	55,4	51,4	1,5	1,0	5,0	--	76,7	1,1	3,6	22,2	--	4,4	--	7,7
30/07/2012 19:00	3,1	1,3	6,0	--	40,0	1,4	--	602,9	0,9	31,3	18,6	8,8	--	--	--	33,2	--	4,1	13,6	--	4,9	--	3,7
31/07/2012 07:00	10,5	1,7	115,2	--	71,1	199,4	22,0	3030,9	15,8	143,1	75,4	14,1	--	1,6	5,4	210,6	1,8	7,7	69,5	--	--	--	21,8

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
31/07/2012 19:00	11,8	2,0	98,6	1,5	93,2	148,2	20,8	2684,2	20,1	151,4	39,2	14,1	--	3,0	--	109,7	2,2	10,4	118,4	--	0,7	1,0	0,4
01/08/2012 07:00	13,8	2,5	114,4	38,7	132,5	371,1	32,8	3270,2	5,3	205,5	113,6	15,1	0,5	3,3	6,0	204,1	0,9	8,4	77,3	--	2,8	3,6	13,6
01/08/2012 19:00	38,1	--	163,7	1,4	174,4	323,8	39,4	3442,4	--	541,3	79,3	15,5	8,8	2,4	16,2	434,5	0,9	38,6	160,4	3,5	7,8	30,2	31,6
02/08/2012 07:00	15,3	4,4	103,2	13,6	211,5	519,7	29,1	2102,0	13,7	211,0	158,0	22,9	--	3,3	9,9	351,1	1,6	13,3	172,3	--	4,2	9,0	16,6
02/08/2012 19:00	17,3	5,6	50,4	16,0	254,1	748,7	7,4	1345,2	17,1	359,7	104,4	12,0	4,4	8,8	14,8	304,7	2,5	15,0	77,9	--	3,8	8,9	7,7
03/08/2012 07:00	11,6	2,7	92,2	9,5	246,4	498,9	5,4	1203,1	17,0	250,1	165,4	11,5	0,1	4,7	12,1	297,4	3,8	10,9	50,8	--	4,7	3,2	1,1
04/08/2012 07:00	12,8	2,6	90,6	26,0	340,4	408,9	6,4	1360,8	14,1	565,0	132,6	14,2	3,9	2,8	10,1	284,2	2,0	17,9	92,3	1,0	1,4	--	6,5
04/08/2012 19:00	42,2	--	183,7	64,2	484,4	487,0	26,8	2133,3	109,0	1391,3	143,8	28,2	5,5	2,4	7,6	346,2	--	--	302,3	5,6	8,9	20,5	20,5
05/08/2012 07:00	11,9	1,7	105,7	--	301,4	299,6	11,4	1562,3	13,6	472,2	52,7	12,9	1,0	1,1	0,7	121,0	2,1	11,4	71,7	--	1,0	3,4	4,0
05/08/2012 19:00	4,4	1,0	49,7	34,2	70,3	98,5	--	837,2	2,0	113,1	22,0	5,7	1,8	0,3	--	29,3	--	0,4	3,6	--	4,3	0,9	1,9
06/08/2012 07:00	11,9	1,6	177,5	36,3	68,8	227,3	26,7	3810,1	7,0	178,3	90,0	7,1	3,3	7,0	6,7	132,3	1,0	6,6	32,4	--	1,7	3,9	4,4
06/08/2012 19:00	20,4	2,0	200,6	--	78,4	221,2	66,4	6065,8	29,7	217,7	69,0	9,8	3,0	7,5	7,4	163,6	3,5	14,8	143,6	--	3,4	1,2	18,5
07/08/2012 07:00	16,8	2,4	221,0	10,4	213,1	314,3	53,1	5174,3	20,5	234,7	135,5	11,7	1,6	8,4	5,3	242,0	3,0	8,0	122,9	--	6,2	3,4	11,8
07/08/2012 19:00	20,6	2,2	116,7	--	97,8	212,4	48,9	4657,2	23,0	231,3	69,1	16,7	2,0	10,7	3,8	165,3	0,2	14,9	120,4	--	8,5	6,7	22,5
08/08/2012 07:00	20,7	3,1	244,3	63,4	240,0	625,7	48,2	4511,5	59,3	350,0	169,7	27,4	--	13,3	20,3	389,1	2,5	9,0	148,5	6,0	10,1	8,7	20,1
08/08/2012 19:00	32,7	3,4	177,5	5,8	52,4	230,5	67,4	6653,2	--	395,7	81,4	4,7	8,3	8,9	9,9	245,7	3,5	14,8	94,2	--	5,7	10,5	36,5
09/08/2012 07:00	26,3	3,8	203,5	--	288,7	925,8	47,4	4885,1	48,0	388,4	175,6	30,6	2,9	6,1	14,0	393,9	3,0	16,2	173,5	0,7	8,2	4,6	34,3
09/08/2012 19:00	73,3	--	192,0	--	215,6	758,9	81,8	7517,9	--	785,4	155,6	28,0	--	6,5	19,0	594,3	6,5	--	254,8	2,4	5,6	33,8	--
10/08/2012 07:00	27,5	5,1	239,8	36,8	408,9	1269,4	39,7	3173,2	81,7	566,0	193,4	25,6	3,2	7,6	17,7	443,7	--	20,5	303,2	--	10,2	10,0	35,2
10/08/2012 19:00	43,6	5,2	65,6	--	154,9	880,2	106,2	9544,2	118,4	595,9	84,2	17,9	8,1	13,5	12,5	519,4	3,2	19,0	87,6	--	3,9	15,7	50,5
11/08/2012 07:00	19,4	3,3	161,7	--	314,6	720,8	33,5	3372,2	35,5	335,7	136,7	20,3	3,5	7,9	14,2	325,8	2,6	14,2	172,0	1,1	1,7	6,2	33,3
11/08/2012 19:00	26,7	4,2	129,0	--	271,3	615,4	27,0	3720,2	36,3	665,3	106,4	21,1	7,3	9,9	15,5	354,3	1,2	13,5	74,3	1,3	3,7	9,0	17,5
12/08/2012 07:00	8,9	1,3	90,7	9,4	165,4	261,8	1,9	729,8	20,8	202,8	71,0	6,1	0,0	4,8	3,2	120,9	--	1,2	15,0	--	6,6	3,0	1,0
12/08/2012 19:00	46,4	8,4	226,3	--	322,8	760,8	23,5	2512,2	--	1018,6	126,5	18,4	6,2	8,5	9,2	442,9	2,8	30,6	339,8	--	2,2	36,9	44,7
13/08/2012 07:00	17,8	3,8	144,9	--	228,2	653,0	25,3	1861,2	44,9	307,6	137,8	15,4	4,2	9,1	10,8	310,1	--	8,4	162,9	2,2	6,7	3,8	20,5
13/08/2012 19:00	25,1	2,8	100,0	--	119,3	314,4	31,5	4009,8	57,3	274,2	40,8	10,3	4,1	5,8	0,7	104,4	0,4	5,7	36,5	--	3,8	6,2	30,4

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
14/08/2012 07:00	53,5	--	219,1	24,1	196,6	520,4	88,1	7931,7	16,8	370,6	172,7	26,2	5,5	9,1	15,7	305,3	2,3	16,6	122,4	2,1	2,0	6,1	13,3
14/08/2012 19:00	15,0	1,6	121,8	11,1	53,0	116,0	19,0	2817,8	15,0	171,2	50,4	6,9	2,7	4,5	4,5	87,8	1,4	9,7	101,7	--	4,4	0,7	15,8
15/08/2012 07:00	10,3	2,2	89,7	25,8	118,5	239,4	5,7	1652,1	11,4	172,5	91,6	4,5	0,6	10,4	0,1	161,5	--	7,0	48,6	--	6,5	--	8,9
15/08/2012 19:00	12,8	2,4	196,8	1,0	85,9	243,6	20,1	2004,4	27,4	278,0	55,2	6,8	2,5	12,3	7,5	166,8	0,5	10,2	143,6	--	6,2	4,7	14,0
16/08/2012 07:00	11,9	2,6	101,3	0,8	203,6	345,7	12,5	1897,6	15,6	174,7	122,3	19,0	0,7	7,4	10,9	250,2	0,8	12,2	119,4	1,7	1,0	4,2	13,6
16/08/2012 19:00	14,7	2,9	277,6	4,7	136,1	253,3	28,8	1968,3	95,5	319,1	100,9	13,1	--	0,6	5,1	232,4	2,7	19,7	342,1	6,7	9,5	7,6	19,4
17/08/2012 07:00	16,8	2,3	187,7	21,5	138,0	397,9	35,1	3970,7	21,2	268,6	131,0	15,3	3,2	2,8	13,7	285,6	2,4	10,2	129,6	--	2,2	0,1	15,3
17/08/2012 19:00	13,0	1,9	156,0	--	91,4	154,4	24,0	2710,5	19,4	209,6	65,1	10,6	1,9	2,4	5,7	158,0	1,9	8,8	99,1	0,9	5,7	7,2	5,6
18/08/2012 07:00	9,2	1,4	88,8	2,0	173,7	177,5	7,4	1098,6	11,8	157,4	68,2	10,1	1,4	5,1	4,0	136,7	1,4	10,5	55,9	1,8	10,1	--	7,3
18/08/2012 19:00	13,7	1,6	202,9	63,9	75,7	108,1	26,4	1729,8	22,5	239,2	61,5	10,7	--	1,7	--	79,6	0,9	9,2	71,0	6,5	9,0	0,7	14,8
19/08/2012 07:00	13,4	1,2	131,4	13,3	87,9	85,7	33,2	3548,4	5,8	265,0	67,2	6,5	5,2	0,7	5,0	163,7	1,6	6,2	44,4	0,8	4,2	3,6	16,5
19/08/2012 19:00	16,8	1,9	236,7	--	116,4	134,1	47,0	4479,6	27,2	395,3	65,8	5,6	7,2	3,8	5,6	179,8	1,8	16,0	158,2	2,9	4,4	6,7	24,4
20/08/2012 07:00	15,5	2,7	151,3	--	209,1	272,0	31,0	2499,8	17,3	307,6	134,8	6,1	0,4	1,3	10,7	244,1	1,9	7,8	83,2	2,0	2,4	2,3	20,7
20/08/2012 19:00	26,2	5,0	203,0	18,5	239,7	431,8	75,2	4387,5	67,8	540,0	109,9	13,1	3,4	3,1	10,5	359,5	4,0	24,7	234,0	5,9	3,9	32,8	34,7
21/08/2012 07:00	11,7	2,3	160,9	--	198,8	401,4	4,6	688,8	28,9	253,2	101,9	6,7	--	2,7	6,7	222,8	1,6	10,4	123,5	2,2	2,1	10,1	--
21/08/2012 19:00	23,1	5,0	325,3	33,1	309,0	523,3	67,7	1917,3	73,2	613,9	186,0	26,3	2,5	1,0	4,5	373,1	3,3	23,4	205,1	2,3	13,6	--	39,5
22/08/2012 07:00	15,0	2,5	259,9	47,2	165,1	653,5	21,7	2232,8	24,2	351,3	156,0	19,2	3,4	1,9	11,6	284,6	3,0	17,3	168,5	6,9	12,5	9,6	15,4
22/08/2012 19:00	14,9	3,1	272,4	17,5	188,7	303,7	19,5	1747,9	85,8	470,3	113,0	14,9	4,7	2,9	10,2	226,5	4,2	21,9	199,6	1,8	7,6	12,7	17,9
23/08/2012 07:00	16,8	2,5	185,1	58,1	187,5	328,4	33,5	3302,8	25,8	358,0	136,3	20,7	5,0	6,1	11,6	294,1	3,1	12,9	173,0	--	5,0	3,8	21,5
23/08/2012 19:00	33,4	3,8	161,5	18,8	111,3	227,9	70,3	6641,3	37,6	393,2	82,8	11,3	--	2,8	13,7	410,9	4,8	13,1	120,4	1,0	3,9	13,6	29,2
24/08/2012 07:00	12,8	2,5	111,0	--	163,6	338,3	11,6	1699,0	15,1	224,0	99,0	11,0	0,4	--	2,2	186,2	0,7	5,3	77,1	0,9	7,4	3,3	14,7
24/08/2012 19:00	23,8	3,7	273,3	36,9	150,7	295,9	41,3	4170,5	50,5	523,1	92,9	10,6	5,2	--	7,8	348,9	4,3	30,3	250,9	6,1	9,8	12,3	32,6
25/08/2012 07:00	11,4	1,9	126,4	51,1	131,9	363,0	8,3	1355,9	21,6	249,7	102,9	13,0	--	0,5	5,4	182,8	1,1	10,4	103,0	2,5	5,6	--	5,5
25/08/2012 19:00	16,7	1,6	160,8	--	50,5	217,4	40,2	4205,5	7,9	273,0	48,3	4,0	1,2	--	--	112,3	1,1	3,0	34,8	--	5,8	4,7	11,2
26/08/2012 07:00	11,3	1,3	208,5	--	45,1	168,8	21,9	2481,1	6,8	144,5	47,9	--	--	--	0,5	61,2	0,8	5,2	22,4	1,7	3,3	2,9	--
26/08/2012 19:00	25,1	1,9	154,4	27,3	81,0	158,1	68,0	6730,0	8,9	312,7	45,9	0,7	--	--	1,3	139,1	1,5	6,9	49,5	4,7	6,7	13,3	14,0

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
27/08/2012 07:00	21,8	2,7	159,5	--	180,7	329,2	64,9	6756,3	9,2	276,1	116,0	16,6	5,1	--	11,9	234,8	1,1	17,4	137,4	--	2,5	4,1	15,7
27/08/2012 19:00	4,4	1,1	5,0	1,7	12,7	--	1,1	877,2	4,5	24,4	13,5	7,4	--	--	2,6	12,0	--	3,0	6,7	--	1,8	--	1,8
28/08/2012 07:00	9,6	2,1	42,9	53,9	95,3	160,9	9,0	1403,1	3,0	133,7	77,5	12,0	1,5	--	4,0	114,4	0,8	10,5	47,8	--	2,6	--	4,6
28/08/2012 19:00	6,1	1,7	3,5	--	5,5	22,9	3,2	602,8	6,0	81,9	12,4	8,3	--	--	--	25,7	0,0	26,0	16,4	0,6	4,0	1,3	4,0
29/08/2012 07:00	4,4	1,4	6,7	--	35,5	60,2	--	571,6	4,3	38,6	55,0	0,9	--	--	1,2	40,5	--	1,5	12,3	--	2,8	1,9	--
29/08/2012 19:00	3,7	1,2	21,9	--	17,5	--	--	467,3	1,6	28,4	6,8	1,6	1,0	--	--	22,5	1,2	3,2	2,4	--	2,5	2,7	6,4
30/08/2012 07:00	5,1	1,2	47,4	--	30,7	43,7	2,9	818,9	5,4	43,2	43,5	8,9	--	--	1,2	35,5	0,5	3,3	18,4	--	3,3	0,2	2,8
30/08/2012 19:00	4,9	1,1	85,0	0,4	16,6	18,6	1,1	1356,4	19,2	47,0	28,8	6,9	1,2	--	4,2	54,9	1,2	5,5	40,2	--	2,7	2,8	5,1
31/08/2012 07:00	14,7	2,6	87,6	22,0	163,0	301,4	18,1	2331,0	16,2	264,4	119,9	10,9	0,6	--	11,6	180,4	2,2	10,9	78,2	1,7	2,2	0,8	13,4
31/08/2012 19:00	39,5	6,3	55,6	--	78,0	88,2	42,5	4431,6	--	365,1	47,1	8,3	3,0	--	7,9	153,1	1,6	10,0	57,2	--	2,1	13,5	9,7
01/09/2012 07:00	32,2	6,0	192,4	35,7	179,8	381,3	82,0	5478,6	37,7	490,0	193,9	25,9	2,5	1,1	9,3	362,2	2,7	18,6	148,6	0,1	--	11,5	20,8
01/09/2012 19:00	31,8	5,2	145,1	--	75,8	185,9	42,5	4722,9	38,7	526,5	86,9	11,5	4,7	--	5,0	247,5	1,9	23,2	105,7	3,1	4,9	6,2	14,9
02/09/2012 07:00	23,0	3,2	201,7	22,6	201,8	250,1	41,3	3971,0	21,4	565,1	101,0	9,2	7,7	--	5,5	212,2	4,7	17,2	93,0	1,1	6,1	8,2	9,7
02/09/2012 19:00	38,8	5,4	96,2	18,1	116,9	169,8	39,1	4389,1	93,7	614,8	72,1	11,8	0,8	0,7	--	224,4	2,6	--	80,7	4,1	2,7	11,5	54,7
03/09/2012 07:00	20,0	3,2	85,7	30,1	103,5	156,7	25,7	3431,0	17,8	382,0	86,9	14,0	0,5	--	5,1	167,3	1,8	33,6	57,7	1,2	1,2	4,3	18,5
03/09/2012 19:00	11,4	1,4	164,9	0,1	46,3	77,1	38,3	3336,6	14,1	213,8	41,4	6,5	2,5	--	1,9	67,9	--	3,7	34,4	1,0	2,8	3,6	1,3
04/09/2012 07:00	12,7	1,9	185,9	13,6	61,8	93,7	49,6	4379,0	13,5	161,9	119,3	10,1	--	--	10,1	315,0	--	6,7	68,8	1,4	0,9	--	5,8
04/09/2012 19:00	15,8	1,7	149,9	--	47,5	116,3	42,7	4065,2	4,4	238,9	49,0	5,6	2,6	--	0,9	165,8	3,1	7,9	68,2	--	2,1	4,9	14,2
05/09/2012 07:00	27,5	4,2	206,7	50,8	305,2	669,4	57,5	4960,0	21,6	529,9	180,9	29,2	1,5	--	9,9	401,6	0,1	9,8	97,4	--	1,8	8,0	16,9
05/09/2012 19:00	48,3	8,8	349,7	52,6	162,6	582,8	78,2	6670,6	91,1	774,0	142,3	21,9	0,6	--	19,4	507,3	3,2	33,0	222,7	--	11,4	16,4	33,8
06/09/2012 07:00	33,6	5,6	290,8	31,4	310,3	857,0	61,0	5418,8	49,9	685,9	192,5	27,4	3,5	--	19,9	472,4	3,1	21,9	289,4	--	--	7,1	20,4
06/09/2012 19:00	48,1	6,8	125,9	24,1	56,4	271,3	88,7	8754,7	78,9	615,9	98,6	21,9	6,2	--	9,6	350,3	2,0	13,6	88,7	0,6	5,4	14,4	29,4
07/09/2012 07:00	35,9	3,1	127,3	19,7	287,1	558,6	--	10208,0	28,6	709,7	99,1	17,4	4,1	--	17,2	640,6	2,9	35,5	79,8	5,1	8,7	8,7	22,9
07/09/2012 19:00	56,3	7,0	161,8	--	215,6	482,4	--	--	70,5	1001,3	91,0	18,2	8,3	--	19,3	506,1	3,4	28,4	115,5	3,4	3,8	15,4	39,0
08/09/2012 07:00	20,3	3,0	115,5	60,2	463,3	584,1	24,9	2879,0	20,8	681,7	197,5	22,2	0,8	--	4,0	354,7	2,5	26,4	60,9	--	2,2	5,7	18,2
08/09/2012 19:00	55,2	11,7	265,5	85,6	--	1039,7	39,9	2485,8	--	--	354,4	49,0	1,3	1,2	12,2	620,5	1,0	36,6	438,2	1,0	0,7	--	46,1

