

## ANÁLISES SEQUENCIAIS DE AGRUPAMENTOS APLICADAS AO ESTUDO DE PARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS

Cláudia Flores Braga, Elba Calesso Teixeira\*, Daniela Migliavacca e Fabiana G. Carvalho

Fundação Estadual de Proteção Ambiental, Rua Carlos Chagas 55, 90030-020 Porto Alegre - RS

Jandyra Fachel

Departamento de Estatística, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, 94501-970 Porto Alegre - RS

Recebido em 28/6/01; aceito em 13/3/02

SEQUENTIAL CLUSTER ANALYSES APPLIED TO THE STUDY OF ATMOSPHERIC PARTICLES. The present paper has as objective to apply a sequential Cluster Analysis to the atmospheric particles: Hierarchical Cluster Analysis followed by Nonhierarchical Cluster Analysis. The hierarchical cluster analysis results were used as start point for the nonhierarchical cluster analysis as an agglomerative technique. These particles were taken from two areas of the metropolitan region of Porto Alegre, Charqueadas and Sapucaia do Sul., from may /97 to may/98, using a High Volume Sampler (Hi-Vol). Around 10,000 particles were analysed by Scanning Electron Microscope with Energy-Dispersive X-Ray microanalysis (SEM-EDS). The Hierarchical Cluster Analysis allowed the identification of five groups of particles, whose amounts were differentiated according to the summer and the winter campaigns. The abundance of each type of particles inside each group according to the different sections was verified by the Nonhierarchical Cluster Analysis, resulting in information about the emissions sources. The groups of particles of Si/Al and Si and of Fe/Zn and Fe for Charqueadas were more significant in section 2 and 3 (NW and W wind directions) and in section 1 (SE wind direction), evidencing the influence of the coal power plant and steel industry, respectively located in these quadrants. In Sapucaia do Sul the data were more heterogeneous, causing a certain difficulty to identify the source as anthropogenic. Nevertheless the group of particles containing Fe was found in sectors of NW/W wind directions which shows the influence of the steel plant.

Keywords: atmospheric particles; cluster analysis; urban air pollution.

## INTRODUÇÃO

Diversos métodos estatísticos de Análise Multivariada (Análise dos Componentes Principais, Análise de Agrupamento, etc.) têm sido utilizados para os dados obtidos pela análise da composição individual de aerossóis atmosféricos<sup>1</sup>. A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura associada a um sistema de microanálise por Raio-X por Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-SED) tem sido aplicada para análise da composição elementar, já que a análise de amostra total ("Bulk") apresenta grandes limitações devido à heterogeneidade das partículas de aerossóis (isto é, diversidade química das partículas). A análise da composição elementar permite conhecer a distribuição do elemento nos aerossóis e identificar, muitas vezes, as fontes antropogênicas ao associar estes parâmetros com as variáveis físicas (direção e velocidade do vento, etc.).

A análise individual de partículas gera centenas de resultados para cada amostra analisada, sendo necessária a utilização de técnicas multivariadas para melhor avaliá-las. Análise de Agrupamento tem sido utilizada na análise de partículas individuais e a maioria dos trabalhos têm empregado a técnica de Análise de Agrupamento Hierárquica ("Hierarchical Cluster Analysis"), existindo ainda poucos estudos aplicando a análise de agrupamento seqüencial<sup>2</sup>, definida como a aplicação seqüencial da Análise de Agrupamento Hierárquico seguida pela Análise de Agrupamento Não Hierárquico. Análise de Agrupamento Hierárquico apresenta vantagens quanto à interpretação visual, sendo facilitada pela ajuda dos chamados dendrogramas ("dendrograms"). O método de Agrupamento Não Hierárquico utiliza a estrutura dos dados para definir os centróides

iniciais. Para grandes conjuntos de dados este procedimento é computacionalmente oneroso, por isto utilizamos os resultados da Análise de Agrupamento Hierárquica como estimativa inicial dos centróides da Análise de Agrupamento Não Hierárquico.

Diversos estudos têm sido desenvolvidos sobre a caracterização de partículas atmosféricas com a finalidade de auxiliar na identificação das fontes antropogênicas<sup>3-5</sup>. Os resultados destes estudos revelaram a variação dos tipos de partículas e sua classificação em diversos grupos.

No sul do Brasil o material particulado tem sido um dos grandes problemas devido à baixa eficiência do controle nos sistemas para partículas finas. As atividades provenientes de termelétricas a carvão e da indústria siderúrgica têm sido responsáveis pelas alterações na qualidade do ar em algumas áreas da região do Rio Grande do Sul, como os municípios de Charqueadas e Sapucaia do Sul<sup>6,7</sup>.

