



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
PROGRAMA DE POS-GRADUAÇÃO
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

**QUANTIFICAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO VEICULAR PARA AS CONCENTRAÇÕES
ATMOSFÉRICAS DE MATERIAL PARTICULADO FINO E BLACK CARBON EM
SÃO PAULO**

Dissertação de Mestrado

IVAN GREGORIO HETEM
Orientadora: Prof^ª. Maria de Fátima Andrade

SÃO PAULO

2014

IVAN GREGORIO HETEM

**QUANTIFICAÇÃO DA CONTRIBUIÇÃO VEICULAR PARA AS CONCENTRAÇÕES
ATMOSFÉRICAS DE MATERIAL PARTICULADO FINO E BLACK CARBON EM
SÃO PAULO**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
como condição para obtenção do título de Mestre
em Ciências.

Área de concentração: Meteorologia
Orientadora: Prof^a. Maria de Fátima Andrade

SÃO PAULO

2014

*À Dona Adelaide, minha avó, que
viu tudo o que aconteceu,*

Agradecimentos

À minha orientadora, professora Fátima, pela oportunidade de trabalhar com ela, pelos conselhos acadêmicos e de vida; e pelas portas abertas.

À minha família, em especial meus pais Jane e Annibal, e meu irmão Calvin pelo apoio contínuo e incondicional, mesmo todos eles sendo de áreas de pesquisa diferentes.

Ao CNPq e à Capes pelo apoio financeiro que permitiu a execução deste trabalho.

À Faculdade de Medicina da USP, que permitiu a ida a congressos no exterior, onde pude divulgar alguns resultados e aprender muito mais do que eu esperava.

Aos colegas do Grupo LAPAt, em especial à Rosana e ao Cássio pelo esforço e dedicação.

Aos colaboradores do Setor de amostragem e qualidade do ar da CETESB, e do Laboratório de preparo de Amostras do Instituto de Geologia da USP, por ceder o uso de seus equipamentos e pelas boas risadas.

Aos meus amigos mais próximos, pela paciência e por demonstrar interesse em pesquisas a respeito de “poeira”.

Ao pessoal da Secretária de Pós-Graduação do IAG, à secretaria do Departamento de Ciências Atmosféricas, assim como o pessoal da gráfica que tornaram mais agradáveis os momentos mais burocráticos.

Resumo

Os grandes centros urbanos, como a região metropolitana de São Paulo, estão sujeitos a grandes concentrações dos poluentes, em especial devido à densidade industrial e suas frotas veiculares. O material particulado fino (MP2.5) tem sido estudado há muitos anos em São Paulo. Um ponto importante levantado nesses estudos é a dificuldade em se definir traçadores das fontes antrópicas, em especial da fonte veicular. Muitos dos compostos emitidos pelo processo de queima de combustíveis também estão presentes em outras fontes, inclusive a fonte de ressuspensão do solo. Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo central quantificar a participação das emissões veiculares e de ressuspensão de solo na composição do Material Particulado Fino (MP2.5) em São Paulo. O projeto foi focado na avaliação dos compostos inorgânicos e Black Carbon, por meio do estudo de amostras de aerossóis atmosféricos colhidas em túneis em 2011 e na campanha de coleta do inverno de 2012. Nas campanhas dos túneis foram coletadas amostras internas e externas aos túneis (Jânio Quadros e Rodoanel trecho Oeste). As amostras da campanha de inverno foram coletadas no topo do bloco A do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências atmosféricas da USP. Nestes sítios também foram coletadas amostras de solo para caracterizar a fonte de ressuspensão da pavimentação. Para a quantificação do black carbon nas amostras foi desenvolvida uma nova curva resposta, ampliando o uso da técnica de refletância, por meio de um algoritmo genético. Com os dados de composição dessas amostras, a identificação das possíveis fontes foi realizada por meio da análise de fatores. Foram identificadas com análise de fatores três fontes principais do material particulado fino em São Paulo: combustão por veículos leves, combustão por veículos pesados e processos industriais e veiculares. A análise da ressuspensão do solo permitiu identificar e quantificar a contribuição desta fonte separadamente.

Abstract

Large urban centers, like São Paulo Metropolitan Area, are subject to high concentrations of pollutants, especially due to their industrial density and vehicular fleet. Fine particulate matter (PM_{2.5}) has been studied for many years in São Paulo. An important issue raised in these studies is the difficulty in defining tracer elements from anthropic sources, especially the vehicular source. Many compounds emitted from fuel burning are also present on other sources, including pavement re-suspension. In this context, the main objective of the present study is to quantify the vehicular and pavement re-suspension emissions in the composition of the fine particulate matter (PM_{2.5}) in São Paulo. This project focused on the evaluation of inorganic compounds and Black Carbon, through the analysis of atmospheric aerosol sampled in road traffic tunnels in 2011 and the winter campaign of 2012. During the road traffic tunnels campaign, samples were collected inside and outside the tunnels (Jânio Quadros tunnel and the west section tunnel of the São Paulo beltway). The winter campaign samples were collected at the top of the building (block A) of the Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences of the university of São Paulo. Samples of pavement dust were also collected on these sites in order to characterize the pavement re-suspension source. For the quantification of Black Carbon on the samples a new response curve was developed, increasing the application range of the reflectance technique, with a genetic algorithm. With data on the composition of these samples, the identification of the possible sources was accomplished using factor analysis. Three main sources of the fine particulate matter in São Paulo were identified: light duty vehicle combustion, heavy-duty vehicle combustion, and industrial and vehicular processes. The analysis of the pavement re-suspension samples allowed the identification and quantification of this source separately

*“Quando o pior acontece, muitas vezes a negligência
é camuflada pela fúria do vento.”*

- Richard Hawkins, 1593

Sumário

1. Introdução	1
1.1 Aerossol atmosférico	1
1.1.a) Características físicas do aerossol	2
1.1.b) Interações com a atmosfera	4
1.1.c) Interações com a saúde	6
1.2 Estudos do MP2.5 em São Paulo e Atribuição de fontes	7
2. Objetivo	11
3. Metodologia	12
3.1 Amostragem de Material Particulado	12
3.1.a) Campanhas de coletas atmosféricas de MP2.5	13
3.1.b) Coleta e ressuspensão das amostras de solo	16
3.2 Determinação da composição das amostras	19
3.2.1 Análise Gravimétrica	19
3.2.2 Determinação da Composição Elementar	19
3.2.3 Metodologias para identificação das contribuições das fontes de MP2.5	20
3.2.3.1 Cálculo do Fator de Enriquecimento	20
3.2.3.2 Modelos Estatísticos Multivariados	21
3.2.3.2.a) Análise de componentes principais	21
3.2.3.2.b) Rotação das componentes principais	22
3.2.3.2.c) Análise de componentes principais absolutos	23
3.2.4 Determinação da Concentração de Black Carbon	24
3.2.4.1 Medidas Laboratoriais e Curva de calibração	24
3.2.4.2 O Algoritmo Genético	30
3.2.4.3 Aplicação e resultados do Algoritmo Genético	31
3.2.4.4 Validação do método	34
3.2.4.4 a) Validação do método: comparação entre métodos de sensoriamento	34
3.2.4.4 b) Validação do método: Comparação entre curvas.	35

4. Resultados	37
4.1 Resultados da Gravimetria e Refletância	37
4.1.a) Dados Atmosféricos no IAG	37
4.1.b) Medidas externas aos Túneis	40
4.1.c) Medidas internas aos Túneis	41
4.2 Resultados da Análise por Fluorescência de Raio-X	42
4.2.a) Concentrações elementares das amostras atmosféricas no IAG	42
4.2.b) Concentrações elementares das amostras coletadas externas aos túneis	44
4.2.c) Concentrações elementares das amostras coletadas internamente aos túneis	45
4.3 Perfil do Solo	47
4.4 Cálculo da participação do solo no MP2.5	49
4.4.a Concentração de MP2.5 após a subtração do solo das medidas realizadas no IAG	50
4.4.b Concentração de MP2.5 após a subtração do solo das medidas externas aos túneis	50
4.4.c Concentração de MP2.5 após a subtração do solo das medidas internas aos túneis	51
4.5 Relação das concentrações medidas com a contagem veicular.	55
4.6 Análise de componentes principais absolutas e atribuição de fontes	57
5. Conclusões	63
6. Perspectivas futuras	66
7. Referências Bibliográficas	67
Anexo A - Identificações dos filtros e períodos de coleta.	71
Anexo B– Contagem de veículos e regressões lineares	74

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Evolução diária do espectro de distribuição de Tamanho medido pelo contador de CCN para o dia 27 de agosto 2012 (segunda-feira). As linhas vermelhas representam o período entre 0h e 3h, as linhas verdes representam o período entre 4h e 7h, as linhas azuis representam o período entre 8h e 11h, as linhas pretas representam o período entre 12h e 15h, as linhas magentas representam o período entre 16h e 19h e as linhas ciano representam o período entre 20h e 23h, (hora UTC).....	4
Figura 1.2 - Regiões de deposição de partículas em várias regiões do sistema respiratório.(adaptado de Yeh et al., 1996).....	6
Figura 3.1 - Localização dos pontos de coleta de material particulado e de solo: IAG- Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo; JQ – Túnel Jânio Quadros; e TRA Túnel 1 do trecho Oeste do Rodoanel.....	13
Figura 3.2 - Amostrador dicotômico de material particulado Partisol Thermo Scientific. Estrutura com Inlet (topo), caixa intermediária contendo impactador virtual, corpo com o amostrador, temporizador e armazenagem de filtros.....	14
Figura 3.3 – Amostrador Tupiniquim, visíveis estão a placa de controle e temporizadora, assim como as válvulas de controle de amostragem.....	15
Figura 3.4 - Estágios da pilha de peneiras.....	16
Figura 3.5 - Material residual recolhido em cada estágio de peneira: a) estágio 1: tyler 24, diâmetro de poro 0,71 mm, trama de latão; b) estágio 2: tyler 150; 0,106 mm, trama de latão; c) estagio 3: Tyler 200; 0,074mm, trama de nylon; d) estágio 4: tyler 325; 0,044mm, trama de nylon.....	17
Figura 3.6 – Câmara de ressuspensão da CETESB:a) com o cilindro;b) sem o cilindro, evidenciando o inlet, tamanho de corte 10 µm.....	18
Figura 3.7 – Amostrador Sierra-Andersen, ilustrando o controle de fluxos (fino e grosso) para funcionamento do impactador virtual.....	18
Figura 3.8 – Balança de precisão Mettler-Toledo MX5, precisão nominal 1 µg.....	19
Figura 3.9 – Refletômetro da Diffusion-System EEL 43M.....	24
Figura 3.10 - Espectro de amostras resultantes da ressuspensão de Negro de Fumo para o desenvolvimento da nova curva resposta de refletância-concentração de BC.....	25
Figura 3.11 - Espectro de medidas de refletância em diferentes condições: Amarelo – Medidas de calibração da curva de Loureiro et. al (1994); Azul claro – Medidas de refletância das amostras do IAG; Laranja – Medidas de refletância das amostras do TRAD; Cinza – Medidas de refletância das amostras de JQD; Azul Escuro – Espectro de medidas de refletância para o desenvolvimento da nova curva resposta.....	26

Figura 3.12 – Exemplo da representação da relação entre Refletância (%) e concentração superficial de Negro de Fumo ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) para filtros de Teflon. A curva laranja é para o MP2.5 e a curva azul para o MP2.5-10. À esquerda os dados em escala normal e à direita em escala log.....27

Figura 3.13 – Divisão em regiões da função logarítmica da relação entre σ e R. pontos azuis, primeira região de saturação, assintótica aproximadamente em $0,7 \approx \text{LN}(2)$; pontos laranja, região de comportamento linear; pontos verdes, segunda região de saturação. Caso exemplo: dados de material particulado fino sobre filtro de teflon.....28

Figura 3.14 – Diagrama da lógica principal por trás de um Algoritmo Genético padrão. (adaptado de: Hetem & Gregorio-Hetem, 2007).....31

Figura 3.15 – Janela de interação e avaliação visual do ajuste dos parâmetros. Setor da esquerda: pontos amarelos são os dados experimentais. Os ajustes preto, azul e vermelho são respectivamente as funções F1, F3 e F2; Na ilustração há o plot dos valores de χ^2 em azul do melhor indivíduo, em vermelho o primeiro dos 5% piores indivíduos e em verde o primeiro dos 90% restantes em cada iteração. Na ilustração da direita há os valores dos parâmetros obtidos para o melhor indivíduo da iteração mais recente, assim como os limites de variação dos parâmetros. O caso ilustrado é um estágio intermediário do ajuste para material particulado grosso sobre filtro de policarbonato.....32

Figura 3.16 – Relação entre carbon elementar (EC) medido Termo-Opticamente e Black Carbon equivalente medido por meio de refletância em amostras colhidas pelo Partisol e aplicando a equação (2). Dados da Campanha de inverno de 2012 no IAG. Ajuste obtido por regressão linear.....34

Figura 3.17 – relação entre ajustes de curva resposta de calibração; no eixo das ordenadas os valores de BCE obtidos com a curva ajustada pelo algoritmo genético e nas abscissas os valores de BCE obtidos com a curva resposta de 2010.....36

Figura 4.1- Evolução temporal (período julho a setembro de 2012) da concentração em massa obtida por meio da análise gravimétrica. Em azul, a concentração de Material Particulado Fino MP2.5; em laranja a concentração da fração grossa MP 2.5-10.....37

Figura 4.2- Evolução temporal (período julho a setembro de 2012) da participação em porcentagem de Material Particulado Fino MP2.5 no Material Particulado Inalável, MP10 (em azul). O valor médio da razão é de 55,5%, sendo que para o período diurno o valor é de 50% (linha preta) e para o período noturno a razão média é de 61,2% (linha vermelha).....38

Figura 4.3- Evolução temporal (período julho – setembro de 2012) das concentrações em massa de MP2.5 (verde) e de Black Carbon equivalente (BCE, preto) assim como da participação do BCE na massa de MP2.5 (cruzes em cinza; eixo secundário). As linhas tracejadas marcam a região onde há maior frequência (80% dos casos) dos valores da razão de BCE sobre a massa de MP2.5 ficarem entre 10 e 25%.....39

Figura 4.4- Evolução temporal das medidas externas ao Túnel 1 do Rodoanel das concentrações de massa de MP2.5 em verde e de Black Carbon equivalente, BCe em preto, assim como da participação do BCe na massa de MP2.5 em cinza; no eixo secundário.....	40
Figura 4.5- Evolução temporal das medidas externas ao Túnel Jânio Quadros, no Parque do Povo, das concentrações de massa de MP2.5 em verde e de Black Carbon equivalente, BCe em preto, assim como da participação do BCe na massa de MP2.5 em cinza; no eixo secundário.....	40
Figura 4.6- Evolução temporal das concentrações de MP2.5 (em verde) e BCe (em preto) medidas no Túnel 1 do Rodoanel, assim como a participação do BCe na massa de MP2.5 (cinza; eixo secundário).....	41
Figura 4.7- Evolução temporal das concentrações de MP2.5 (em verde) e de BCe (em preto) medidas no túnel Jânio Quadros, assim como a participação do BCe na massa de MP2.5 (em cinza; eixo secundário).....	42
Figura 4.8- Whiskers plot das concentrações de elementos traço, de MP2.5 e de Black Carbon equivalente (em ng/m ³) medidas em amostras de Material Particulado Fino na campanha de inverno 2012 no IAG.....	43
Figura 4.9- Whiskers plot das concentrações de elementos traço, de MP2.5 e de Black Carbon equivalente (em ng/m ³) medidas fora do Túnel Rodoanel (escala logarítmica).....	44
Figura 4.10- Whiskers plot das Concentrações de elementos traços, de MP2.5 e de Black Carbon equivalente (em ng/m ³) medidas fora do Jânio Quadros (escala logarítmica).....	44
Figura 4.11- Whiskers plot das Concentrações de elementos traços, de MP2.5 e de Black Carbon equivalente (em ng/m ³) medidas em amostras internas ao Túnel Rodoanel.....	45
Figura 4.12- Whiskers plot das Concentrações de elementos traços, de MP2.5 e de Black Carbon equivalente (em ng/m ³) medidas em amostras internas ao Túnel Jânio Quadros.....	45
Figura 4.13- Concentrações médias dos elementos traço, obtidas por análise de Fluorescência de Raios-X, das amostras de solo para a Rua do Matão, para o Túnel Rodoanel (dentro e fora) e para o Túnel Jânio Quadros (dentro e fora).....	47
Figura 4.14- Participações médias dos elementos traço nas suas forma oxidadas mais prováveis, obtidas da análise de fluorescência de Raios-X das amostras de solo da Rua do Matão, para o Túnel Rodoanel (dentro e fora) e para o Túnel Jânio Quadros (dentro e fora).....	47

Figura 4.15- Whiskers plot das participações na massa de MP2.5 dos elementos traço (considerados na sua forma oxidada), do Black Carbon equivalente e do solo (em porcentagem) depois de isolada a contribuição do solo nas amostras de MP2.5 coletado na campanha de inverno 2012.....	50
Figura 4.16- Whiskers plot das participações na massa de MP2.5 dos elementos traço na forma oxidada, BCe e do solo (em porcentagem) depois de isolada a contribuição do solo nas amostras externas de MP2.5 ao Túnel Rodoanel.....	51
Figura 4.17- Whiskers plot das participações na massa de MP2.5 dos elementos traço na forma oxidada, do Black Carbon equivalente e do solo (em porcentagem) depois de isolada a contribuição do solo nas amostras externas de MP2.5 no Túnel Jânio Quadros.....	51
Figura 4.18- Whiskers plot das participações no MP2.5 dos elementos-traço na sua forma oxidadas, do Black Carbon equivalente e do solo (em porcentagem) depois de isolada a contribuição do solo nas amostras internas de MP2.5 na campanha no Túnel Rodoanel.....	52
Figura 4.19- Whiskers plot das participações no MP2.5 dos elementos-traço na sua forma oxidada, do Black Carbon equivalente e do solo (em porcentagem) depois de isolada a contribuição do solo nas amostras internas de MP2.5 no Túnel Jânio Quadros.....	52
Figura 4.20 a)-d) – Dependência linear das concentrações atmosféricas com a contagem de veículos dentro dos túneis (azul) e o correspondente ajuste linear e coeficiente de correlação de Pearson explicitados. Períodos de transito (laranja) foram desconsiderados no ajuste. Os ajustes para as demais variáveis estão no anexo B.....	55
Figura 4.21 - Visualização gráfica da análise de Componentes Principais Absolutas. Figuras a) e b) do JQD e TRAD respectivamente, com indicativos de fontes. Parte c da figura dados do IAG com fatores ainda não identificados.....	61
Figura B.1 - Contagem de veículos dentro do Jânio Quadros. Veículos leves e motos em azul, no eixo primário; veículos pesados em laranja, no eixo secundário.....	74
Figura B.2 - Contagem de veículos dentro do túnel do Rodoanel. Veículos leves em azul; e veículos pesados em laranja.....	74
Figura B3 - Regressões lineares entre as contagens de veículos integrados (todos os veículos contabilizados) e as concentrações obtidas dentro dos túneis após o desconto da contribuição do solo. As concentrações estão em micrograma por metro cúbico para o MP2.5 e para o BCe; e em nanograma por metro cúbico para os elementos-traço.....	75

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Estimativas da contribuição anual global de material particulado para atmosfera em função da natureza da fonte, (adaptado de Horvath, 2000).....	2
Tabela 1.2 - Fontes identificadas, elementos traçadores, e sua participação para as concentrações de MP2.5 em estudos anteriores na cidade de São Paulo.....	8
Tabela 3.1 - Coordenadas geográficas dos sítios de amostragem.....	13
Tabela 3.2 – Descrição das Peneiras.....	16
Tabela 3.3 – Relação de sinais para o ajuste dos parâmetros A, B e C da equação (3.12).....	29
Tabela 3.4 Parâmetros obtidos por meio do Algoritmo Genético para os diferentes conjuntos de dados*. Estes parâmetros compõem as diferentes formas da equação (3.12).....	33
Tabela 4.1 Valores médios das análises gravimétricas e de refletância das amostras.....	42
Tabela 4.2 – Concentrações de Material Particulado Fino, Black Carbon e elementos traço das amostras atmosféricas coletadas no inverno 2012.....	43
Tabela 4.3 – Concentrações médias e desvios-padrão de MP2.5 e BC (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e dos compostos oxidados (em ng/m^3).....	46
Tabela 4.4 – Participação Média na massa de MP2.5 dos compostos oxidados analisados nas amostras de ressuspensão de solo coletadas nos vários sítios (%).....	48
Tabela 4.5 – Participação percentual média dos compostos na forma oxidada, do BCe e do solo na massa de MP2.5.....	53
Tabela 4.6 – Resumo da participação percentual média dos compostos na forma oxidada integrados, do BCe e do solo na massa de MP2.5.....	54
Tabela 4.7 – Coeficiente Angular, Linear e coeficiente de correlação de Pearson entre as concentrações obtidas e contagem de veículos.....	56
Tabela 4.8 - Resultados da análise multivariada para os dados do IAG: estatística descritiva, peso dos componentes(realce para pesos superiores a 0,7), comunalidade e Análise das componentes principais pelo método descrito em Keiding (1986).....	58
Tabela 4.9 – Resultados da análise multivariada para os dados internos ao túnel do Rodoanel (TRAD) : estatística descritiva, peso dos componentes(realce para pesos superiores a 0,7), comunalidade e Análise das componentes principais pelo método descrito em Keiding (1986).....	59
Tabela 4.10 – Resultados da análise multivariada para os dados internos ao Jânio Quadros (JQD) : estatística descritiva, peso dos componentes (realce para pesos superiores a 0,7), comunalidade e Análise das componentes principais pelo método descrito em Keiding (1986).....	60

Tabela 4.11 - Atribuição de fontes, elementos traçadores e contribuição percentual das fontes no MP2.5 massa.....63

Tabela A.1 - Relação entre identificação dos filtros e início da coleta das amostras do IAG.....71

Tabela A.2 - Relação entre identificação dos filtros e período de coleta das amostras do Jânio Quadros, organizadas por período amostrado.....72

Tabela A.3 - Relação entre identificação dos filtros e período de coleta das amostras do túnel do Rodoanel, organizadas por período amostrado.....73

1. Introdução

Os impactos da poluição atmosférica na saúde humana foram bem documentados ao longo da história. Finlayson-Pitts & Pitts (2000), por exemplo, fazem um breve levantamento cronológico: a Mishná, um dos primeiros documentos judaicos, datando do século 2 A.D., estabelece que, em função do mau cheiro, curtumes deveriam ser localizados a 60 côvados (aproximadamente 30 metros) a leste do vilarejo, devido à predominância dos ventos de oeste (Mamane, 1987); o jurista e médico Moisés Maimonides, do século 12, descreve que o ar nas cidades é turvo quando comparado com os desertos e que mudanças sutis no ar que se respira trazem “más condições de saúde, falhas na memória e incapacidades da inteligência” (Goodhill, 1971). Os autores ainda fazem uma correlação destas afirmações de Maimonides com os impactos psicológicos e na saúde que os casos de SMOG (Londres e Los Angeles) provocaram. Segundo Wallace & Hobbs (2006), uma nota de Leonardo da Vinci, em seus rascunhos do pulmão, menciona “poeira causa dano”.