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
09/09/2012 07:00	24,1	2,9	113,3	68,3	489,7	652,3	27,1	2965,2	20,7	752,4	113,0	29,6	--	--	9,1	283,5	0,4	18,1	141,0	--	2,1	7,0	18,7
09/09/2012 19:00	12,0	1,3	33,6	--	58,3	115,2	35,5	2815,6	4,2	237,9	17,3	10,9	--	--	0,1	75,5	0,8	2,7	23,0	--	1,4	3,5	5,8
01/04/2013 19:00	22,9	3,4	338,7	9,7	78,7	324,0	77,6	8538,3	5,8	229,5	82,9	5,8	5,0	--	6,8	200,6	1,6	10,5	297,9	3,9	10,8	4,4	24,3
02/04/2013 07:00	15,5	4,4	108,1	13,4	165,5	432,1	21,5	2395,4	6,5	204,5	113,1	7,5	0,0	--	13,6	279,4	1,5	16,5	151,7	0,7	1,9	4,3	18,3
02/04/2013 19:00	17,6	4,5	305,7	--	126,0	442,0	57,5	3222,8	18,5	247,6	75,8	10,7	1,5	--	17,5	229,1	4,2	18,3	286,8	3,9	9,7	14,7	32,6
03/04/2013 07:00	14,5	4,0	185,2	--	75,2	404,8	41,4	2522,7	3,5	157,6	104,2	12,0	1,0	1,0	11,9	249,5	2,0	16,3	209,4	4,1	2,9	3,8	12,2
03/04/2013 19:00	15,4	3,0	164,2	--	50,3	414,5	56,0	4646,2	--	159,7	51,5	6,8	3,6	--	12,8	174,7	0,2	9,3	106,1	1,4	4,6	3,6	11,3
04/04/2013 07:00	8,1	2,5	69,0	16,6	117,2	366,4	19,6	1728,2	1,5	186,3	84,9	13,4	--	--	10,4	161,8	1,0	9,4	70,4	0,8	1,9	0,3	2,2
04/04/2013 19:00	10,2	3,1	53,1	4,6	132,6	290,7	12,7	1309,0	0,6	399,8	77,6	2,5	--	1,8	13,8	175,5	4,9	12,1	60,2	--	0,7	1,5	7,8
05/04/2013 07:00	4,3	2,0	10,8	3,9	50,5	128,4	0,9	373,5	1,8	81,9	70,1	6,4	0,1	--	10,6	150,7	2,2	7,2	27,1	--	1,5	2,7	10,5
05/04/2013 19:00	4,7	2,0	26,7	6,5	36,6	111,4	3,9	654,2	0,5	138,2	30,3	0,8	--	0,2	6,6	86,1	--	3,8	44,1	--	1,2	0,2	2,0
06/04/2013 07:00	5,7	1,5	29,3	1,0	109,0	133,6	10,8	1356,4	1,2	76,8	72,3	6,9	0,7	--	1,9	52,7	0,3	9,3	29,1	--	1,2	--	1,4
06/04/2013 19:00	25,6	3,6	202,8	--	71,3	141,2	68,4	7229,6	8,7	344,7	74,3	10,5	3,8	--	9,2	239,7	1,7	10,7	129,7	3,5	--	10,5	17,3
07/04/2013 07:00	19,2	2,5	148,9	--	87,6	156,2	48,8	5496,1	2,6	270,8	54,2	5,2	1,7	--	10,2	155,0	1,8	10,4	69,8	0,9	7,6	5,9	16,8
07/04/2013 19:00	13,7	1,6	89,1	--	44,2	140,6	55,6	5686,5	--	92,5	13,7	5,8	2,8	--	1,7	79,7	0,7	5,8	54,9	1,3	4,1	1,1	1,2
08/04/2013 07:00	15,9	2,3	120,0	--	55,3	279,4	54,4	6222,8	2,1	102,0	90,3	7,9	--	--	12,0	216,8	1,3	8,5	89,5	--	3,4	0,1	5,5
08/04/2013 19:00	9,1	1,8	104,9	9,0	70,8	123,5	30,0	3251,6	3,4	73,7	35,6	5,0	2,9	--	6,1	102,0	1,3	6,6	154,5	2,2	2,1	1,0	2,9
09/04/2013 19:00	8,4	1,5	129,6	--	44,8	162,6	19,2	2875,8	15,9	83,0	61,5	6,5	--	--	5,3	122,6	0,8	7,3	67,3	--	--	1,4	5,3
10/04/2013 07:00	12,7	2,8	192,8	27,0	50,7	207,7	41,1	3872,5	2,3	167,2	119,2	14,2	3,2	--	10,8	280,5	1,6	11,4	155,4	3,8	5,7	2,4	9,6
10/04/2013 19:00	14,1	2,1	184,3	42,8	40,8	135,5	59,5	5182,2	2,5	191,8	93,4	4,5	2,2	--	16,2	342,5	2,0	11,2	148,2	0,9	6,8	3,4	19,5
11/04/2013 07:00	12,3	3,0	93,0	19,1	101,9	231,7	20,2	2649,8	2,4	130,8	98,2	24,2	1,3	--	9,4	191,4	0,9	9,1	107,3	--	5,5	2,1	18,9
11/04/2013 19:00	10,1	3,9	94,5	0,5	83,1	257,0	20,1	1959,9	5,4	165,1	78,6	13,8	3,0	--	9,8	183,4	1,4	11,2	162,8	1,1	2,3	--	19,7
12/04/2013 07:00	8,7	2,7	35,6	--	300,2	260,2	10,3	976,8	3,0	148,0	103,7	12,8	0,9	0,3	10,6	163,9	3,3	31,8	41,4	1,6	3,0	3,0	0,6
12/04/2013 19:00	5,3	2,2	21,5	12,6	86,1	168,5	9,2	757,3	--	157,4	59,3	3,5	0,7	--	2,0	93,7	1,2	5,1	20,2	3,1	2,1	1,7	--
13/04/2013 07:00	3,4	1,8	12,9	10,3	39,2	67,5	1,7	395,5	6,7	69,6	48,0	5,4	0,6	--	5,1	60,3	0,6	7,2	24,5	--	1,9	0,3	4,4
13/04/2013 19:00	1,1	1,0	--	4,0	11,1	6,6	1,9	102,9	3,5	26,9	0,2	4,9	0,7	--	0,2	--	1,4	1,3	2,9	0,7	0,5	0,1	--

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
14/04/2013 07:00	2,7	1,2	87,1	11,8	2,0	27,7	5,0	678,9	20,3	38,9	7,3	--	0,3	--	1,4	11,3	--	2,9	5,2	1,4	2,9	--	--
14/04/2013 19:00	10,5	1,6	134,9	--	0,9	57,5	43,0	4196,4	1,8	76,3	19,6	--	1,7	--	5,1	62,0	1,1	5,6	54,4	1,9	3,2	1,5	1,0
15/04/2013 07:00	9,4	2,8	78,4	--	57,9	130,0	20,0	2190,5	6,0	79,7	82,1	7,4	--	--	3,8	135,5	0,8	9,1	60,5	2,4	0,6	0,5	1,8
15/04/2013 19:00	16,9	6,6	107,3	26,1	184,4	206,9	8,4	1148,9	20,8	281,2	62,6	14,3	0,1	--	12,2	195,5	1,4	22,1	128,3	--	0,0	15,8	16,4
16/04/2013 07:00	9,7	2,2	179,1	37,3	286,2	215,3	14,5	1815,3	2,7	181,5	109,6	5,0	--	--	8,3	114,4	1,5	7,6	123,4	2,1	1,5	1,9	5,7
16/04/2013 19:00	9,4	1,9	90,0	--	24,6	141,6	22,8	2801,5	6,0	126,9	32,7	6,5	0,6	--	5,9	106,2	1,6	8,5	73,3	2,4	3,1	2,7	1,3
19/04/2013 10:54	13,3	1,7	146,4	23,4	53,7	134,2	28,5	3098,0	2,6	114,5	66,2	8,9	0,2	--	6,5	175,9	1,6	5,2	50,8	2,3	2,6	--	3,1
19/04/2013 19:00	11,9	1,8	137,7	22,2	38,1	84,3	49,3	5115,6	--	137,5	68,2	4,9	1,1	--	9,6	236,8	1,5	1,9	68,4	0,5	0,4	0,2	10,9
20/04/2013 07:00	8,5	1,5	131,5	7,5	21,7	155,0	35,2	3110,4	6,2	105,0	87,4	4,0	1,0	--	8,5	158,7	0,3	6,0	59,1	0,8	0,5	1,0	6,8
20/04/2013 19:00	11,6	1,4	77,4	15,7	64,5	83,3	48,7	5209,7	--	139,9	41,2	7,2	5,0	--	6,0	89,0	1,1	3,1	25,6	1,9	2,5	1,4	3,3
21/04/2013 07:00	10,0	1,3	130,9	34,5	44,3	122,8	44,1	4606,6	3,0	166,3	68,8	1,6	2,0	--	7,1	202,8	0,5	6,5	54,2	--	1,7	0,1	8,6
21/04/2013 19:00	11,3	1,5	134,7	29,5	48,9	173,6	52,6	5369,9	1,7	309,8	82,9	--	1,7	--	13,7	363,1	0,5	3,3	61,1	0,8	0,2	0,7	13,7
22/04/2013 07:00	8,3	1,7	109,6	32,8	75,0	138,1	26,3	2674,4	10,5	88,5	100,3	6,7	0,2	--	8,2	163,5	1,1	6,8	66,9	1,7	0,6	--	0,0
22/04/2013 19:00	7,4	1,9	123,0	--	21,7	97,5	19,2	2561,5	15,0	177,7	51,3	3,4	2,8	--	10,0	140,5	0,8	14,2	110,2	1,9	1,7	1,4	10,5
23/04/2013 07:00	12,1	2,6	181,8	--	77,2	242,5	42,0	4260,1	7,6	195,9	149,4	11,4	1,9	--	7,6	269,9	1,5	9,6	107,1	3,5	1,7	1,1	9,5
23/04/2013 19:00	12,5	2,3	210,2	2,2	40,5	124,9	41,7	4627,9	13,4	419,4	97,1	5,0	0,6	--	13,8	375,4	1,2	10,2	141,6	--	4,5	3,6	17,1
24/04/2013 07:00	12,5	2,6	247,1	50,6	133,8	234,5	36,6	3582,2	4,7	193,9	124,6	15,2	0,5	--	15,0	249,9	2,7	7,3	160,0	1,8	9,6	2,5	15,5
24/04/2013 19:00	14,6	2,6	223,3	20,8	50,7	139,1	46,4	4711,4	18,8	733,0	116,6	7,2	3,3	--	12,4	413,2	2,1	10,9	112,5	4,2	3,3	2,8	29,2
25/04/2013 19:00	16,8	4,1	310,8	8,7	92,4	377,6	41,0	4324,7	28,6	298,3	134,1	11,2	4,0	--	13,8	224,5	1,7	24,5	168,6	7,1	--	10,8	27,3
26/04/2013 07:00	20,8	4,9	249,7	59,3	199,4	445,3	41,5	4493,2	14,3	297,6	147,9	15,4	3,8	2,0	16,2	331,6	2,0	13,8	201,0	6,0	2,9	5,6	21,8
26/04/2013 19:00	29,7	8,1	256,0	24,1	154,2	394,6	45,0	4284,9	30,8	513,9	113,9	21,7	5,3	--	23,2	511,7	2,0	45,7	286,6	4,4	6,0	9,3	39,1
27/04/2013 07:00	21,9	5,0	293,9	33,3	174,5	434,5	51,9	4911,7	23,7	400,2	136,8	15,2	1,5	0,5	16,4	345,0	3,5	30,8	261,8	2,3	6,5	7,0	26,2
27/04/2013 19:00	28,5	4,5	181,9	--	87,7	190,5	65,2	7782,6	32,6	373,8	58,5	3,3	7,0	--	5,0	180,8	1,4	25,4	444,9	2,7	3,3	13,0	43,2
28/04/2013 07:00	17,3	2,2	174,9	17,6	136,7	311,1	57,8	5996,9	7,7	294,6	75,3	8,0	6,8	--	7,3	197,2	2,6	15,5	91,1	3,4	4,2	2,1	8,9
28/04/2013 19:00	23,6	3,2	158,5	34,8	81,6	240,0	67,6	7532,1	14,5	372,1	70,8	10,9	4,7	--	18,6	354,5	2,8	16,5	174,6	0,5	3,0	3,0	20,4
29/04/2013 07:00	18,8	4,8	171,4	84,7	723,6	1560,2	34,2	4226,1	61,7	590,3	723,5	58,4	1,3	2,1	26,6	577,9	5,6	23,4	125,8	1,0	3,6	3,8	9,9

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
29/04/2013 19:00	48,0	11,8	180,8	76,2	451,3	1163,7	47,8	4634,8	40,9	1118,9	194,5	35,0	1,2	1,1	27,5	699,8	3,1	46,3	224,2	3,9	2,1	19,8	32,9
30/04/2013 07:00	26,9	8,0	139,1	63,0	492,0	1118,3	50,7	4423,7	12,1	682,9	209,0	40,6	--	2,4	27,7	502,9	3,6	27,4	205,9	0,8	4,2	4,9	16,5
30/04/2013 19:00	37,0	6,0	120,2	5,7	204,1	360,0	64,2	6404,6	18,4	577,7	95,6	18,5	3,2	25,4	9,4	327,9	1,1	29,9	90,4	1,7	3,8	6,9	22,2
01/05/2013 07:00	30,8	2,3	139,4	28,3	153,3	327,2	--	--	2,6	457,8	130,3	10,8	10,9	24,0	16,9	399,7	3,5	13,8	129,5	1,5	3,3	2,7	20,9
01/05/2013 19:00	26,1	2,0	117,3	--	130,1	199,7	--	--	--	407,6	83,1	7,0	8,3	17,1	16,9	296,6	3,2	7,2	113,3	0,8	4,4	5,1	23,3
02/05/2013 07:00	26,5	3,5	183,9	--	235,4	536,7	85,8	9023,8	6,1	389,7	152,9	17,2	6,8	11,8	19,4	365,3	2,4	11,8	175,3	1,5	2,9	2,3	17,5
03/05/2013 12:20	18,4	1,8	41,4	78,6	270,8	639,1	20,9	2320,5	3,2	288,5	111,8	13,0	--	17,1	9,1	170,3	0,2	6,7	33,3	0,7	1,8	0,8	0,8
04/05/2013 19:00	6,9	1,8	134,0	18,7	56,5	153,0	9,1	1034,3	12,1	67,4	86,8	11,2	--	21,2	4,1	129,9	1,2	5,7	39,0	1,1	4,1	1,1	4,9
04/05/2013 07:00	11,8	2,2	87,2	25,7	282,1	555,4	13,0	1697,0	6,4	387,7	128,4	13,4	--	24,0	13,2	234,8	1,6	4,5	35,1	--	0,0	1,2	3,7
05/05/2013 19:00	50,0	--	213,8	42,0	448,4	946,6	36,5	3532,8	74,6	1107,7	251,5	52,8	5,3	20,7	37,4	890,9	5,1	67,6	447,3	0,7	2,7	22,7	48,7
05/05/2013 07:00	20,5	5,9	216,0	76,0	432,6	750,2	18,6	1739,5	32,0	483,9	236,6	30,0	3,4	--	26,0	499,7	3,2	17,2	247,5	--	2,1	3,1	26,2
06/05/2013 19:00	42,9	--	156,0	52,3	557,9	1056,9	29,8	2060,3	71,3	1176,4	313,3	59,3	1,9	24,3	--	930,2	6,4	76,3	202,3	3,9	0,0	34,8	34,5
06/05/2013 07:00	17,9	4,3	256,5	40,2	349,0	610,4	20,3	1229,4	28,2	501,2	198,1	22,9	2,1	28,6	17,0	361,6	2,9	23,4	245,8	4,4	1,1	5,8	30,2
07/05/2013 19:00	20,9	6,7	99,3	57,0	439,5	634,7	16,9	1026,8	20,4	756,0	153,9	28,0	1,2	29,5	14,5	396,3	--	13,9	94,8	--	2,3	3,6	16,9
07/05/2013 07:00	19,3	5,9	100,5	39,5	424,3	683,8	19,9	1581,2	8,2	514,2	184,1	30,9	--	29,5	16,4	388,5	2,3	13,0	95,7	0,4	--	3,9	13,0
08/05/2013 19:00	2,5	1,2	12,8	2,5	20,0	61,5	2,9	283,0	2,6	39,2	26,6	2,8	--	27,9	1,2	23,7	0,3	5,9	10,4	--	1,2	--	1,8
04/07/2013 19:00	29,5	4,3	290,3	27,1	239,7	570,9	--	--	130,0	424,2	441,9	34,8	--	--	21,6	482,3	6,3	29,9	397,2	6,5	6,1	5,5	42,1
05/07/2013 07:00	16,1	4,1	220,5	67,5	201,2	451,6	13,5	1599,9	41,9	223,9	227,8	27,3	--	26,9	21,9	490,8	3,0	23,5	228,6	7,7	7,4	1,8	20,5
05/07/2013 19:00	39,6	9,7	499,0	97,0	389,0	772,7	26,1	1722,8	501,1	763,2	276,7	56,8	--	--	30,5	1020,9	3,9	59,5	--	--	--	18,0	--
06/07/2013 07:00	13,2	2,4	231,5	67,7	219,3	685,8	8,0	919,2	94,1	325,3	175,6	17,9	1,5	17,7	13,8	342,3	1,9	20,2	356,4	7,1	4,2	3,1	31,0
06/07/2013 19:00	38,8	8,0	195,8	54,8	450,8	952,7	23,4	1788,7	147,4	1032,7	261,6	30,2	2,0	--	19,1	587,0	1,9	58,1	175,0	2,1	0,7	39,5	57,3
07/07/2013 07:00	11,1	1,0	69,3	30,3	274,8	541,2	13,4	942,4	12,3	405,3	87,7	15,2	--	--	5,7	169,4	1,3	5,5	44,2	1,9	3,6	4,3	4,2
07/07/2013 19:00	35,9	6,0	137,0	57,7	309,9	555,5	22,2	2263,8	99,1	901,5	126,0	26,8	--	--	14,3	452,9	0,3	37,0	100,9	2,7	--	30,0	41,3
08/07/2013 07:00	3,1	1,3	13,5	42,2	42,9	112,6	0,5	304,5	6,0	34,7	52,3	7,9	2,5	35,0	1,2	60,7	0,7	4,2	16,8	0,5	0,4	1,2	1,6
08/07/2013 19:00	4,5	1,1	33,1	15,8	12,5	36,7	2,2	699,4	--	70,6	18,9	6,4	--	--	1,4	43,1	0,5	3,4	71,2	--	2,0	--	7,4
09/07/2013 07:00	10,3	1,3	79,6	--	24,4	88,8	30,5	4255,6	8,5	166,1	69,8	9,3	0,0	--	9,3	239,6	--	5,4	91,6	--	3,0	3,4	12,9