O presente trabalho tem como objetivo contribuir para a determinação das fontes antropogênicas através da identificação dos tipos de partículas e da avaliação da abundância destes tipos em relação aos setores definidos pela direção do vento, aplicando seqüencialmente os métodos de Análise de Agrupamento Hierárquico e Não Hierárquico.

## ÁREA DE ESTUDO

A área de estudo compreende a Região Metropolitana de Porto Alegre, envolvendo os municípios Charqueadas (Figura 1a) e Sapucaia do Sul (Figura 1b). Estes municípios apresentam várias atividades econômicas, provocando emissões de material particulado à atmosfera, em concentrações significativas e com características heterogêneas. Nestas Figuras são mostrados os locais de amostragem de partículas atmosféricas. As localizações georeferenciadas dos

\*e-mail: gerpro.pesquisa@fepam.rs.gov.br

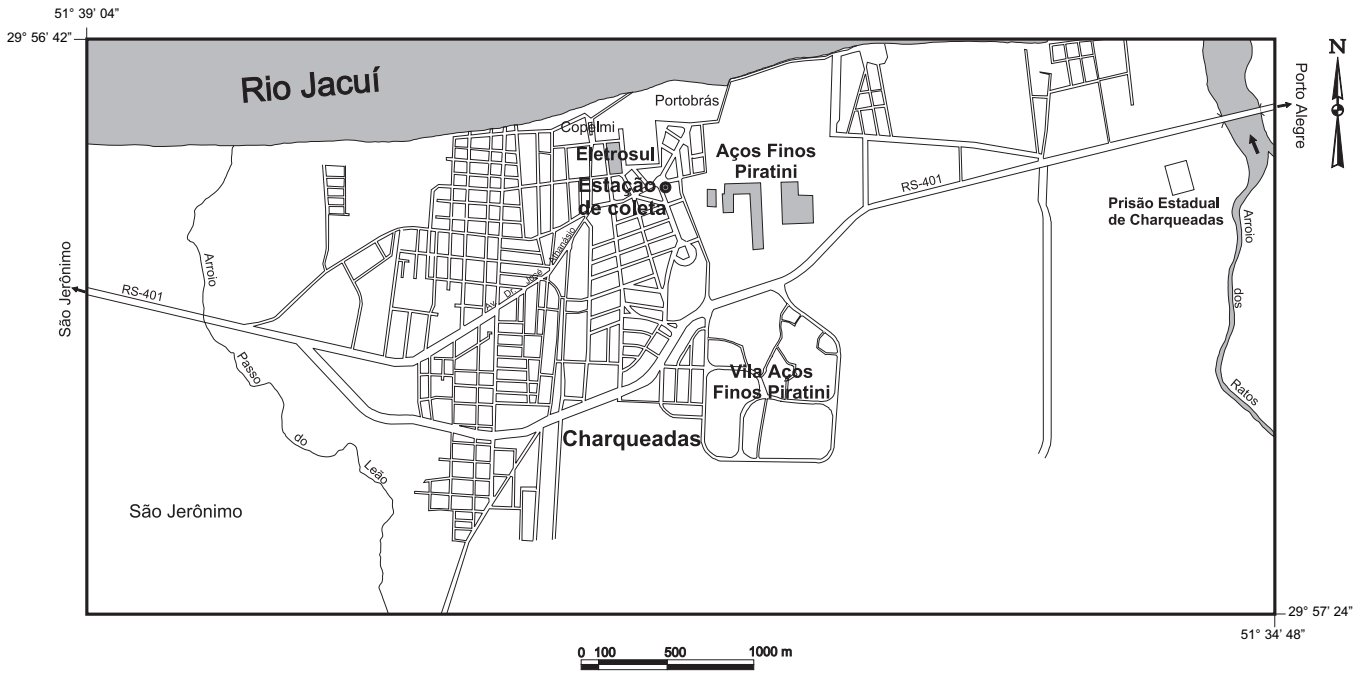


Figura 1a. Ponto de amostragem de partículas atmosféricas - município de Charqueadas