Os grandes centros urbanos estão sujeitos a grandes concentrações dos poluentes, em especial devido à densidade industrial e suas frotas veiculares. O Brasil é um dos poucos países no mundo que conta com uma frota veicular que utiliza etanol em larga escala como combustível e isso implica um desafio na estimativa de emissões veiculares. Segundo o relatório de 2012 da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2013) os veículos movidos a etanol hidratado representam 30% da frota da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) e os movidos à gasool (mistura 22% de etanol e 78% de gasolina) representam 53%, sendo, portanto, o álcool correspondente a 50% do combustível consumido. Os veículos do tipo “flexfuel” (bicomcombustível), lançados em 2003 no mercado, correspondem a 36,2%, e as motocicletas representam 18%. Já os veículos movidos a diesel representam 6% da frota, e são os principais responsáveis pela emissão de NOx e partículas finas. Essas partículas finas têm efeitos adversos significantes na saúde (Qiu et al., 2013).

1.1 Aerossol atmosférico

O aerossol é definido como partículas sólidas ou líquidas suspensas em um gás. Partículas de diferentes tamanhos são provenientes de fontes e processos naturais, como a ressuspensão de poeira do solo pelo vento, spray marinho e atividade vulcânica, ou de atividades antrópicas, como a queima de combustíveis fósseis (Horvath, 2000). As partículas que são emitidas diretamente recebem o nome de aerossol primário, já as que são formadas através de processos de conversão gás-partícula na atmosfera são denominadas de aerossol secundário.

A atividade antrópica exerce um papel importante na concentração de aerossóis em uma escala mundial. Apesar da atividade antrópica produzir quantidades menores que as fontes naturais (tabela 1.1), suas concentrações volumétricas são maiores e suas emissões ocorrem em regiões densamente povoadas. Kokhanovsky, (2008) aponta que estas concentrações provocam sérios problemas de saúde em áreas industriais densamente povoadas e também constituem a principal fonte de incertezas no contexto de mudança climática.

Tabela 1.1 – Estimativas da contribuição anual global de material particulado para atmosfera em função da natureza da fonte, (adaptado de Horvath, 2000).

Fontes	Emissão estimada em Tg/ano
Fontes Naturais	
Solo	100 – 500
Queimadas de florestas	3 – 150
Sal marinho	≈300
Emissões vulcânicas	25 – 130
Partículas de conversão gás-partícula	
- Sulfato a partir de H ₂ S	130 - 200
- Nitrato a partir de NO _x	60 - 430
- Hidrocarbonetos provenientes de plantas	75 - 200
Subtotal natural	773-2200
Partículas de origem antrópica	
Partículas emitidas diretamente	10 – 90
Partículas de conversão gás-partícula	
- Sulfato a partir de SO ₂	130 - 200
- Nitrato a partir de NO _x	30 - 35
- Hidrocarbonetos	15 - 90
Subtotal antrópico	185 - 415

1.1.a) Características físicas do aerossol

As partículas que compõem o aerossol atmosférico podem ser classificadas em função do seu tamanho, geralmente expresso pelo diâmetro aerodinâmico¹ (*da*), que varia de entre ≈0,002 e ≈100 μm (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). As partículas com diâmetro aerodinâmico menor do que 10,0 μm (MP10) são chamadas de partículas inaláveis (Seinfeld & Pandis, 1998). As partículas menores do que 2,5 μm são definidas como partículas finas (MP2.5); enquanto que as partículas com diâmetro superior a este valor e menores que 10 micra são chamadas de partículas grossas (MP2.5-10).

1 - Geralmente por apresentarem formas irregulares, o tamanho das partículas é difícil de ser determinado. Sendo assim é definido o diâmetro aerodinâmico, que corresponde ao diâmetro de uma esfera de densidade unitária com a mesma velocidade de sedimentação da partícula.

Existem vários modelos para determinar a distribuição de tamanho dos aerossóis na atmosfera, sendo o mais utilizado a distribuição log-normal. Segundo Whitby & Sverdrup (1980), o aerossol atmosférico pode ser caracterizado de forma adequada a partir de três distribuições log-normais, definidas como modas. É importante notar que estas categorias não são exclusivas. Nestas distribuições o tamanho e a quantidade de partículas estão vinculados a sua origem:

- (i) moda de nucleação ou partículas de Aitken– tem origem na condensação de vapores supersaturados, que leva à coagulação das partículas, partículas de emissão primária e aquelas formadas pela conversão gás-partícula também são encontradas nesta categoria (da entre 0,01 e 0,1 μm);
- (ii) moda de acumulação – as partículas presentes há mais tempo na atmosfera, partículas secundárias, e gotículas com base em núcleos de condensação, este sendo partículas da moda de nucleação (da entre 0,1 e 2 μm);
- (iii) moda grossa – partículas originadas por processos mecânicos, como a ressuspensão de poeira do solo e o spray marinho ($da > 2 \mu\text{m}$) (Seinfeld & Pandis, 1998).

Os processos que geram as partículas das modas de nucleação e de acumulação costumam estar associados à atividade antrópica, emissão de gases em grande concentração, processos industriais e combustão. Processos físico-químicos como a cavitação, erosão por evaporação, também geram partículas com da inferior a 2 μm (Varrica et al. 2013). O estudo de Kupiainen et al. (2005) aponta que a ressuspensão do solo por abrasão (atividade veicular) também gera partículas com da inferior a 2 μm .

Os mecanismos de remoção de poluentes na atmosfera podem ser divididos em dois processos: deposição seca e úmida. A diferença entre esses dois mecanismos está na fase em que o aerossol deixa a atmosfera. Na deposição seca, os poluentes são removidos por deposição direta por efeito da gravidade, em função de seu próprio peso e de características de mistura turbulenta, para a superfície do solo, água ou vegetação; sem a presença de precipitação. A deposição seca é caracterizada pela velocidade de deposição (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). Quanto menor esta velocidade de deposição, maior será a tendência da partícula ficar suspensa na atmosfera e ser transportada por outros processos. Utiyama et al. (2001) e Contini et al. (2010) apontam que partículas da moda ultrafina ($MP < 1 \mu\text{m}$) têm velocidade de deposição duas a três ordens de grandeza menores que material particulado fino ($MP_{2.5}$) dificultando sua remoção pela deposição seca. A deposição úmida é um processo onde o aerossol serve como núcleo de condensação para a formação de hidrometeoros (formação de gotículas, cristais de gelo, neve) ou é capturado por processos de colisão e coalescência. A remoção do aerossol da atmosfera ocorre dentro da nuvem e fora, por meio da precipitação.

1.1.b) Interações com a atmosfera

O aerossol atmosférico tem um papel importante na formação de nuvens, como mencionado no tópico anterior. Processos atmosféricos transportam o aerossol da superfície para a altitude onde se formam as nuvens. Uma fração do aerossol é capaz de interagir com a umidade em ambientes super-saturados (umidade relativa superior a 100%), como em certos níveis da troposfera, de maneira que a água se condense sobre eles, caracterizando-os como núcleos de condensação de nuvens (usualmente abreviados do inglês CCN, *cloud condensation nuclei*). A figura 1.1, abaixo descreve a evolução temporal do espectro de distribuição de tamanho de CCNs, medidos por um contador de núcleos de condensação, desenvolvido pelo Instituto Meteorológico Finlandês, instalado no Instituto de Física da USP. As gotículas (ou cristais de gelo) formadas neste processo podem crescer ou diminuir em função da pressão de vapor, ou seja, da disponibilidade de umidade no ambiente. O movimento interno da nuvem também contribui para o crescimento das gotículas em gotas que podem precipitar depois que atingem um tamanho crítico.

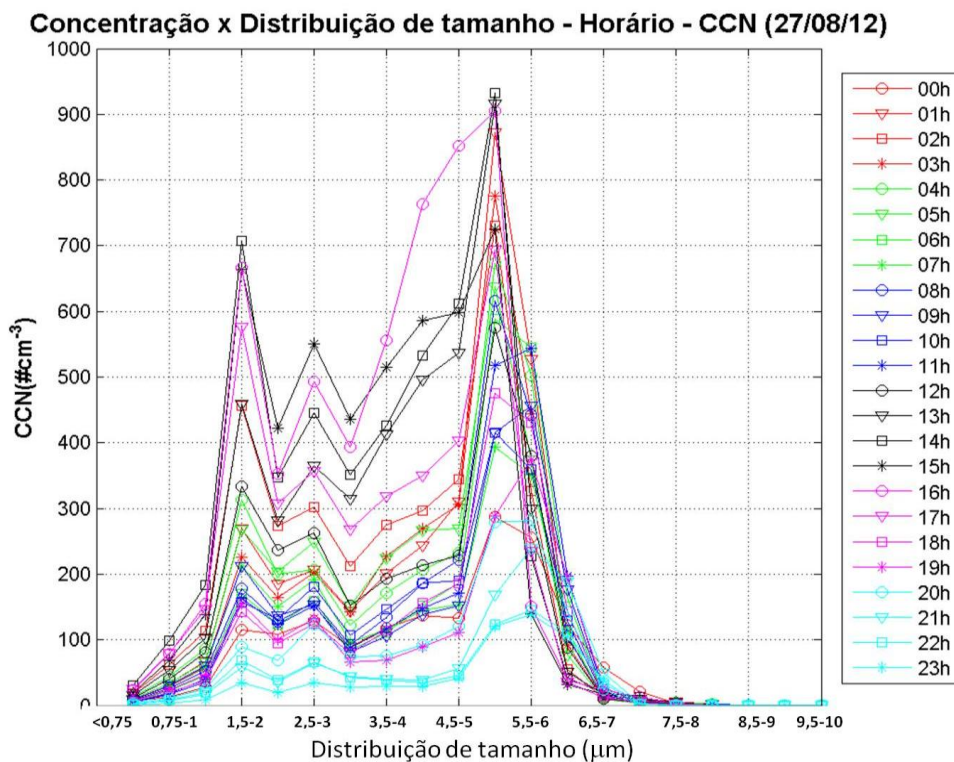


Figura 1.1 – Evolução diária do espectro de distribuição de Tamanho medido pelo contador de CCN para o dia 27 de agosto 2012 (segunda-feira). As linhas vermelhas representam o período entre 0h e 3h, as linhas verdes representam o período entre 4h e 7h, as linhas azuis representam o período entre 8h e 11h, as linhas pretas representam o período entre 12h e 15h, as linhas magentas representam o período entre 16h e 19h e as linhas ciano representam o período entre 20h e 23h, (hora UTC)

A figura 1.1 ilustra um exemplo da evolução ao longo de um dia do espectro da distribuição de tamanho dos aerossóis ativos como CCN, avaliados em sua concentração em número por volume de ar amostrado. A identificação de hora está em UTC, notam-se dois tamanhos predominantes, na região de 1 μm e outro pico na região de 6 μm . A maior concentração acontece às 14h UTC, no meio da manhã, quando a atividade urbana é mais intensa. Neste horário, partículas com diâmetro aerodinâmico da ordem de 6 μm tem uma concentração que chega a 900 partículas por centímetro cúbico; o pico secundário, de partículas de 1 a 2 μm chegam a concentrações de 700 unidades por centímetro cúbico. É importante notar que estes são os tamanhos dos aerossóis já ativados como núcleos de condensação, portanto estão cobertos com água e são maiores do que as partículas da moda de nucleação que originaram as gotículas. A avaliação dos aerossóis neste período aponta que as partículas iniciais tinham diâmetro aerodinâmico da ordem de 10 a 20 nm.

Segundo Collier, (2006), uma grande concentração de aerossóis pode formar uma quantidade de gotículas muito maior em número, mas em função desta quantidade as gotículas, individualmente, não agregam água suficiente para atingir o tamanho crítico para precipitarem. Assim aerossóis são necessários para a formação de nuvens e para a precipitação, mas dependendo de sua concentração podem inibir a precipitação. Shepherd & Burian (2003) realizaram um estudo em grandes centros urbanos nos Estados Unidos, no qual foi identificado que nos arredores de áreas densamente urbanizadas a taxa de precipitação aumentou consideravelmente ao longo do tempo enquanto que nas regiões centrais o aumento da taxa de precipitação foi menor.

As partículas presentes na atmosfera, em função de seu tamanho e composição, irão interagir com a radiação solar. Indiretamente, como no caso do seu papel na formação de nuvens, onde estas por sua vez vão interferir no albedo global (razão entre radiância solar refletida e incidente). Ou diretamente, afetando o balanço de radiação do sistema terra-atmosfera por reflexão (refletindo luz de volta para o espaço), e pela absorção de luz solar e emissão de radiação infravermelha, contribuindo para o fenômeno de efeito estufa. Neste contexto o Black Carbon, composto principalmente por carbono elementar, é classificado como o mais absorvedor (Loreiro et al. 1994). Wallace & Hobbs (2000) apontam os aerossóis como uma forçante climática e que seu conhecimento em detalhe é essencial para a qualidade de modelos numéricos de previsão do tempo e climática.

A estimativa da concentração de carbono, tanto orgânico quanto elementar, nas amostras atmosféricas tem sido um grande desafio analítico. Vários procedimentos são utilizados na literatura (Bond et al., 2013). Nos trabalhos realizados em São Paulo dois procedimentos já

foram utilizados para estimar a concentração de Black Carbon, o método Sunset, que avalia tanto o carbono orgânico e o elementar (Castanho & Artaxo, 2001) e o uso da refletância de luz, que fornece uma estimativa do material sobre o filtro que é absorvedor de luz. Nesse Contexto o que se mede é chamado Black Carbon Equivalente (BCe). Em geral essa estimativa parte de curvas ajustadas a partir de dados experimentais e que devem ser atualizadas de acordo com os parâmetros do equipamento. Em São Paulo a maior parte da emissão de BC tem origem veicular, sendo a queima de diesel sua principal fonte (Sanchez-Ccoyllo et al., 2007)

1.1.c) Interações com a saúde

O aerossol atmosférico é predominantemente, quando avaliado em número (quantidade de partículas) de origem antrópica, contendo sulfato, amônio, nitrato, metais e compostos de carbono (carbono orgânico e carbono elementar). A maioria dessas espécies está presente na fração fina do material particulado (MP2.5) (Seinfeld & Pandis, 1998). A deposição dessas partículas no sistema respiratório foi estimado por Yeh et al. (1996) conforme ilustrado na figura 1.2.

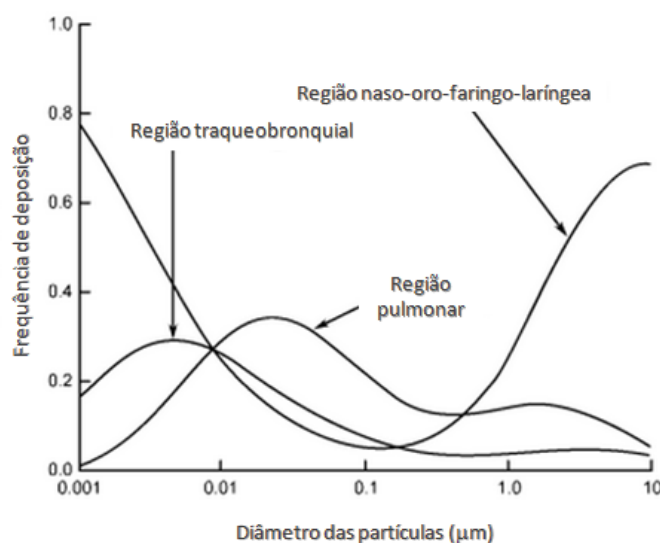


Figura 1.2 - Regiões de deposição de partículas em várias regiões do sistema respiratório. (adaptado de Yeh et al., 1996)

Em função do tamanho e de sua composição, o aerossol pode entrar e se depositar em diferentes regiões do sistema respiratório, inclusive entrar na circulação sanguínea. Dentre os riscos para a saúde descritos por Finlayson-Pitts & Pitts (2000) e Qiu et al., (2013) estão lacerações (em função da estrutura e forma da partícula), contaminação por metais e câncer de pulmão. É importante notar que o material particulado pode ser vetor no transporte de

patógenos e contaminar indivíduos conforme este inala o aerossol. Estas partículas finas trazem grande risco para saúde. Estudos em São Paulo vêm continuamente avaliando o dano de partículas finas na saúde, além dos danos no sistema cardiorrespiratório (Rivero et al., 2005 e Saiki et al., 2014) destacam-se problemas de gestação (Loomis et al., 1998 e Romão et al., 2013), problemas cardiovasculares (Pereira Filho et al., 2008)

O aerossol urbano, em especial o material particulado fino, é um assunto de interesse para vários setores e por isso deve ser continuamente estudado quantitativamente e qualitativamente.

1.2 Estudos do MP2.5 em São Paulo e Atribuição de fontes

O MP2.5 tem sido estudado há muitos anos em São Paulo, em amostragens intensivas durante os períodos do ano. Em 2005, a Organização Mundial de Saúde (OMS) publicou um documento com uma revisão dos valores-guia para os poluentes atmosféricos visando à proteção da saúde da população, à luz dos conhecimentos científicos adquiridos até então. Nesse documento a OMS reconhece que cada governo deve estabelecer padrões e metas a fim de alcançar as menores concentrações possíveis no contexto de limitações técnicas e socioeconômicas, tendo com prioridade a saúde pública (CETESB,2014). A CETESB iniciou o monitoramento contínuo do MP2.5 nos últimos anos visando a implantação de um padrão de qualidade do ar. Em abril de 2013 foi estabelecida para o Estado de São Paulo uma nova legislação de padrões de qualidade do ar, com a inclusão de um padrão para o MP2.5. O padrão vigente determina que as emissões de MP2.5 não devem ultrapassar diariamente uma concentração de 60 microgramas por metro cúbico, respeitando uma média aritmética anual de 20 microgramas por metro cúbico. O padrão final determinado pela CETESB, para atendimento das recomendações da OMS, mas sem data para ser implantado, é que as emissões de MP2.5 não devem ultrapassar diariamente uma concentração de 25 microgramas por metro cúbico, respeitando uma média aritmética anual de 10 microgramas por metro cúbico.

A determinação da responsabilidade de fontes veiculares para a concentração de material particulado fino, grosso e inalável na atmosfera de São Paulo tem sido o tema de diferentes estudos realizados, como em Ynoue & Andrade, (2004), Andrade, (1986) e Sanchez-Ccoyllo et al., (2009). Em geral a avaliação das responsabilidades de fontes foi determinada através do uso de modelos receptores em especial, os modelos multivariados. Andrade et al.,(2004), apontam que obter estimativas precisas da fonte veicular é uma das etapas mais problemáticas para o desenvolvimento de inventários de emissões, ferramenta essencial no desenvolvimento destes estudos. A tabela 1.2 apresenta um resumo da atribuição de fontes

em função de elementos traçadores e a contribuição percentual destas fontes no MP2.5, sendo estes resultados obtidos a partir da aplicação de Análise de Fatores e de Componentes Principais Absolutos (Andrade et al., 2012). É importante notar como estes resultados variam ao longo do tempo. Processos industriais, composição de combustíveis e atividade veicular mudam com o passar do tempo (CETESB,2013), portanto é de interesse acompanhar como estas mudanças impactam as emissões e as concentrações de aerossol atmosférico.