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
09/07/2013 19:00	5,5	1,2	115,4	46,3	56,7	84,4	7,8	1169,9	15,4	77,5	43,7	6,3	--	--	--	68,4	0,9	14,2	94,5	--	1,0	2,0	6,7
10/07/2013 07:00	12,5	2,3	222,0	59,1	168,3	290,0	29,7	3134,3	11,6	153,2	167,2	21,7	2,2	--	10,6	291,7	1,8	11,2	99,6	--	3,3	2,4	15,4
10/07/2013 19:00	16,8	2,5	277,5	33,2	141,4	322,3	29,8	3390,3	35,8	241,3	224,5	20,4	2,1	32,1	10,5	228,9	1,7	16,3	190,0	4,8	7,9	9,1	23,1
11/07/2013 07:00	18,2	2,8	243,3	61,7	212,3	363,9	43,8	4465,5	26,5	262,9	190,3	26,4	1,6	--	14,0	378,3	1,3	16,8	304,0	3,1	12,0	7,6	22,4
11/07/2013 19:00	28,4	5,5	298,1	89,6	197,4	535,5	53,5	5209,0	79,8	430,3	384,2	25,8	7,5	1,7	24,0	458,8	3,5	27,5	298,3	7,3	4,3	15,1	34,3
12/07/2013 07:00	17,4	4,4	230,9	68,1	272,6	641,8	13,2	1705,0	66,0	434,8	215,3	16,9	0,1	0,3	18,1	398,4	2,5	19,5	280,9	2,8	7,2	6,0	23,1
12/07/2013 19:00	61,0	--	412,1	71,3	637,7	1239,1	35,2	2693,2	--	1272,3	431,0	68,3	3,9	2,8	39,0	1174,2	4,3	--	--	3,9	1,2	--	59,4
13/07/2013 07:00	18,4	4,6	258,5	60,5	326,1	703,7	14,7	1830,3	118,0	497,9	217,8	19,5	--	1,6	20,3	398,0	2,5	50,3	437,3	--	1,1	5,6	32,8
13/07/2013 19:00	60,4	11,7	516,1	100,4	544,0	749,1	25,0	2473,2	--	1555,2	236,6	33,7	5,0	0,4	12,3	682,4	1,9	66,8	--	--	--	--	62,5
14/07/2013 07:00	24,1	5,2	224,9	42,4	389,9	676,9	21,2	1904,5	107,1	728,5	123,9	20,5	0,7	2,7	13,3	369,5	2,6	42,2	612,2	1,4	2,5	13,8	42,5
14/07/2013 19:00	31,1	7,0	185,8	10,7	298,2	557,1	32,6	3117,3	58,0	841,3	127,3	21,6	0,7	--	7,1	440,0	1,8	21,1	319,4	1,6	--	12,8	26,3
15/07/2013 07:00	14,4	1,2	24,9	40,0	31,1	71,4	2,3	372,1	--	31,6	22,3	1,5	0,9	0,5	--	19,7	0,4	3,4	10,7	--	0,5	5,5	0,8
15/07/2013 19:00	2,5	3,2	181,6	54,5	366,8	576,6	15,4	1928,2	19,2	389,8	170,7	18,9	1,2	0,6	13,4	243,1	1,9	9,9	197,9	2,6	1,1	4,3	11,2
16/07/2013 07:00	16,2	3,1	75,9	26,3	154,0	281,4	33,8	4113,2	7,6	150,8	116,9	21,5	1,5	--	12,2	241,0	1,6	12,0	88,2	--	4,6	1,8	12,0
16/07/2013 19:00	55,7	9,3	264,6	28,4	175,9	281,0	92,3	10168,9	--	816,0	113,7	19,9	3,0	--	21,5	518,7	4,7	33,6	481,4	6,9	8,7	24,5	62,0
17/07/2013 07:00	23,9	5,5	119,3	61,6	341,0	613,6	43,3	4089,2	22,6	663,9	203,5	22,2	2,5	4,0	14,5	395,4	5,9	19,5	135,1	3,2	0,4	5,4	16,0
17/07/2013 19:00	52,7	--	247,9	113,2	632,5	1098,3	41,0	3437,8	323,5	1393,5	384,5	49,4	4,8	5,8	41,5	910,2	4,2	46,8	383,0	2,0	--	24,8	29,1
18/07/2013 07:00	14,1	3,2	56,0	64,5	495,7	697,2	15,7	1411,5	16,5	688,9	184,9	39,3	--	--	11,9	375,6	2,0	3,6	60,5	--	--	4,6	2,9
18/07/2013 19:00	39,3	10,8	197,2	116,3	664,0	910,1	28,3	2075,5	108,4	1247,4	273,8	51,7	3,0	2,6	21,6	664,2	2,6	58,2	376,7	3,1	2,4	19,5	25,7
19/07/2013 07:00	25,1	4,6	244,3	124,8	276,2	484,0	60,1	6430,4	17,7	602,8	191,9	26,4	2,2	--	25,8	460,1	1,5	16,5	197,5	1,2	1,4	2,9	20,5
19/07/2013 19:00	22,8	3,9	182,0	31,3	185,8	287,8	40,3	4466,1	19,5	332,1	135,1	16,3	0,6	--	10,9	241,8	2,0	15,5	126,1	3,6	10,0	10,4	21,1
20/07/2013 07:00	13,4	3,2	99,2	46,7	320,2	447,4	22,6	1791,3	8,2	363,9	136,6	20,4	--	--	9,3	318,8	0,5	11,3	76,2	--	6,0	6,0	11,6
20/07/2013 19:00	10,6	1,9	66,1	50,4	344,0	578,4	9,4	1268,1	5,3	541,8	88,8	17,8	0,6	1,8	4,9	253,8	3,2	5,7	25,9	2,8	2,3	1,8	0,5
21/07/2013 07:00	10,1	1,6	58,1	53,6	388,1	588,3	19,1	1272,7	6,8	401,7	91,8	13,4	--	--	2,9	232,1	0,7	2,7	16,7	1,0	0,9	0,9	5,4
21/07/2013 19:00	6,4	1,9	49,6	50,3	100,2	191,3	2,0	787,1	2,0	216,3	45,6	10,6	--	--	0,0	104,9	1,3	5,8	22,1	--	1,4	1,7	6,6
22/07/2013 07:00	9,4	3,9	91,3	22,5	161,9	269,6	15,2	1615,4	5,8	223,2	136,7	16,3	2,1	--	7,6	218,1	0,6	8,4	99,4	0,6	1,3	0,6	9,3

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
22/07/2013 19:00	1,9	1,1	16,3	22,0	27,2	61,7	0,0	230,0	1,3	26,1	28,2	0,6	0,4	--	0,7	28,3	--	1,8	12,6	--	1,8	2,0	5,7
23/07/2013 07:00	10,6	2,4	52,3	40,4	28,3	139,1	27,1	2824,3	8,6	60,4	98,5	6,3	0,4	--	12,2	152,8	0,2	8,2	85,2	2,5	3,5	1,9	0,0
23/07/2013 19:00	3,5	1,3	23,9	26,2	26,5	54,6	0,9	648,3	1,2	67,7	25,8	2,7	0,3	--	1,0	31,5	1,2	--	20,3	--	0,7	1,3	3,3
24/07/2013 07:00	9,1	1,8	81,8	9,5	34,9	140,7	27,0	3095,1	5,8	128,6	76,5	7,7	0,4	--	9,5	159,0	1,5	6,1	54,4	1,0	2,9	0,9	6,4
24/07/2013 19:00	3,8	1,5	17,7	--	10,0	66,7	6,3	1019,5	2,0	65,6	26,6	0,1	0,1	--	1,2	40,5	--	2,1	8,1	--	3,5	0,4	2,2
25/07/2013 07:00	3,7	1,5	11,6	--	27,0	99,6	4,7	465,6	5,4	35,4	86,6	1,3	--	--	0,8	46,0	--	3,8	10,2	1,2	3,2	1,0	2,0
25/07/2013 19:00	3,9	1,4	84,1	51,6	13,3	35,1	1,3	709,2	16,3	53,7	19,9	--	--	--	0,1	25,1	0,5	13,0	7,2	1,0	1,6	0,6	1,7
26/07/2013 07:00	2,2	1,5	99,0	13,3	13,9	85,0	3,4	609,8	40,9	42,4	56,6	0,7	--	--	0,4	57,0	0,2	5,1	17,1	--	2,5	1,6	1,2
26/07/2013 19:00	6,7	1,6	165,1	47,6	--	47,9	7,3	1396,0	15,5	77,4	41,7	5,4	0,1	--	4,7	77,4	0,8	14,8	42,0	--	2,7	0,4	4,2
27/07/2013 07:00	11,5	1,8	214,7	42,7	84,2	229,2	28,0	3030,2	19,9	116,8	219,9	7,1	1,1	0,0	5,9	182,4	2,4	7,1	109,3	2,1	3,7	2,6	2,8
27/07/2013 19:00	28,0	4,1	147,3	32,6	61,7	101,3	38,2	4488,0	28,8	403,0	47,5	--	2,4	--	7,6	171,5	2,0	--	58,2	2,3	6,8	11,0	25,9
28/07/2013 07:00	17,4	2,8	179,9	6,2	92,9	156,3	29,6	3106,7	14,1	280,6	75,4	1,8	1,5	--	5,3	161,7	1,7	17,3	124,1	2,1	4,1	4,7	9,3
28/07/2013 19:00	22,1	4,5	104,7	--	42,2	105,7	26,1	2421,9	16,0	336,1	29,5	9,9	1,5	--	2,4	163,5	1,8	15,4	60,2	--	5,6	12,6	16,7
29/07/2013 07:00	10,8	2,9	144,5	69,6	134,0	250,3	16,0	1830,5	12,9	140,9	176,4	13,0	1,9	--	6,7	210,9	1,6	8,4	50,5	--	2,9	2,8	6,9
29/07/2013 19:00	27,9	7,1	81,4	20,1	63,8	155,7	25,9	3242,2	34,3	271,8	55,3	11,9	6,1	0,2	4,9	225,1	2,5	51,9	77,2	--	1,8	15,3	31,8
30/07/2013 07:00	23,6	5,7	365,7	46,7	232,0	610,4	48,6	4631,1	42,6	414,1	420,7	22,6	0,8	0,5	24,5	533,5	6,5	30,4	381,2	3,4	--	8,8	37,8
30/07/2013 19:00	41,9	9,0	332,3	31,1	202,9	488,1	80,5	7726,5	102,9	776,3	193,7	29,8	9,4	1,0	32,7	899,0	6,6	75,2	385,7	--	--	21,2	--
31/07/2013 07:00	21,2	6,1	221,5	92,4	295,5	819,8	30,0	2547,8	46,7	464,8	271,1	22,1	1,9	3,3	30,7	538,7	5,8	19,6	394,9	4,2	10,0	8,4	25,3
31/07/2013 19:00	58,7	--	336,9	169,0	886,6	1811,8	35,3	2235,5	406,1	1165,0	483,7	58,9	4,6	14,7	--	--	--	73,8	596,9	5,1	0,7	--	50,0
01/08/2013 07:00	26,3	9,3	204,2	105,9	478,5	928,1	29,0	2333,6	87,6	662,8	341,2	29,0	4,8	8,2	--	699,6	--	39,0	366,5	0,7	2,2	10,5	32,7
01/08/2013 19:00	61,4	--	281,9	108,8	657,3	1091,4	41,9	3081,9	159,6	1324,1	369,9	53,5	6,6	2,3	40,1	967,0	5,8	--	488,1	3,1	3,5	--	70,8
02/08/2013 07:00	23,4	7,4	160,2	118,8	470,2	970,9	21,1	2252,4	59,9	764,2	295,6	31,9	0,9	1,3	18,0	500,9	3,1	23,2	316,8	--	--	5,5	12,1
02/08/2013 19:00	54,7	--	214,5	97,3	606,2	1259,4	39,8	2693,5	81,8	1615,4	350,9	38,3	3,5	--	33,0	778,4	3,0	63,7	295,2	5,7	0,3	39,1	44,6
03/08/2013 07:00	19,3	4,0	89,6	89,4	382,7	734,2	16,5	1783,0	13,2	703,0	162,7	31,3	--	--	8,4	307,6	1,0	15,7	92,4	1,7	--	4,1	4,9
03/08/2013 19:00	27,5	5,3	143,2	48,7	253,5	728,9	30,5	2797,3	19,4	899,9	93,4	17,2	5,7	--	3,6	256,7	0,8	12,7	71,0	2,9	2,3	10,3	14,2
04/08/2013 07:00	16,1	2,5	51,9	104,2	486,0	1054,4	18,3	1544,7	6,0	673,8	134,2	31,7	2,4	--	4,6	282,2	--	9,5	41,2	--	0,7	4,2	10,1

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
04/08/2013 19:00	21,6	4,4	108,3	59,1	292,9	765,4	29,5	3167,1	12,9	726,2	91,2	19,6	1,8	0,5	8,2	231,5	0,5	14,1	60,7	0,4	2,0	8,7	12,6
05/08/2013 07:00	19,8	2,8	100,7	11,6	138,2	305,6	69,6	6972,6	4,9	298,1	107,4	14,9	1,0	--	14,9	241,1	3,1	8,0	80,4	0,7	2,4	4,1	12,7
05/08/2013 19:00	36,9	9,0	273,5	7,8	151,1	373,7	83,6	8251,5	33,4	779,1	109,5	20,3	4,5	0,8	23,3	588,8	1,8	30,0	212,2	5,5	12,6	13,2	44,3
06/08/2013 07:00	19,8	4,9	166,6	27,6	257,6	704,9	31,3	3573,2	7,7	332,8	153,8	11,7	2,3	1,1	14,5	330,3	2,4	14,4	285,5	5,6	4,0	7,3	18,8
06/08/2013 19:00	22,1	8,0	201,8	31,5	115,2	280,6	16,0	1707,8	80,9	355,7	91,8	21,0	0,6	0,8	10,8	358,0	1,4	38,2	263,5	1,6	4,6	9,1	30,2
07/08/2013 07:00	24,3	5,5	249,5	52,9	353,3	814,0	41,1	3787,1	19,2	500,8	190,9	25,5	3,8	1,5	21,4	424,3	6,3	20,5	325,5	6,0	12,3	6,9	23,7
07/08/2013 19:00	6,3	1,8	64,8	14,9	98,8	290,6	12,7	1116,6	7,1	187,6	79,3	8,2	1,9	1,5	3,1	103,4	1,0	5,4	58,8	--	3,8	0,8	5,5
08/08/2013 07:00	11,4	2,8	72,3	63,7	334,3	618,0	17,8	1412,0	5,5	282,7	159,9	20,0	--	2,2	18,3	312,7	3,0	8,1	48,0	--	--	0,4	1,0
08/08/2013 19:00	30,2	9,9	160,9	89,4	462,5	818,0	19,9	1757,6	29,2	851,8	280,9	35,5	2,0	4,5	19,0	567,5	6,9	35,0	144,3	--	--	12,1	23,3
09/08/2013 07:00	17,5	5,1	179,6	83,5	358,8	795,1	16,5	1251,0	16,8	561,5	201,5	20,6	1,3	0,7	14,4	369,2	3,4	18,5	168,8	2,0	10,2	6,0	17,7
09/08/2013 19:00	29,1	10,2	224,8	89,8	432,2	884,7	11,8	1360,4	83,0	865,7	300,4	43,6	1,5	3,2	15,6	581,6	5,6	39,2	280,0	3,7	6,8	13,7	20,8
10/08/2013 07:00	14,7	3,1	196,5	74,8	521,4	1001,7	9,4	1244,1	26,2	553,1	184,6	32,2	--	--	8,3	333,0	2,8	13,0	116,0	2,1	7,9	8,6	16,1
10/08/2013 19:00	10,1	1,6	50,6	25,4	279,5	513,4	11,7	1301,8	2,8	561,9	73,6	21,3	--	--	3,9	175,6	1,0	1,8	33,7	--	2,0	1,6	1,5
11/08/2013 07:00	9,2	1,4	50,5	22,3	173,4	256,1	4,5	921,9	11,9	284,3	82,1	4,0	0,1	--	3,7	68,0	--	4,3	25,0	2,2	4,0	2,3	10,1
11/08/2013 19:00	19,1	2,6	189,7	--	57,6	273,9	39,1	4656,4	82,2	608,3	129,6	--	6,1	--	14,7	400,4	7,5	22,0	223,7	5,2	4,1	8,5	43,1
12/08/2013 07:00	16,6	4,1	195,4	43,1	296,5	520,2	32,0	2360,2	51,3	532,5	180,7	15,7	0,2	--	9,6	333,6	3,0	12,3	265,7	3,0	4,4	7,5	15,7
12/08/2013 19:00	55,2	--	235,1	127,1	567,3	1130,7	--	--	288,4	1491,3	604,0	45,2	3,7	1,5	34,3	835,0	3,3	--	355,4	2,6	2,0	31,8	62,0
13/08/2013 07:00	27,4	9,3	305,2	88,8	525,1	887,5	27,8	2224,6	80,9	839,4	287,3	30,6	2,3	2,3	16,6	575,5	5,0	41,9	527,9	2,5	7,3	12,0	40,6
13/08/2013 19:00	19,7	4,4	151,6	25,3	218,3	543,2	24,9	2986,2	28,5	447,6	225,7	17,7	1,4	--	10,1	298,8	1,7	12,2	235,2	3,6	5,7	3,0	30,1
14/08/2013 07:00	3,9	1,3	3,8	--	52,9	114,1	3,6	186,0	1,5	21,2	38,5	--	0,6	--	2,8	23,6	0,3	1,8	8,6	--	1,2	0,5	2,4
14/08/2013 19:00	4,8	1,1	77,4	51,4	12,7	48,9	1,1	576,8	12,0	40,1	17,6	--	0,5	--	--	14,6	0,7	1,1	7,8	1,6	2,2	1,6	--
15/08/2013 19:00	4,9	1,4	90,3	34,9	46,1	113,3	3,9	912,5	18,1	61,9	135,4	2,8	1,0	--	6,4	57,6	1,5	4,4	98,6	0,7	2,3	2,7	2,9
16/08/2013 07:00	11,2	2,3	220,0	7,4	96,2	227,1	30,3	3364,6	15,9	193,9	133,4	10,7	2,2	0,7	12,9	257,1	2,1	11,9	166,3	4,1	3,9	3,0	35,0
16/08/2013 19:00	15,5	1,5	163,9	41,8	14,8	66,5	79,9	8313,2	2,0	280,4	47,5	3,9	7,4	--	7,9	243,8	2,0	5,1	54,1	3,8	2,2	3,3	39,0
17/08/2013 07:00	14,1	1,6	78,0	30,8	36,5	71,7	61,7	7307,1	--	211,9	59,3	8,5	4,4	--	9,4	188,5	2,3	3,6	33,2	3,6	0,2	0,2	31,8
17/08/2013 19:00	7,0	1,0	61,6	33,0	20,4	70,8	25,1	3316,7	2,6	76,8	38,8	--	1,4	--	1,5	62,2	0,3	3,1	29,5	--	--	1,8	0,4