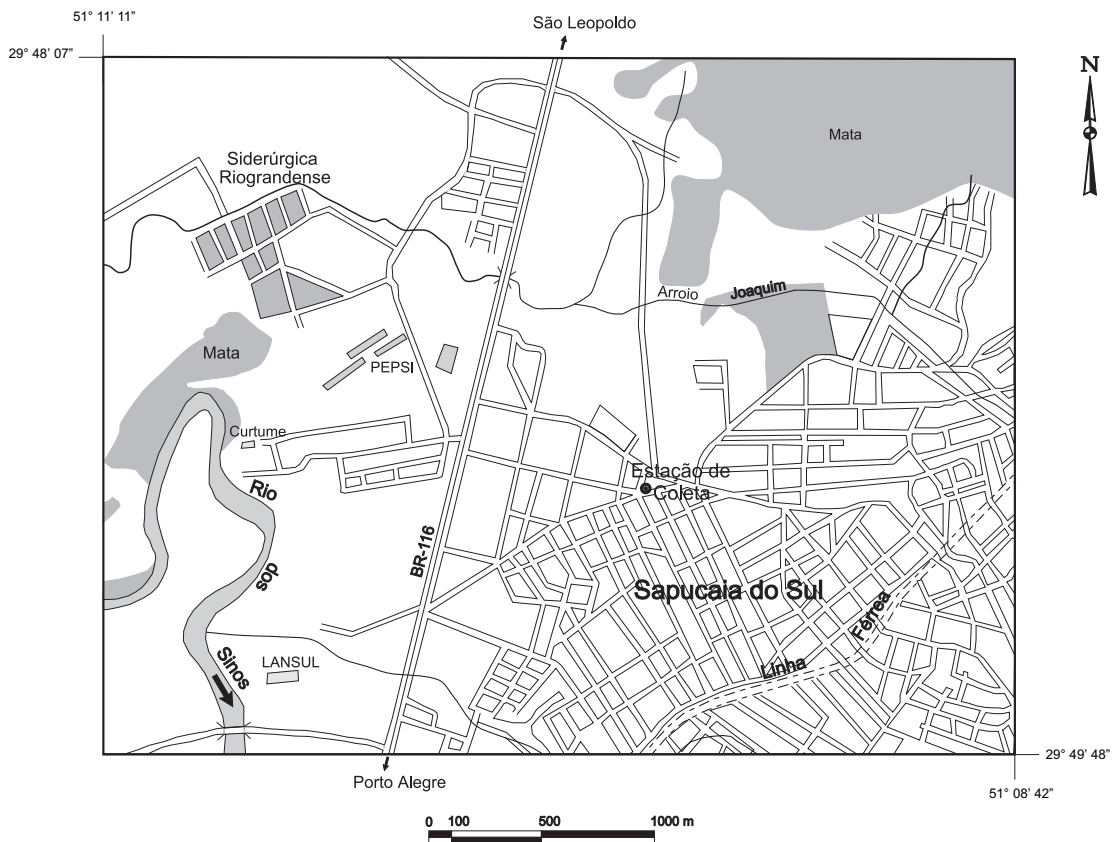


Figura 1b. Ponto de amostragem de partículas atmosféricas - município de Sapucaia do Sul

amostradores nos municípios estudados são descritas a seguir : Charqueadas (29°57'12,8" S e 51°37'21,4" O), no qual a siderúrgica situa-se na direção Sudeste (SE) e a termelétrica na direção Oeste (O), em relação ao local de amostragem. Neste município, encontra-se uma jazida carbonífera, áreas de mineração de carvão, uma termelétrica e uma siderúrgica, ambas em operação. A termelétrica de Charqueadas queima 36.000 toneladas de carvão por mês, originário da mina de BUTIÁ de responsabilidade da COPELMI - Companhia de Pesquisa e Lavra Mineral. A siderúrgica utiliza arco voltaico em seu sistema de fornos e queima sucata no processo.

Em Sapucaia do Sul (29°49'11,4" S e 51°09'39,0" O), a estação de amostragem situava-se a 1 Km a Leste (L) da BR 116 e 1,7 Km no quadrante L/SE da siderúrgica. Neste município, a economia é baseada em vários setores entre os quais citam-se metalurgia e couro, destacando-se a Siderúrgica Riograndense como uma das principais fontes emissoras de poluentes atmosféricos.

## METODOLOGIA

### Amostragem e preparação das amostras

As amostras de partículas atmosféricas foram coletadas próximo às fontes poluidoras de Charqueadas e Sapucaia do Sul. As amostragens ocorreram no período de Maio/97 a Maio/98, resultando 8 amostragens em cada local, perfazendo um total de 16 amostragens. As amostras de partículas foram coletadas em um amostrador de ar de Grande Volume, tipo Hi-Vol (ENERGÉTICA), cujo sistema de filtração (20,3cm x 25,4cm) utilizou membrana de policarbonato de 0,4 µm de porosidade. Este amostrador consiste de um sistema no qual o ar é aspirado através de um filtro, com uma vazão de 1,13m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> ±10% durante 24 h. O valor médio da vazão operacional nas amostragens foi de 1,15m<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. As amostras coletadas foram armazenadas em um dessecador até a realização das análises das partículas por microscopia eletrônica.