Tabela 1.2 - Fontes identificadas, elementos traçadores, e sua participação para as concentrações de MP2.5 em estudos anteriores na cidade de São Paulo

Local, período; publicação	Fator	Elementos-traço	Fonte identificada	Participação das fontes (%)
IFUSP, 1983-1984 ; (Fonte: Andrade,1986)	1	Na e Zn	Na e Zn	43,9
	2	Ti	Solo	17,1
	3	Mn e K	Metalurgia	31,4
	4	V	Queima de óleo combustível	5,7
	5	Cu	Cu	2,9
IFUSP,1986; (Fonte: Andrade, 1993)	1	Al, Si, Ca, Ti e Fe	Solo	27,4
	2	V e Ni	Queima de óleo combustível	19,2
	3	Mn e K	K,Mn	4,1
	4	S, Pb e Br	Veicular	34,5
	5	Zn, Cu e Pb	Fundições	9,8
SPACEX (IQUSP), 1989 ; (Fonte: 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 ; (Fonte: Sánchez- Ccoyllo & Andrade, 2002).	1	Cu e BC Pb e Zn	Veículos leves Incineradores	35,5
	2	Ca e Ti K e Br	Solo Vegetação	21,7
	3	S, V e Ni	Queima de óleo combustível	42,8

Tabela 1.2 - (continuação) Fontes identificadas, elementos traçadores, e sua participação para as concentrações de MP2.5 em estudos anteriores na cidade de São Paulo

Local, período; publicação	Fator	Elementos-traço	Fonte identificada	Participação das fontes (%)
FMUSP, 1997; (Castanho & Artaxo, 2001).	1	Al, Si, Ca, Ti e Fe	Solo	20
	2	Cu, BC e Pb	Emissões veiculares	28
	3	S, MP2.5 e K	Sulfatos	23
	4	V e Ni	Queima de óleo combustível	18
	5	Zn, Pb e Mn	Emissões industriais	5
	6	Ti, Ca, Mn e Fe	Solo 2	5
IFUSP, verão de 1998; (Castanho & Artaxo, 2001).	1	Ca, Si, Ti e Fe	Solo	30
	2	Zn, Mn e Pb	Emissões industriais	6
	3	S e MPF	Sulfatos	17
	4	BC e Cu	Emissões veiculares	24
	5	Ni e V	Queima de óleo combustível	21
IFUSP, inverno de 1999; (Fonte: Sanchez-Ccoyllo, 2002).	1	Al, Si, Ca, Ti e Fe	Solo	38,8
	2	Mn, Zn e Pb Cu	Emissões industriais Emissões veiculares	21
	3	V e Ni	Queima de óleo combustível	11,7
	4	Br S e MP2.5	Emissões veiculares; Sulfato	16,6
	5	BC, Cl e Cu	Emissões veiculares	13,2
PEFI, inverno de 1999; (Fonte: Sanchez-Ccoyllo, 2002).	1	Fe, Ti, Ca, Si e Al	Solo	27,4
	2	V, Ni e S P	Queima de óleo combustível + vegetação	24,8
	3	Zn e Mn Cu, Cl e BC	Emissões industriais + veiculares	30,5
	4	Br, BC e MPF K	Emissões veiculares + Vegetação	30,9
Edifício Mackenzie, inverno de 2003; (Fonte: Albuquerque, 2005).	1	K, Ti, Cu, BC, PF	Emissões veiculares	32,9
	2	V, Ni e S	Queima de óleo combustível	44,7
	3	Zn, Se e Pb	Emissões industriais	18
	4	Ca, Mn e Fe	Solo	4,4

Um ponto importante levantado nesses estudos é a dificuldade em se definir traçadores das fontes antrópicas, em especial da fonte veicula. Muitos dos compostos emitidos pelo processo de queima de combustíveis também estão presentes em outras fontes, inclusive a fonte de de ressuspensão do solo.

Estimativas de fatores de emissão de poluentes por veículos a partir de medidas em túneis de tráfego foram realizadas para São Paulo em 2001, 2004 (Martins et al., 2006 e Sanchez-Ccoyllo et al., 2007) e mais recentemente, em 2011 (Peréz-Martínéz et al., 2014). Esses experimentos permitiram a estimativa da massa de poluentes emitidos por massa de combustível queimado. Mostrando, portanto, quanto é emitido para a atmosfera a partir da queima de combustíveis e também por processos no motor e ainda ressuspensão de poeira e abrasão de pneus. Esses resultados foram utilizados na modelagem da formação de ozônio em trabalhos realizados para a atmosfera de São Paulo (Martins et al., 2006 e Sanchez-Ccoyllo et al., 2007). Novos cálculos a partir dos experimentos já realizados serão utilizados para a atualização dos fatores de emissão e para a estimativa dessas emissões na formação de partículas finas.

Este projeto de pesquisa foi elaborado no âmbito do projeto temático NUANCE-SPS (NARROWING THE UNCERTAINTIES ON AEROSOL AND CLIMATE CHANGES IN SÃO PAULO STATE), processo FAPESP 2008/58104-8. Um dos pontos centrais do projeto temático é o impacto das emissões urbanas na qualidade do ar regional e o feedback das mudanças climáticas na qualidade do ar urbano. Vários eixos estão sendo atacados como a emissão de poluentes por fontes móveis, a química atmosférica e a modelagem dos processos de formação, transformação química e transporte. Para alcançar os objetivos propostos nesse projeto temático, há a necessidade da melhoria da representação das emissões de poluentes, em especial pelas fontes veiculares.

2. Objetivo

Este projeto de mestrado tem como objetivo central quantificar a participação das emissões veiculares e de ressuspensão de solo na composição do Material Particulado Fino (MP2.5) em São Paulo. O projeto foi focado na avaliação dos compostos inorgânicos e Black Carbon, por meio do estudo de amostras de aerossóis atmosféricos colhidas em túneis em 2011 e na campanha de coleta do inverno de 2012.

Como objetivos específicos foram estabelecidos:

- Quantificar o material particulado fino (MP2.5) e o Black Carbon em amostras atmosféricas.
- Estudar amostras de pavimentação para, por meio de procedimentos laboratoriais de ressuspensão, caracterizar as emissões desta fonte e determinar sua contribuição para a concentração de MP2.5
- Obter indicativos do perfil da emissão veicular por meio da análise das amostras coletadas nos túneis de trânsito.
- Categorizar e identificar as fontes com maior participação na formação do material particulado fino (MP2.5) em São Paulo com o uso de modelos receptores.
- Desenvolver uma nova curva de fator de resposta para a estimativa do Black Carbon Equivalente (BCe), cobrindo um intervalo maior de concentração.

3. Metodologia

Apresentam-se a seguir as metodologias de amostragem do MP2.5 em amostras ambientais e as metodologias para a coleta de amostras para a identificação de perfis de fontes veiculares (veículos leves e pesados) e de ressuspensão do solo. Como discutido na introdução, há muito busca-se a identificação dos elementos que têm sua origem na emissão pelos veículos e pela resuspensão do solo. Resultados de identificação de fontes têm sido obtidos com modelos receptores, mas sempre há uma incerteza decorrente da presença dos mesmos elementos traço para caracterização de diferentes fontes. Neste trabalho consideraram-se os dados obtidos em experimentos de túneis, que caracterizam, os perfis veiculares, e realizou-se um experimento com a ressuspensão do solo para a construção de um perfil de solo representativos daquele decorrente da ação dos veículos sobre a pavimentação. Descreve-se a seguir a metodologia de amostragem de MP2.5 atmosférico e de coleta e de preparação das amostras de solo.

Além da descrição da metodologia de amostragem e análise do material particulado ambiental e dentro dos túneis, também será apresentado o procedimento para construção de uma curva relacionando a refletância com a concentração de Black Carbon para filtros de polycarbonato e teflon. A motivação para a construção desta nova curva de calibração baseou-se na observação de que os valores de BCe calculados com as curvas já existentes estavam representando a soma deste com o carbono orgânico.

3.1 Amostragem de Material Particulado

As amostras apresentadas neste trabalho buscam caracterizar o material particulado atmosférico fino na cidade de São Paulo, com relação a sua composição e concentração e fontes, tanto veiculares quanto de ressuspensão do solo. Foram coletadas amostras de solo e atmosféricas de MP2.5 em três localidades: no topo do bloco A do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG-USP), no Túnel Jânio Quadros (e no Parque do Povo para amostras externas), no Túnel 1 do trecho do Rodoanel (e fora deste no posto policial no km 13,5) A figura 3.1 a seguir ilustra estes pontos de amostragem na região metropolitana de São Paulo. A tabela 3.1 abaixo dá as coordenadas dos sítios de coleta. Foi escolhido o período de inverno, como proposto por Oyama, (2010), por apresentar concentrações mais altas de aerossóis, contribuindo para sua detecção e também pela baixa frequência de precipitação, que removeria aerossóis da atmosfera.

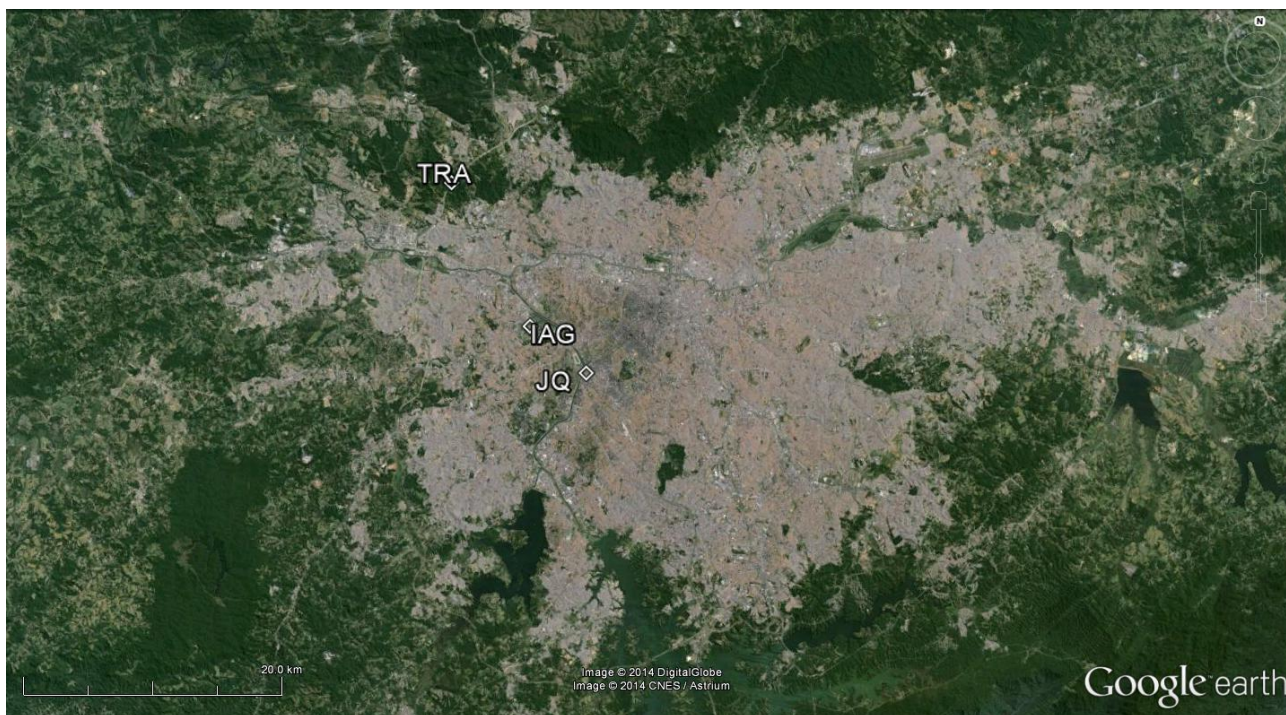


Figura 3.1 - Localização dos pontos de coleta de material particulado e de solo: IAG- Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo; JQ – Túnel Jânio Quadros; e TRA Túnel 1 do trecho Oeste do Rodoanel

Tabela 3.1 - Coordenadas geográficas dos sítios de amostragem

Sítio de coleta	Coordenadas	
	Latitude	Longitude
IAG	23°33'33,79' S	46°43'59,88' W
JQ	23°35'24,30' S	46°41'22,61' W
TRA	23°24'45,35' S	46°47'47,12' W

Sabe-se que o túnel Jânio Quadros é caracterizado por um fluxo de veículos predominantemente leves. O Rodoanel tem um fluxo misto com veículos pesados e leves. Nos arredores do IAG o fluxo de veículos também é misto, com veículos leves e ônibus da frota de transporte público.

3.1.a) Campanhas de coletas atmosféricas de MP2.5

As amostras atmosféricas do IAG foram coletadas na campanha de inverno de 2012, que durou do dia 06 de julho ao dia 09 de setembro. As amostragens de material particulado foram realizadas com um amostrador dicotômico sequencial Partisol da *Thermo Scientific* (figura 3.2). O Partisol é certificado pela EPA-USA para medida de partículas inaláveis, MP10. Este

equipamento possui um inlet com tamanho de corte para MP10, e acoplado a este inlet está um impactador virtual que separa o material particulado entre partículas finas (MP2.5) e grossas (MP2.5-10). O partisol coletou material particulado sobre filtros, previamente pesados, de 47 mm de diâmetro com um fluxo de 0,9 m³ por hora. Seu sistema de rodízio permite programar o tempo de amostragem. Nesta campanha cada filtro ficou exposto por 12h horas. Os filtros eram trocados pelo sistema de rodízio às 7h da manhã e às 19h da noite, resultando em amostras diurnas e noturnas. Nesta campanha foram coletadas 129 amostras. A relação entre a identificação dos filtros e o período amostrado encontra-se no Anexo A.



Figura 3.2 - Amostrador dicotômico de material particulado Partisol Thermo Scientific. Estrutura com Inlet (topo), caixa intermediária contendo impactador virtual, corpo com o amostrador, temporizador e armazenagem de filtros

Para a determinação de fatores de emissão veicular foram realizadas amostragens nos túneis (experimento descrito por Pérez-Martínez et al.,2014). Esses dados foram coletados durante duas campanhas experimentais em 2011. As coletas no túnel Jânio Quadros (TJQ) ocorreram entre os dias 4 e 13 de maio, enquanto que as coletas no Túnel 1 do trecho Oeste do Rodoanel (TRA) ocorreram de 6 a 17 de julho do mesmo ano. As coletas internas foram realizadas pelo mesmo amostrador dicotômico Partisol descrito anteriormente. As coletas foram realizadas em períodos diurnos e noturnos. Os filtros do período diurno eram expostos por 6 horas, sendo trocados às 8h da manhã e às 14h à tarde; às 20h começava a coleta noturna, onde cada

filtro ficou exposto por 12 horas. As amostras internas são identificadas com índice “D”, determinando assim JQD para as amostras internas ao Túnel Jânio Quadros; e TRAD para as amostras internas ao túnel do Rodoanel. As coletas externas foram realizadas com um amostrador desenvolvido pelo LAPAt, denominado Tupiniquim.



Figura 3.3 – Amostrador Tupiniquim, visíveis estão a placa de controle e temporizadora, assim como as válvulas de controle de amostragem.

O amostrador Tupiniquim (figura 3.3) possui uma bomba de ar com vazão de 0,3 m³ por hora, possui ainda válvulas que são acopladas a dez inlets, cada inlet está acoplado a um impactador em cascata onde se instalam filtros de Policarbonato de 47 mm de diâmetro. Este impactador em cascata coleta, um primeiro estágio, MP2.5-10 e em um segundo estágio coleta MP2,5. Os filtros externos foram expostos, cada um, por 12 horas. Sendo trocados às 8h e às 20h. As amostras externas são identificadas com índice “F”, determinando assim JQF para as amostras externas ao Túnel Jânio Quadros; e TRAF para as amostras externas ao túnel do Rodoanel.

As coletas nos túneis foram realizadas dentro e fora para ser possível o cálculo dos fatores de emissão como descritos em Sanchez-Ccoyllo et al., 2008 (para o experimento realizado em 2004) e Pérez-Martínez et al., 2014 (resultados de fatores de emissão correspondentes ao experimento realizado em 2011) Essas amostras eram representativas não somente das emissões associadas com a queima de combustível, mas também como processos no motor e

ressuspensão de solo. Nesta campanha foram amostrados 101 filtros. A relação entre a identificação dos filtros e o período amostrado encontra-se no Anexo A. Para melhor identificar e isolar esta fonte, foram coletadas amostras de solo que em seguida foram preparadas e ressuspensas em laboratório.

3.1.b) Coleta e ressuspensão das amostras de solo

Para a caracterização do perfil de emissão por ressuspensão de pavimentação, amostras de solo foram colhidas nos locais onde houve amostragem de MP: no IAG, e dentro e fora nos Túneis Jânio Quadros e Rodoanel. As amostras foram colhidas em sacos plásticos varrendo uma área de aproximadamente 5 metros quadrados para obter massa suficiente para as etapas seguintes. As amostras de solo continham partículas grandes demais para serem resuspensas. Nestes casos pode-se triturar ou peneirar as amostras. A fim de conhecer a fração inalável do material particulado ressuspenso por ação do vento ou da passagem de veículos optou-se pelo procedimento de peneiragem. O procedimento de trituração iria contaminar as amostras. Cada amostra foi peneirada em um agitador mecânico por 40 minutos, passando por quatro estágios (de tylers, configuração de tamanho da trama da peneira, gradualmente mais finos) de peneiras Granutest padrão de latão (figura 3.4), conforme as especificações na tabela 3.2 abaixo. Esse procedimento foi realizado no Laboratório de Preparo do Instituto de Geociências da USP.

Tabela 3.2 – Descrição das Peneiras

Estágio	Tyler	Tamanho do Poro (mm)
1	24	0,71
2	150	0,106
3	200	0,074
4	325	0,044



Figura 3.4 - Estágios da pilha de peneiras

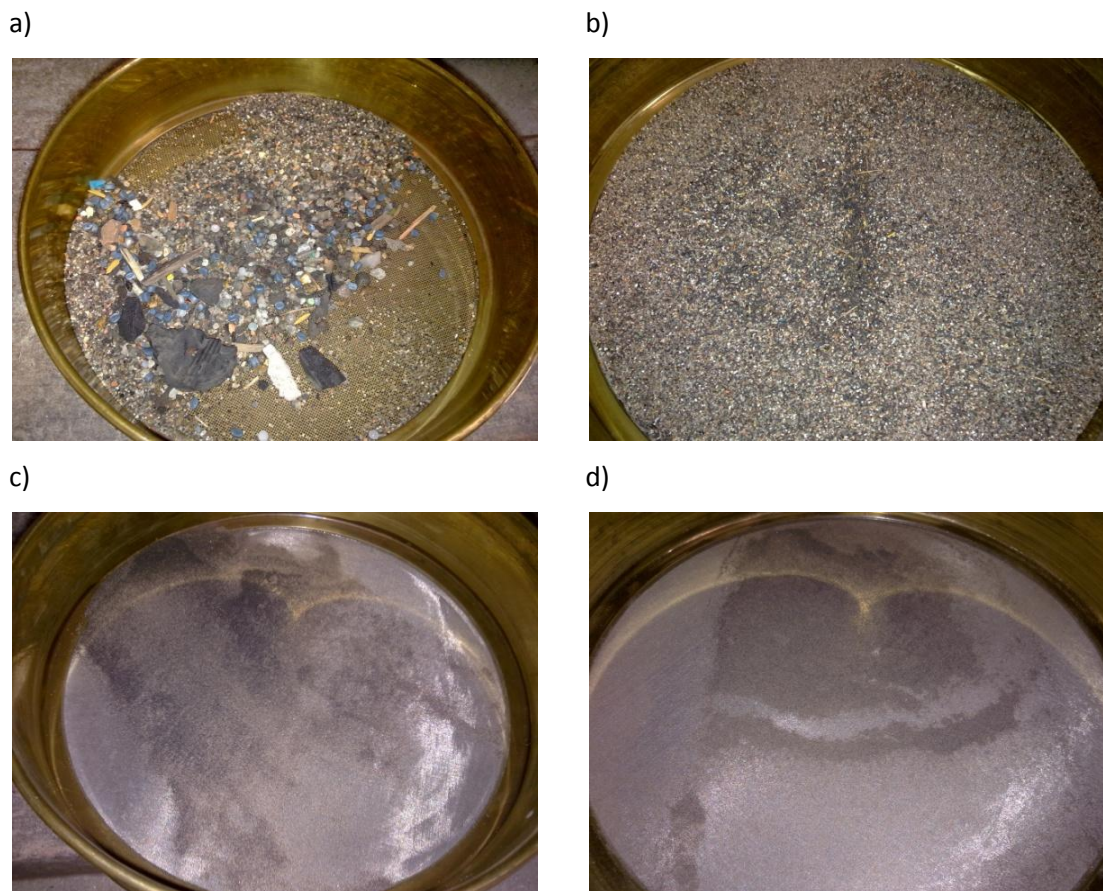


Figura 3.5 - Material residual recolhido em cada estágio de peneira: a) estágio 1: tyler 24, diâmetro de poro 0,71 mm, trama de latão; b) estágio 2: tyler 150; 0,106 mm, trama de latão; c) estágio 3: Tyler 200; 0,074mm, trama de nylon; d) estágio 4: tyler 325; 0,044mm, trama de nylon.