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
18/08/2013 07:00	6,2	1,1	75,9	33,7	81,1	268,7	19,2	1830,0	7,1	85,1	56,6	2,4	--	--	4,1	49,6	0,1	5,0	40,6	--	0,9	--	8,4
18/08/2013 19:00	5,4	1,2	129,0	58,7	58,3	76,6	10,6	1197,3	16,8	91,1	28,4	3,0	--	--	4,7	49,0	1,0	6,7	88,1	3,7	3,8	1,0	0,3
19/08/2013 07:00	14,0	2,3	177,2	38,2	129,4	250,6	49,8	4955,6	5,2	177,9	94,0	10,1	2,8	--	15,0	235,4	2,4	9,4	120,7	1,8	7,5	2,1	16,2
19/08/2013 19:00	13,5	1,6	268,5	58,2	78,2	268,8	39,5	4487,2	26,0	214,9	243,5	8,6	1,2	--	5,3	133,3	2,5	7,2	174,4	1,5	9,2	2,4	15,5
20/08/2013 07:00	14,1	2,0	130,2	45,8	133,3	255,3	36,3	3670,1	10,0	205,3	102,8	7,7	1,9	--	11,9	252,6	2,4	5,3	112,0	4,1	2,6	1,8	8,8
20/08/2013 19:00	24,5	3,5	296,5	40,3	125,3	399,2	47,8	4885,2	88,7	486,1	378,0	3,9	8,4	--	8,1	240,5	5,3	12,5	427,4	4,5	10,1	8,1	30,5
21/08/2013 07:00	15,9	3,1	148,5	42,4	177,5	440,4	22,7	2204,7	18,0	363,7	150,3	12,9	0,4	0,5	12,3	239,9	2,3	8,5	212,8	3,4	4,5	4,0	6,1
21/08/2013 19:00	46,4	--	499,5	136,5	564,8	1214,4	28,9	2169,1	399,1	1278,5	619,6	37,8	3,0	2,1	31,2	802,5	3,2	67,3	593,2	--	9,5	35,3	49,9
22/08/2013 07:00	11,8	3,1	105,9	26,0	252,9	713,7	8,5	910,5	26,0	380,6	169,6	17,2	0,7	--	14,9	247,2	2,3	9,8	203,8	2,7	2,1	2,0	8,7
22/08/2013 19:00	32,5	10,5	187,0	47,0	473,4	1059,5	13,3	1238,0	175,9	1073,8	561,1	30,1	3,0	--	19,1	604,7	1,2	30,2	185,8	1,0	1,4	13,5	18,8
23/08/2013 07:00	16,4	4,1	124,4	77,0	219,8	532,4	20,0	2260,9	12,7	523,4	128,3	20,8	3,6	0,2	11,9	245,9	2,7	9,6	82,6	0,7	1,7	5,1	11,6
23/08/2013 19:00	7,6	1,3	48,7	15,6	48,5	150,3	25,8	2857,8	2,2	158,9	17,1	5,1	1,7	--	2,5	98,3	1,0	3,0	56,0	--	1,4	1,6	4,2
24/08/2013 07:00	19,4	2,7	150,1	--	142,1	407,7	62,4	6752,3	9,8	431,0	140,4	10,7	2,9	--	7,7	265,1	2,9	12,5	142,8	4,0	4,9	4,6	23,2
24/08/2013 19:00	22,5	3,9	135,7	22,1	44,7	92,2	32,6	4685,8	21,0	456,3	38,6	9,0	1,4	--	9,0	239,8	2,5	9,9	96,2	1,5	2,4	9,0	17,0
25/08/2013 07:00	17,1	2,6	175,8	31,2	221,9	532,1	21,9	2298,2	15,2	539,3	95,8	15,7	2,9	0,2	7,4	196,4	0,9	9,6	106,9	1,4	6,2	5,4	16,4
25/08/2013 19:00	19,4	4,0	108,3	50,1	273,9	563,2	11,9	1565,4	15,6	556,5	104,8	14,8	1,0	--	10,0	263,6	3,1	20,0	46,1	1,8	1,5	13,1	17,6
26/08/2013 07:00	13,5	3,0	59,3	39,0	218,1	424,0	14,9	1701,5	6,2	362,9	109,0	13,0	0,4	--	5,1	189,1	0,7	9,3	47,4	--	0,1	3,2	1,6
26/08/2013 19:00	12,6	2,7	27,9	26,1	142,3	290,9	10,0	1358,6	6,9	409,5	51,9	11,0	--	--	6,1	94,4	1,4	13,0	35,5	--	0,8	5,7	8,1
27/08/2013 07:00	5,5	1,6	21,7	6,2	96,5	194,7	8,3	1131,1	2,6	189,7	47,7	2,8	--	--	0,6	75,8	1,2	2,9	27,9	0,5	1,9	--	3,1
27/08/2013 19:00	7,3	1,7	29,7	26,1	51,2	111,5	7,7	976,0	5,4	208,9	36,4	5,5	1,5	--	2,6	77,9	1,3	4,5	47,6	1,6	2,6	3,7	3,9
28/08/2013 07:00	9,7	1,6	93,0	18,6	40,7	150,1	24,5	3261,9	9,0	106,4	71,9	1,2	1,3	--	7,6	154,1	0,4	7,4	76,0	0,7	--	0,5	7,1
28/08/2013 19:00	14,4	1,6	158,8	9,7	54,8	158,2	38,7	4705,3	17,6	213,9	123,7	6,8	3,5	--	8,1	126,0	1,6	4,0	147,7	--	8,5	3,8	15,9
29/08/2013 07:00	16,8	2,8	167,3	78,7	175,1	333,0	35,8	4374,0	25,8	311,1	142,0	14,1	3,2	--	19,1	290,6	3,3	10,5	158,1	2,5	4,0	7,5	19,1
29/08/2013 19:00	28,0	3,9	197,6	9,7	98,2	234,8	80,0	9836,9	56,1	498,7	129,8	4,6	8,0	--	15,8	313,1	4,5	14,9	167,0	1,5	9,7	9,7	33,3
30/08/2013 07:00	20,6	3,9	206,7	27,4	221,3	602,9	41,1	4663,2	45,9	341,1	195,0	17,8	2,6	--	12,5	365,6	1,8	14,0	196,1	5,3	13,5	10,2	26,2
30/08/2013 19:00	40,5	9,8	399,0	67,8	270,9	648,2	80,2	6443,9	197,0	1008,5	203,5	23,1	--	0,5	28,0	713,2	6,1	76,3	394,2	4,1	5,3	21,9	71,5

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
31/08/2013 07:00	17,6	4,0	222,6	21,7	289,6	724,3	21,2	2232,8	73,2	512,5	173,5	16,6	3,3	0,1	15,1	293,4	2,1	17,0	250,1	3,0	7,6	5,2	18,8
31/08/2013 19:00	41,1	9,4	263,3	57,1	431,7	799,8	47,9	4913,8	71,6	1296,4	210,7	18,6	6,5	--	27,9	672,5	3,2	20,6	191,0	5,3	1,9	18,6	50,8
01/09/2013 07:00	25,0	3,5	121,8	47,3	351,6	512,6	19,5	2609,3	33,3	833,2	112,8	20,0	1,3	1,5	13,9	289,4	1,3	11,2	123,0	0,7	4,1	7,4	20,6
01/09/2013 19:00	23,2	3,5	118,1	38,3	237,2	441,2	45,9	5262,6	10,7	730,4	111,0	11,0	4,0	--	17,6	343,1	1,8	8,7	70,1	2,1	1,4	6,4	25,0
02/09/2013 07:00	21,4	4,3	99,0	64,6	416,9	663,3	17,5	2007,6	14,5	673,3	197,6	23,3	1,2	3,0	16,3	364,8	2,9	14,3	95,2	2,4	0,8	4,9	8,7
02/09/2013 19:00	36,1	9,5	94,8	64,4	507,4	830,7	25,8	2511,7	39,9	1165,4	225,9	26,7	3,9	0,7	13,8	537,6	1,5	24,5	135,2	2,0	2,6	12,8	27,7
03/09/2013 07:00	21,1	5,0	124,0	63,1	403,5	455,3	15,7	1881,2	18,4	586,7	152,6	11,3	1,4	--	16,3	249,2	3,1	7,3	136,5	2,4	2,7	3,3	8,8
03/09/2013 19:00	14,4	2,8	50,7	22,0	76,7	195,3	12,6	1876,2	6,9	361,0	47,2	8,2	--	1,8	12,3	164,1	2,9	5,1	48,6	1,8	0,4	0,9	6,7
04/09/2013 07:00	2,9	1,1	0,9	0,8	29,1	75,7	0,8	201,0	--	15,8	30,3	2,0	--	--	3,9	25,5	--	--	7,9	--	0,1	0,2	3,1
04/09/2013 19:00	4,2	1,2	46,8	--	--	63,5	6,3	1081,3	1,8	42,3	19,5	5,0	--	--	2,1	53,0	--	6,3	47,6	0,8	4,2	0,8	4,8
05/09/2013 07:00	11,9	1,8	77,8	37,7	93,7	119,0	41,2	5283,2	2,5	139,2	109,4	11,2	0,9	--	13,2	222,8	3,6	6,6	77,1	--	1,7	0,7	6,9
05/09/2013 19:00	4,6	1,4	173,5	41,6	53,2	79,5	22,5	1824,0	17,1	100,8	32,9	2,5	--	--	2,8	60,9	1,3	9,0	125,8	2,2	7,5	2,9	8,6
06/09/2013 07:00	12,2	2,0	177,1	35,5	92,1	204,9	35,0	3389,3	10,2	152,2	133,2	5,7	0,9	--	7,0	153,8	1,4	13,2	103,1	--	6,5	4,9	26,3
06/09/2013 19:00	9,7	1,3	144,5	27,9	82,4	82,5	28,2	3596,9	0,7	128,5	41,1	6,9	2,9	--	4,2	76,8	1,5	5,2	56,3	1,4	3,7	3,3	6,6
07/09/2013 07:00	13,7	1,4	120,1	30,7	76,3	126,1	41,6	4555,9	3,3	167,8	59,4	7,8	2,6	--	6,7	117,5	1,1	7,7	33,1	--	2,9	1,2	5,4
07/09/2013 19:00	17,8	1,9	210,3	50,6	45,5	105,1	50,4	5179,4	8,3	314,0	40,5	1,2	2,3	--	4,2	160,0	1,6	5,5	85,8	2,6	--	3,4	13,8
08/09/2013 07:00	12,6	1,5	114,8	19,7	86,2	196,2	26,8	3253,3	2,9	264,8	50,2	2,3	0,8	--	6,2	92,8	--	4,8	43,1	2,9	8,4	3,3	8,7
08/09/2013 19:00	21,3	4,9	233,3	47,6	171,8	361,6	14,8	2289,2	25,3	626,9	114,7	18,2	--	--	7,7	276,8	2,2	19,5	144,5	5,9	7,5	9,4	20,7
09/09/2013 07:00	21,2	3,9	210,0	--	178,3	407,9	42,7	4485,3	11,9	467,6	175,3	14,7	4,4	--	17,0	352,1	2,8	15,6	187,5	3,0	6,0	1,4	27,8
09/09/2013 19:00	24,9	4,5	171,0	--	132,5	374,7	75,5	8096,0	12,1	468,3	122,7	15,9	--	--	16,1	393,7	6,8	18,5	135,7	5,5	2,1	7,6	30,4
10/09/2013 07:00	22,5	3,8	275,7	--	197,7	459,3	67,4	7123,1	12,5	459,4	206,5	16,7	5,9	--	17,6	395,7	2,5	12,7	182,3	5,6	12,0	5,0	28,9
10/09/2013 19:00	33,3	3,0	211,4	--	90,8	213,9	--	--	8,7	443,6	112,3	11,2	--	0,4	17,0	350,9	5,9	12,3	159,9	3,2	4,9	4,9	45,9
11/09/2013 07:00	24,4	3,0	163,7	31,0	157,6	329,7	73,9	8251,0	8,1	374,3	141,3	11,5	4,4	0,3	17,1	336,8	3,7	10,5	159,8	--	8,2	5,0	25,5
11/09/2013 19:00	33,0	7,0	223,9	24,7	149,0	382,0	--	9365,1	19,1	520,3	211,7	15,0	6,3	--	13,9	426,7	2,6	19,8	164,4	8,2	6,3	11,1	31,8
12/09/2013 07:00	10,8	2,2	79,8	--	153,6	300,9	14,3	1191,7	5,0	232,5	97,4	13,3	--	--	8,3	159,6	--	5,1	74,7	--	0,9	2,7	9,4
12/09/2013 19:00	36,6	9,7	211,3	12,3	315,9	559,8	41,1	4931,7	28,3	797,2	249,8	16,9	5,7	3,9	23,4	544,0	5,5	29,2	182,7	1,7	5,6	11,6	46,1

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
13/09/2013 07:00	14,8	2,8	164,0	26,0	170,0	403,8	33,7	1506,5	11,8	261,1	138,1	10,8	1,4	1,7	18,5	277,6	2,4	12,1	168,6	1,0	2,4	5,9	12,9
13/09/2013 19:00	25,8	5,9	463,0	76,0	337,1	870,0	32,5	2089,5	164,3	811,5	566,4	22,6	3,1	--	20,6	433,4	3,7	40,2	398,5	5,8	12,9	11,6	32,1
14/09/2013 07:00	15,9	3,0	136,9	36,8	254,7	462,9	15,7	1448,5	25,8	421,3	152,7	17,3	--	--	8,0	255,3	2,1	20,3	215,5	2,5	6,6	5,4	2,5
14/09/2013 19:00	43,7	8,3	298,5	83,3	323,7	462,7	47,7	2186,3	92,8	1491,9	230,2	18,0	1,0	--	17,7	528,8	1,0	28,2	256,4	5,0	6,8	--	27,9
15/09/2013 07:00	18,3	2,7	122,9	17,6	220,5	382,4	18,5	1313,3	16,7	574,7	93,1	11,8	--	--	7,2	185,5	2,1	21,6	161,8	--	2,1	5,7	19,1
15/09/2013 19:00	37,4	8,7	255,1	63,6	359,3	642,2	24,6	2360,6	49,4	1321,1	167,8	25,3	3,1	--	22,5	549,5	2,2	14,6	213,8	6,5	5,5	17,7	23,7
16/09/2013 07:00	20,6	4,2	211,4	56,3	328,0	575,1	17,3	2333,4	18,3	601,4	173,4	16,7	6,5	--	15,5	285,5	2,2	6,8	97,7	4,4	2,4	6,8	7,2
16/09/2013 19:00	16,3	2,0	178,4	40,1	104,6	169,4	33,7	3643,5	8,9	227,3	87,7	15,5	0,1	--	2,9	104,7	1,9	7,4	70,6	2,8	4,7	4,9	3,8
17/09/2013 07:00	13,2	3,7	62,2	1,0	158,9	359,5	9,5	1457,5	5,3	393,4	103,6	12,8	--	0,4	16,3	253,5	1,9	9,4	87,4	--	1,9	3,9	11,8
17/09/2013 19:00	3,8	1,3	20,7	8,3	44,7	83,8	--	408,1	--	106,7	18,9	--	0,8	--	1,0	43,2	1,2	5,1	22,4	--	5,5	2,9	6,6
18/09/2013 07:00	15,3	2,0	79,8	4,8	19,7	105,9	47,8	5528,5	5,6	93,0	65,6	5,7	--	0,2	10,4	254,9	3,0	11,4	72,8	1,9	1,6	1,6	4,8
18/09/2013 19:00	8,8	1,4	37,7	--	14,8	68,0	29,1	3291,2	--	101,3	41,9	--	0,5	--	7,4	188,3	--	1,6	29,1	--	2,5	0,4	17,4
19/09/2013 07:00	11,3	2,2	53,1	--	75,9	136,9	36,9	4646,5	0,6	98,2	62,0	6,8	1,9	--	6,5	285,3	2,4	8,8	95,8	2,3	--	0,9	4,5
19/09/2013 19:00	10,5	2,1	89,9	--	38,6	104,1	36,2	3880,2	6,7	139,4	58,0	11,1	4,2	--	13,8	460,3	3,2	7,1	120,3	2,7	3,0	--	13,6
20/09/2013 07:00	14,6	2,6	111,2	--	81,2	218,6	47,6	5109,5	2,0	256,7	75,6	5,7	1,5	--	11,3	247,9	1,3	8,2	126,5	1,7	3,3	1,6	12,7
20/09/2013 19:00	21,2	6,4	231,8	26,6	100,6	290,6	36,3	3503,2	27,4	319,6	88,7	8,8	2,4	--	11,9	288,6	0,7	24,1	260,6	4,3	6,5	14,6	28,8
21/09/2013 07:00	8,4	1,7	110,1	45,0	264,2	710,0	11,5	1235,0	13,0	342,8	170,5	14,6	--	--	3,8	198,8	0,7	4,5	45,1	1,2	--	2,1	--
21/09/2013 19:00	11,9	1,7	71,7	6,3	106,1	345,9	22,8	2626,7	2,6	292,5	48,2	--	--	--	3,3	100,0	1,2	4,9	30,8	1,7	--	2,8	4,1
22/09/2013 07:00	19,7	2,3	145,5	11,3	95,9	329,8	66,2	6468,0	1,8	463,9	79,7	8,3	--	--	6,7	247,4	1,7	7,5	85,8	--	12,3	2,9	21,2
22/09/2013 19:00	2,6	1,2	15,7	17,9	20,7	55,0	4,5	626,2	1,2	47,7	26,7	--	--	--	--	24,7	--	--	13,1	1,0	1,2	--	--
23/09/2013 07:00	8,1	2,7	65,0	--	88,5	193,7	9,0	949,1	3,1	108,0	83,0	6,6	--	--	9,7	177,6	1,9	8,9	58,5	1,6	3,9	--	--
23/09/2013 19:00	7,0	2,4	27,8	--	31,5	92,0	6,6	776,2	--	100,6	40,5	3,7	--	--	--	55,6	--	2,1	20,0	1,4	--	0,5	--
24/09/2013 07:00	10,6	3,0	63,1	42,2	146,0	227,7	17,3	1682,0	1,6	169,8	83,9	11,9	--	--	14,1	162,1	0,6	11,6	64,6	1,4	--	--	3,9
24/09/2013 19:00	4,7	1,2	72,9	33,8	79,8	112,7	6,7	980,4	--	112,8	34,2	2,0	--	--	--	32,4	--	1,1	31,9	0,8	2,5	0,4	3,7
25/09/2013 07:00	2,7	1,1	67,0	33,9	14,8	48,1	--	331,9	40,2	25,0	39,1	--	0,5	--	1,4	23,5	--	--	8,7	0,9	2,5	--	--
25/09/2013 19:00	4,1	1,0	298,1	67,8	16,1	40,6	--	581,8	328,7	41,8	41,6	--	--	--	--	15,3	--	2,5	9,3	0,6	--	--	--

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
26/09/2013 07:00	3,7	1,0	286,7	47,6	47,1	62,1	--	449,8	298,6	34,2	57,9	2,1	0,5	--	--	31,5	--	2,6	10,7	1,1	1,5	2,2	--
26/09/2013 19:00	6,8	1,3	254,3	35,7	--	70,3	17,6	2259,9	55,3	79,9	69,4	3,0	0,8	--	10,1	77,7	0,9	5,1	144,3	0,9	1,7	3,0	4,6
27/09/2013 07:00	10,3	1,6	238,8	32,2	44,8	191,4	33,2	3756,1	29,7	114,8	137,1	--	4,5	--	14,2	213,8	2,7	6,8	121,6	1,5	1,8	1,7	6,2
27/09/2013 19:00	9,4	1,2	186,2	30,0	19,7	80,8	32,4	3976,1	6,0	123,2	50,6	--	0,9	--	5,7	85,6	1,3	4,1	84,7	2,0	4,1	2,3	--
28/09/2013 07:00	14,8	2,0	218,4	47,1	126,0	303,4	27,2	3782,6	9,2	270,8	144,8	9,9	2,0	--	9,6	205,0	1,3	6,9	150,5	2,1	6,9	3,0	13,1
28/09/2013 19:00	10,0	1,3	95,1	--	--	84,2	43,6	3356,7	1,5	130,8	35,0	--	1,3	--	3,1	48,3	--	2,5	36,7	2,5	4,6	1,5	3,5
29/09/2013 07:00	11,3	1,6	54,0	--	29,0	116,9	17,9	2054,3	2,0	209,8	33,0	1,5	--	--	2,4	67,5	--	5,1	40,1	0,7	2,0	--	--
29/09/2013 19:00	25,4	2,9	137,1	--	62,3	145,5	70,0	7440,7	14,8	395,9	36,0	3,0	3,3	--	15,0	414,9	1,5	23,0	164,3	5,0	7,3	5,5	59,5
30/09/2013 07:00	36,8	8,1	219,6	17,8	112,8	332,1	65,3	6672,6	17,0	458,3	160,0	15,3	2,3	--	26,3	402,4	2,1	24,3	262,7	4,2	7,9	4,6	27,4
30/09/2013 19:00	27,4	7,2	98,6	29,1	126,8	278,9	30,3	3073,8	8,4	499,0	78,8	13,8	--	3,3	17,9	308,9	2,0	15,0	132,0	1,7	2,2	3,8	10,9
01/10/2013 07:00	10,3	2,1	43,8	12,7	64,6	218,1	21,9	2486,8	4,5	253,9	60,1	6,3	0,7	--	5,9	119,1	1,1	6,0	42,5	0,6	1,3	1,5	2,8
02/10/2013 07:00	11,7	2,7	56,1	--	68,3	147,2	23,7	2676,9	--	105,2	60,6	9,9	2,4	--	7,1	146,3	1,2	11,2	85,9	1,5	3,7	1,1	5,6
02/10/2013 19:00	13,5	1,9	94,4	16,1	53,7	105,7	39,7	4596,0	1,9	105,4	30,1	5,3	2,5	--	9,0	180,5	2,0	8,4	95,8	0,7	2,9	--	6,2
03/10/2013 07:00	19,0	5,6	133,8	32,2	109,8	188,7	23,5	2528,8	10,0	167,2	111,7	19,5	--	--	15,1	261,7	2,2	14,8	185,2	2,0	10,6	1,7	22,7
03/10/2013 19:00	13,2	4,7	82,1	23,0	55,5	147,3	12,6	1490,6	11,0	175,3	53,8	11,9	--	--	7,2	156,4	--	19,7	86,4	0,9	4,2	4,5	15,8
14/10/2013 19:00	20,4	3,2	159,1	25,7	212,6	567,2	31,1	3186,4	9,2	462,8	129,9	14,8	2,2	--	10,4	299,7	1,8	9,4	104,9	1,9	6,8	3,3	20,3
15/10/2013 07:00	14,4	2,2	131,9	10,5	87,6	293,8	39,9	4107,6	2,3	206,0	99,9	7,6	--	--	7,9	190,9	--	7,0	108,4	1,0	2,0	3,0	12,0
15/10/2013 19:00	6,4	1,2	104,4	40,5	32,3	139,9	8,6	1559,3	5,3	76,8	33,7	3,8	1,7	--	1,8	38,0	--	1,3	12,7	0,8	3,3	--	--
16/10/2013 07:00	10,4	2,4	53,8	30,7	43,3	131,2	18,7	2613,7	1,5	88,9	75,8	10,6	0,3	--	10,8	165,2	1,0	6,1	56,6	1,7	3,3	1,8	6,3
16/10/2013 19:00	5,6	1,3	29,4	28,5	22,8	49,0	13,8	1709,5	1,9	52,5	26,2	4,9	--	--	2,8	78,4	0,8	3,2	33,4	1,1	--	--	3,4
17/10/2013 07:00	15,6	2,8	53,8	--	52,9	159,0	42,4	4460,8	--	84,1	76,2	13,2	--	--	8,0	222,4	0,7	8,5	88,5	1,6	--	1,0	7,5
17/10/2013 19:00	24,4	3,4	84,3	--	56,0	143,9	77,1	8213,5	1,0	244,8	47,3	6,0	6,5	--	11,2	300,6	2,9	9,8	87,1	2,7	5,7	2,0	14,6
19/10/2013 19:00	22,0	2,0	178,7	--	45,2	109,2	82,2	8232,3	2,5	298,2	51,8	3,6	8,0	--	3,8	107,1	2,6	7,1	122,1	3,2	--	2,1	22,8
20/10/2013 07:00	9,3	1,3	45,8	--	81,1	216,1	22,4	2555,2	1,4	202,4	57,3	5,0	0,8	--	4,4	95,4	--	3,5	27,9	1,6	4,5	1,5	--
20/10/2013 19:00	28,9	8,9	240,9	34,4	200,6	460,0	44,1	3920,8	38,3	587,3	132,6	20,7	5,2	--	9,2	442,6	3,4	32,7	294,4	6,8	11,4	11,3	47,4
21/10/2013 07:00	13,4	3,0	74,8	53,2	254,4	410,0	15,6	1656,9	5,9	359,1	130,1	18,9	--	--	9,4	247,3	1,7	7,4	134,2	2,0	3,1	2,2	9,8