### Microscópio eletrônico de varredura equipado com sistema de microanálise por dispersão de energia

As análises de partículas atmosféricas foram realizadas, empregando-se um Microscópio Eletrônico de Varredura LEO S440 associado a um sistema de microanálise por dispersão de energia (EDX) e Analisador de Imagens Imquant contidos na suíte 3 da Oxford, pertencente ao Centro de Tecnologia Mineral do Rio de Janeiro (CETEM). O EDS é um Link ISIS L300 com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II de resolução de 133 eV para 5.0keV e com correção por ZAF. Todas as análises foram executadas com 20 kV de tensão de aceleração de elétrons a uma distância focal de 25 mm (condição ótima para a geometria do detector), e aproximadamente 4000 contagens em 5 seg na janela analítica do Co durante a calibração com o padrão.

O processamento da imagem de elétrons retro-espalhados, que direcionou a análise, eliminou partículas < 1 µm, uma vez que a resolução do feixe de elétrons para EDS é dessa ordem. O perfil dos elementos foi adquirido de padrões internacionalmente certificados especiais para esse fim, fornecidos pela empresa inglesa Micro Analysis Consultants limited (padrão registrado n. 3890) e o equipamento foi calibrado com padrão certificado de cobalto de pureza 99,999% a cada 30 min, praticamente eliminando efeitos de flutuação na intensidade do feixe. A quantificação dos elementos a partir dos espectros considerou correções de ZAF (número atômico e de massa fluorescência) e foi realizada pelo programa SEMQUANT, da suíte Oxford ISIS 3. Os elementos analisados foram : Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn e Pb. Os cálculos de

correção foram baseados em ZAF para todos os elementos, leves e pesados e os resultados foram semi quantitativos.

O perímetro da partícula foi definido, calculando-se posteriormente o diâmetro médio e o fator forma. Ressalta-se que o diâmetro de partícula, conforme será reportado no decorrer do trabalho, foi tomado como tamanho médio medido pela microscopia e não como diâmetro médio aerodinâmico.

### Dados meteorológicos

Os dados meteorológicos horários de superfície, utilizados no presente trabalho, foram fornecidos pela GERASUL (Termelétrica), por equipamentos automáticos, para Charqueadas e pelo Departamento de Proteção ao Vôo do Aeroporto Salgado Filho de Porto Alegre, por leitura manual em intervalos de 1 h, para Sapucaia do Sul.

As variáveis meteorológicas incluídas no presente trabalho foram umidade relativa, precipitação pluviométrica, direção e velocidade dos ventos. A frequência de ocorrência da direção dos ventos foi determinada para cada período de amostragem.

### Análise estatística

Os dados foram processados utilizando o software *SPSS 9.0 for Windows* (Copyright © SPSS Inc. 1989). Análise de Agrupamento, utilizando-se seqüencialmente os métodos de Agrupamento Hierárquico e Não Hierárquico foram aplicados aos dados brutos. A análise de Agrupamento Hierárquico foi aplicada com a finalidade de diferenciar os tipos de partículas presentes em amostras de aerossóis. O número de grupos que melhor diferenciava os tipos de partículas foi definido através do gráfico denominado árvore de vínculos ou dendrograma, sendo que cada tipo de partícula é representada por um grupo. Posteriormente a Análise de Agrupamento Não Hierárquica foi utilizada, a partir de um número de grupos pré-definidos com o correspondente centróide.

Para a Análise de Agrupamento foram consideradas somente as partículas com diâmetro < 10 µm, totalizando 5057 partículas nas amostras de Charqueadas e 4913 partículas nas amostras de Sapucaia do Sul, para os 8 filtros em cada local estudado. Esta análise foi aplicada aos elementos Na, Al, Si, S, K, Ca, Cr, Mn, Fe e Zn tendo sido excluídos Cd, Co, Ni, Cu e Ti por não apresentarem valores significativos ou por apresentarem valores abaixo do limite de detecção do aparelho. Mg foi também excluído por apresentar valores atípicos.