Assim, o “pó”, colhido na base da torre de peneiras é composto por partículas com no máximo 0,044 mm de diâmetro. As demais frações de tamanho (figuras 3.5 a) – d)), colhidas nos estágios intermediários, foram descartadas. Nota-se na figura 5 a) fragmentos de plástico (azuis), de pneu (preto). No estágio 1, Tyler 24, de amostras do TRA foram encontrados fragmentos de vidro e grãos de soja. Em seguida as amostras foram armazenadas em recipientes de vidro visando minimizar a contaminação de carbono por recipientes de plástico ou de metais por recipientes de aço ou alumínio.

O procedimento de ressuspensão foi realizado no Setor de Amostragem e Análise do Ar, da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). A câmara de ressuspensão consiste em um volume cilíndrico com aproximadamente um metro de altura e 40 centímetros de raio (volume aproximado de 0,5 metros cúbicos) dentro do qual está instalado o inlet (figura 3.6) e um impactador virtual de um amostrador dicotômico similar ao descrito anteriormente. Neste

caso o amostrador da marca Sierra Andersen (figura 3.7) tem um fluxo de $0,9 \text{ m}^3$ por hora para coletar o material particulado fino e um fluxo de $0,1 \text{ m}^3$ por hora para o material particulado grosso. A amostragem foi realizada sobre filtros de teflon de 37 mm de diâmetro.



Figura 3.6 – Câmara de ressuspensão da CETESB: a) com o cilindro; b) sem o cilindro, evidenciando o inlet, tamanho de corte $10 \mu\text{m}$.

A amostragem por ressuspensão teve dois procedimentos distintos; um para amostras de pavimentação, e um para as amostras de Negro de Fumo. O procedimento com as amostras de pavimentação tinham como objetivo produzir conjuntos amostrais com massa suficiente para detectar e atribuir um perfil para cada um dos sítios coletados. Enquanto que o procedimento com o Negro de Fumo será descrito mais adiante.

O procedimento para a amostragem de poeira de pavimentação foi composto de ciclos de 20 minutos. Em cada ciclo, foi inserido na câmara 100 mg do material peneirado, para ser espalhado e amostrado por 20 minutos. A cada quatro destes ciclos os filtros eram trocados e cada fonte foi amostrada em quatro pares de filtros (fluxo fino e fluxo grosso). Para evitar contaminação entre fontes, o conjunto do equipamento era devidamente limpo e esterilizado conforme o procedimento laboratorial recomendado pela CETESB.



Figura 3.7 – Amostrador Sierra-Andersen, ilustrando o controle de fluxos (fino e grosso) para funcionamento do impactador virtual

3.2 Determinação da composição das amostras

Os filtros amostrados (atmosféricos e da ressuspensão de pavimento) foram submetidos a uma série de análises: Gravimetria, visando quantificar a concentração em massa do material particulado; Refletância visando quantificar a concentração de Black Carbon na amostra; e a Fluorescência de Raios-X visando quantificar a concentração de elementos-traço na amostra. Conhecendo a área dos filtros analisados e o volume de ar amostrado foi possível quantificar concentrações atmosféricas.

3.2.1 Análise Gravimétrica

A análise gravimétrica consiste em determinar a quantidade de massa que foi coletada em cada filtro. Para tal é necessário pesar o filtro antes e depois da amostragem em uma balança de alta precisão (figura 3.8). A balança utilizada, METTLER-TOLEDO MX5, tem precisão nominal de 1 μg . A massa de partículas amostradas é dada pela diferença anterior e posterior a pesagem, sendo então subtraída a massa média acumulada dos filtros de controle (que não foram amostrados).

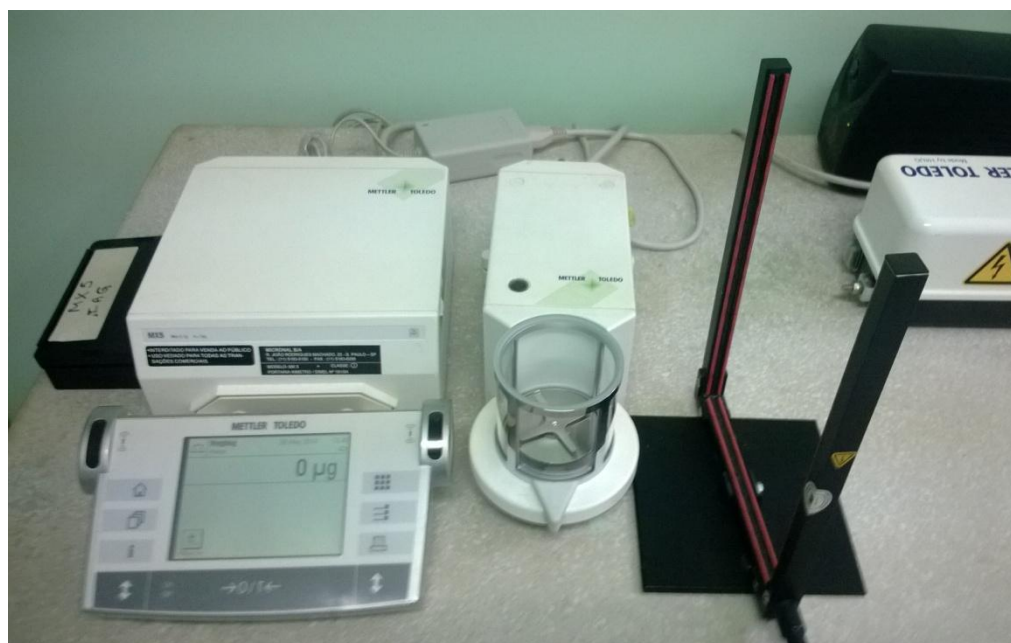


Figura 3.8 – Balança de precisão Mettler-Toledo MX5, precisão nominal 1 μg

3.2.2 Determinação da Composição Elementar

Para quantificar a composição elementar das amostras foi utilizada a análise por Fluorescência de Raios-X, que é caracterizada por ser não destrutiva, além de quantificar vários elementos simultaneamente. A análise de fluorescência de raios-x é baseada na medida das intensidades

dos raios-x característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, após serem excitados pelos raios-X, emitidos pelo tubo de Ródio. Quando um elemento da amostra é excitado, este ejetta elétrons do interior dos níveis dos átomos, e conseqüentemente, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio-X, de energia característica e bem definida para cada elemento. As intensidades medidas pelo detector de raios-X são relacionadas com a concentração do elemento na amostra, a partir de curvas resposta calculadas previamente (Nascimento Filho, 1999). As análises foram realizadas no IFUSP, com um equipamento da Pan Analytical adquirido em um projeto Multiusuários com recursos FAPESP. Constituem o grupo de Multiusuários do sistema, os Institutos de Física, a Faculdade de Medicina e o IAG, USP.

3.2.3 Metodologias para identificação das contribuições das fontes de MP2.5

3.2.3.1 Cálculo do Fator de Enriquecimento

Para a Identificação das fontes de material particulado é necessário o conhecimento das assinaturas com a determinação de seus traçadores. Em análises realizadas anteriormente, conforme discutido na introdução, um ponto importante era a separação das fontes móveis da fonte ressuspensão da pavimentação. Neste trabalho utilizou-se a aplicação de modelos receptores ao material particulado após descontar-se a contribuição da fonte de solo. Para sua separação foi realizado um procedimento de cálculo de fator de enriquecimento dos elementos-traço com relação à fonte solo, conforme descrito em Manta et al., 2002.

No cálculo do fator de emissão veicular é desejável separar as várias contribuições: emissões no escapamento devido à queima de combustível, devido a processos no motor e também a ressuspensão do solo. Para isolar a emissão veicular oriunda do escapamento, devemos subtrair a contribuição da ressuspensão em cada amostra. Porém, mesmo para o particulado fino, as concentrações oriundas da ressuspensão são significativas. Uma forma de separar a contribuição de uma fonte na concentração do particulado é utilizando-se o conceito do fator de enriquecimento. Este fator avalia o quanto um determinado elemento químico está enriquecido em uma amostra em relação a uma fonte específica por meio de uma comparação com um elemento de referência, conforme a equação 3.1 aplicada para avaliação do fator de enriquecimento do solo (Duzgoren-Aydin, 2007; Li et al., 2001; Sezgin et al., 2003):

$$\text{Fator de Enriquecimento (FE)} = \frac{[\text{Elemento}_{ressusp}]/[\text{Referência}_{ressusp}]}{[\text{Elemento}_{medido}]/[\text{Referência}_{medido}]} \quad (3.1)$$

Em seguida o valor obtido é usado para corrigir da medida a contribuição da fonte estudada, de acordo com a expressão:

$$Emissão = [Elemento_{medido}] \times (1 - FE) \quad (3.2)$$

Considera-se então que a fonte foi isolada. A soma de toda a fração removida é então contabilizada como contribuição desta única fonte, no caso da ressuspensão da pavimentação.

3.2.3.2 Modelos Estatísticos Multivariados

Um conjunto de ferramentas importante para a quantificação de fontes em estudos de poluição do ar são os modelos receptores. Dentre eles se destacam as análises multivariadas. Neste trabalho são usados, para identificação de fontes, a análise de fatores (Hopke, 1991) e análise de componentes principais absolutos (Keiding, 1986). Hopke (1991) e Wilks (1995) propõem que se poluentes estão correlacionados entre si, estes têm origens nas mesmas fontes.

3.2.3.2.a) Análise de componentes principais

A análise de componentes principais busca reduzir um conjunto de dados, composto por amostras avaliadas por um número grande de variáveis, em um conjunto menor. Isto se dá, pois as variáveis do conjunto podem ser interdependentes, portanto é possível agrupá-las em variáveis independentes chamadas de componentes (ou fatores). De acordo com Wilks, (1995), estes componentes formam a base de um sistema de coordenadas no qual as amostras se distribuem, conforme sua variância, em torno de autovetores (eixos). Assim é possível obter informações essenciais do conjunto de dados, que poderiam ser imperceptíveis por meio de análises caso a caso. O valor estatístico do método requer um número de amostras considerável, tal que a relação entre o número de amostras N e o número de variáveis n seja da forma (Sanchez-Ccoyllo, 2002):

$$N \geq 30 + \frac{n+3}{2} \quad (3.3)$$

O modelo da Análise das Componentes Principais pode ser dado por:

$$Z_{ij} = \sum_{p=1}^m a_{jp} F_{pi} \quad (3.4)$$

Os termos da equação 3.2 são: Z_{ij} , a matriz adimensional original dos dados normalizados do elemento j na amostra i ; assim o índice j é indicativo da variável ($j = 1, 2, \dots, n$); e o índice i é indicativo da amostra ($i = 1, 2, \dots, N$). O índice p é indicativo do componente retido dado que m

é número máximo de componentes ($p = 1, 2, \dots, m$). O termo α é a matriz dos pesos dos componentes ou *factor loading*, após a normalização; e o termo F_{pi} é o valor de um fator comum p para a amostra i . Portanto, o termo $\alpha_{jp}F_{pi}$ é a contribuição do fator correspondente à composição linear (Andrade et al. 1994)

Para inclusão neste modelo os dados originais foram normalizados com relação ao desvio padrão, de forma que tivessem média zero e desvio padrão unitário; algebricamente:

$$Z_{ij} = \frac{x_{ji} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad (3.5)$$

Onde x_{ji} é a concentração elementar da variável j na amostra i , \bar{x}_j é a concentração média da variável j considerando todas as N amostras e σ_j é o desvio padrão da variável j . Assim é possível a avaliação e comparação de variáveis com unidades e ordens de grandeza bastante distintas.

A variância explicada por um componente p específico pode ser calculada como a soma dos quadrados das matrizes dos *factor loading* deste componente, algebricamente:

$$V_p = \sum_{j=1}^n \alpha_{jp}^2 \quad (3.6)$$

A variância explicada V_p também recebe a nomenclatura de comunalidade, e é um indicativo da qualidade do ajuste do método.

3.2.3.2.b) Rotação das componentes principais

Visando maximizar V_p e evidenciar a associação dos componentes estatísticos com as fontes de emissão, realiza-se uma rotação ortogonal dos autovetores, preservando a independência estatística entre eles. Esta rotação, chamada *Varimax* (Yamasoe, 1994; Sanchez-Ccoyllo, 2002; Oyama, 2010), tem como propósito modificar os *loadings* dos autovetores para valores próximos de um, maximizando-os.

3.2.3.2.c) Análise de componentes principais absolutos

Na análise de componentes, ou análise de fatores, descrita no tópico anterior, as variáveis estão padronizadas (conforme a equação 3.8), tal que elas não podem ser avaliadas em termos de concentração de massa. Para tal, utiliza-se a análise de componentes principais absolutos. Yamasoe (1994) e Sanchez-Ccoyllo (2002) descrevem a metodologia para se recuperar os valores de concentração por meio da análise de componentes principais absolutos:

$$G = (B'B)^{-1} B' Y \quad (3.7)$$

$$Y_{ij} = \frac{x_{ji}}{\sigma_j} \quad (3.8)$$

Dado que G é a matriz dos pesos dos fatores absolutos para cada variável, portanto de tamanho n por p . A matriz G representa o valor recuperado da concentração dos poluentes e é calculado com B , a matriz dos *factor loadings* (tamanho $n:p$); B' sua transposta (tamanho $p:n$); e Y , a matriz das concentrações originais x_{ji} (de cada variável j em cada amostra i) padronizadas por σ_j , o desvio padrão em cada variável, conforme formulado por Oyama (2010).

Os pesos dos fatores absolutos podem ser utilizados para se obter a contribuição de cada fonte para cada amostra por meio de uma análise de regressão. Esta análise é feita com os dados originais de concentração de material particulado ([MP]), assim como seu desvio padrão σ_{MP} ; e os pesos absolutos recuperados (matriz G). Cada regressão fornece um coeficiente angular α com o qual é calculada a porcentagem de uma dada fonte (F_1) identificada na análise de componentes principais tal que:

$$F_1 = \frac{(\alpha_{F_1} \overline{G_{F_1}})}{[MP] / \sigma_{MP}} 100 = \text{Porcentagem da } F_1 \text{ na [MP]} \quad (3.9)$$

Keiding et. al.(1986) propõem outro método de se obter os perfis absolutos (a_{jp}) das fontes identificadas para cada elemento:

$$a_{ij} = \frac{\sigma_j B_{jp}}{\sigma_{MP} C_p} \quad (3.10)$$

Onde σ_j é o desvio padrão da variável j levando em consideração todas as N amostras; B_{jp} é o valor dos *factor loadings* rodados para a variável j num fator p ; σ_{MP} como visto anteriormente é o desvio padrão da concentração de material particulado que leva em consideração todas as N amostras; e C_p é o valor do *factor loading* referente ao material particulado num fator p .

3.2.4 Determinação da Concentração de Black Carbon

3.2.4.1 Medidas Laboratoriais e Curva de calibração

Para determinar a concentração de Black Carbon (BC) em uma amostra utiliza-se a técnica de refletância de luz reduzida pelo material particulado. Esta técnica consiste em iluminar o filtro analisado por uma lâmpada e a luz refletida, que é detectada em porcentagem por um fotossensor (equipamento da *Diffusion System* Figura 3.9), será inversamente proporcional à absorvida que por sua vez é função da quantidade de material absorvedor que por sua vez é identificado como Black Carbon presente na amostra.



Figura 3.9 – Refletômetro da Diffusion-System EEL 43M

Este método de quantificação ótica do Black Carbon tem como produto o como Black Carbon equivalente (BCe) conforme apresentado em um artigo de revisão de Lack et al. 2013. A curva de calibração mais recente da função que relaciona a medida de refletância com a concentração de BCe data de 2010 e foi especificamente construída para filtros de policarbonato (Loreiro et al. 1994). A curva atual é da forma:

$$BCe = A - B \cdot \log(R) - C \cdot \log^2(R) \quad (3.11)$$

Onde BCe é a concentração superficial de Black Carbon equivalente ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$); R é o valor de refletância (%), avaliado em seu logaritmo na base 10, e A, B e C são parâmetros obtidos por método dos mínimos quadrados. A função matemática (3.11) se ajusta bem à região onde R tem valores entre 40% e 80%. A figura 3.11 a seguir ilustra a distribuição das medidas de refletância para amostras colhidas em diferentes locais.

Um volume equivalente de Negro de Fumo também foi considerado como amostra para passar pelo procedimento de ressuspensão, para determinação de padrões de concentração de Black Carbon. O procedimento para o Negro de Fumo foi similar ao de ressuspensão do solo, mas ao invés de inserir 100 mg de material por ciclo de 20 minutos de amostragem, houve um incremento gradual da quantidade de material inserido na câmara. O resultado, como mostra a figura 3.10, é um espectro de amostras que varia de “muito claro” (massa introduzida na câmara de 1 mg) ao “muito escuro” (massa introduzida na câmara de 100 mg). Os incrementos não foram regulares. O procedimento foi realizado sobre filtros de policarbonato e filtros de teflon para o desenvolvimento de curvas resposta para estes tipos de filtro.

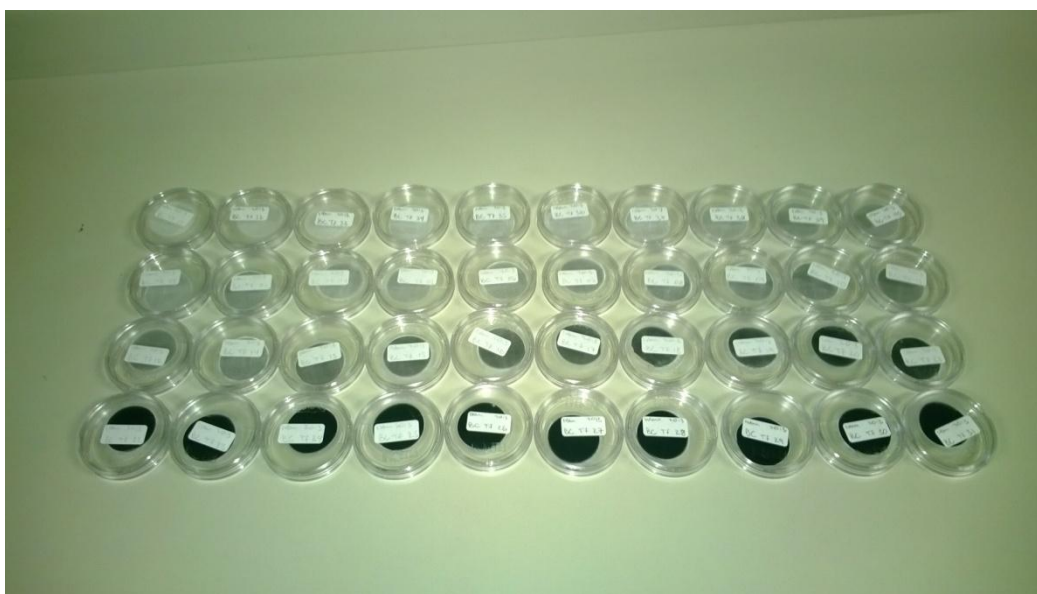


Figura 3.10 -Espectro de amostras resultantes da ressuspensão de Negro de Fumo para o desenvolvimento da nova curva resposta de refletância-concentração de BC

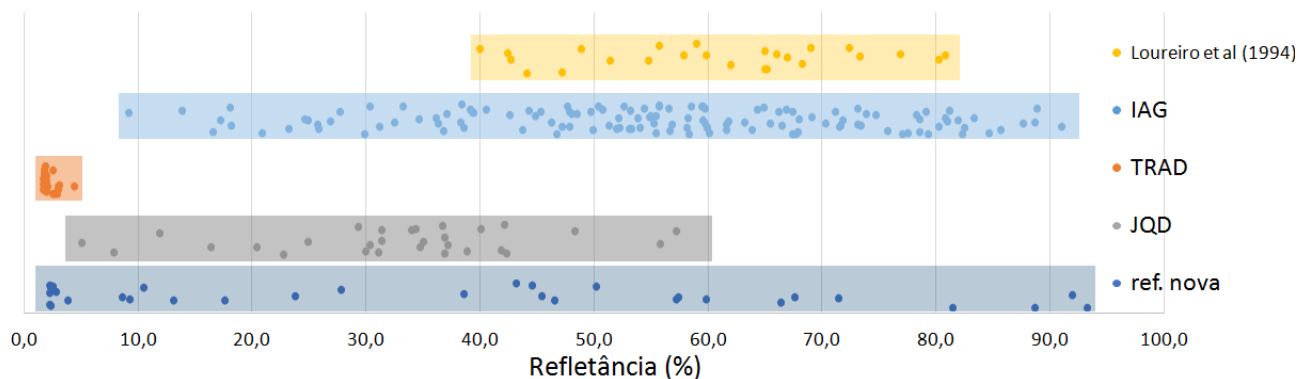


Figura 3.11 - Espectro de medidas de refletância em diferentes condições: Amarelo – Medidas de calibração da curva de Loureiro et. al (1994); Azul claro – Medidas de refletância das amostras do IAG; Laranja – Medidas de refletância das amostras do TRAD; Cinza – Medidas de refletância das amostras de JQD; Azul Escuro – Espectro de medidas de refletância para o desenvolvimento da nova curva resposta.