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
21/10/2013 19:00	9,6	2,1	121,9	48,2	130,9	232,3	17,1	1455,7	6,2	180,9	98,0	13,6	--	5,5	6,0	168,7	4,7	11,9	57,6	1,8	4,6	1,4	9,1
22/10/2013 07:00	11,4	2,7	179,3	28,7	86,0	184,3	21,6	2614,5	4,7	144,7	93,6	12,4	--	--	8,1	181,9	1,8	11,9	155,9	0,7	6,8	--	20,1
22/10/2013 19:00	10,0	2,0	126,3	--	27,3	132,8	28,2	3464,2	4,8	111,8	43,9	4,5	1,8	--	5,2	137,2	--	16,3	162,4	2,0	5,0	--	13,4
23/10/2013 07:00	11,5	2,9	112,4	35,8	130,6	349,3	16,4	2043,6	3,1	192,5	121,4	12,9	--	--	11,6	219,7	1,4	9,3	111,3	2,4	3,1	0,9	12,9
23/10/2013 19:00	17,6	7,8	98,2	15,9	133,3	418,8	14,7	1528,7	10,8	335,1	142,4	13,1	1,5	--	15,2	397,0	0,5	24,2	125,7	0,8	1,7	6,9	19,6
24/10/2013 07:00	13,8	2,7	107,4	15,7	150,7	567,2	32,8	3584,7	1,1	267,6	119,3	6,9	--	--	14,6	215,4	1,2	6,3	65,8	1,6	1,8	2,6	4,9
24/10/2013 19:00	7,0	1,3	31,9	--	39,7	168,6	15,5	2100,8	0,5	101,7	57,8	5,6	--	--	--	46,9	0,6	2,6	12,6	--	--	--	--
25/10/2013 07:00	8,2	1,5	32,8	--	39,3	129,0	18,8	2735,9	2,1	82,2	83,5	5,0	--	--	5,3	126,1	1,1	1,3	26,5	--	1,0	--	4,5
25/10/2013 19:00	6,4	1,3	59,3	--	25,9	102,1	14,5	2135,6	4,1	103,7	57,9	3,5	--	--	2,8	130,9	0,6	3,1	71,6	1,1	2,5	--	5,5
26/10/2013 07:00	9,6	1,5	102,1	54,6	161,9	336,6	21,0	2957,3	3,3	206,9	147,0	7,6	1,8	--	6,1	134,3	0,8	7,5	58,9	--	3,4	1,5	8,7
26/10/2013 19:00	19,7	3,8	177,4	32,4	194,8	435,0	33,6	3776,7	6,3	536,2	107,4	12,6	3,5	--	10,4	217,7	1,6	8,0	116,8	1,5	--	4,8	7,1
27/10/2013 07:00	9,0	1,2	188,0	43,8	128,3	329,1	14,2	1629,7	20,5	267,9	85,2	5,6	--	--	1,4	83,3	0,8	3,5	34,9	1,1	1,2	2,1	--
27/10/2013 19:00	5,5	1,0	254,0	32,5	13,3	91,8	2,3	713,5	240,6	43,8	53,2	--	--	--	0,7	14,2	--	--	4,3	0,8	1,5	1,4	--
28/10/2013 07:00	7,5	1,1	470,4	111,0	59,7	171,2	6,4	1453,7	468,1	69,6	143,9	4,9	0,1	--	2,7	48,6	--	1,4	10,1	0,7	2,2	2,7	--
28/10/2013 19:00	9,6	1,2	489,4	--	36,3	94,8	16,2	2271,7	468,6	121,5	102,6	2,3	1,6	--	3,5	95,2	--	3,6	38,8	2,9	1,0	5,3	12,3
29/10/2013 07:00	16,4	1,7	477,3	111,7	53,8	214,7	61,7	6392,7	50,4	401,3	183,1	6,2	2,1	--	16,7	418,2	1,0	6,9	107,7	3,2	1,8	2,3	45,5
29/10/2013 19:00	13,5	1,5	358,4	93,9	65,4	175,2	40,1	4417,0	37,5	222,6	127,5	8,2	--	--	9,1	230,4	--	9,6	170,6	--	--	3,6	25,0
30/10/2013 07:00	16,7	2,0	343,1	78,8	117,9	214,6	56,1	6244,3	15,1	179,9	133,4	7,4	1,5	--	11,7	229,8	1,7	15,6	130,3	2,0	4,4	3,3	19,4
30/10/2013 19:00	14,4	1,5	294,4	52,2	34,6	177,7	50,2	5923,8	21,8	165,6	121,5	--	3,6	--	7,1	179,4	0,9	4,6	84,6	1,5	2,0	4,0	10,9
31/10/2013 07:00	13,1	1,8	158,5	32,6	78,5	207,4	61,5	6822,6	2,0	211,8	162,4	9,9	--	--	13,6	239,4	1,8	7,6	93,5	0,8	1,7	2,1	16,5
31/10/2013 19:00	2,9	1,2	67,9	43,6	40,7	82,4	7,2	999,1	10,4	45,7	32,8	5,6	--	--	--	46,0	--	10,7	69,7	0,9	2,0	--	6,3
01/11/2013 07:00	13,5	1,9	147,4	31,7	86,1	181,2	57,8	6470,0	--	188,3	100,9	6,6	2,7	--	8,4	163,5	1,6	8,8	68,1	2,3	--	1,3	10,5
01/11/2013 19:00	10,2	1,4	163,2	--	36,3	122,5	48,1	5750,3	--	169,9	51,6	--	--	--	4,3	168,6	1,2	13,6	64,5	2,5	3,6	--	13,2
02/11/2013 07:00	9,0	1,2	106,7	36,0	107,6	215,9	17,2	2328,0	--	136,5	68,9	4,4	0,8	--	3,2	73,2	1,2	4,6	23,1	0,7	--	1,9	3,8
02/11/2013 19:00	14,5	1,8	231,8	28,8	67,2	129,5	41,1	4897,8	4,6	257,6	56,8	1,6	1,6	--	1,1	111,8	1,6	7,0	107,4	--	5,7	2,0	21,5
03/11/2013 07:00	11,5	1,4	121,3	16,7	145,1	335,5	21,7	2995,2	1,3	276,4	67,3	4,4	1,9	--	5,9	133,6	1,0	3,5	34,6	--	2,2	1,3	13,3

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
03/11/2013 19:00	17,5	3,0	206,4	41,8	140,2	330,0	45,2	4992,2	7,1	432,2	97,3	6,4	4,5	--	7,9	264,5	2,2	14,4	119,5	3,0	3,6	8,3	27,9
04/11/2013 07:00	18,4	4,3	141,6	--	121,8	329,7	29,2	3053,7	5,5	257,6	114,0	10,7	--	--	12,7	228,3	1,5	15,1	143,7	3,2	6,2	5,6	20,5
04/11/2013 19:00	2,6	1,0	90,0	--	3,7	26,2	--	412,0	71,5	13,9	18,6	--	--	--	--	4,0	0,3	2,6	4,0	0,8	2,0	--	--
05/11/2013 07:00	6,3	1,3	354,5	40,7	--	61,1	7,4	1118,9	333,0	44,3	69,0	--	--	--	--	30,7	--	5,5	11,7	--	1,7	1,9	--
05/11/2013 19:00	4,1	1,3	82,0	--	--	56,8	14,4	1845,0	11,0	59,2	27,0	--	--	--	3,6	57,6	0,8	3,3	41,1	--	1,7	--	6,1
06/11/2013 07:00	6,9	1,6	56,6	--	--	75,2	14,2	1832,1	5,4	69,7	66,6	5,9	--	--	7,7	162,2	--	3,7	52,0	2,1	1,8	--	10,9
06/11/2013 19:00	6,9	1,6	46,5	--	--	61,8	21,0	2473,5	1,1	97,8	32,3	4,9	--	--	7,1	231,1	--	5,4	56,7	1,8	2,7	--	19,3
07/11/2013 07:00	9,1	1,9	58,6	--	43,5	132,3	30,2	3370,9	--	73,0	74,4	10,6	2,5	--	12,3	213,8	1,5	8,7	68,0	1,0	1,7	1,2	10,0
07/11/2013 19:00	7,7	1,5	61,9	33,8	43,6	113,6	35,1	3979,5	5,7	71,4	44,9	6,3	--	--	7,9	158,9	1,1	14,0	111,3	0,8	--	--	10,3
08/11/2013 07:00	9,8	1,8	58,3	28,9	40,9	107,6	25,0	3079,3	2,2	62,6	68,3	7,9	1,2	--	7,1	159,2	0,9	9,6	71,6	0,6	--	--	9,9
08/11/2013 19:00	10,6	1,5	143,0	--	44,8	88,3	51,5	4977,3	1,5	98,1	36,8	2,3	1,9	--	4,2	98,9	1,8	11,2	175,2	3,4	10,8	--	8,3
09/11/2013 07:00	14,9	1,9	117,6	--	101,3	199,4	55,6	5688,6	--	159,3	94,4	5,3	4,0	--	6,2	133,2	2,4	7,3	120,6	2,2	6,4	1,1	9,3
09/11/2013 19:00	23,8	3,5	292,8	24,4	98,6	192,5	--	7788,0	11,1	438,0	76,6	4,2	5,1	--	7,4	250,0	3,2	15,3	286,0	5,6	--	5,0	31,9
10/11/2013 07:00	15,4	1,5	128,9	25,0	89,0	198,8	42,6	4855,4	2,1	262,7	107,8	6,4	1,8	--	8,0	162,7	2,4	4,2	59,0	1,5	10,0	2,1	11,9
10/11/2013 19:00	17,4	2,9	199,2	32,6	173,1	357,5	41,6	3873,4	8,0	400,2	107,7	13,2	3,8	--	5,5	228,8	1,6	14,8	127,8	5,3	8,5	3,1	26,1
11/11/2013 07:00	14,0	2,6	65,7	37,8	252,6	495,7	25,9	2585,6	1,7	362,9	131,5	16,5	--	--	8,1	229,3	1,3	7,7	68,4	1,8	4,9	1,7	4,0
11/11/2013 19:00	19,4	4,5	133,4	68,9	425,3	575,7	20,2	1907,1	10,0	736,9	149,8	22,5	--	--	9,4	286,7	--	12,7	110,1	1,3	--	3,6	12,4
12/11/2013 07:00	9,2	1,6	36,4	71,9	294,5	444,0	12,2	1018,2	--	331,0	146,7	17,9	--	--	5,5	171,6	1,2	4,8	29,6	1,3	--	--	--
12/11/2013 19:00	7,9	1,4	81,3	71,8	99,9	194,6	18,3	2035,7	8,0	241,0	75,5	11,5	0,9	--	6,4	218,5	1,1	3,9	54,0	1,3	1,2	0,7	18,6
13/11/2013 07:00	6,2	1,2	131,6	49,4	93,3	303,6	9,2	1283,5	42,4	195,0	169,0	3,7	--	--	8,7	200,2	1,0	3,6	43,1	1,1	2,0	--	21,9
13/11/2013 19:00	6,7	1,3	198,7	36,8	42,6	183,2	10,0	1258,6	92,1	77,3	119,5	--	--	--	3,8	79,6	1,1	5,4	132,1	0,6	0,6	2,7	11,3
14/11/2013 07:00	10,6	1,6	244,1	64,9	94,9	220,0	29,2	3337,0	19,0	118,0	130,4	10,2	2,3	--	7,3	146,0	1,8	6,5	76,8	1,2	2,8	2,5	8,6
14/11/2013 19:00	11,7	1,5	347,7	104,6	48,5	157,4	41,2	4748,0	13,2	231,4	99,2	3,4	3,1	--	10,4	274,3	1,7	7,8	128,0	2,0	4,3	3,1	17,9
15/11/2013 07:00	13,6	1,7	284,8	80,4	149,4	318,1	31,1	3691,9	5,9	237,2	126,4	10,0	--	--	9,2	194,0	1,2	5,3	98,7	2,7	2,7	2,4	9,5
15/11/2013 19:00	14,7	2,6	199,4	47,4	183,4	408,9	23,2	2616,2	12,7	382,0	107,6	7,0	1,6	--	10,2	220,3	2,4	8,2	76,7	1,3	1,9	5,8	10,7
16/11/2013 07:00	7,5	1,3	47,7	--	202,7	491,7	5,6	1035,1	1,7	211,6	91,7	9,0	--	--	4,6	125,9	--	3,5	24,2	0,4	--	1,2	3,0

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
16/11/2013 19:00	7,3	1,2	52,5	37,6	62,5	122,4	18,2	2334,5	--	134,6	36,4	--	1,7	--	--	59,9	--	--	17,2	1,1	0,9	--	2,5
17/11/2013 07:00	2,4	1,0	7,5	18,5	--	35,2	2,4	296,4	--	28,9	15,8	--	--	--	--	5,0	--	--	2,5	0,7	1,3	--	--
17/11/2013 19:00	4,9	1,2	46,8	13,4	19,7	54,4	14,9	1827,1	1,5	59,5	14,1	--	0,2	--	--	52,4	--	1,8	56,2	1,6	1,5	1,7	7,4
18/11/2013 07:00	13,1	2,3	82,9	--	63,1	172,5	45,4	4738,1	2,6	105,0	72,3	7,4	--	--	9,1	159,3	1,9	4,3	67,3	1,8	4,4	0,9	6,3
18/11/2013 19:00	17,5	2,4	136,7	49,7	102,0	182,1	68,9	7290,7	4,7	196,9	107,9	9,3	2,0	--	7,2	192,6	2,1	9,9	175,2	2,5	7,0	1,7	23,3
19/11/2013 07:00	13,6	3,3	81,2	15,8	126,1	364,0	29,0	3114,7	2,8	194,4	132,3	12,1	1,6	--	14,8	243,2	2,4	7,0	80,6	--	3,2	--	9,7
19/11/2013 19:00	22,5	8,9	154,1	40,1	166,9	425,6	34,4	3073,5	18,2	381,5	222,1	16,0	1,4	--	9,2	278,4	2,4	16,6	182,9	2,2	4,4	21,8	27,5
20/11/2013 07:00	8,6	1,7	142,8	46,3	77,6	278,7	8,5	1384,2	9,4	170,6	85,4	7,5	0,5	--	10,9	153,8	1,8	4,8	97,0	1,4	1,3	1,8	7,3
20/11/2013 19:00	14,9	3,7	68,3	28,2	69,0	249,5	33,0	2702,8	6,9	234,3	69,7	8,6	0,9	--	5,4	129,3	0,6	14,7	72,4	2,5	4,6	1,8	10,4
21/11/2013 07:00	17,3	2,9	83,8	--	151,2	415,5	18,4	1977,6	2,9	226,4	98,4	7,6	1,2	--	10,1	186,7	--	6,4	55,4	1,3	--	2,2	2,2
29/11/2013 19:00	7,3	1,1	85,8	18,4	24,2	78,7	17,0	2181,0	2,7	40,3	43,8	--	--	--	--	23,0	0,3	1,0	12,0	0,6	1,6	0,9	3,1
30/11/2013 07:00	5,4	1,2	51,9	29,0	27,0	93,6	12,2	1984,4	1,1	44,4	76,5	4,5	0,3	--	3,5	35,1	0,5	4,1	12,3	1,0	2,9	--	3,2
30/11/2013 19:00	4,5	1,0	61,5	36,0	15,7	53,1	21,9	2741,3	--	56,9	24,3	--	--	--	--	25,8	0,7	3,4	29,7	--	1,9	--	3,7
01/12/2013 07:00	3,4	1,1	35,8	--	--	52,5	20,9	2727,8	--	52,3	50,1	17,9	1,1	--	2,3	48,3	0,7	1,4	13,5	1,4	2,6	--	--
01/12/2013 19:00	5,6	0,9	21,8	--	78,6	199,3	8,8	774,8	7,2	41,3	111,0	6,7	--	--	2,6	233,0	0,2	4,5	23,2	--	1,4	--	--
02/12/2013 07:00	8,5	1,0	42,6	232,3	--	--	10,0	576,5	22,7	275,5	--	--	1,9	--	16,7	977,4	1,3	12,7	49,2	1,0	2,2	--	--
02/12/2013 19:00	7,9	0,9	39,0	126,0	795,1	1509,6	22,5	389,0	28,5	239,3	683,2	61,5	--	--	15,0	586,8	0,6	10,3	29,5	0,6	1,9	--	2,9
03/12/2013 07:00	7,9	0,9	78,0	154,9	--	--	17,4	416,7	42,0	244,4	--	74,8	0,8	--	15,1	696,9	1,1	5,9	23,0	0,9	--	1,4	--
03/12/2013 19:00	13,8	1,0	119,7	151,0	872,5	--	22,4	617,0	119,5	260,5	--	73,1	--	--	19,0	884,1	3,5	15,1	138,9	0,9	2,5	1,3	5,1
04/12/2013 07:00	14,0	1,1	80,0	--	--	--	26,4	905,7	29,6	452,0	--	--	2,5	--	35,1	--	1,7	15,0	65,5	1,6	2,2	--	--
04/12/2013 19:00	33,9	1,1	68,0	155,9	965,5	1862,0	15,8	835,4	30,2	200,2	--	68,6	3,2	--	17,2	934,2	1,1	13,4	34,6	1,5	2,7	--	--
18/06/2014 19:00	3,0	1,3	39,5	--	4,7	32,4	--	283,8	4,1	41,2	12,5	4,9	--	0,9	--	40,5	0,9	2,1	8,7	--	1,8	0,8	--
19/06/2014 07:00	2,6	1,1	20,6	19,8	10,7	21,1	--	136,1	9,7	28,2	17,6	--	--	1,7	--	40,5	1,0	11,4	10,9	0,5	--	--	3,8
19/06/2014 19:00	7,0	1,3	31,1	--	--	18,8	27,5	3173,7	--	79,5	26,6	--	0,6	0,5	5,4	144,8	0,7	3,4	24,7	2,0	1,3	--	6,0
20/06/2014 07:00	15,6	2,6	88,8	--	68,4	198,2	62,9	6898,7	30,9	150,0	189,1	9,8	2,9	0,6	15,8	441,7	3,8	11,9	132,2	2,2	1,3	0,7	13,2
20/06/2014 19:00	13,1	1,9	67,2	--	26,5	56,7	62,7	6252,4	2,3	152,9	45,8	1,6	2,6	--	18,2	550,9	1,7	6,2	116,0	3,3	--	--	21,2