As estações do ano nas quais foram obtidas as amostragens foram classificadas em dois intervalos (outono/inverno) e (primavera/verão) devido ao pequeno número de amostragens por estação e por setor, possibilitando uma melhor abordagem estatística.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise da composição individual das partículas possibilita obter informação sobre a heterogeneidade química das partículas atmosféricas e quantificar a abundância dos tipos de partículas identificadas nas diferentes amostras. Desta forma é possível relacionar a abundância dos grupos de partículas com os setores definidos pela direção do vento e as estações do ano.

As Tabelas 1 e 2 resumem as características gerais (concentração média de partículas, direção e velocidade do vento, número de partículas e tamanho médio das partículas em cada filtro) das amostragens realizadas em Charqueadas e Sapucaia do Sul no período estudado, respectivamente.

O diâmetro médio das partículas foi determinado pelo MEV-SED nos 16 filtros para os Municípios de Charqueadas e Sapucaia do Sul. Nos filtros estudados, predominaram o tamanho < 10 µm,

**Tabela 1.** Características gerais das amostragens realizadas em Charqueadas: data de coleta, direção e velocidade dos ventos, concentração média de PTS e número de partículas analisadas em cada filtro

Amostragem	Data de coleta	Estação do ano	Direção dos ventos	Velocidade dos ventos (m.s <sup>-1</sup> )	Concentração média particulados (µg.m <sup>-3</sup> )	Número de partículas	Tamanho médio (µm)
1	11/06/97	Outono	NW	0,24	112	570	2,46
2	14/07/97	Inverno	SE	0,61	148	569	3,06
3	16/09/97	Inverno	NW	0,88	103	599	2,46
4	03/10/97	Primavera	SE	3,68	303	809	1,66
5	03/03/98	Verão	NW	0,58	107	542	2,59
6	21/03/98	Verão	SE	2,20	131	797	2,00
7	08/04/98	Outono	W	2,23	94	484	2,82
8	21/05/98	Outono	SE	0,96	206	702	2,34

Padrão Primário : 240 µg.m<sup>-3</sup> (CONAMA<sup>8</sup>)

Padrão Secundário : 150 µg.m<sup>-3</sup> (CONAMA<sup>8</sup>)

**Tabela 2.** Características gerais das amostragens realizadas em Sapucaia do Sul: data de coleta, direção dos ventos, concentração média de PTS e número de partículas analisadas em cada filtro

Amostragem	Data de coleta	Estação do ano	Direção dos ventos	Velocidade dos ventos (m.s <sup>-1</sup> )	Concentração média particulados (µg.m <sup>-3</sup> )	Número de partículas	Tamanho médio (µm)
1	11/06/97	Outono	NW	0,60	139	646	2,58
2	14/07/97	Inverno	NW	1,39	300	569	2,37
3	16/09/97	Inverno	E	1,01	208	606	2,91
4	03/10/97	Primavera	E	5,71	244	634	2,45
5	03/03/98	Verão	SE	0,59	121	490	2,33
6	21/03/98	Verão	W	2,16	93	761	2,73
7	08/04/98	Outono	W	3,50	276	484	2,43
8	21/05/98	Outono	NW	0,26	290	759	2,24

Padrão Primário : 240 µg.m<sup>-3</sup> (CONAMA<sup>8</sup>)

Padrão Secundário : 150 µg.m<sup>-3</sup> (CONAMA<sup>8</sup>)

representando cerca de 98% das partículas totais (1-100 µm). Maiores informações sobre os dados apresentados nas Tabelas 1 e 2 encontram-se descritos no trabalho de Carvalho<sup>9</sup>.

#### Caracterização dos tipos de partículas em relação às estações do ano aplicando Análise de Agrupamento Hierárquica

Análise de Agrupamento Hierárquica foi aplicada aos dados brutos de partículas de Charqueadas e Sapucaia do Sul resultando, de acordo com as estações do ano (outono/inverno e primavera/verão), na identificação dos diferentes tipos de partículas formados (Tabelas 3 e 4) que são descritos a seguir:

##### *Partículas de aluminossilicato e quartzo*

Os aluminossilicatos foram partículas encontradas em abundância para a maioria das amostras analisadas em ambos municípios (Tabelas 3 e 4). De forma geral, estas partículas e as de quartzo foram identificadas como sendo originárias de fontes naturais e antropogênicas devido à forma e ao tamanho das partículas<sup>9</sup>.

Das amostras analisadas em Charqueadas (Tabela 3), uma grande parte consistia de partículas finas e de forma esférica, que foram identificadas na sua maioria como cinza volante. Conforme certos autores<sup>3</sup> estas partículas são formadas a temperaturas elevadas, cuja forma esférica é resultado da solidificação de material fundido. Nes-

tas amostras foram caracterizadas partículas de aluminossilicatos maiores e de forma irregular, sugerindo contribuição natural do solo. Diversos autores<sup>2,3</sup> reportaram que as partículas de cinzas volantes emitidas pela queima de carvão para geração de energia são menores que aquelas derivadas do solo.