Também na figura 3.11 é apresentada a região utilizada neste trabalho para a construção da curva de refletância. O conjunto amarelo, cobre a extensão dos valores de refletância usados para calibrar a curva de resposta utilizada até o momento do LAPAt (Loreiro et al.,1994) , variando de cerca 40% a 80%. Os valores de refletância obtidos das amostras no IAG (azul claro) variam de aproximadamente 10% a 90%. As amostras do TRAD (laranja) têm valores de refletância inferiores a 5%, ou seja, são muito escuras e carregadas com material absorvedor. As amostras do JQD se estendem de 5% a 60%. Novos cálculos para a curva de calibração foram então realizados usando uma extensão mais ampla (medidas de 2% a 94%) para a construção da nova curva de calibração. A figura 3.12 a seguir apresenta uma distribuição usada para o ajuste da nova curva. Para melhor identificar a forma matemática da função também foram analisados os logaritmos naturais dos valores obtidos.

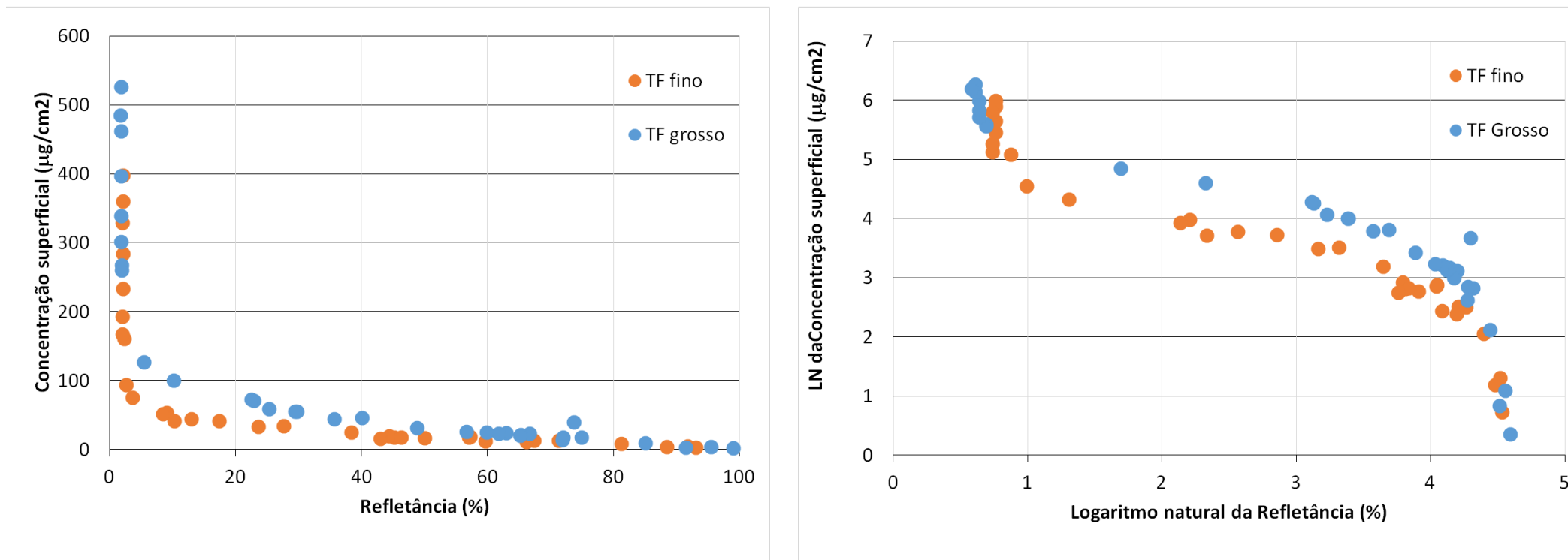


Figura 3.12 – Exemplo da representação da relação entre Refletância (%) e concentração superficial de Negro de Fumo ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) para filtros de Teflon. A curva laranja é para o MP2.5 e curva azul para o MP2.5-10. À esquerda os dados em escala normal e à direita em escala log.

Analisando-se as funções ajustadas na figura 3.12 nota-se que a relação de concentração superficial (σ) e refletância (R) tem o mesmo comportamento mas segue funções distintas para material particulado fino e grosso, enfatizando a necessidade de se ter curvas respostas distintas. A relação entre σ e R tem um decaimento exponencial, mas apresenta uma região de saturação assintótica para valores próximos de $R=2\%$. Uma função de potência da forma: $\sigma=A.R^{-B}$, com A e B parâmetros a serem ajustados poderia representar a relação entre σ e R, mas sua forma logarítmica seria uma reta, o que não é o caso. Analisando a forma logarítmica da figura 3.12, duas regiões de saturação são evidenciadas. Uma interpretação física para a primeira região de saturação (para valores baixos de R) seria a própria limitação do equipamento que dá uma resposta com relação à refletância da superfície da amostra, deixando de avaliar a sobreposição de partículas que incrementam a massa da amostra. Para a segunda região de saturação (valores altos de R), pode-se considerar que com poucas partículas absorvedoras estas também não têm uma deposição homogênea, desta forma a quantidade de luz refletida pelo próprio filtro interfere na análise. Identificando e dividindo a forma logarítmica em três regiões distintas (figura 3.13) é possível encontrar empiricamente funções matemáticas para descrevê-las.

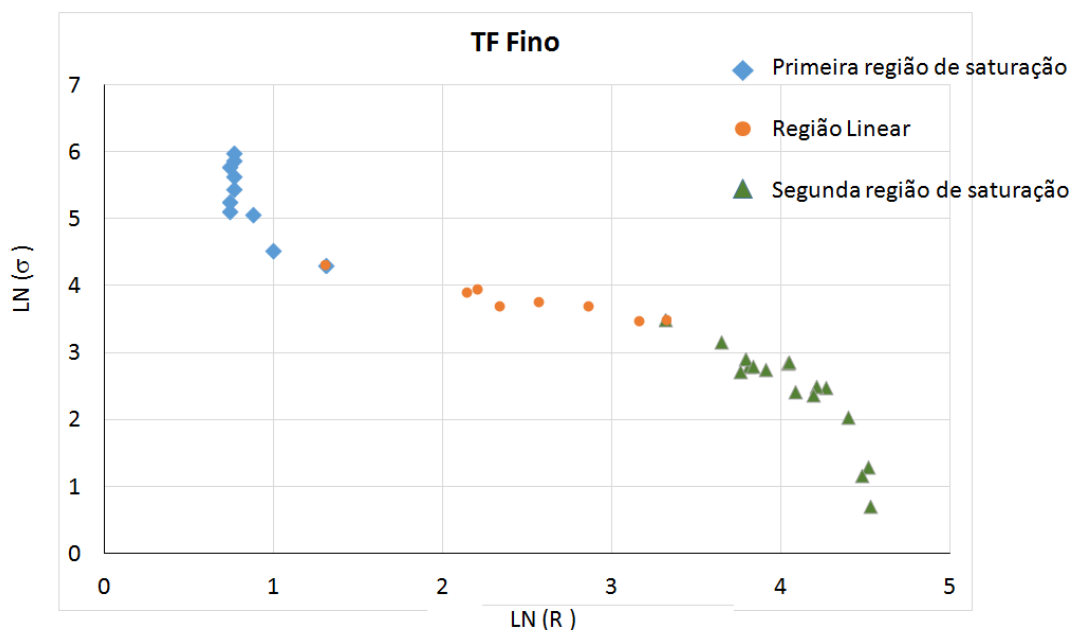


Figura 3.13 – Divisão em regiões da função logarítmica da relação entre σ e R. pontos azuis, primeira região de saturação, assintótica aproximadamente em $0,7 \approx \text{LN}(2)$; pontos laranja, região de comportamento linear; pontos verdes, segunda região de saturação. Caso exemplo: dados de material particulado fino sobre filtro de teflon.

Para se definir as funções matemáticas que melhor descrevessem as três regiões foram definidos como critérios que:

- i) As funções que descrevessem as regiões de saturação fossem a mesma, a menos de parâmetros constantes;
- ii) A região linear seria descrita pela reta entre o último ponto da primeira região de saturação e o primeiro ponto da segunda região de saturação.
- iii) Nos pontos mencionados em ii) as retas tangentes às funções de saturação seriam paralelas à reta que descreve a região linear.

Empiricamente foi encontrado que uma solução adequada para as regiões de saturação seria:

$$\ln[\sigma](x) = A_i + \frac{B_i}{x} \cdot e^{(C_i \cdot x)} \quad (3.12)$$

Onde x é o logaritmo natural do valor de refletância ($\ln(R)$), A , B e C são parâmetros a serem ajustados, o índice i indica qual região a função trata, ou seja, para diferentes valores destes parâmetros (supondo que nenhum fosse nulo, para manter a similaridade matemática) esta função ajusta a primeira (agora denominada F1) e a segunda região de saturação (denominada F2). A região linear será denominada de F3, por ser dependente das duas primeiras para ser definida e é válida entre x_1 (último ponto onde se aplica F1) e x_2 (primeiro ponto onde se aplica F2). Os parâmetros podem ser ajustados conforme a relação abaixo.

Tabela 3.3 – Relação de sinais para o ajuste dos parâmetros A , B e C da equação (3.12)

	A	B	C
F1	$A_1 > 0$	$B_1 > 0$	$C_1 < 0$
F2	$A_2 > 0$	$B_2 < 0$	$C_2 > 0$

Para cada conjunto de dados, para cada tipo de filtro (isto é, se o filtro é de policarbonato ou teflon), para cada moda de tamanho de partícula, deve-se ajustar esses seis parâmetros e também ajustar valores para x_1 e x_2 , onde ocorrem as transições com F3, a região linear. Desta forma tem-se um total de oito parâmetros a serem ajustados para três funções em cada conjunto de amostras. Estas condições configuram um problema complexo. Uma solução para este problema pode ser obtida por meio do uso de um método computacionalmente barato chamado Algoritmo Genético.

3.2.4.2 O Algoritmo Genético

Algoritmo Genético (AG) é um método heurístico no sentido que busca solucionar um problema de forma rápida e barata computacionalmente, com base na geração de várias soluções e avaliando-as. AGs são uma família de modelos computacionais inspirados pela evolução natural. Estes modelos tratam uma solução potencial para um problema específico, vista como uma estrutura similar a um cromossomo (cada parâmetro interpretado como um gene), a qual são aplicados operadores genéticos (mutação, transposição, adaptação e evolução). O uso desta técnica simplifica e otimiza a formulação e solução de problemas. Diferente de modelos numéricos que buscam uma solução algebricamente (solucionando equações diferenciais por meio de transformadas de Fourier com base em condições de contorno), este método gera várias soluções a cada iteração e as avalia simultaneamente. Assim, Implícito ao método está uma abordagem de procedimentos paralelos simultâneos, fornecendo uma avaliação da viabilidade de um conjunto de parâmetros como uma possível solução para problemas complexos (Koza,1992 e 1994; Holland 1992).

A implementação de um AG começa com a geração aleatória de conjuntos de cromossomos $[S_1, S_2, \dots, S_n]$, os quais são avaliados e associados à uma probabilidade de adaptação χ^2 , obtida por meio da função de avaliação, que neste caso corresponde a se comparar as curvas ajustadas com os parâmetros de cada indivíduo às amostras de Negro de Fumo ressuspendido, ou seja, dados obtidos por gravimetria e refletância. Os valores de χ^2 expressam o quanto cada indivíduo (conjunto de parâmetros) é adaptado, e assim o quão perto cada solução está da solução ideal (Bentley & Corne, 2002).

A função julgamento então determina qual operador genético será aplicado a cada indivíduo. Estes operadores podem ser cópia: o indivíduo tem qualidade suficiente (avaliado em função de χ^2) para ser mantido o mesmo na geração seguinte; transposição, ou cruzamento: o indivíduo é selecionado para trocar um número de genes (parâmetros) com outro indivíduo, criando um novo; mutação: o indivíduo tem um dos seus genes alterado aleatoriamente.; ou eliminação: um indivíduo não tem qualidade suficiente e nenhum dos seus genes continua nas gerações subsequentes. A ação escolhida é expressa pela variável Φ_i , associada a cada indivíduo. A etapa seguinte é evoluir a geração de indivíduos atual (k) para a seguinte (k +1). Isto ocorre por meio de um procedimento Γ que considera os indivíduos e os operadores genéticos determinados por Φ_i . Formalmente:

$$[S_1, S_2, \dots, S_n]_{k+1} = \Gamma[(S_1, \Phi_1), (S_2, \Phi_2), \dots, (S_n, \Phi_n)]_k \quad (3.13)$$

Assim que uma nova geração está pronta, a função de avaliação é reaplicada, e o algoritmo repete as ações descritas anteriormente até que uma condição final seja satisfeita. A condição final pode ser baseada no número de iterações ou na qualidade, obtendo valores baixos de χ^2 (Hetem & Gregorio-Hetem, 2007). Desta forma, a cada iteração, o ajuste é refinado. Abaixo, na figura 3.14, está um diagrama lógico das principais etapas de um AG genérico.

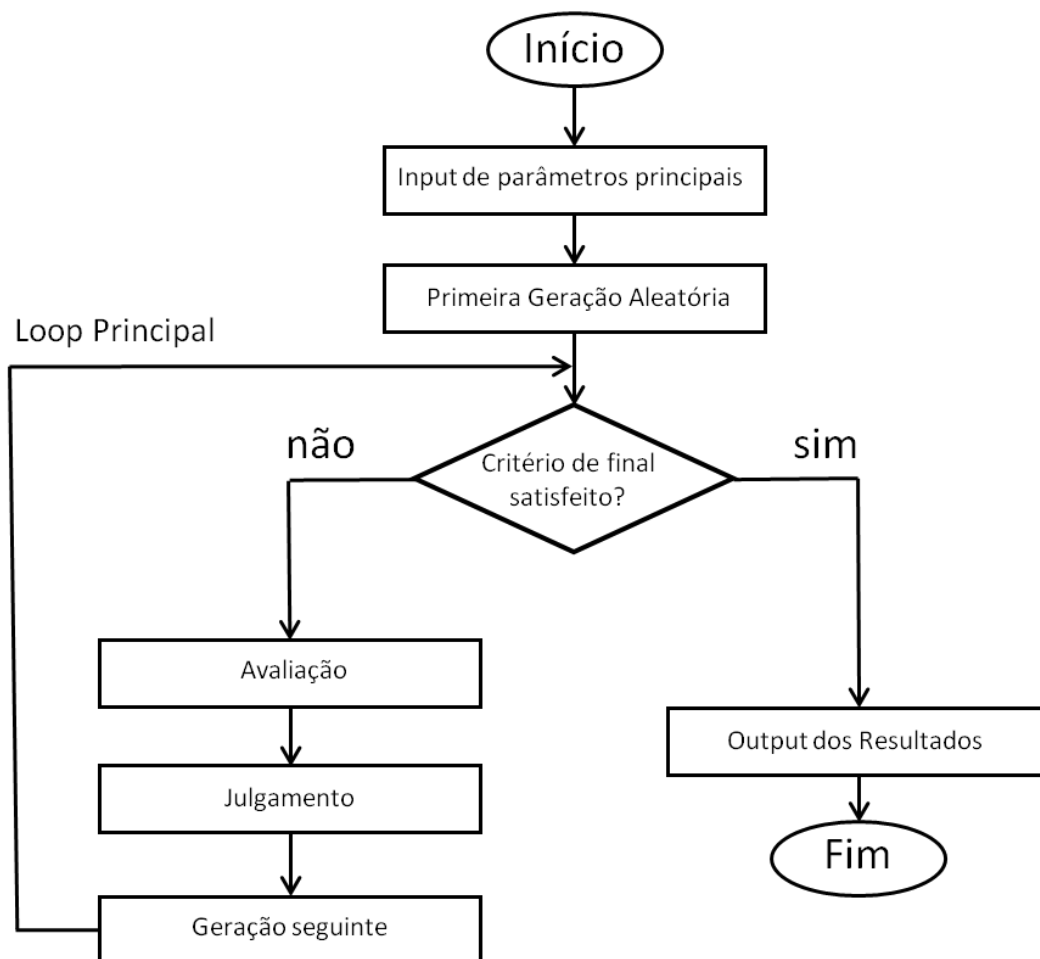


Figura 3.14 – Diagrama da lógica principal por trás de um Algoritmo Genético padrão. (adaptado de: Hetem & Gregorio-Hetem, 2007)

3.2.4.3 Aplicação e resultados do Algoritmo Genético

O modelo do Algoritmo Genético foi implementado em C++ Builder 5, para que pudesse ser desenvolvida uma janela (figura 3.15) para interação e acompanhamento visual dos resultados. As funções F1, F2 e F3 foram definidas no modelo do AG. Para cada conjunto de amostras houve uma etapa prévia para definir empiricamente os valores iniciais dos parâmetros, assim como os limites que cada parâmetro iria variar. Supondo que é intrínseco ao método gerar valores aleatórios para os parâmetros, sugere-se que sejam atribuídos limites para que seja mantido o significado físico do ajuste

(Holland 1992). Cada iteração do algoritmo gerou cem indivíduos aleatoriamente dentro das limitações definidas. Na etapa de avaliação eram distribuídos operadores genéticos entre esses indivíduos tal que os 5% melhores (em função de χ^2) eram mantidos (operador cópia), os 5% piores eram eliminados, um indivíduo sofria mutação e os indivíduos cruzavam com qualquer indivíduo não eliminado para gerar 94 novos indivíduos.

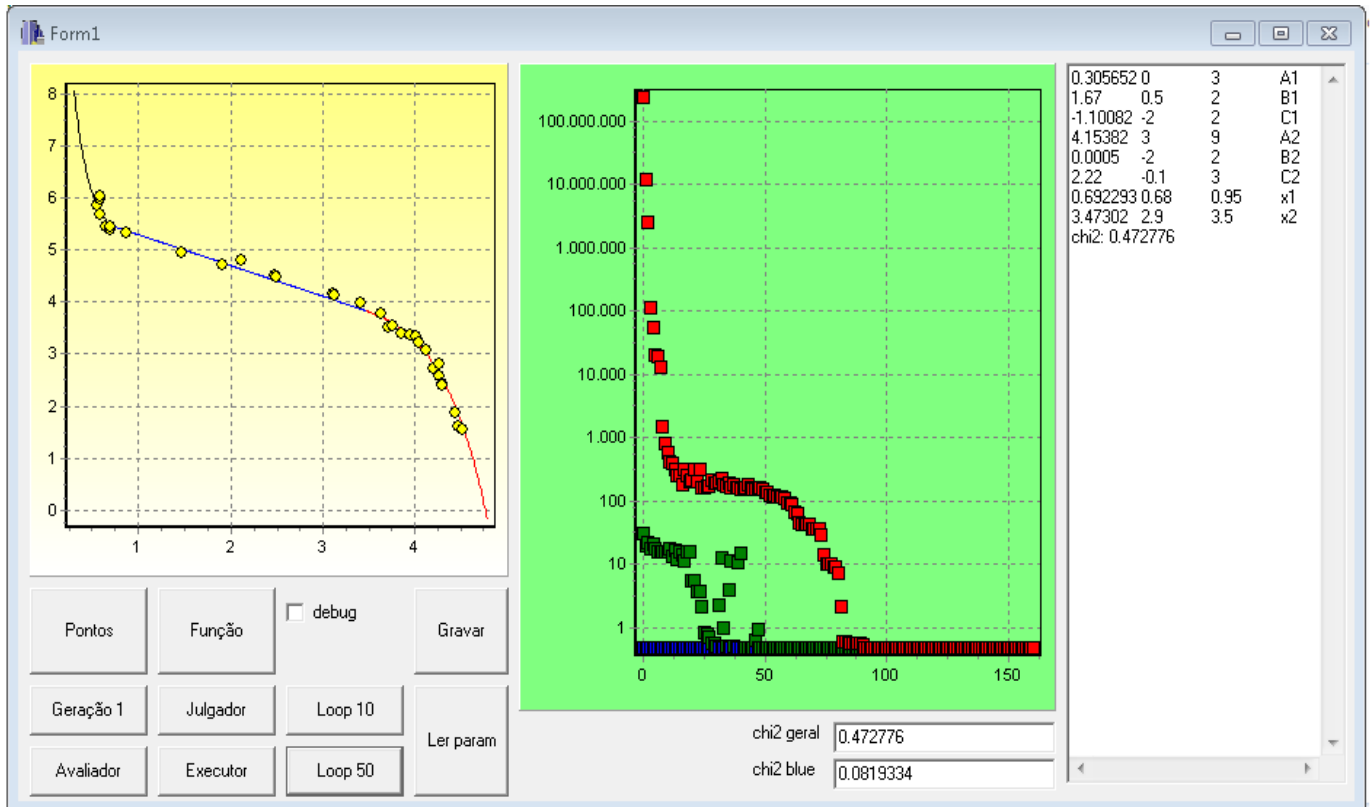


Figura 3.15 – Janela de interação e avaliação visual do ajuste dos parâmetros. Setor da esquerda: pontos amarelos são os dados experimentais. Os ajustes preto, azul e vermelho são respectivamente as funções F1, F3 e F2; Na ilustração há o plot dos valores de χ^2 em azul do melhor indivíduo, em vermelho o primeiro dos 5% piores indivíduos e em verde o primeiro dos 90% restantes em cada iteração. Na ilustração da direita há os valores dos parâmetros obtidos para o melhor indivíduo da iteração mais recente, assim como os limites de variação dos parâmetros. O caso ilustrado é um estágio intermediário do ajuste para material particulado grosso sobre filtro de policarbonato.