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
21/06/2014 07:00	15,3	1,9	76,0	5,4	73,1	196,7	69,1	6558,5	2,4	213,9	160,6	6,2	2,4	--	13,8	354,9	1,3	9,9	84,8	2,2	--	--	13,1
21/06/2014 19:00	14,6	1,7	171,6	--	66,7	168,5	44,0	5241,2	8,1	297,1	47,2	4,4	2,1	--	6,2	208,9	4,3	6,3	141,6	1,9	0,8	2,1	9,1
22/06/2014 07:00	20,6	2,0	167,1	3,6	167,9	417,9	71,0	7090,2	5,1	356,5	117,1	14,8	4,3	--	14,1	308,6	2,8	8,8	95,0	1,7	3,6	3,1	12,0
22/06/2014 19:00	36,2	2,9	156,7	--	141,8	313,0	104,9	--	22,4	425,5	72,4	6,7	9,6	1,1	13,4	465,6	4,6	11,2	121,2	4,4	3,5	7,1	17,9
23/06/2014 07:00	19,4	3,8	117,8	36,8	509,1	1008,9	46,1	4642,2	14,0	606,1	274,9	33,0	2,4	1,2	17,5	540,6	3,1	11,0	132,8	1,8	3,0	2,7	12,8
23/06/2014 19:00	38,0	9,0	286,7	106,0	721,5	1251,7	82,9	4014,1	195,6	--	204,2	37,7	0,8	1,0	27,7	751,9	2,2	37,8	441,9	3,9	3,3	23,9	65,2
24/06/2014 07:00	27,5	6,7	460,4	115,2	641,0	1198,8	69,5	3770,6	148,2	762,1	477,5	42,4	1,9	6,1	40,4	845,8	7,9	26,9	--	3,6	3,9	5,5	41,3
25/06/2014 07:00	26,6	7,8	217,1	142,3	727,6	1145,6	35,0	3403,2	52,2	922,9	490,5	54,8	2,1	12,7	31,9	879,4	--	47,8	393,6	1,8	--	5,8	32,0
10/07/2014 07:00	10,3	2,4	102,5	11,7	57,5	179,0	22,9	2676,1	12,8	112,0	81,9	4,8	--	--	5,7	194,5	--	7,2	72,8	--	1,6	--	11,9
11/07/2014 19:00	11,8	1,7	168,6	60,0	36,8	97,2	33,0	4027,0	30,9	113,1	66,2	12,2	1,3	1,5	9,3	229,3	--	14,3	152,9	--	1,6	--	12,8
12/07/2014 07:00	9,5	1,6	111,9	--	81,3	223,5	25,5	3111,0	24,6	111,9	274,0	17,7	0,9	1,4	10,7	197,4	1,8	15,9	78,6	0,9	--	--	6,6
12/07/2014 19:00	14,5	1,5	246,1	45,6	47,3	92,3	44,6	4769,4	17,7	240,1	86,1	7,9	--	--	10,3	298,3	2,3	11,0	63,2	0,7	1,4	3,1	10,9
13/07/2014 07:00	13,9	1,3	--	44,6	80,7	90,5	50,9	5682,1	13,9	487,7	109,8	6,4	1,3	--	5,4	166,9	3,8	11,1	42,8	0,7	4,3	3,6	9,3
13/07/2014 19:00	18,1	1,8	487,5	73,2	71,8	96,2	50,5	5506,5	38,1	344,5	92,4	4,5	2,8	1,5	7,0	182,6	3,3	14,2	76,6	--	4,0	2,5	25,0
14/07/2014 07:00	17,8	2,5	277,2	81,2	153,3	265,4	49,8	5103,8	30,8	206,1	260,7	16,3	--	1,9	13,6	338,9	3,7	25,3	153,9	1,0	5,4	4,9	27,3
14/07/2014 19:00	22,2	2,0	388,7	62,6	64,5	146,7	62,0	6792,7	50,2	305,3	135,7	9,3	2,9	2,5	14,5	348,5	2,5	14,1	271,1	1,1	3,1	4,0	26,4
15/07/2014 07:00	19,4	3,3	267,2	83,6	197,6	626,6	43,1	4397,8	34,0	287,5	359,2	21,1	4,4	3,6	26,6	453,2	4,6	13,9	228,2	6,6	--	3,9	16,8
15/07/2014 19:00	36,7	3,4	196,8	34,3	152,2	252,2	70,6	8343,6	58,4	285,2	54,6	14,0	10,3	1,6	9,6	307,7	5,6	37,6	175,0	--	3,8	14,8	32,9
16/07/2014 07:00	24,6	4,4	291,5	104,2	356,5	838,3	42,2	4080,5	34,6	552,6	348,1	36,3	4,9	4,1	27,2	661,0	--	49,4	348,3	3,7	3,9	4,2	65,8
17/07/2014 19:00	28,3	8,3	117,8	105,9	628,4	953,8	20,5	1735,3	43,4	976,5	312,0	43,9	--	2,8	18,6	745,7	2,0	40,2	117,7	1,3	1,5	8,5	16,5
18/07/2014 07:00	9,0	2,2	59,3	48,9	252,2	503,9	9,3	767,7	13,1	305,5	201,6	26,3	0,8	6,5	12,1	245,1	3,4	11,7	72,6	0,4	1,9	--	5,9
18/07/2014 19:00	6,6	1,3	321,7	90,7	52,7	76,2	--	720,4	285,2	113,7	59,8	5,0	--	1,6	2,2	69,8	0,7	4,1	14,5	--	0,6	--	3,8
23/07/2014 07:00	23,6	4,3	198,8	69,5	565,3	1095,8	25,1	2387,7	28,8	675,1	450,1	37,3	1,2	3,7	20,4	630,0	5,1	16,2	184,2	3,9	3,0	6,6	18,0
23/07/2014 19:00	19,9	4,3	135,4	111,3	596,2	880,7	17,6	1920,8	28,2	819,8	488,4	33,8	1,0	1,4	13,4	538,7	1,7	12,9	123,1	2,5	5,2	6,5	7,9
24/07/2014 07:00	16,3	3,2	106,9	78,0	588,9	1029,6	12,5	1264,5	24,4	652,9	281,5	37,0	--	3,6	20,7	469,7	4,0	9,9	94,7	--	--	2,6	6,3
24/07/2014 19:00	6,5	1,5	54,6	--	176,9	245,2	9,2	1179,0	3,5	232,2	37,8	9,3	1,0	--	--	111,5	--	3,8	40,3	--	--	0,9	2,1

Tabela A.1: Continuação

Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
25/07/2014 07:00	16,9	2,0	111,6	194,4	785,1	1916,4	28,0	1879,0	54,2	317,6	--	45,5	--	2,5	25,4	589,1	4,1	12,1	136,9	--	--	2,4	7,4
26/07/2014 07:00	31,3	3,1	306,2	82,3	320,9	694,3	66,0	6815,4	45,3	300,9	436,2	28,0	1,6	7,4	41,4	618,7	6,8	42,3	214,1	--	--	3,7	20,4
26/07/2014 19:00	7,5	1,4	54,9	--	10,6	23,3	15,0	2077,9	2,4	121,9	5,0	1,9	1,0	0,6	2,1	83,6	1,4	6,4	23,4	0,6	0,7	2,9	9,1
27/07/2014 07:00	6,8	1,3	34,8	--	17,1	34,4	20,6	2501,5	--	58,6	3,5	1,3	1,1	--	2,3	64,4	0,5	2,4	5,7	0,5	--	0,7	3,3
27/07/2014 19:00	7,6	1,2	50,0	--	--	32,2	30,7	3009,9	5,1	156,1	23,3	--	1,2	2,3	4,4	176,3	1,5	1,7	22,8	0,6	0,7	1,5	13,3
28/07/2014 07:00	9,3	1,8	71,8	--	31,7	160,1	21,7	2772,3	23,2	86,8	108,9	7,5	--	1,3	10,2	192,5	1,1	12,4	125,7	0,8	--	1,9	11,2
28/07/2014 19:00	7,7	1,6	138,4	--	35,9	145,1	12,5	2076,9	67,6	61,9	65,6	--	--	--	4,3	109,7	1,4	57,0	126,5	--	--	3,9	13,8
29/07/2014 07:00	10,6	1,8	167,1	15,5	73,0	259,3	23,4	2504,7	56,9	157,3	302,1	8,1	--	--	10,1	243,9	1,3	11,4	84,6	--	--	1,1	14,1
29/07/2014 19:00	14,0	1,9	242,3	36,5	81,9	176,7	31,0	2942,6	65,4	144,6	130,4	8,5	--	--	7,0	198,9	1,3	22,0	363,4	2,9	1,8	2,0	18,0
30/07/2014 07:00	17,8	3,3	201,8	41,3	152,6	382,5	31,4	3644,4	20,3	206,9	329,2	20,1	3,2	2,1	19,3	405,0	2,2	20,9	224,9	4,2	2,1	2,5	17,9
30/07/2014 19:00	34,5	3,4	328,7	--	75,0	172,7	46,5	5887,0	418,1	307,1	70,1	9,0	5,1	1,5	10,3	286,4	2,9	17,2	--	4,2	1,8	9,6	42,7
31/07/2014 07:00	22,7	5,0	216,2	84,1	263,2	787,0	39,3	4294,0	35,6	296,1	321,1	27,9	3,5	2,6	24,7	535,8	3,0	21,9	291,2	4,3	5,7	4,1	26,3
31/07/2014 19:00	55,9	9,9	229,6	76,6	309,8	841,5	84,6	8065,6	269,6	879,1	248,4	38,2	--	3,5	41,7	1123,2	8,2	79,4	294,3	4,7	5,9	22,8	--
01/08/2014 07:00	26,3	8,6	286,9	96,1	461,6	1039,3	39,1	3016,8	154,5	639,9	378,9	39,4	2,6	33,6	35,3	1002,5	--	44,3	618,9	2,2	3,5	7,2	32,5
01/08/2014 19:00	52,7	11,2	234,0	117,5	715,7	1317,0	38,4	3036,8	146,4	1261,1	426,7	63,5	--	4,2	26,0	897,8	1,9	72,8	268,1	5,4	1,7	28,8	44,2
02/08/2014 07:00	24,1	3,6	179,6	188,4	--	--	32,7	2863,6	97,0	813,7	--	--	1,6	2,3	23,2	894,3	4,8	14,9	137,1	0,7	2,4	6,5	11,3
02/08/2014 19:00	46,5	10,0	214,3	38,4	374,4	675,2	25,0	2030,6	191,9	1433,3	209,6	36,5	1,4	2,3	12,2	646,8	0,7	32,9	193,5	3,5	0,5	30,7	35,3
03/08/2014 07:00	25,0	4,3	111,8	126,8	952,7	1504,8	34,5	2401,3	49,7	892,2	442,3	71,5	1,4	1,9	15,7	819,7	1,3	20,7	121,5	0,9	5,4	9,3	15,0
03/08/2014 19:00	62,3	11,3	272,0	--	--	--	44,7	2861,9	394,6	--	--	--	--	4,5	29,9	--	1,4	56,1	411,6	1,9	--	--	43,2
04/08/2014 07:00	25,4	6,6	101,5	107,6	682,1	974,2	24,8	1788,9	81,0	1137,4	403,0	47,0	1,2	1,9	14,3	587,5	1,6	12,4	119,7	--	--	7,0	11,4
04/08/2014 19:00	9,4	1,9	131,1	--	145,9	217,0	--	656,8	69,2	315,2	73,9	7,6	--	--	--	123,7	0,7	3,1	19,8	--	--	4,1	3,6
05/08/2014 07:00	10,0	1,4	--	--	52,7	141,2	4,5	927,3	--	81,5	238,4	7,1	--	1,2	4,8	99,8	0,9	5,2	24,1	0,3	1,9	2,5	5,0
06/08/2014 19:00	38,5	7,5	--	--	353,9	924,9	72,4	2743,6	--	790,4	336,0	33,2	6,0	5,3	27,0	698,6	6,8	--	--	--	--	27,4	69,3
07/08/2014 19:00	49,2	11,8	254,6	177,7	746,4	1174,8	29,9	2953,6	198,4	1245,3	516,3	70,3	2,8	4,3	30,5	1082,4	2,6	71,9	190,6	2,7	--	32,9	37,4
08/08/2014 19:00	6,0	1,4	60,3	16,3	--	27,5	15,4	1963,2	0,3	192,8	9,2	4,1	1,9	--	7,7	257,1	1,0	3,6	24,5	0,7	1,7	--	17,6
09/08/2014 07:00	12,5	1,6	60,3	7,0	29,5	93,7	44,2	4907,7	6,5	117,8	92,3	6,5	--	1,7	8,4	194,8	1,8	6,0	48,2	3,1	1,3	--	11,0

Tabela A.1: Continuação

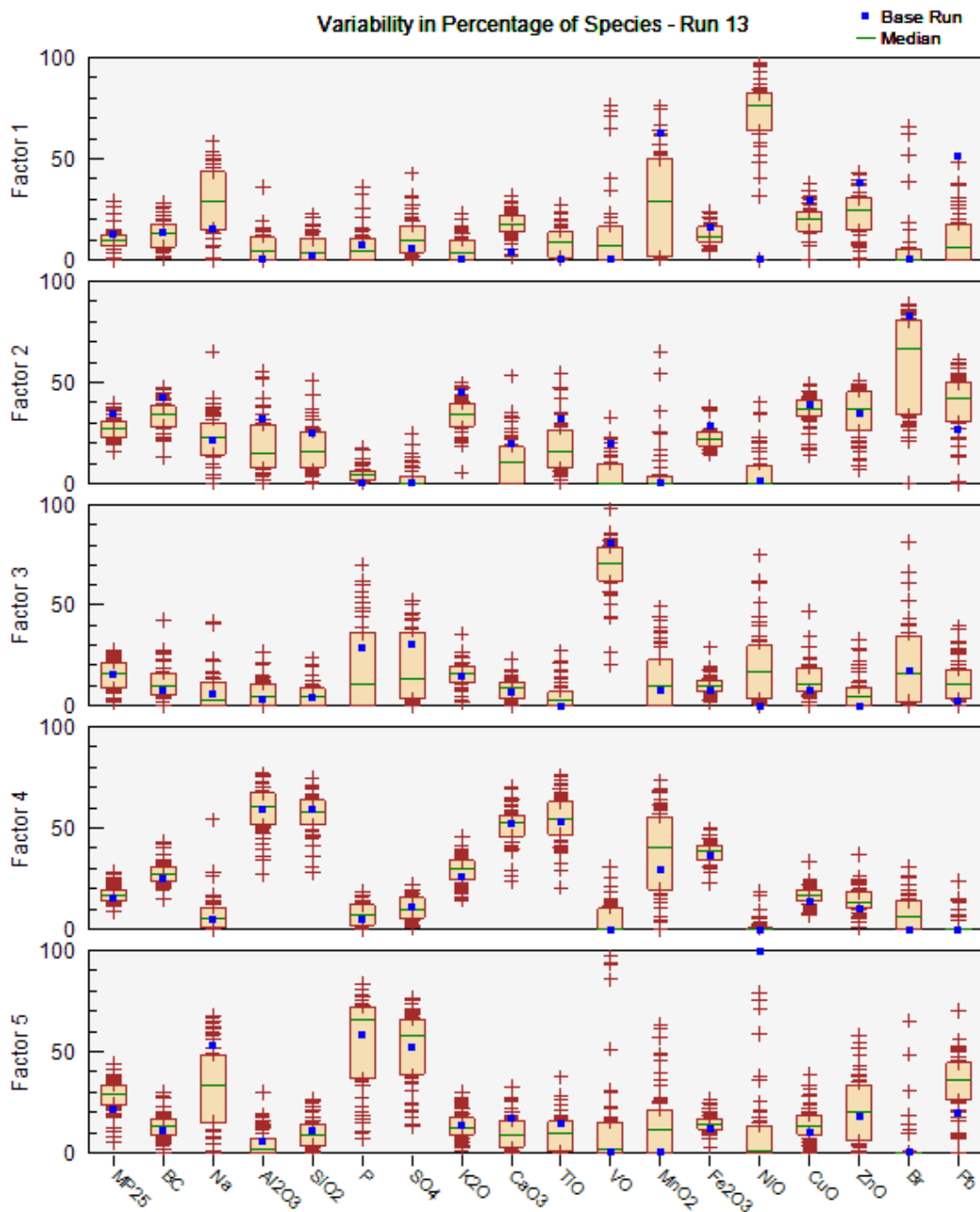
Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
09/08/2014 19:00	16,0	1,7	117,4	--	93,0	125,0	48,7	4366,4	6,6	325,6	44,4	10,0	--	1,6	8,1	197,2	1,0	8,1	56,5	--	1,9	3,8	19,1
10/08/2014 07:00	14,8	1,9	172,1	53,4	251,8	612,7	21,4	2468,2	18,3	405,2	96,2	16,8	0,3	--	6,2	229,5	1,0	4,9	42,9	--	3,2	5,5	9,2
10/08/2014 19:00	51,0	9,7	280,1	54,9	443,8	900,8	35,2	3155,8	139,2	1393,7	238,4	34,2	3,0	4,7	11,5	832,6	1,4	--	210,6	4,8	1,8	32,2	46,8
11/08/2014 07:00	27,2	6,4	251,1	109,5	580,1	907,8	25,9	2406,8	49,3	773,8	316,5	40,7	1,1	3,1	17,5	628,1	9,0	53,7	220,6	5,1	9,1	11,1	17,0
12/08/2014 07:00	34,2	6,8	214,0	161,6	908,5	1231,1	23,0	1996,6	75,6	1049,7	480,9	61,3	0,6	3,2	22,2	766,3	4,1	39,6	352,9	0,4	2,0	15,7	25,7
12/08/2014 19:00	54,4	11,2	410,1	211,2	918,3	1442,3	--	3475,9	162,6	--	589,5	--	--	7,1	39,7	--	3,6	88,2	437,1	4,3	0,9	21,7	53,2
13/08/2014 07:00	8,8	1,6	65,9	42,7	84,9	153,5	15,6	1798,5	7,2	111,4	180,7	7,9	--	1,7	2,7	105,8	1,2	6,3	63,8	--	3,8	0,7	4,5
13/08/2014 19:00	5,1	1,1	426,4	71,8	--	49,2	--	657,9	466,5	47,8	51,0	1,3	0,4	1,3	--	24,6	0,9	1,5	4,9	0,5	--	--	--
18/08/2014 19:00	13,7	1,8	228,3	--	97,6	173,3	35,4	4266,7	6,3	381,0	90,3	9,0	0,7	1,2	3,7	127,9	2,2	7,6	28,3	--	1,1	2,6	1,1
19/08/2014 07:00	26,8	2,9	149,5	--	130,9	253,3	--	--	5,8	269,7	178,8	24,4	5,6	2,7	16,4	347,4	3,5	12,5	85,4	1,2	--	3,8	17,2
19/08/2014 19:00	24,4	2,2	243,7	54,7	155,1	215,1	90,7	9049,5	5,5	349,9	131,7	19,7	5,2	1,4	13,1	303,3	2,3	22,3	163,0	2,3	1,3	3,1	26,3
20/08/2014 07:00	21,5	2,7	321,4	97,9	197,6	419,4	67,1	6742,1	9,6	347,9	222,1	22,1	4,3	3,5	24,2	455,5	3,3	17,2	229,8	--	--	3,6	26,9
20/08/2014 19:00	10,9	1,9	235,6	60,7	119,3	244,6	83,3	7820,3	6,4	254,7	101,2	14,6	4,5	1,7	6,5	252,4	3,4	18,1	305,9	--	2,2	--	18,4
21/08/2014 07:00	21,4	3,3	131,1	73,5	330,8	843,4	35,9	4324,5	5,4	400,7	252,2	23,2	--	2,4	17,1	422,0	1,5	31,6	108,3	1,1	3,5	2,7	13,3
21/08/2014 19:00	47,9	10,1	323,4	58,1	424,7	1057,6	72,7	6205,9	50,8	990,4	332,9	51,9	7,9	4,4	34,1	1104,9	3,2	--	471,9	6,5	10,3	22,8	59,3
22/08/2014 07:00	34,7	8,7	427,6	111,2	679,6	1229,5	72,1	4475,5	81,0	956,3	516,4	47,0	6,5	4,6	35,1	914,4	3,2	52,7	--	0,7	8,7	10,0	47,4
22/08/2014 19:00	42,6	9,8	332,8	95,2	669,4	1208,4	61,5	4143,8	45,6	1126,9	429,4	64,3	4,2	3,1	26,0	1073,8	3,0	58,0	315,8	4,4	4,3	27,6	48,8
23/08/2014 07:00	32,8	6,0	370,6	65,0	595,7	1016,8	67,4	4876,1	26,4	915,3	359,7	42,1	4,1	2,2	21,3	713,5	3,3	76,6	403,4	3,3	5,0	12,0	45,2
23/08/2014 19:00	32,7	5,4	296,4	42,0	466,1	767,1	--	4246,0	21,3	1287,3	220,5	37,7	--	2,7	15,3	563,5	3,3	18,2	177,0	5,2	7,5	12,6	54,1
24/08/2014 07:00	29,4	3,5	104,5	64,6	541,8	883,4	56,1	2153,5	24,0	1252,4	234,3	31,4	--	3,1	13,6	460,7	1,7	9,6	81,3	0,6	2,8	8,2	10,8
25/08/2014 07:00	31,5	6,6	143,5	144,9	732,7	1068,8	16,9	1608,1	36,8	1099,7	409,9	47,4	--	5,2	17,2	657,8	4,0	18,2	191,9	2,5	6,7	7,5	14,9
25/08/2014 19:00	66,1	--	224,8	230,7	--	1748,6	36,0	2104,7	90,5	--	696,5	--	4,7	7,5	35,9	--	6,6	64,5	262,5	0,8	--	--	41,8
26/08/2014 07:00	45,6	8,8	310,1	136,0	640,2	953,2	36,6	3081,2	20,9	1077,0	456,5	44,6	--	3,6	28,5	697,0	2,7	56,8	203,9	0,4	3,9	10,4	24,5
26/08/2014 19:00	28,4	4,9	154,7	109,2	802,0	1498,3	33,6	2256,5	20,8	667,5	409,7	54,0	1,6	1,9	15,7	682,9	1,5	--	157,2	2,8	--	6,6	16,9
27/08/2014 07:00	12,7	2,1	149,8	74,9	187,1	478,7	7,2	1244,1	7,7	205,5	172,1	14,4	--	--	10,4	211,2	0,4	9,8	38,5	--	1,0	--	6,4
27/08/2014 19:00	18,1	2,6	287,7	55,1	157,9	467,4	39,0	3773,0	29,0	536,2	143,6	15,4	6,2	--	29,9	574,7	3,8	16,1	165,6	3,6	--	4,2	41,9