As partículas de quartzo consistem predominantemente de Si e podem ser provenientes da combustão do carvão<sup>3</sup>. Devido a estas partículas serem muito finas, seus valores provavelmente foram subestimados em função de limitações do equipamento para partículas < 1 µm.

Em Charqueadas (Tabela 3) foram identificadas partículas de Si/Al (40%) e Si (10%) e ambas mostraram maior abundância no outono/inverno. Em Sapucaia (Tabela 4), a abundância das partículas de Si/Al foi diferenciada em relação às estações do ano. Percentual mais significativo foi verificado no outono/inverno para Si/Al (40%) e na primavera/verão para Si/Al (22%), enquanto que para o Si não houve grandes variações.

##### *Partículas de Fe*

A partir da aplicação da Análise de Agrupamento Hierárquico foi possível distinguir dois tipos de partículas: partículas ricas em Fe/Zn e partículas ricas em Fe. A maioria das partículas de Fe/Zn e Fe apresentam morfologia esférica, uma superfície rugosa e maior densidade cujas características se diferenciam daquelas apresentadas para partículas ricas em Si/Al<sup>10,11</sup>.

**Tabela 3.** Resultados da Análise de Agrupamento Hierárquica aplicada às partículas atmosféricas, no Município de Charqueadas, por período

Grupo	Abundância %	Diâmetro médio $\mu\text{m}$	Elementos
Outono / Inverno			
1	22,7	2,40	Ca/S
2	15,6	1,92	Fe/Zn
3	9,68	3,36	Si
4	12,1	2,50	Fe
5	39,9	2,74	Al/Si
Primavera / Verão			
1	13,3	1,84	Ca/S
2	31,9	1,67	Fe/Zn
3	6,90	2,70	Si
4	25,8	1,83	Fe
5	22,1	2,59	Al/Si

A abundância das partículas contendo Fe (25,8%) e Fe/Zn (31,9%) foi mais pronunciada no período primavera/verão para Charqueadas. A presença significativa de Fe associada às partículas confirma os dados obtidos em outros estudos conduzidos em Charqueadas<sup>7,12</sup> (Tabela 3). A indústria de aço localizada neste município é a principal responsável pela emissão de partículas ricas em Fe e tal hipótese era visualmente confirmada pela coloração alaranjada das emissões (óxido de ferro), na época do experimento. Além disso, foram verificadas partículas contendo Fe/Zn mostrando claramente a influência da siderúrgica na contaminação do ar em Charqueadas. Estes dados estão de acordo com os dados obtidos por Malderen *et al.*<sup>13</sup>, que encontraram Zn e Fe associados a aerossóis e consideraram a indústria de aço uma importante fonte de emissão de Zn. Particulados eram emitidos em quantidades significativas, pois a siderúrgica não apresentava, até a realização do trabalho, um sistema de controle das emissões atmosféricas, provocando alterações da qualidade do ar. O sistema de controle foi implantado no início do ano de 2000<sup>14</sup>, havendo uma redução considerável nas emissões.

A abundância de partículas contendo Fe/Zn e Fe em Sapucaia do Sul foi menos pronunciada que aquela verificada para Charqueadas (Tabela 4) e estas não mostraram variações entre as estações outono/inverno e primavera/verão.

#### Partículas Ca/S

Partículas contendo Ca/S foram encontradas nas amostras estudadas (Tabelas 3 e 4) e segundo diversos autores<sup>2,3,5</sup>, estas são geralmente identificadas como  $\text{CaSO}_4$ . Na atmosfera este tipo de partícula não é usual e tem sido atribuído a diversas fontes. Charqueadas (Tabela 3) apresentou, em relação a Sapucaia do Sul (Tabela 4), maior abundância de Ca/S e esta foi mais intensa no período de outono/inverno. Este composto, resultado da combustão do carvão, foi proposto por diversos autores<sup>3,15</sup> que mostraram a presença de  $\text{CaSO}_4$  em partículas de cinzas volantes.