O programa, ilustrado pela figura 3.15, permite avaliar o desempenho do AG. No caso apresentado houve convergência (caso onde χ^2 dos melhores indivíduos e dos piores se confundem) em cerca de 80 iterações. Este procedimento dura cerca de um minuto, enfatizando a praticidade e o baixo custo computacional no AG. A cada vez que o critério de convergência era alcançado os resultados do ajuste eram avaliados criticamente. Estas avaliações consistiam em comparar cada parâmetro com seus respectivos limites. Foi interpretado que se um parâmetro estivesse muito próximo (diferença na quarta casa decimal) de um de seus limites o modelo estava “forçando” o ajuste. Nestes casos, os limites eram reavaliados, visando diminuir χ^2 sem perder a consistência física do modelo, e então o

algoritmo era reiniciado. Cada conjunto de dados foi ajustado em cerca de uma hora, resultando nos parâmetros apresentado na tabela 3.4.

Foram ajustados parâmetros para a curva de resposta Refletância – Concentração superficial de Black Carbon para quatro conjuntos: filtros de policarbonato (para material particulado fino e grosso) e Filtros de teflon (para material particulado fino e grosso). Estes denominados respectivamente Poli_f, Poli_g e TF_f e TF_G para identificação na tabela abaixo.

Tabela 3.4 Parâmetros obtidos por meio do Algoritmo Genético para os diferentes conjuntos de dados*.

Estes parâmetros compõem as diferentes formas da equação (3.12)

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.

Nota-se que apenas o conjunto de Poli_f seguiu exatamente as determinações teóricas apresentadas na tabela 3.3, por apresentar o parâmetro C1 com valor negativo. Isto pode ser justificado que para os demais conjuntos de dados o termo exponencial em F1 é menos importante que o termo racional. Enfatizando, como determinou Holland, (1992), que o AG fornece uma solução possível para um problema, mas não a única; e que esta solução pode apresentar resultados inesperados, por isso a importância dada aos limites de variação dos parâmetros. Os valores de transição apresentados em sua forma exponencial (EXPx1 e EXPx2) são indicativos dos valores de refletância limite para se escolher a função de resposta em cada conjunto de dados. Ou seja, para valores de refletância inferiores a EXPx1 usa-se a função F1 (aplicando os parâmetros A1, B1 e C1 na equação (3.12) descrita anteriormente); para valores superiores a EXPx2 usa-se a função F2 (aplicação dos parâmetros A2, B2 e C2 na mesma equação (3.12)); e para valores intermediários de refletância usa-se a função F3. Os coeficientes angulares e lineares de F3 foram obtidos ajustando linearmente a reta que passa pelos pontos F1(x1) e F2(x2).

3.2.4.4 Validação do método

Para validar os resultados obtidos por meio do Algoritmo Genético foram realizados dois procedimentos: comparar medidas atmosféricas de Black Carbon que usam sensores diferentes (óptico e termo-óptico) e aplicar os dados (refletância e gravimetria) usados para calibrar a equação (3.11) na equação (3.12).

3.2.4.4 a) Validação do método: comparação entre métodos de sensoriamento.

Para todo o procedimento até então assumiu-se que o Negro de Fumo utilizado era composto principalmente por carbono elementar (EC), com uma fração pequena de carbono orgânico. Uma maneira de verificar este fato seria comparar medidas atmosféricas que fossem colhidas sobre filtros, e analisadas quanto à gravimetria e refletância, com dados obtidos Termo-opticamente. Equipamentos termo-ópticos como o da *Sunset Laboratories Inc.*, usado para este estudo, avaliam a quantidade de carbono em uma amostra volatilizando-a e medindo a concentração de metano (CH₄) opticamente com grande precisão, mas destruindo a amostra no processo, dificultando análises decorrentes. Além disso, este tipo de equipamento requer o uso de filtros de quartzo que exigem um pré-processamento e são, em geral, mais caros que os filtros de policarbonato e de teflon. A figura 3.16 abaixo apresenta a relação entre concentrações de BC estimadas por métodos diferentes para as mesmas amostras atmosféricas. Amostras coletadas em filtros de quartzo no experimento de inverno de 2012 foram analisadas com o método Sunset na Universidade do Arizona para a quantificação de carbono elementar e carbono Orgânico, assim como amostras coletadas nos experimentos dos túneis (Brito et al., 2013)

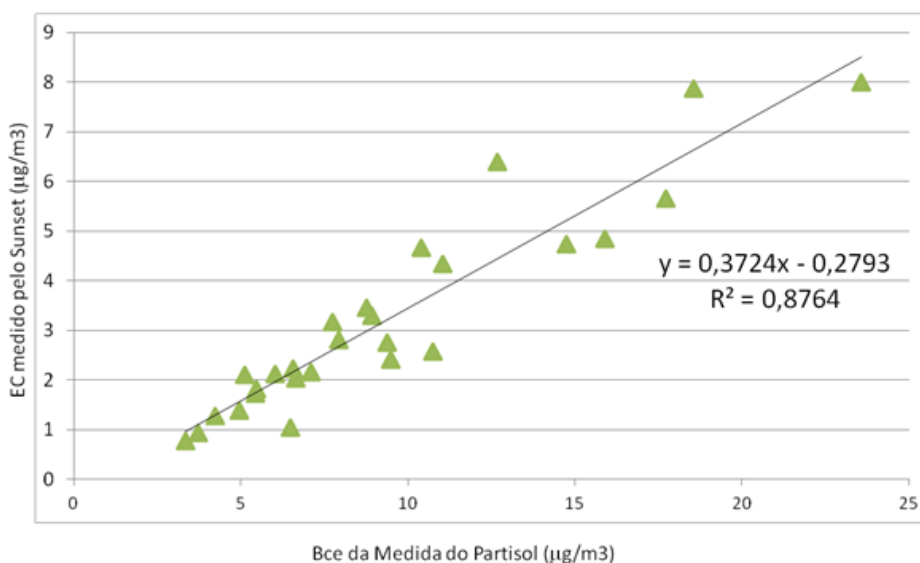


Figura 3.16 – Relação entre carbon elementar (EC) medido Termo-Opticamente e Black Carbon equivalente medido por meio de refletância em amostras colhidas pelo Partisol e aplicando a equação (2).Dados da Campanha de inverno de 2012 no IAG. Ajuste obtido por regressão linear.

Apesar do ajuste observado na figura 3.16 não ser bom (coeficiente de correlação de Pearson alto, $R^2=0,87$ aproximadamente), a correlação entre o EC medido pelo Sunset e o BCe médio por meio da refletância não é ideal (um para um), mas pode-se determinar que o coeficiente linear do ajuste (aproximadamente 0,28) é desprezível frente à ordem de grandeza das concentrações obtidas. Isto evidencia que a equação (2) é válida a menos de um ajuste de constante. Pode-se assumir que a fração orgânica do Negro de fumo usado para realizar o ajuste era maior do que se esperava. O *coating*, cobertura, de carbono orgânico (composto pouco absorvedor de luz visível) por carbono elementar (composto bastante absorvedor de luz) pode justificar o ocorrido, incrementando a massa da amostra, sem aumentar o seu albedo, ou seja sem aumentar proporcionalmente os valores obtidos pela refletância. O ajuste de 0,3724 foi aplicado à equação (3.12) e pode ser classificado como a proporção entre carbono elementar e carbono total no Negro de Fumo usado no procedimento.

3.2.4.4 b) Validação do método: Comparação entre curvas.

Para validar a equação (2), como curva resposta refletância-concentração, esta precisa ajustar com qualidade as concentrações de BC nas amostras que antes eram ajustadas pela equação (1). A figura 3.17 a seguir apresenta a comparação dos ajustes para os mesmos valores de refletância, utilizando as curvas antigas e novas. Para um mesmo conjunto de valores de refletância as equações usadas foram o ajuste de 2010, ilustrado na equação (3.11) e os parâmetros de F2 para policarbonato fino da equação (3.12), tal que:

$$\text{Eq (1)} : BCe = 82,79 - 73,2 \cdot \log(R) + 15,9 \cdot \log^2(R)$$

$$\text{Eq (2)} : BCe = 0,3724 \cdot \exp\left(5,52 - \frac{0,51}{\ln(R)} \cdot e^{(0,84 \cdot \ln(R))}\right)$$

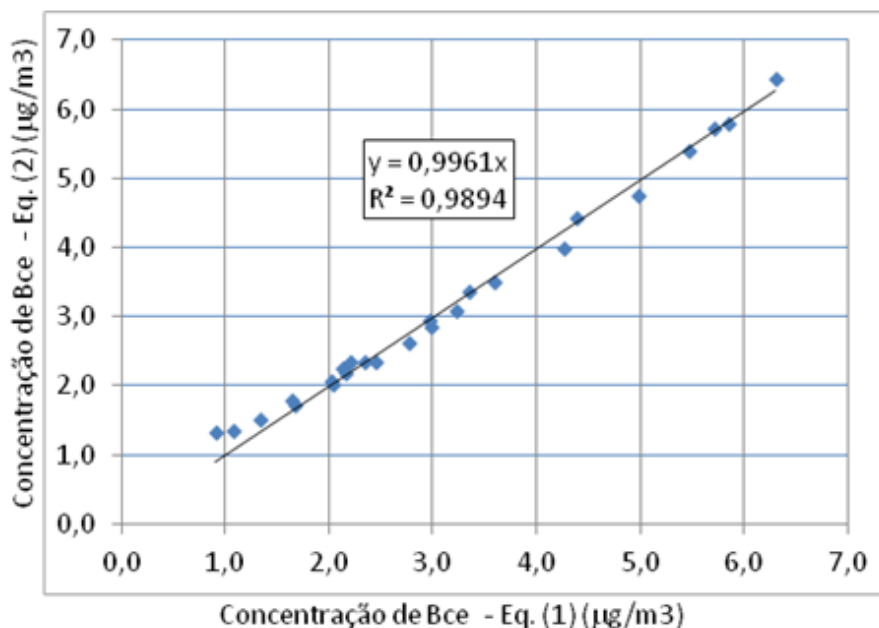


Figura 3.17 – relação entre ajustes de curva resposta de calibração; no eixo das ordenadas os valores de Bce obtidos com a curva ajustada pelo algoritmo genético e nas abscissas os valores de Bce obtidos com a curva resposta de 2010

Em ambos os casos o resultado das equações foi multiplicado pelas áreas dos filtros e dividido pelo volume de ar amostrado para se obter as concentrações volumétricas. O ajuste por regressão linear evidencia que as equações (3.11) e (3.12) são equivalentes para a região onde a equação (1) é válida.

Os métodos escolhidos para validar o uso da equação (3.12) com parâmetros ajustados por meio de um Algoritmo Genético apontam que a forma matemática teórica escolhida para o modelo é adequada para a representação da relação entre refletância e concentração superficial de Black Carbon. É importante notar que os parâmetros obtidos com o AG apresentados neste trabalho são válidos para as medidas de refletância realizadas com o refletômetro do LAPAt, visto que cada equipamento tem um decaimento de sensibilidade próprio conforme sua idade de uso e que estes parâmetros deverão ser atualizados periodicamente.

Os dados de Bce apresentados no capítulo de resultados foram calculados com o uso da equação (3.12)

4. Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados dos procedimentos experimentais de gravimetria, refletância e fluorescência de raios-x das amostras coletadas no experimento realizado no inverno de 2012 (de julho a setembro) e das amostras coletadas nos experimentos em túneis: Túnel Jânio Quadros em maio de 2011 e Túnel Rodoanel em julho de 2011. Em seguida serão apresentados resultados estatísticos e de análise de fontes do material particulado.

4.1 Resultados da Gravimetria e Refletância

4.1.a) Dados Atmosféricos no IAG

Inicialmente são apresentados nas figuras 4.1 e 4.2, os resultados de concentração em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de MP2.5 e MP2.5-10 obtidos da análise gravimétrica das amostras de material particulado atmosférico amostrado no IAG, de 6 de julho a 9 de setembro de 2012. Na figura 4.1, nota-se que a evolução temporal da concentração de material particulado apresenta grande variação, com valores máximos de concentração de MP2.5 e MP10 de $73,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $107,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente, para a amostra do período noturno do dia 9 de agosto, um dia de semana; e valores mínimos de concentração de MP2.5 e MP10 de $3,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $4,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente na amostra do período diurno do dia 30 de julho. Apesar desta variabilidade, a razão entre o MP2.5 e MP10 tem tendência a se manter constante, porém distinta para o período diurno e noturno como ilustrado na figura 4.2. No período diurno a tendência é da razão ser próxima a 50% enquanto que no período noturno a participação de MP2.5 é maior com uma razão próxima a 60%.

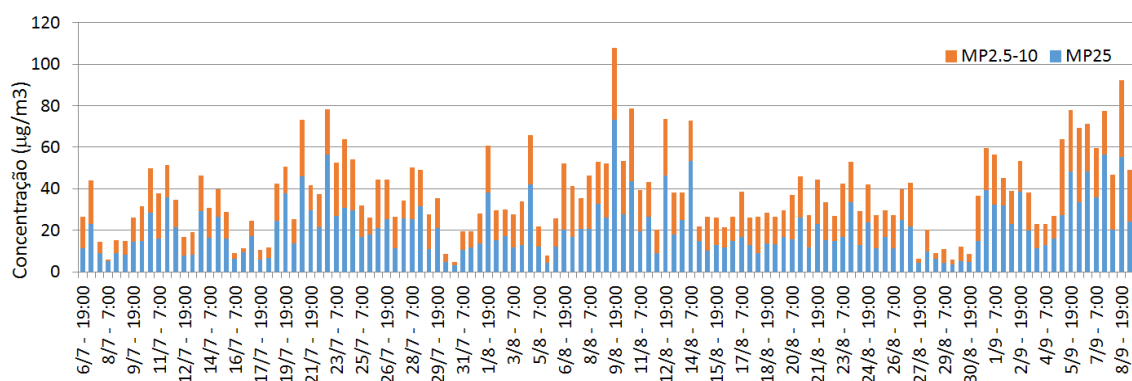


Figura 4.1- Evolução temporal (período julho a setembro de 2012) da concentração em massa obtida por meio da análise gravimétrica. Em azul, a concentração de Material Particulado Fino MP2.5; em laranja a concentração da fração grossa MP 2.5-10

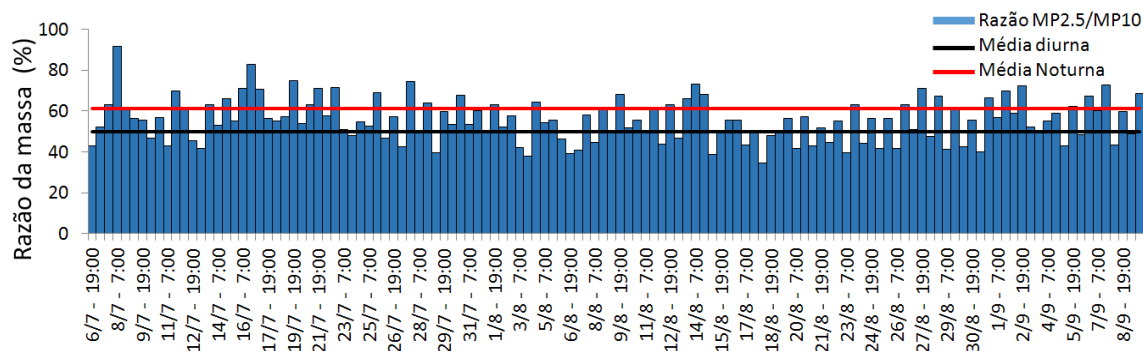


Figura 4.2- Evolução temporal (período julho a setembro de 2012) da participação em percentagem de Material Particulado Fino MP2.5 no Material Particulado Inalável, MP10 (em azul). O valor médio da razão é de 55,5%, sendo que para o período diurno o valor é de 50% (linha preta) e para o período noturno a razão média é de 61,2% (linha vermelha).

A figura 4.3 apresenta a evolução temporal da concentração em massa de MP2.5, em comparação com a concentração de Black Carbon equivalente estimada opticamente por meio da refletância (BCe). Nesta figura, as marcas pontuais, ilustram, no eixo secundário, a razão do BCe sobre o MP2.5. Nota-se que apesar da grande variabilidade da massa ao longo do tempo a participação do BCe tem a tendência (frequente em 80% dos casos) de contribuir de 10% a 25% na massa. O maior valor de concentração de BCe encontrado foi de $12,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, isto é 17,2% da concentração de massa observada no MP2.5 do mesmo dia. O menor valor de concentração de BCe encontrado foi de $1,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, correspondendo a 10,9% da concentração de massa observada no MP2.5 do mesmo dia. A concentração média de MP2.5 é de $20,2 \pm 12,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de BCe é $3,4 \pm 2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$; a participação média do BCe na massa é de $17,9 \pm 6,6\%$.

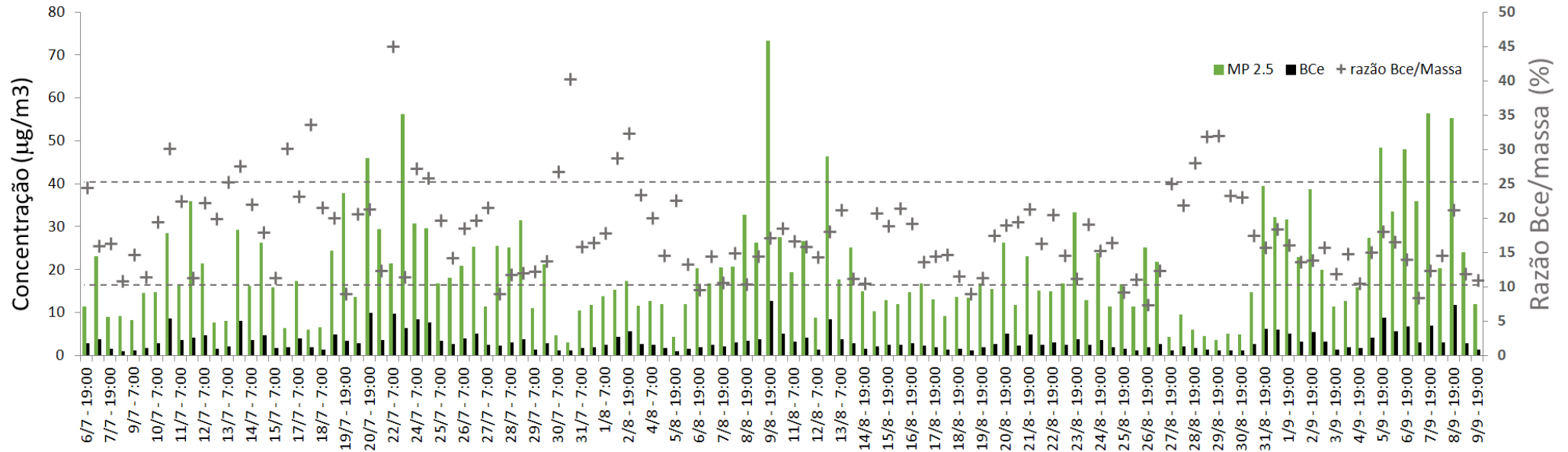


Figura 4.3- Evolução temporal (período julho – setembro de 2012) das concentrações em massa de MP2.5 (verde) e de Black Carbon equivalente (Bce, preto) assim como da participação do Bce na massa de MP2.5 (cruzes em cinza; eixo secundário). As linhas tracejadas marcam a região onde há maior frequência (80% dos casos) dos valores da razão de Bce sobre a massa de MP2.5 ficarem entre 10 e 25%.

4.1.b) Medidas externas aos Túneis²

As figuras 4.4 e 4.5 abaixo, apresentam as concentrações em massa de MP2.5 e de BCe medidas nos locais externos aos túneis, do Rodoanel e do Jânio Quadros respectivamente (base da polícia militar e Parque do Povo). A concentração média de MP2.5 fora do Rodoanel, TRAF (figura 4.4) é de $46,8 \pm 15,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de BCe $8,1 \pm 4,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Fora do Jânio Quadros, JQF (figura 4.5) a concentração média de MP2.5 é $29,2 \pm 17,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de BCe é $3,7 \pm 2,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A participação média do BCe na massa nestes locais é $16,8 \pm 5,4\%$ para fora do Rodoanel, e de $13,9 \pm 5,3\%$ para o fora do Jânio Quadros.