Tabela A.1: Continuação

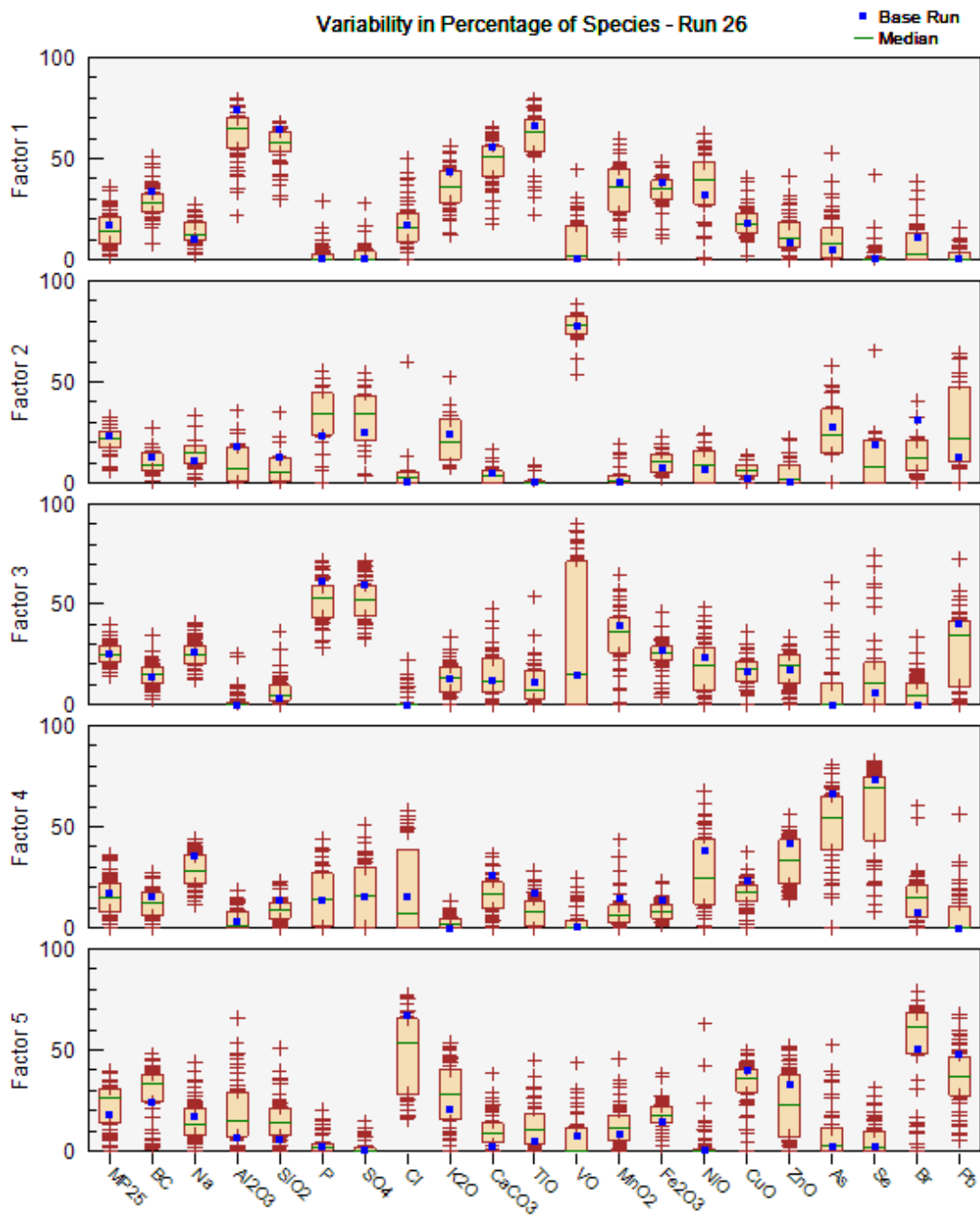
Data	MP _{2,5}	BC	Na	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	SO ₄	Cl	K ₂ O	CaCO ₃	TiO	VO	Cr	MnO ₂	Fe ₂ O ₃	NiO	CuO	ZnO	As	Se	Br	Pb
28/08/2014 07:00	18,0	2,1	244,3	44,6	107,5	303,1	52,6	5727,6	8,9	312,2	165,4	9,7	5,7	0,9	13,4	282,1	2,7	8,9	91,6	0,5	2,4	2,8	24,7
28/08/2014 19:00	25,3	1,8	441,6	52,8	81,4	252,9	--	--	6,0	1438,3	218,9	8,8	3,0	0,9	--	846,8	1,8	10,4	192,7	7,4	--	4,8	--
29/08/2014 07:00	24,0	2,4	259,6	33,7	110,5	276,8	91,1	9389,9	7,1	521,4	241,2	14,6	2,7	1,5	20,7	453,8	2,5	14,2	163,2	--	1,4	2,8	29,3
29/08/2014 19:00	22,6	2,3	247,7	--	105,5	191,2	71,9	7516,3	8,6	414,4	85,3	2,7	1,0	--	10,6	299,6	3,2	13,6	207,5	0,7	--	7,5	22,6
30/08/2014 07:00	27,8	2,7	281,4	19,8	178,3	336,3	86,8	8869,0	13,9	532,9	151,1	9,3	4,3	1,5	11,7	353,0	5,1	16,1	195,1	2,4	4,0	5,7	23,7
30/08/2014 19:00	38,6	2,7	317,0	--	131,2	180,1	93,9	--	143,6	556,9	69,0	5,7	5,1	--	10,0	258,9	2,3	20,1	563,2	2,7	4,7	7,7	20,3
31/08/2014 07:00	21,9	2,1	141,4	22,8	269,1	393,4	48,6	5282,1	9,1	496,8	126,7	12,6	1,3	1,6	5,6	234,3	0,4	6,1	53,4	0,8	3,2	4,3	9,7
31/08/2014 19:00	7,5	1,9	28,3	--	58,0	87,1	12,6	1008,8	2,0	151,0	42,4	7,6	--	--	1,2	96,0	--	4,5	29,1	1,3	1,9	3,5	2,3

APÊNDICE B

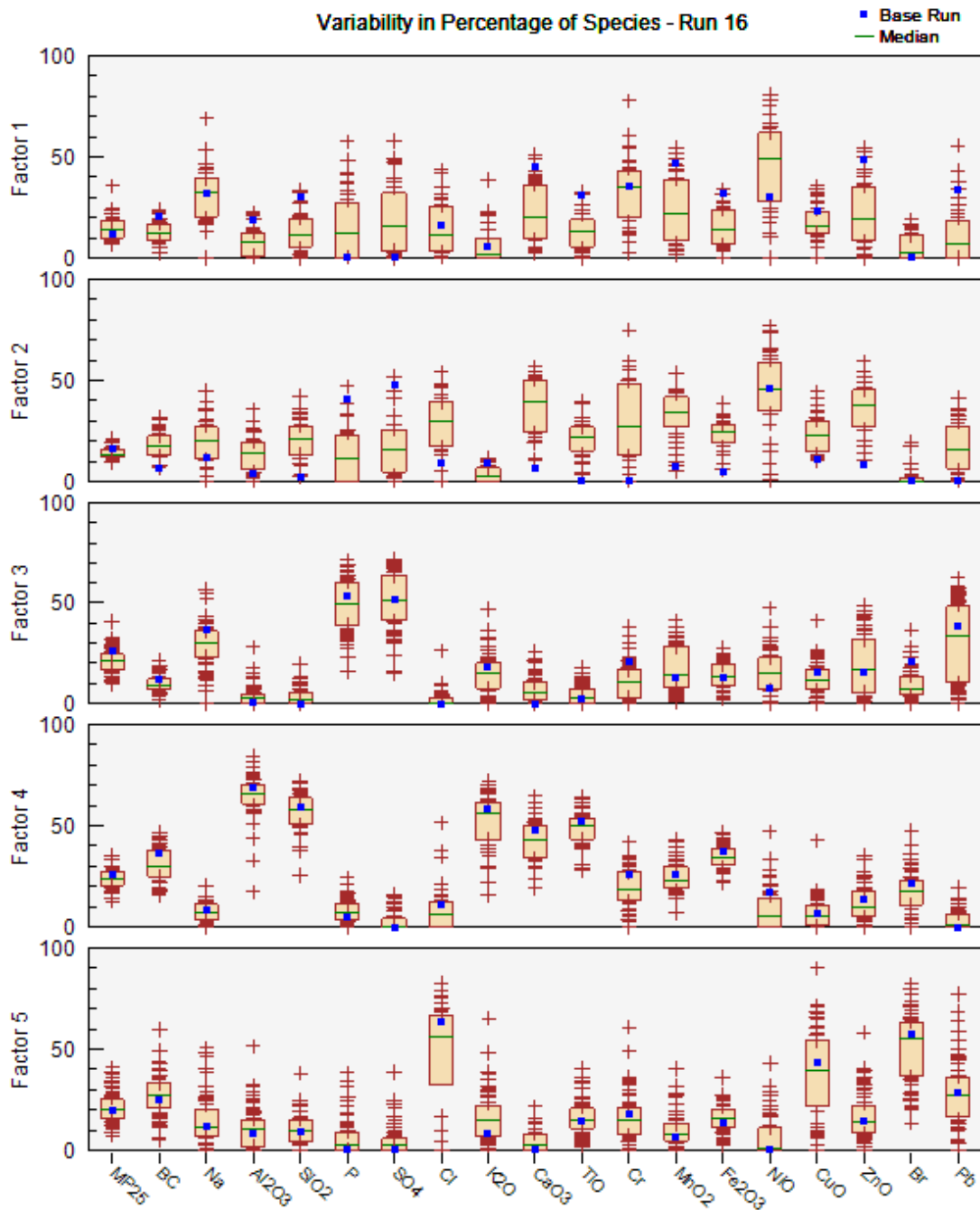
Nesta seção serão apresentadas as estimativas de erros, em gráficos do tipo *boxplot*, obtidas pelo *Bootstrap* para cada elemento, em cada fator, das análises do PMF.



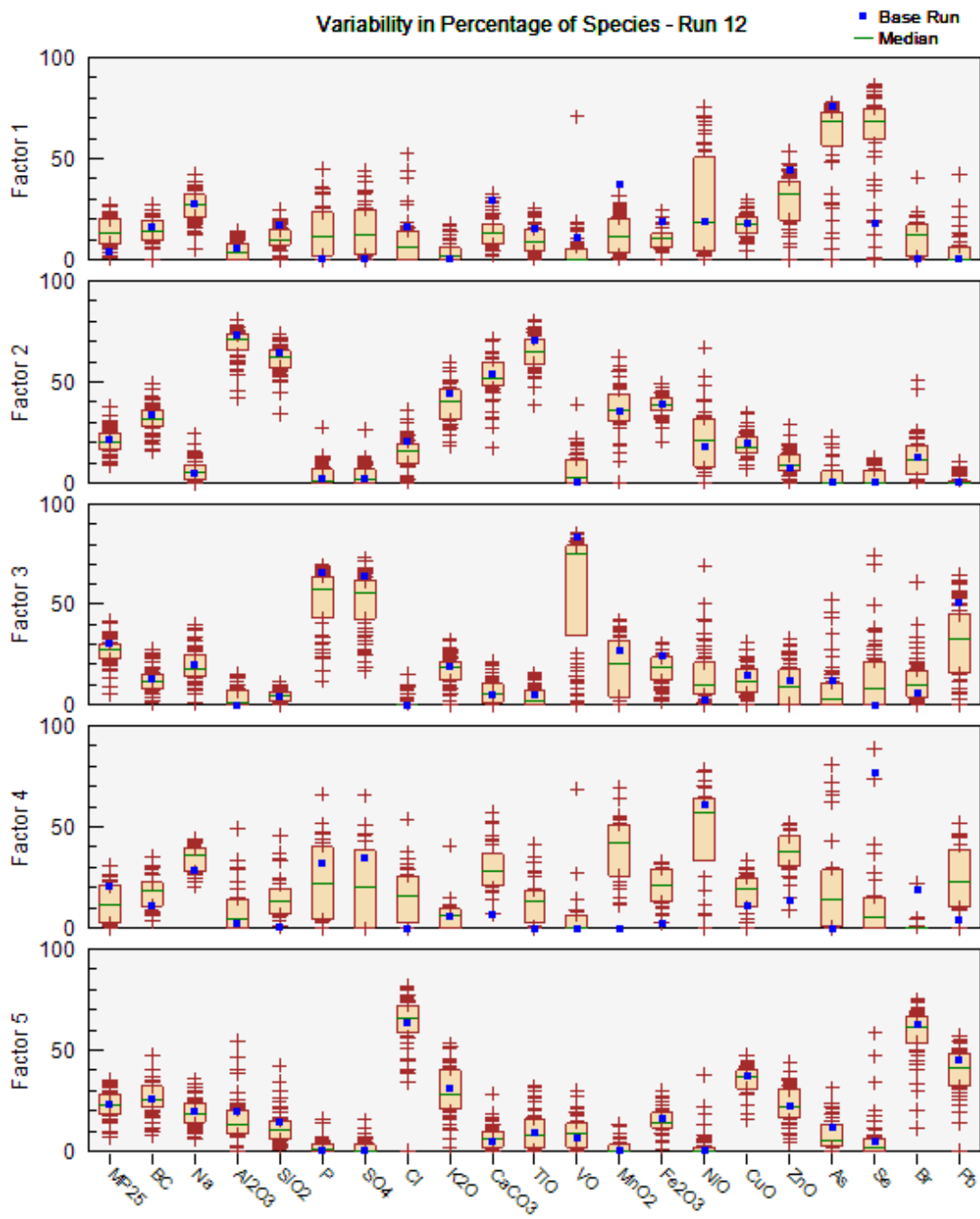
Apêndice B 1: Resultado do *Base Run*, com a incerteza estimada por *Bootstrap* para os dados de 2012.



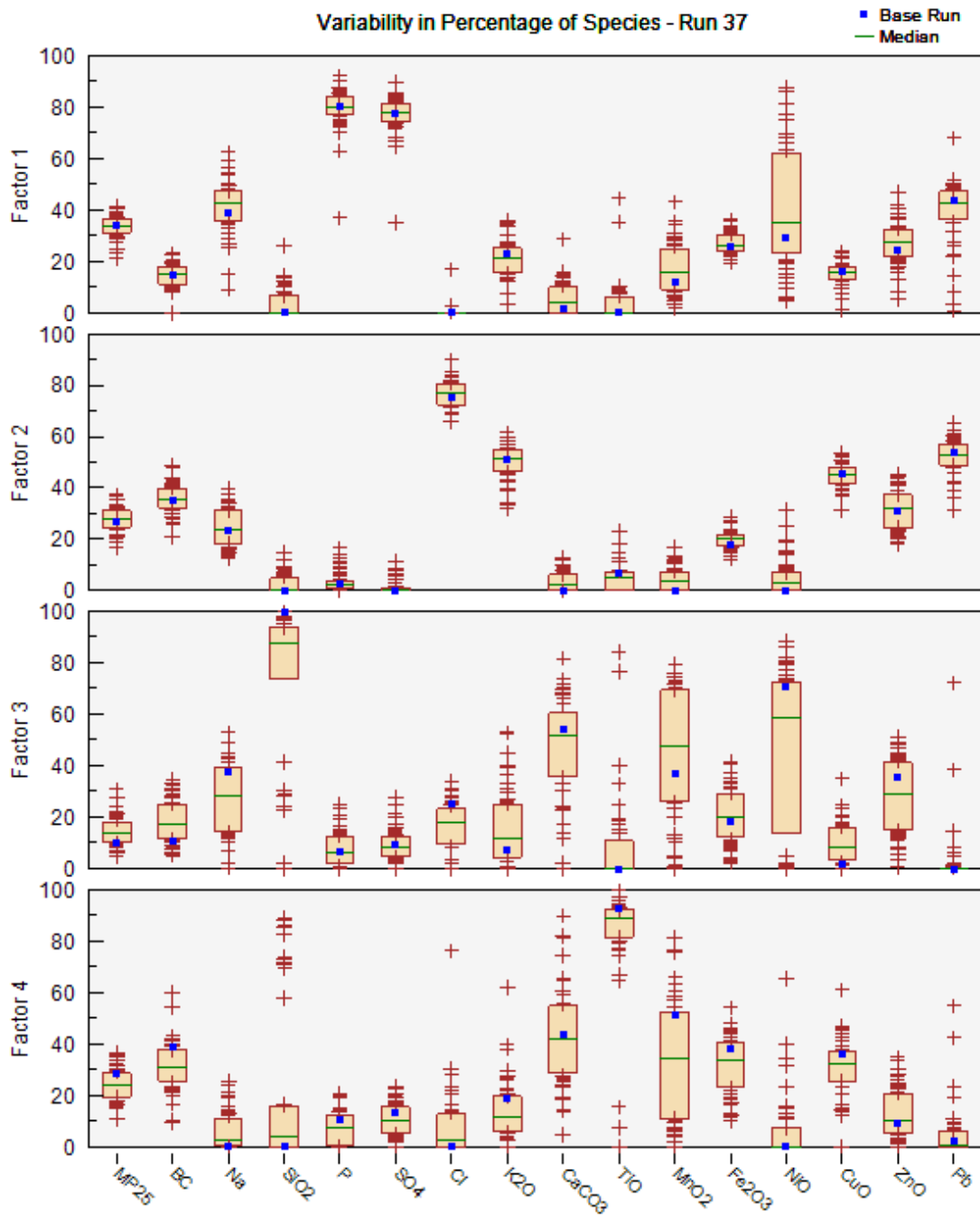
Apêndice B 2: Resultado do *Base Run*, com a incerteza estimada por *Bootstrap* para os dados de 2013.