#### Relação entre tipos de partículas e setores (direção dos ventos)

A Análise de Agrupamento Não Hierárquica aplicada aos resultados de grupos de partículas permitiu, através das informações de abundância dos tipos de partículas em relação aos setores (direções do vento), identificar as fontes antropogênicas. As Tabelas 5 e 6

**Tabela 4.** Resultados da Análise de Agrupamento Hierárquica aplicada às partículas atmosféricas, no Município de Sapucaia do Sul, por período

Grupo	Abundância %	Diâmetro médio $\mu\text{m}$	Elementos
Outono / Inverno			
1	7,60	2,48	Ca/S
2	10,1	1,87	Fe/Zn
3	39,8	2,82	Si
4	15,8	1,82	Fe
5	26,7	3,02	Al/Si
Primavera / Verão			
1	10,7	2,54	Ca/S
2	7,85	1,54	Fe/Zn
3	15,5	3,28	Si
4	13,5	1,90	Fe
5	52,4	3,13	Al/Si

mostram os resultados da Análise de Agrupamento Não Hierárquica dividida por setores para os tipos de partículas de maior abundância para Charqueadas e Sapucaia do Sul, respectivamente.

A abundância dos grupos de partículas previamente identificadas em Charqueadas e Sapucaia do Sul foi definida para os diferentes setores: em Charqueadas para o setor 1 (SE), setor 2 (NO) e para o setor 3 (O) e em Sapucaia do Sul para o setor 1 (NO), setor 2 (E), setor 3 (SE) e setor 4 (O).

No município de Charqueadas o setor 1 (SE) mostrou percentual mais elevado, principalmente na campanha de primavera/verão, para partículas de Fe/Zn (41%) e Fe (29%) em combinação com outros elementos (Tabela 5). A ocorrência elevada destes elementos neste setor é esperada, considerando-se a existência de siderúrgica na direção SE. Para os demais setores (2 e 3) a abundância destes grupos de partículas foi bem menos significativa para ambas as campanhas.

**Tabela 5.** Resultados da Análise de Agrupamento Não Hierárquica dividida por setores e por período (outono/inverno e primavera/verão) - Charqueadas

Direção do vento	Setor 1 – SE	Setor 2 – NO	Setor 3 – O
Outono / Inverno			
Nº de amostragens	2	2	1
Amostras/Setor (%)	40	40	20
Abundância (%)			
Ca/S	16,3	29,9	23,7
Fe/Zn	24,8	10,3	4,2
Si	6,3	11,0	15,8
Fe	23,2	3,9	2,7
Al/Si	29,2	47,0	53,2
Primavera / Verão			
Nº de amostragens	2	1	
Amostras/Setor (%)	66,7	33,3	
Abundância (%)			
Ca/S	14,1	10,9	ND
Fe/Zn	40,6	6,1	ND
Si	3,0	18,6	ND
Fe	28,9	16,5	ND
Al/Si	13,4	47,9	ND

**Tabela 6.** Resultados da Análise de Agrupamento Não Hierárquica dividida por setores e por período (outono/inverno e primavera/verão) - Sapucaia do Sul

Direção do vento	Setor 1 - NO	Setor 2 - E	Setor 3 - SE	Setor 4 - O
Outono / Inverno				
Nº de amostragens	3	1		1
Amostras/Setor (%)	60	20		20
Abundância (%)				
Ca/S	8,4	0,5	ND	13,1
Fe/Zn	19,1	ND	ND	7,9
Si	25,1	87,9	ND	39,1
Fe	18,5	3,8	ND	20,4
Al/Si	34,3	7,8	ND	19,5
Primavera / Verão				
Nº de amostragens		1	1	1
Amostras/Setor (%)		33,3	33,3	33,3
Abundância (%)				
Ca / S	ND	3,5	18,8	11,3
Fe / Zn	ND	1,6	0,4	17,8
Si	ND	16,1	15,3	15,2
Fe	ND	16,0	7,2	15,6
Al / Si	ND	62,8	58,3	40,1

O setor 2 foi caracterizado pelas partículas ricas em Si/Al e Si, apresentando diferença entre as campanhas somente para partículas de Si.

As partículas de CaS apresentaram abundância pouco diferenciadas entre os setores, revelando que a presença de S provém de ambas fontes termelétrica (direção NO/O) e siderúrgica (SE).

No setor 3 a abundância das partículas do tipo Si/Al e Si aumentou para 53% e 16%, respectivamente, indicando influência da termelétrica. A abundância destas partículas nos setores 2 e 3 (NO/O) evidencia o impacto da queima de carvão sobre as partículas aluminossilicatos e Si.

No município de Sapucaia do Sul a relação da fonte emissora e receptora foi mais difícil devido à heterogeneidade dos dados, podendo ser atribuída à localização da estação de amostragem, que apresentava influência de fontes móveis e de diferentes tipos de fontes fixas.