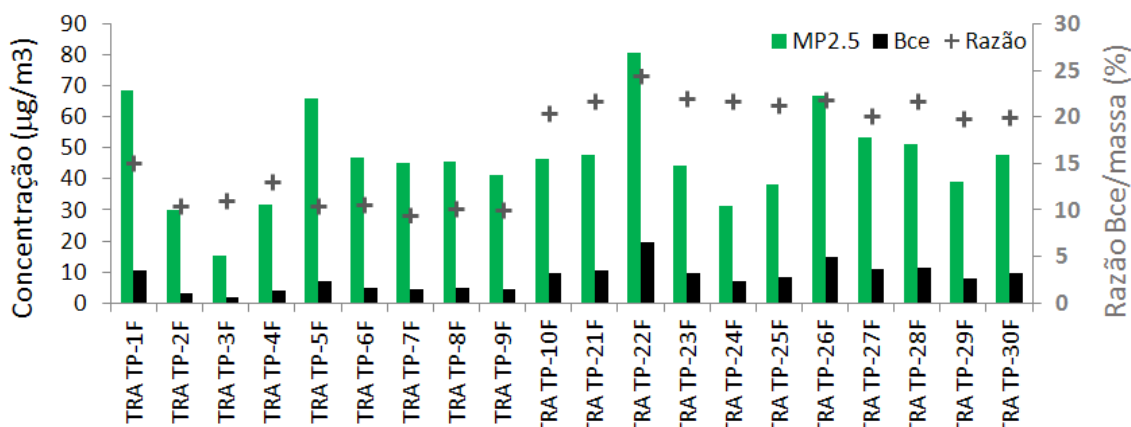


Figura 4.4- Evolução temporal das medidas externas ao Túnel 1 do Rodoanel das concentrações de massa de MP2.5 em verde e de Black Carbon equivalente, BCe em preto, assim como da participação do BCe na massa de MP2.5 em cinza; no eixo secundário.

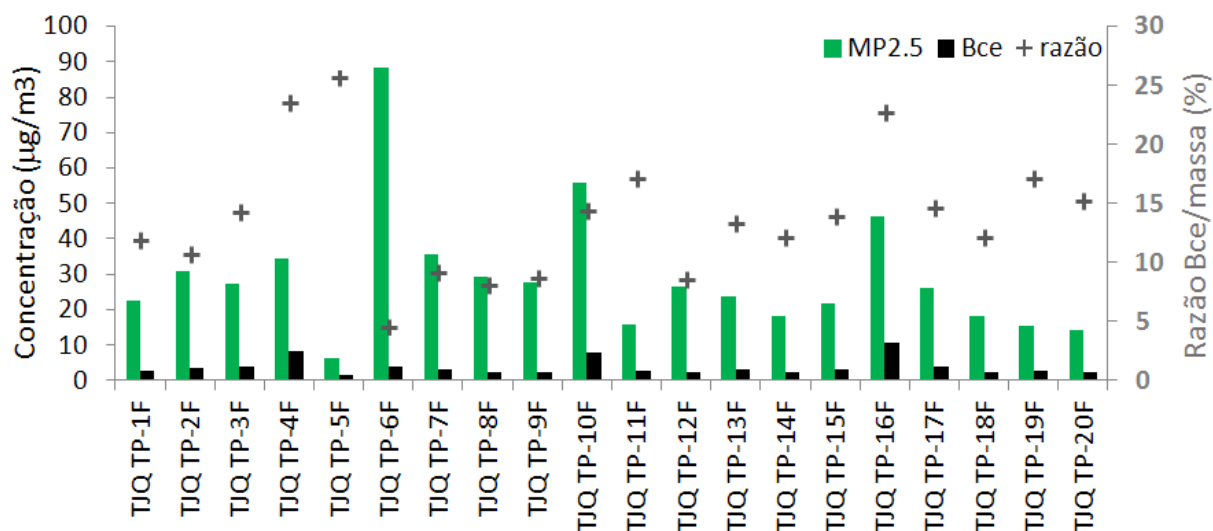


Figura 4.5- Evolução temporal das medidas externas ao Túnel Jânio Quadros, no Parque do Povo, das concentrações de massa de MP2.5 em verde e de Black Carbon equivalente, BCe em preto, assim como da participação do BCe na massa de MP2.5 em cinza; no eixo secundário.

² Dentro do contexto do projeto são apresentados a seguir os resultados apenas dos filtros da campanha dos túneis que coletaram material particulado fino.

4.1.c) Medidas internas aos Túneis

Nas figuras 4.6 e 4.7, abaixo, são apresentadas as concentrações de MP2.5 e de BCe medidas internas aos Túneis, do Rodoanel e do Jânio Quadros respectivamente. A concentração média de MP2.5 dentro do Rodoanel (figura 4.6) é $168,8 \pm 60,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de BCe é $135,9 \pm 72,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Sete dos vinte oito filtros analisados do Túnel do Rodoanel tiveram medidas de refletância abaixo da zona de confiança, ou seja dentro da zona da saturação, onde a leitura da refletância não varia com dependência da massa no filtro. Isto resulta em uma superestimativa de BCe para estes filtros. Desta forma estes filtros apresentam concentrações de BCe maiores que a massa total. Se estes casos de superestimativa forem desconsiderados a concentração média de BCe dentro do Rodoanel é $107,1 \pm 57,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. A participação média de BCe na massa total dentro do Túnel do Rodoanel é de $78,6 \pm 30,2\%$ se estes casos de superestimativa forem considerados; e se estes casos forem desconsiderados a participação média é de $63,5 \pm 18,7\%$. Dentro do Jânio Quadros (figura 4.7) a concentração média de massa é $41,2 \pm 10,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e de BCe é $10,7 \pm 4,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. No túnel Jânio Quadros não houve casos de superestimativa devido à medidas dentro da zona de saturação, assim todos os filtros puderam ser considerados. A participação média do BCe na massa é de $25,8 \pm 5,9\%$.

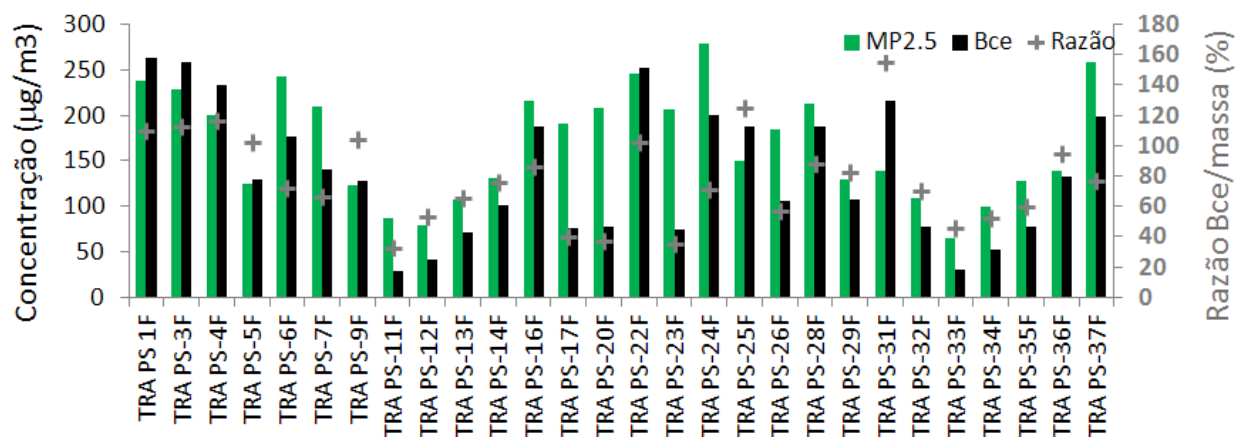


Figura 4.6- Evolução temporal das concentrações de MP2.5 (em verde) e BCe (em preto) medidas no Túnel 1 do Rodoanel, assim como a participação do BCe na massa de MP2.5 (cinza; eixo secundário).

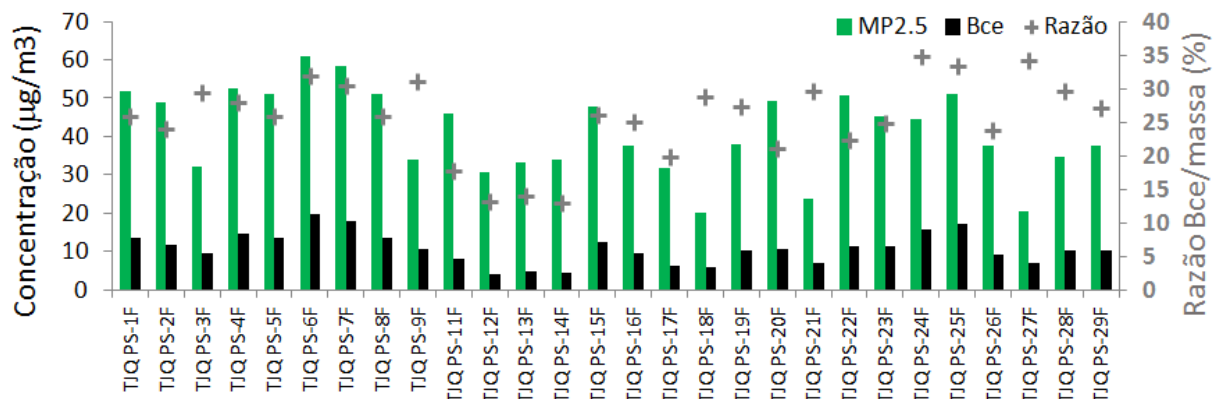


Figura 4.7- Evolução temporal das concentrações de MP2.5 (em verde) e de Bce (em preto) medidas no túnel Jânio Quadros, assim como a participação do Bce na massa de MP2.5 (em cinza; eixo secundário).

Na tabela 4.1, abaixo, são catalogados os valores médios apresentados nas figuras 4.3 a 7.

Tabela 4.1 Valores médios das análises gravimétricas e de refletância das amostras atmosféricas

	MP2.5 (µg/m3)	Bce (µg/m3)	Razão (%)
IAG	20,2 ± 12,6	3,4 ± 2,3	17,9 ± 6,6
TRA-fora	46,8 ± 15,1	8,1 ± 4,2	16,8 ± 5,4
JQ-fora	29,2 ± 17,8	3,7 ± 2,3	13,9 ± 5,3
TRA-dentro	168,7 ± 60,4	107,1 ± 57,1	63,5 ± 18,7
JQ-dentro	41,2 ± 10,9	10,7 ± 4	25,8 ± 5,9

Como se pode observar dos dados na tabela 4.1 os pontos de medida externas (dados atmosféricos fora dos túneis) apresentam concentrações de MP2.5 distintas, mas que apesar disso, têm razões de participação de Bce da mesma ordem de grandeza, quando se considera a variação de um desvio padrão. As medidas internas aos túneis apresentam maior participação do Bce no MP2.5.

4.2 Resultados da Análise por Fluorescência de Raio-X

Neste capítulo são apresentadas as concentrações elementares obtidas da análise de fluorescência de Raios-X.

4.2.a) Concentrações elementares das amostras atmosféricas no IAG

A figura 4.8 a seguir é um *whiskers plot* das concentrações dos elementos-traço, e das concentrações de MP2.5 e de Bce, em escala logarítmica. O *whiskers plot* é uma forma de visualização estatística que permite analisar todo o conjunto de dados. Cada caixa é delimitada pelos primeiro e terceiro quartil da distribuição das amostras. Cada linha contínua marca a extensão entre os valores mínimo e máximo de cada variável. Apesar da grande variabilidade de medida em alguns casos a

incerteza é da ordem de um décimo do valor, sendo portanto, desprezível para apresentação nesta escala. Na tabela 4.2 são apresentados os valores médios das concentrações.

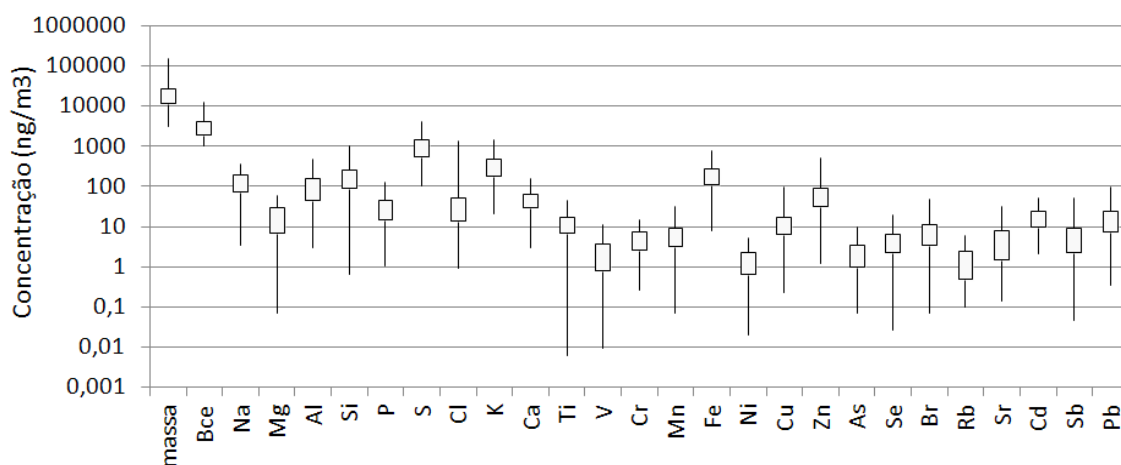


Figura 4.8- Whiskers plot das concentrações de elementos traço, de MP2.5 e de Black Carbon equivalente (em ng/m³) medidas em amostras de Material Particulado Fino na campanha de inverno 2012 no IAG

Tabela 4.2 – Concentrações de Material Particulado Fino, Black Carbon e elementos traço das amostras atmosféricas coletadas no inverno 2012

Concentrações médias e desvios padrão					
MP25 (µg/m ³)	22,4 ± 18,1	K (ng/m ³)	351,1 ± 254	Zn (ng/m ³)	71 ± 68
Bce (µg/m ³)	3,4 ± 2,3	Ca (ng/m ³)	50,6 ± 30,1	As (ng/m ³)	2,7 ± 2,2
Na (ng/m ³)	134,6 ± 77,8	Ti (ng/m ³)	12,6 ± 8,2	Se (ng/m ³)	4,8 ± 3,6
Mg (ng/m ³)	18,6 ± 14,4	V (ng/m ³)	2,4 ± 2,1	Br (ng/m ³)	9 ± 9,3
Al (ng/m ³)	104,6 ± 75,1	Cr (ng/m ³)	5,1 ± 3,3	Rb (ng/m ³)	1,8 ± 1,5
Si (ng/m ³)	192,8 ± 148,5	Mn (ng/m ³)	6,4 ± 4,6	Sr (ng/m ³)	6 ± 6,8
P (ng/m ³)	35 ± 26,9	Fe (ng/m ³)	195,8 ± 125,5	Cd (ng/m ³)	17,1 ± 10,6
S (ng/m ³)	1077,7 ± 747	Ni (ng/m ³)	1,6 ± 1,2	Sb (ng/m ³)	9,5 ± 12,7
Cl (ng/m ³)	65,7 ± 156	Cu (ng/m ³)	14,3 ± 15,4	Pb (ng/m ³)	19,1 ± 16,1

Da figura 4.8 e da tabela 4.2 nota-se que, entre as espécies medidas, o Bce é o composto dominante no MP2.5, seguido do enxofre (S), com concentrações da ordem de micrograma por metro cúbico. Por outro lado o arsênico (As), o vanádio (V), o rubídio (Rb) e o níquel (Ni) apresentam as menores concentrações. Alguns elementos se destacam na figura 4.8 por apresentarem valores mínimos até duas ordens de grandeza menores que o terceiro quartil. As concentrações atmosféricas, apesar de levemente maiores, apresentam mesma ordem de grandeza que o medido por Oyama, 2010.

Para comparação o mesmo procedimento foi estendido às amostras da campanha dos túneis. Estas amostras foram agrupadas como externas aos túneis (TRAF e JQF) e internas aos túneis (TARD e JQD).

4.2.b) Concentrações elementares das amostras coletadas externas aos túneis

As amostras de material particulado coletadas externas aos túneis apresentam padrões similares aos resultados das amostras coletadas no terraço do Edifício Principal do IAG. Nas figuras 4.9 e 4.10, tem-se as concentrações elementares das amostras, respectivamente no TRAF e no JQF.

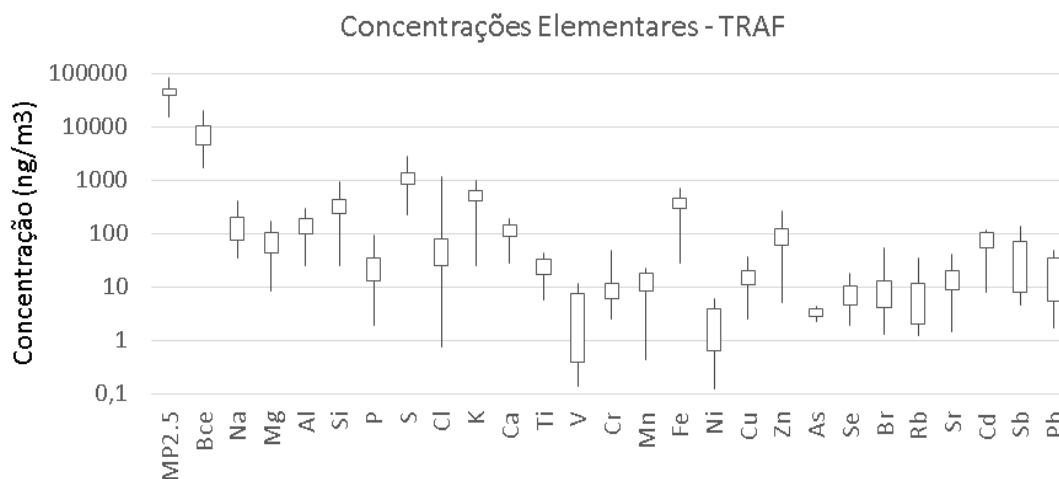


Figura 4.9- Whiskers plot das concentrações de elementos traço, de MP2.5 e de Black Carbon equivalente (em ng/m³) medidas fora do Túnel Rodoanel (escala logarítmica).

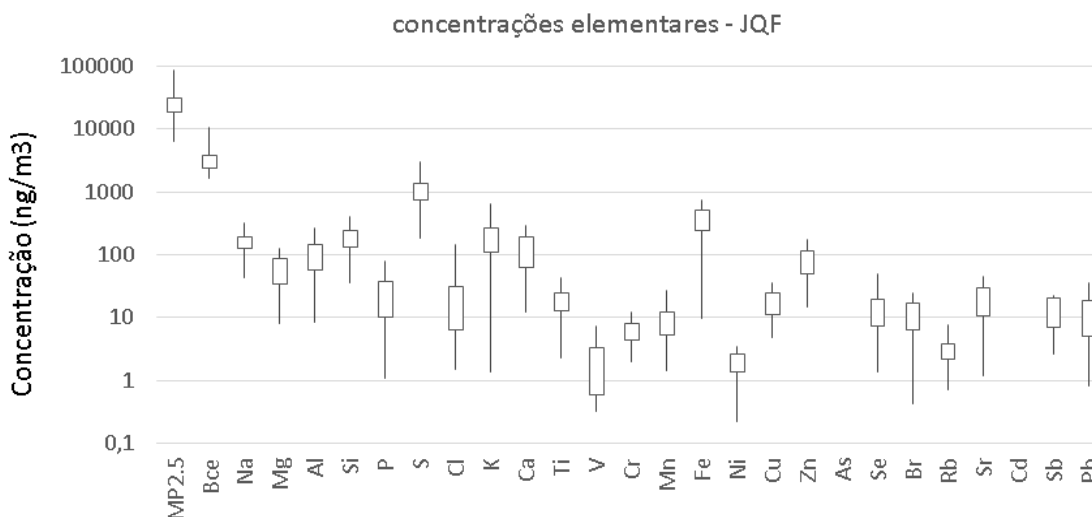


Figura 4.10- Whiskers plot das Concentrações de elementos traços, de MP2.5 e de Black Carbon equivalente (em ng/m³) medidas fora do Jânio Quadros (escala logarítmica).

Nota-se das figuras 4.9 e 4.10 que ambos os conjuntos de dados apresentam grandes concentrações de Bce, quando comparados as demais concentrações avaliadas. Entre as concentrações elementares o enxofre (S) é dominante e, por outro lado, o níquel e o vanádio apresentam os menores valores. O

ferro, o silício e o potássio se destacam em ambos os casos. Destes o potássio é mais importante no TRAF enquanto que o ferro é mais importante no JQF. As amostras coletadas no IAG (figura 4.8) têm essas características; que são similares as observadas em TRAF devido a suas concentrações de potássio, silício e o ferro. Por outro lado o Bce observado em JQD é mais próximo do observado nas amostras do IAG.

4.2.c) Concentrações elementares das amostras coletadas internamente aos túneis

Como esperado as concentrações internas são maiores do que as observadas nas amostras coletadas em ambientes abertos. As figuras 4.11 e 4.12, a seguir, contribuem para análise.