Apêndice B 3: Resultado do *Base Run*, com a incerteza estimada por *Bootstrap* para os dados de 2014.



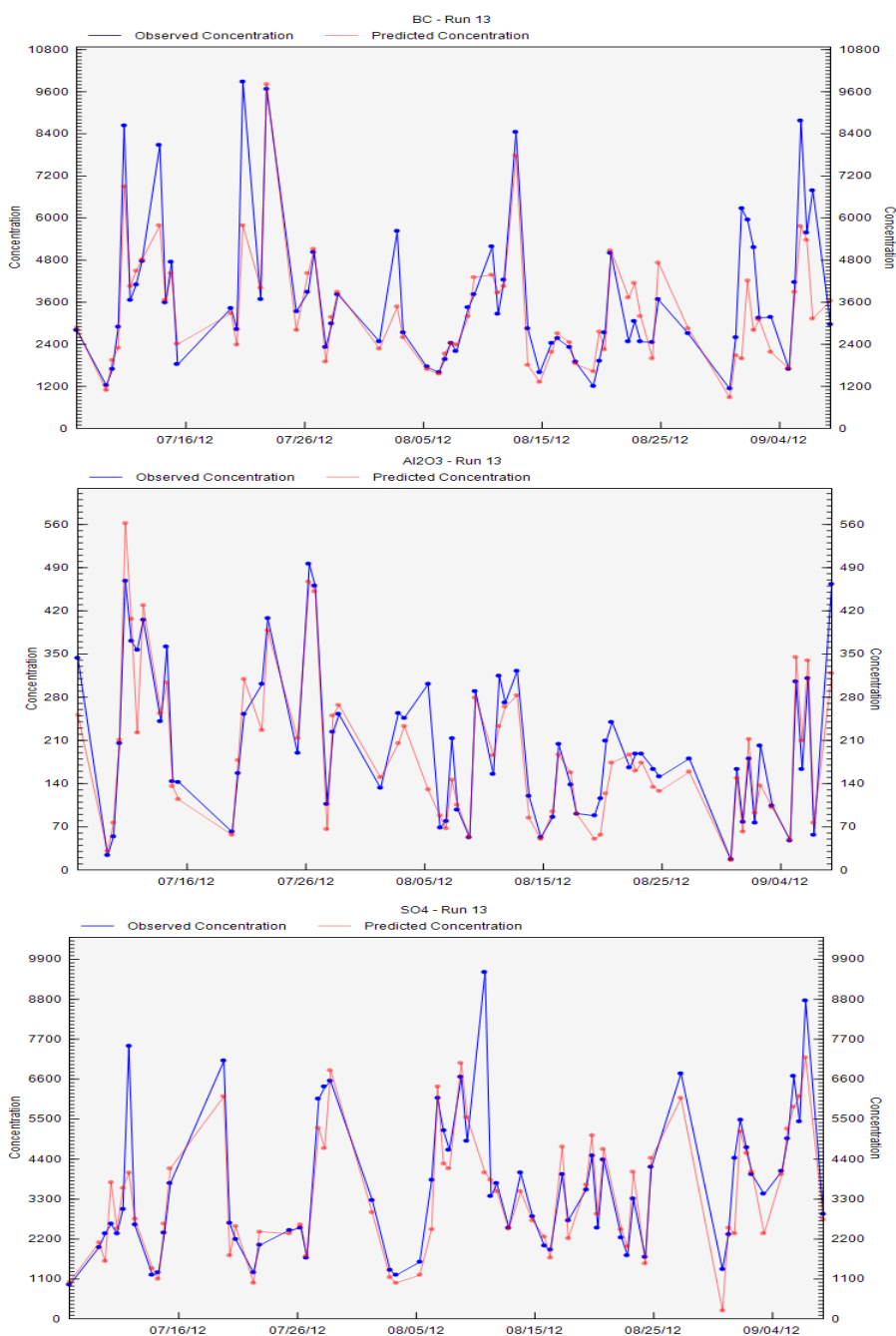
Apêndice B 4: Resultado do *Base Run*, com a incerteza estimada por *Bootstrap* para os dados da série completa, com os anos de 2012, 2013 e 2014.



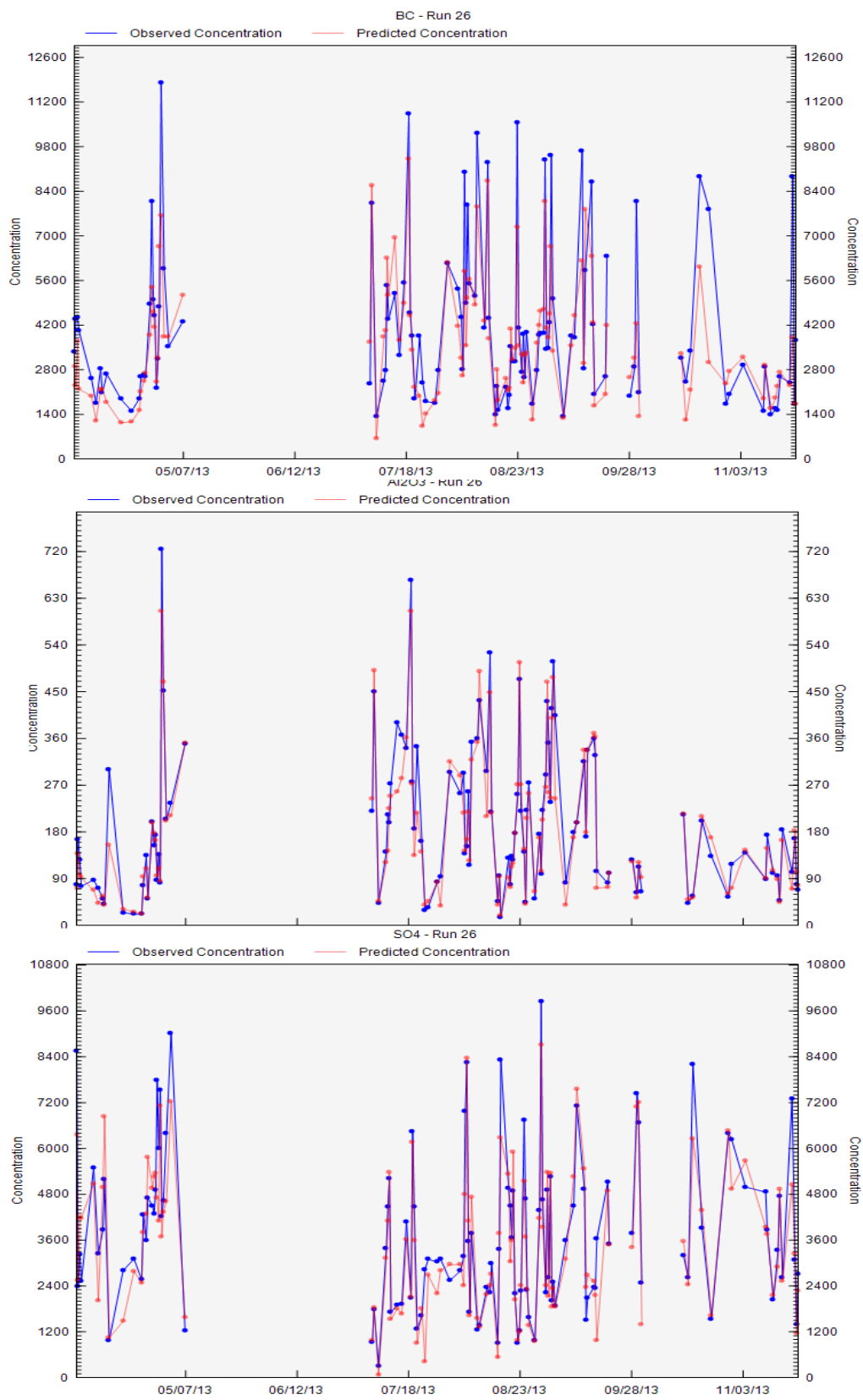
Apêndice B 5: Apêndice B 6: Resultado do *Base Run*, com a incerteza estimada por *Bootstrap* para os dados da série completa sem o solo, com os anos de 2012, 2013 e 2014.

APÊNDICE C

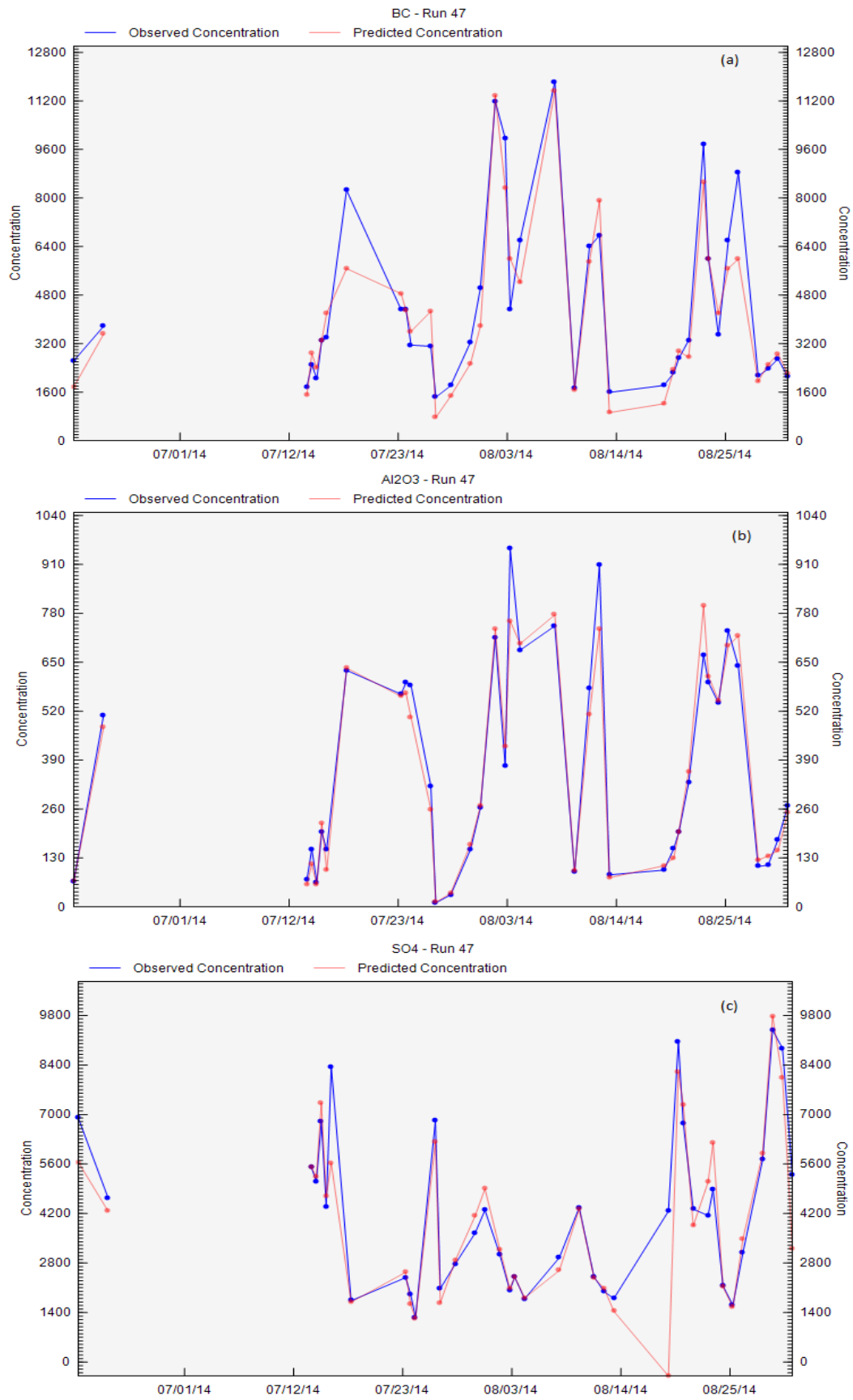
Neste apêndice serão apresentadas as séries observadas e previstas pelo PMF para o Black Carbon (BC), enxofre e alumínio, para todas as análises realizadas no trabalho.



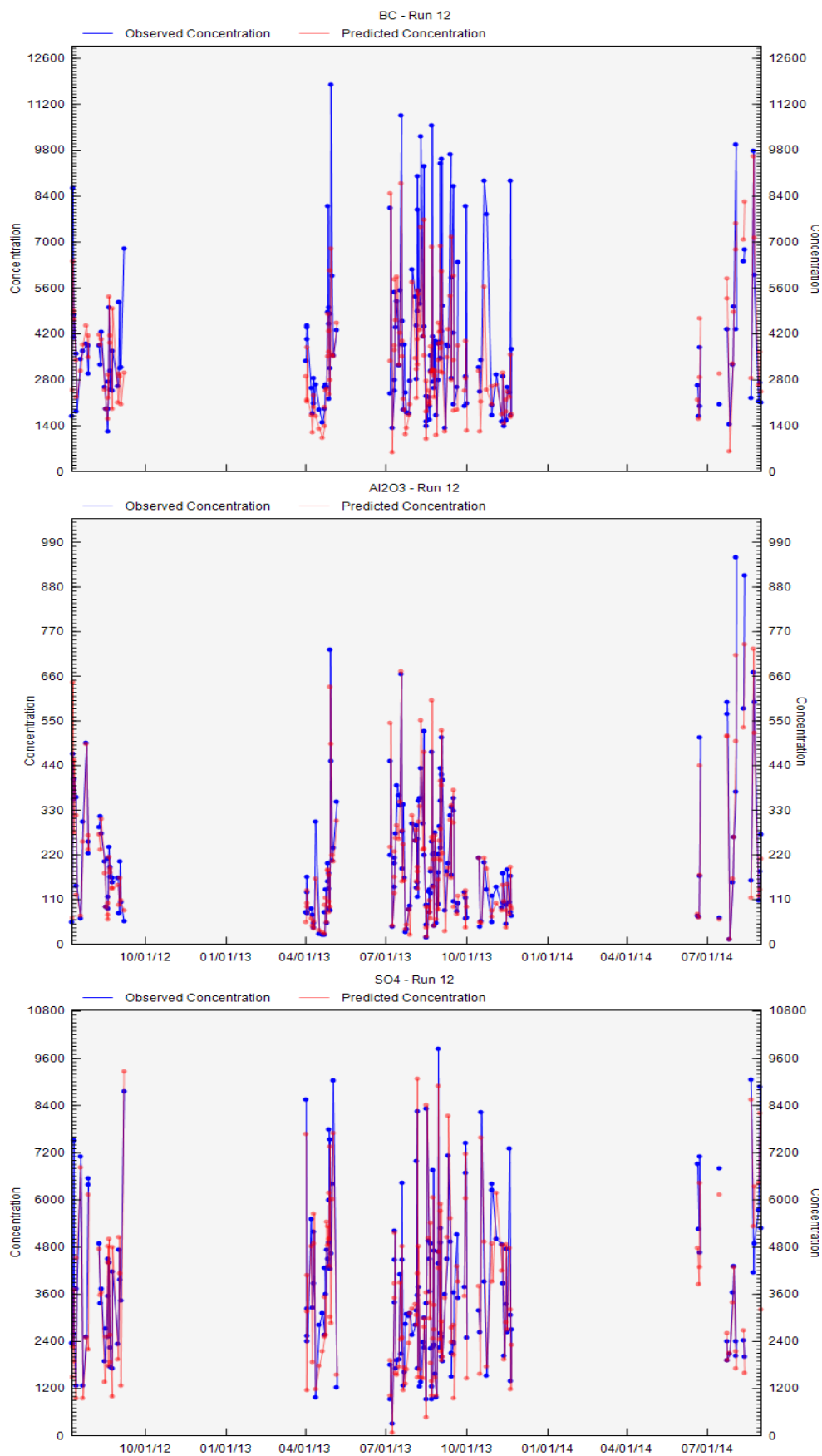
Apêndice C 1: Série predita e calculada pelo PMF para (a) BC, (b) Al e (c) SO₄, para os dados de 2012.



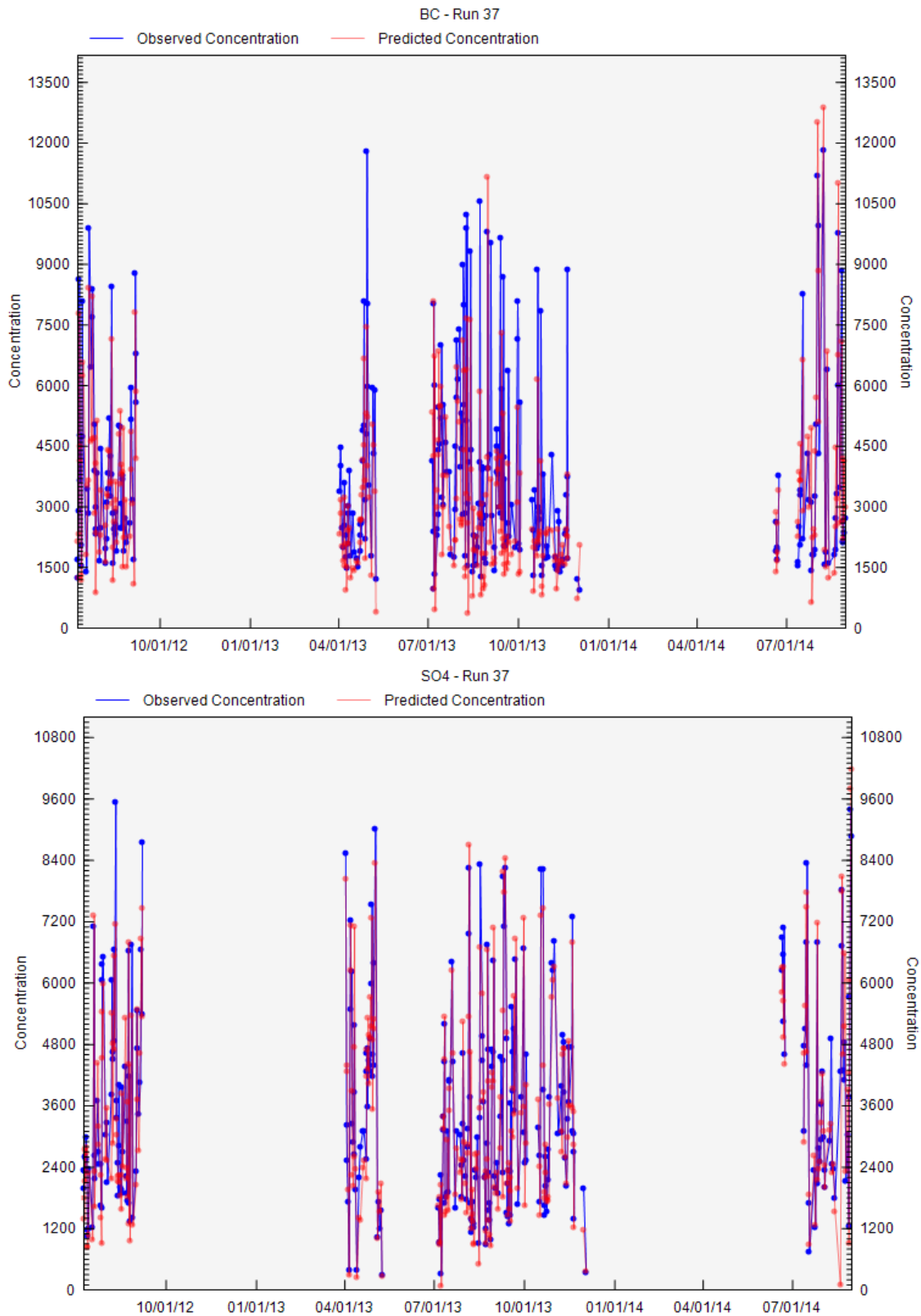
Apêndice C 2: Série predita e calculada pelo PMF para (a) BC, (b) Al e (c) SO₄, para os dados de 2013.



Apêndice C 3: Série predita e calculada pelo PMF para (a) BC, (b) Al e (c) SO₄, para os dados de 2014.



Apêndice C 4: Série predita e calculada pelo PMF para (a) BC, (b) Al e (c) SO₄, para os dados de 2012, 2013 e 2014.



Apêndice C 5: Série predita e calculada pelo PMF para (a) BC, (b) Al e (c) SO₄, para os dados de 2012, 2013 e 2014 com a remoção do solo.