De forma geral, em Sapucaia do Sul verificou-se uma predominância de partículas de Si/Al para todos os setores, que pode ser explicada, em parte, pela fonte natural para as partículas maiores e por outro lado, pelas influências antropogênicas para as partículas finas < 2,5 µm. A origem destas partículas pode ser atribuída principalmente às indústrias de amianto e geradores situadas na direção sudoeste e leste, respectivamente, da fonte receptora.

O setor 1 foi também caracterizado pela abundância intermediária de Fe/Zn (19 %) e Fe (20 %) devido à existência da siderúrgica localizada no quadrante NO e O (Tabela 6). Além disso, os tipos de ligas e fundentes contendo Si utilizados pela siderúrgica podem explicar a presença deste elemento nestes quadrantes. Como já era esperado, a abundância do Ca/S não foi significativa, apresentando percentuais mais elevados na direção do quadrante da siderúrgica (NO/O).

A localização da estação de amostragem de particulados em local de tráfego intenso pode ter contribuído para a obtenção da heterogeneidade dos dados, o que será avaliado posteriormente em outro estudo.

A dificuldade de relacionar fonte emissora e receptora ilustra a necessidade de um estudo mais detalhado com mudança de local da

estação de coleta, realização de maior número de amostragens e determinação de melhores níveis do elementos-traço para melhor definir a origem das partículas.

## CONCLUSÕES

Através da aplicação sequencial das Análises de Agrupamento Hierárquica e Não Hierárquica foi possível identificar os tipos de fontes emissoras de particulados nos municípios de Charqueadas e Sapucaia do Sul. Esta análise também possibilitou caracterizar a abundância dos grupos de partículas em relação aos períodos de outono/inverno e primavera/verão.

Os grupos de partículas de Fe/Zn e Fe e de Si/Al e Si para Charqueadas foram mais significativas no setor 1 (direção SE) e nos setores 2 e 3 (direção NO e O) evidenciando a influência da siderúrgica e da termelétrica, respectivamente situadas nestes quadrantes. Em Sapucaia do Sul os dados foram mais heterogêneos, havendo uma certa dificuldade em identificar as fontes antropogênicas. Mesmo assim, o grupo de partículas contendo Fe encontrava-se nos setores NO/O identificando a influência da siderúrgica. Além disso, ressalta-se a abundância de Si/Al e Si no setor 2 e 3 que pode ser atribuído a outras fontes não caracterizadas.

## AGRADECIMENTOS

À FAPERGS e ao PRÓ-GUAIBA pelo suporte financeiro.

## REFERÊNCIAS

- Shattuck, T. W.; Germani, M. S.; Buseck, P. R.; *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 2646.
- Malderem, V. H.; Grieken, R. V.; Bufetov, N. V.; Koutznoug, I.; *Environ. Sci. Technol.* **1996a**, *30*, 312.
- Xhoffer, C.; Bernard, V. P.; Van Grieken, R.; Van der Auwera, R.; *Environ. Sci. Technol.* **1991**, *25*, 1470.
- Romo-Kroger, C. M.; *Environ. Pollut.* **1990**, *68*, 161.
- Katrinak, K. A.; Anderson, J. R.; Buseck, P. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 321.

6. Teixeira, E. C.; Sanchez, J. D. C.; *Projeto PADCT / GTM*, conv. n°. 65.93.0322.00, Relatório Final, 1998.
7. Sanchez, J. C. D.; Teixeira, E. C.; Isaia, T.; Vecchio, G.; Pestana, M. H. D.; Formoso, M. L. L.; *V Congresso Brasileiro de Geoquímica e III Congresso de Geoquímica dos Países de Língua Portuguesa*, Niterói, Brasil, 1995.
8. CONAMA, Resolução n°. 20 de 18 de junho de 1986, 4ªed., Brasília, 1992.
9. Carvalho, F. G.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1999.
10. Furuya, K.; Miyajima, Y.; Chiba, T.; Kikuchi, T.; *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21*, 898.
11. Palmer, C. A.; Filby, R. H.; *Fuel* **1984**, *63*, 318.
12. Carvalho, F. G.; Jablonski, A.; Teixeira, E. C.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 614.
13. Malderen, V. H.; Hoornaert, S.; Grieken, R. V.; *Environ. Sci. Technol.* **1996b**, *30*, 489.
14. Estudos de Impacto Ambiental - *Relatório de Impacto Ambiental; Siderúrgica Gerdau Riograndense*, Porto Alegre, Brasil, 1999.
15. Teixeira, E. C.; Samama, J.; Brun, A.; *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *13*, 1187.