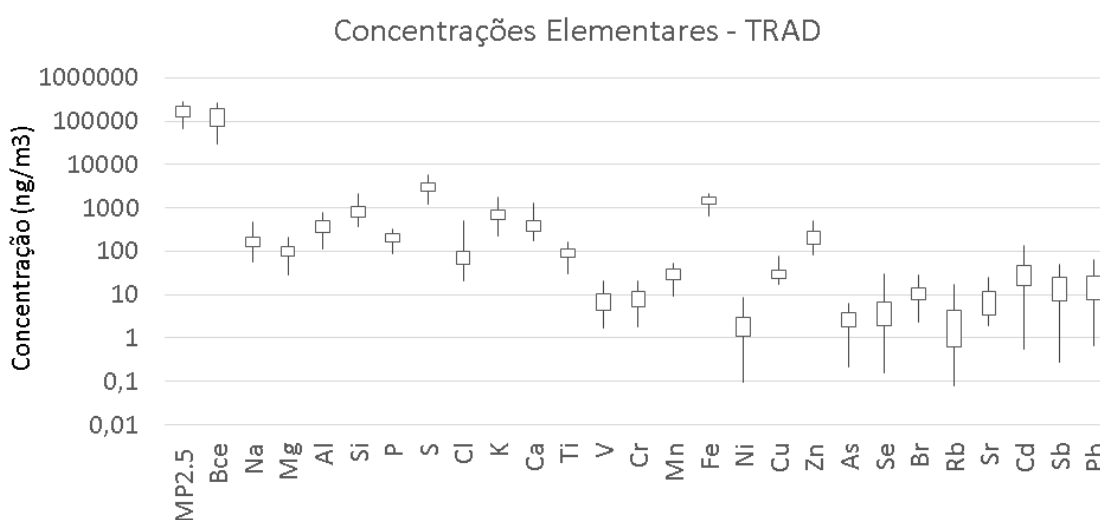


Figura 4.11- Whiskers plot das Concentrações de elementos traços, de MP2.5 e de Black Carbon equivalente (em ng/m³) medidas em amostras internas ao Túnel Rodoanel.

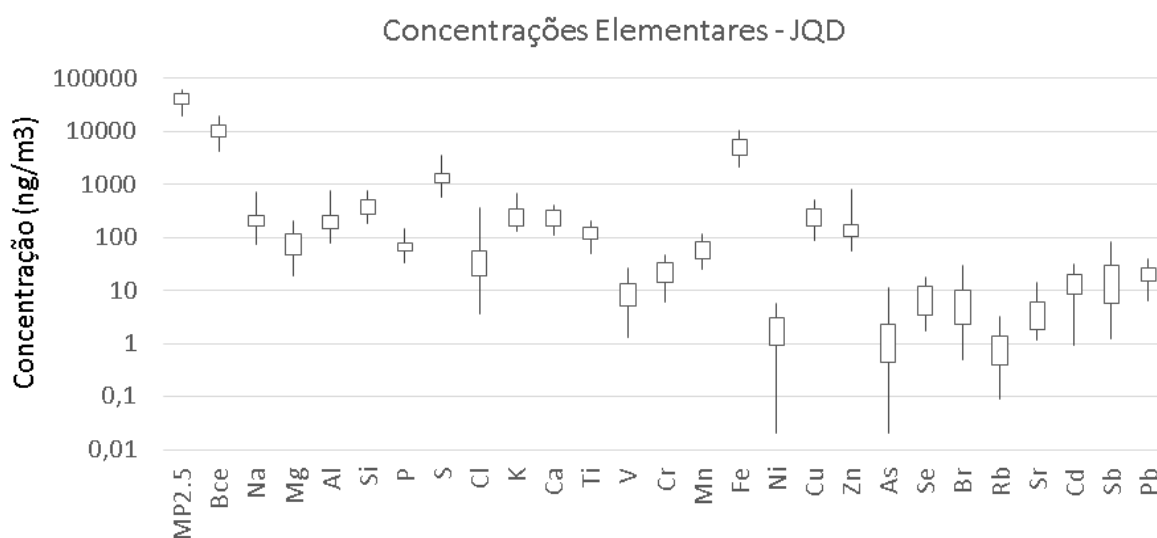


Figura 4.12- Whiskers plot das Concentrações de elementos traços, de MP2.5 e de Black Carbon equivalente (em ng/m³) medidas em amostras internas ao Túnel Jânio Quadros.

Em ambos casos, nas medidas internas nos túneis TRAD e JQD, como apresentado nas figuras 411 e 4.12 respectivamente, as concentrações de BCe são notavelmente maiores que as medidas externas. Apesar do níquel, nestes casos também apresentar as menores concentrações, nas medidas internas o vanádio tem concentrações maiores. O enxofre tem concentrações mais altas no TRAD. Apesar do enxofre ser importante no JQD, as concentrações de ferro são significativamente maiores, assim como no experimento realizado em 2004 no mesmo túnel (Sanchez-Ccoyllo et al., 2008). Avalia-se que o ferro no JQD é praticamente um oitavo da massa total neste local. A tabela 4.3, abaixo, apresenta as médias e desvio padrão das concentrações elementares, de MP2.5 e de BCe, permitindo uma melhor comparação entre os locais. Como discutido anteriormente as concentrações de BCe no TRAD estão superestimadas em alguns casos. Estes valores médios desconsideram os valores superestimados. Outro fator que deve ser levado em consideração é o limite detecção da fluorescência de raios-X. Na tabela 4.3 foram destacados valores que estão abaixo deste limite.

Tabela 4.3 – Concentrações médias e desvios-padrão de MP2.5 e BC (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) e dos compostos oxidados (em ng/m^3).

	IAG	TRAF	JQF	TRAD	JQD
MP25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	22,4 \pm 18,1	46,9 \pm 15,2	29,2 \pm 17,9	172,6 \pm 60,6	41,2 \pm 11
Bce $\mu\text{g}/\text{m}^3$	3,4 \pm 2,3	8,1 \pm 4,3	3,7 \pm 2,4	107,1 \pm 57,1	10,7 \pm 4,1
Na ng/m^3	134,6 \pm 77,8	143,4 \pm 100,8	163,4 \pm 68,1	180 \pm 86,7	223,4 \pm 126
MgO ng/m^3	30,8 \pm 23,9	128,1 \pm 86,8	93,6 \pm 53,9	176,7 \pm 67,5	136,7 \pm 73,9
Al ₂ O ₃ ng/m^3	394,3 \pm 283,2	578,7 \pm 293,6	396,2 \pm 233,6	1415,5 \pm 558,1	863,8 \pm 525,8
SiO ₂ ng/m^3	412,6 \pm 317,7	776,9 \pm 414,3	394,1 \pm 205,0	1909,1 \pm 740,8	918,5 \pm 434,9
P ng/m^3	35,0 \pm 26,9	27,7 \pm 22,4	26,6 \pm 20,6	216,0 \pm 63,8	76,8 \pm 40,3
(NH ₄) ₂ SO ₄ ng/m^3	4450,9 \pm 3084,9	4983,8 \pm 2572,9	4524,5 \pm 2404,6	13430,3 \pm 4622,4	6081,6 \pm 2670,3
Cl ng/m^3	65,7 \pm 156	110,8 \pm 265,4	29 \pm 36,5	93,3 \pm 89	60,7 \pm 76,5
KO ₂ ng/m^3	638,9 \pm 462,3	944,2 \pm 419,6	355,2 \pm 252,8	1361,3 \pm 641,2	546,1 \pm 303,9
CaCO ₃ ng/m^3	111,3 \pm 66,2	259,2 \pm 102,4	269,9 \pm 174,5	1009,7 \pm 483,4	593,4 \pm 230,3
TiO ng/m^3	21,0 \pm 13,6	43,2 \pm 17,0	31,9 \pm 16,8	156,5 \pm 54,1	206,3 \pm 79,3
V ₂ O ₅ ng/m^3	4,2 \pm 3,6	8,3 \pm 7,7	4,5 \pm 4,6	13,6 \pm 7,9	18,0 \pm 10,4
Cr ng/m^3	5,1 \pm 3,3	11,4 \pm 10,6	6,6 \pm 3,0	8,9 \pm 4,7	24,5 \pm 11,7
MnO ₂ ng/m^3	10 \pm 7,3	20,1 \pm 10,2	15,6 \pm 10,9	47,1 \pm 16,4	97,1 \pm 40,2
Fe ₂ O ₃ ng/m^3	280,5 \pm 179,9	532,6 \pm 216,3	549,7 \pm 282,9	2102,6 \pm 576,7	7808,7 \pm 3427,8
NiO ng/m^3	2,0 \pm 1,5	2,4 \pm 2,2	2,6 \pm 1,1	3,2 \pm 2,6	2,7 \pm 2,0
CuO ng/m^3	16,1 \pm 17,4	17,6 \pm 9,9	20,7 \pm 11,0	36,8 \pm 13,3	300,4 \pm 144,7
ZnO ng/m^3	88,0 \pm 84,3	125,9 \pm 86,2	97,4 \pm 55,2	282,6 \pm 112,9	232,3 \pm 195,5
As ng/m^3	2,7 \pm 2,2	3,4 \pm 1,5	--	2,8 \pm 1,9	2,2 \pm 3,0
Se ng/m^3	4,8 \pm 3,6	7,8 \pm 4,4	15,4 \pm 10,9	6,2 \pm 6,3	7,5 \pm 5
Br ng/m^3	9,0 \pm 9,3	9,9 \pm 7,9	11,5 \pm 7,6	11,8 \pm 6,2	8,0 \pm 7,1
Rb ng/m^3	1,8 \pm 1,5	10,2 \pm 9,1	2,9 \pm 1,3	2,9 \pm 3,5	1,1 \pm 1,4
Sr ng/m^3	6,3 \pm 7,1	17,2 \pm 13	21,2 \pm 18,5	9,4 \pm 8,2	5,4 \pm 5,2
Cd ng/m^3	17,1 \pm 10,6	72,3 \pm 35,7	--	38,4 \pm 31,4	14,2 \pm 10,4
Sb ng/m^3	9,5 \pm 12,7	44,8 \pm 42,6	12,9 \pm 8,3	18,7 \pm 14,9	23,2 \pm 21,5
Pb ng/m^3	19,1 \pm 16,1	20,6 \pm 16,6	13,5 \pm 9,9	20,6 \pm 16,4	20,9 \pm 8,4

4.3 Perfil do Solo

As amostras de solo coletadas no interior e no exterior dos túneis e na Rua do Matão em frente ao IAG foram processadas conforme descrito na seção de metodologia. Após o procedimento da câmara de ressuspensão, os filtros foram submetidos à Fluorescência de Raios-X. Na figura 4.13 abaixo são apresentadas as concentrações elementares médias quantificadas em cada um dos pontos de amostragem. Em todos os casos, entre os elementos-traço medidos, o silício (Si), o alumínio (Al) e o ferro (Fe) são dominantes. O zircônio (Zr) e o molibdênio (Mo) não foram detectados em nenhuma amostra. O vanádio (V), rubídio (Rb) e cádmio (Cd) não foram detectados no TRAD; o cromo (Cr) não foi detectado nas amostras do IAG e no TRAD; e o selênio (Se) não foi detectado no TRAF.

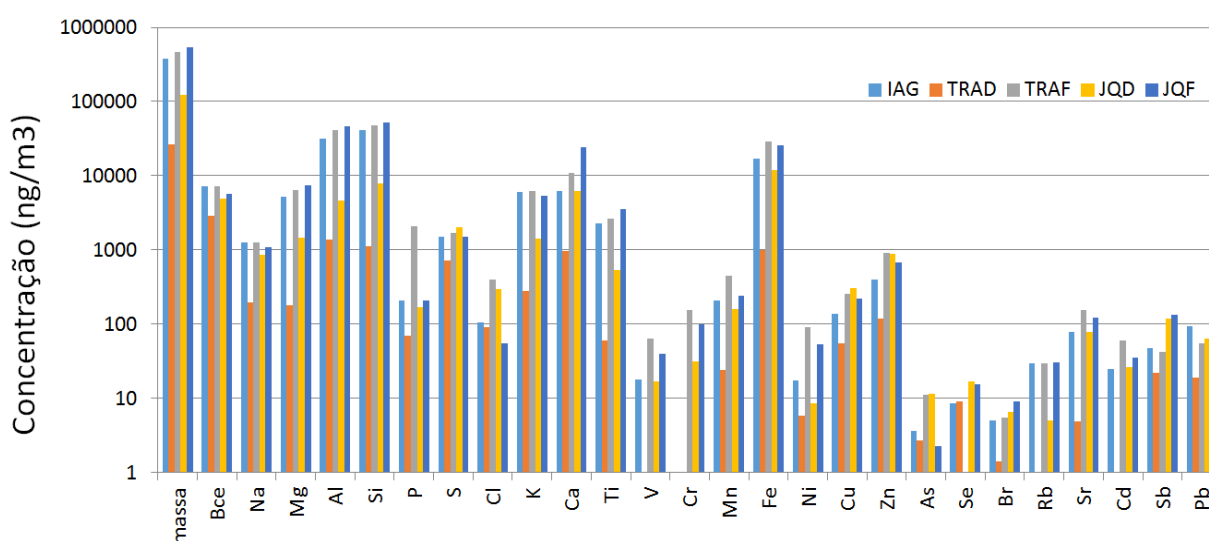


Figura 4.13- Concentrações médias dos elementos traço, obtidas por análise de Fluorescência de Raios-X, das amostras de solo para a Rua do Matão, para o Túnel Rodoanel (dentro e fora) e para o Túnel Jânio Quadros (dentro e fora)

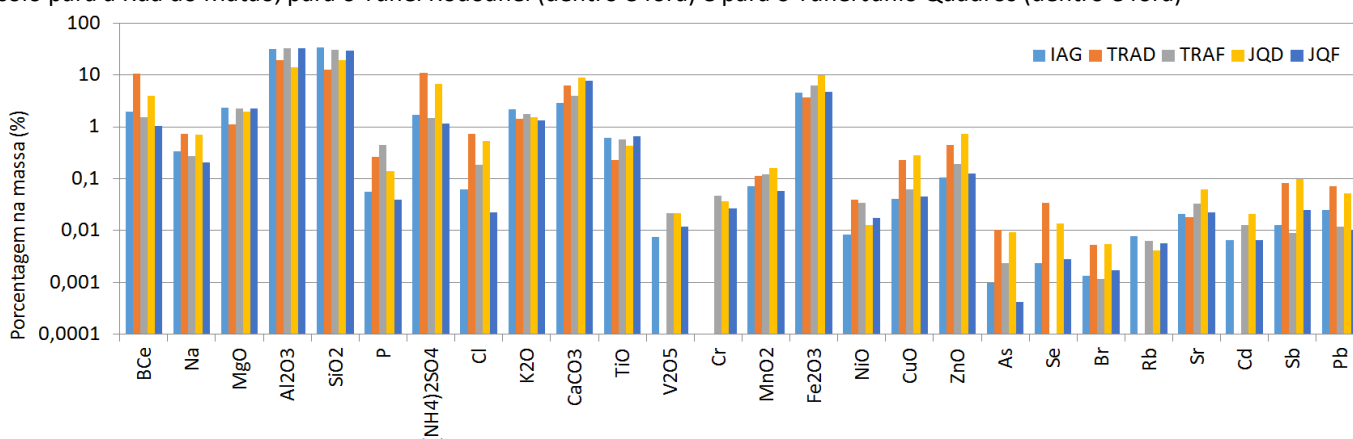


Figura 4.14- Participações médias dos elementos traço nas suas forma oxidadas mais prováveis, obtidas da análise de fluorescência de Raios-X das amostras de solo da Rua do Matão, para o Túnel Rodoanel (dentro e fora) e para o Túnel Jânio Quadros (dentro e fora)

Para a realização de um balanço de massa das amostras coletadas foi considerada a forma oxidada mais provável dos elementos-traço, de acordo com o proposto em Seinfeld & Pandis, (1998): Mg como MgO, Al como Al₂O₃, Si como SiO₂, S como sulfato de amônio, K como K₂O, Ca como CaCO₃, Ti como

TiO, V como V₂O₅, Mn como MnO₂, Fe como Fe₂O₃, Ni como NiO, Cu como CuO, e Zn como ZnO. Na figura 4.14 apresenta-se a participação percentual da forma oxidada dos elementos na concentração de MP2.5. Nota-se como alguns elementos se distinguem como característicos das medidas externas (Mg, Al, Si e Ti) e característicos das medidas internas (BCe, Na, S, Cl, Cu, Zn, As, Se, Br, Sb e Pb). O fósforo (P) é uma exceção, pois está mais presente nas amostras do TRAF, mas apesar disso apresenta o mesmo comportamento dos elementos característicos das medidas internas.

Tabela 4.4 – Participação Média na massa de MP2.5 dos compostos oxidados analisados nas amostras de ressuspensão de solo coletadas nos vários sítios (%)

	IAG	TRAD	TRAF	JQD	JQF
BCe	1,96 ± 0,39	10,75 ± 4,3	1,52 ± 0,17	3,99 ± 1,996	1,04 ± 0,19
Na	0,34 ± 0,07	0,73 ± 0,29	0,27 ± 0,03	0,7 ± 0,35	0,2 ± 0,04
MgO	2,34 ± 0,47	1,11 ± 0,44	2,23 ± 0,24	1,97 ± 0,98	2,29 ± 0,41
Al ₂ O ₃	32,22 ± 6,44	19,27 ± 7,71	32,57 ± 3,58	13,99 ± 7	32,76 ± 5,9
SiO ₂	33,41 ± 6,68	12,53 ± 5,01	30,68 ± 3,37	19,52 ± 9,76	29,36 ± 5,29
P	0,06 ± 0,01	0,26 ± 0,11	0,44 ± 0,05	0,14 ± 0,07	0,04 ± 0,01
(NH ₄) ₂ SO ₄	1,68 ± 0,34	10,99 ± 4,4	1,51 ± 0,17	6,77 ± 3,39	1,14 ± 0,21
Cl	0,06 ± 0,01	0,74 ± 0,3	0,19 ± 0,02	0,53 ± 0,27	0,02 ± 0,004
K ₂ O	2,15 ± 0,43	1,41 ± 0,56	1,78 ± 0,2	1,55 ± 0,78	1,32 ± 0,24
CaCO ₃	2,85 ± 0,57	6,27 ± 2,51	3,98 ± 0,44	8,78 ± 4,39	7,77 ± 1,4
TiO	0,61 ± 0,12	0,23 ± 0,09	0,57 ± 0,06	0,43 ± 0,22	0,65 ± 0,12
V ₂ O ₅	0,01 ± 0,002	--	0,02 ± 0,002	0,02 ± 0,011	0,01 ± 0,002
Cr	--	--	0,05 ± 0,005	0,04 ± 0,018	0,03 ± 0,005
MnO ₂	0,07 ± 0,01	0,11 ± 0,05	0,12 ± 0,01	0,16 ± 0,08	0,06 ± 0,01
Fe ₂ O ₃	4,54 ± 0,91	3,76 ± 1,5	6,18 ± 0,68	9,74 ± 4,87	4,75 ± 0,85
NiO	0,01 ± 0,002	0,04 ± 0,016	0,03 ± 0,004	0,01 ± 0,006	0,02 ± 0,003
CuO	0,04 ± 0,01	0,23 ± 0,09	0,06 ± 0,01	0,28 ± 0,14	0,05 ± 0,01
ZnO	0,11 ± 0,02	0,44 ± 0,18	0,2 ± 0,02	0,73 ± 0,36	0,13 ± 0,02
As	0,001 ± 0,0002	0,01 ± 0,0041	0,002 ± 0,0003	0,009 ± 0,0047	0,0004 ± 0,0001
Se	0,002 ± 0,0005	0,03 ± 0,01	--	0,01 ± 0,01	0,003 ± 0,001
Br	0,001 ± 0,0003	0,005 ± 0,0021	0,001 ± 0,0001	0,005 ± 0,0027	0,002 ± 0,0003
Rb	0,01 ± 0,002	--	0,01 ± 0,001	0,004 ± 0,002	0,01 ± 0,001
Sr	0,02 ± 0,004	0,02 ± 0,007	0,03 ± 0,004	0,06 ± 0,032	0,02 ± 0,004
Cd	0,01 ± 0,001	--	0,01 ± 0,001	0,02 ± 0,011	0,01 ± 0,001
Sb	0,01 ± 0,003	0,08 ± 0,033	0,01 ± 0,001	0,1 ± 0,048	0,02 ± 0,004
Pb	0,03 ± 0,005	0,07 ± 0,028	0,01 ± 0,001	0,05 ± 0,026	0,01 ± 0,002

Na Tabela 4.4, acima, são apresentados os valores médios, assim como seus desvios, das participações percentuais dos elementos, em sua forma oxidada, na massa. Nota-se como dentro dos túneis, o BCe tem uma participação mais importante que fora. O óxido de silício tem uma participação importante em todas as amostras, chegando a valores médios aproximados de 30% nas amostras externas e entre 10% e 20% nas internas. O enxofre tem uma participação importante dentro dos túneis,

provavelmente se depositando como sulfato de amônio. Sua participação chega a 10% do MP2.5 enquanto que nas amostras externas sua participação é da ordem 1,5%. A partir do perfil de solo característicos dos três locais de amostragem foi efetuado o cálculo da participação do solo nas amostras de MP2.5 e do fator de enriquecimento com relação a esse perfil. Como resultado obteve-se a concentração de aerossol atmosférico e sua composição, isolando-se a participação do solo. No capítulo a seguir são apresentados esses resultados

4.4 Cálculo da participação do solo no MP2.5

O procedimento para se isolar a participação do solo no Material Particulado foi realizado a partir do cálculo do fator de enriquecimento. Para se calcular um fator de enriquecimento é necessário escolher um elemento de referência representativo da fonte que se quer separar, e que tenha somente esta fonte como origem. Da figura 4.14 nota-se como o alumínio (Al), o magnésio (Mg), o Silício (Si), o cálcio (Ca) e o ferro (Fe) apresentam as maiores participações nas amostras de solo. O silício é o elemento que apresenta a maior participação (a maior sendo no IAG, $33,4 \pm 6,7$ % e menor no TRAd $12,5 \pm 5,0$ %). Estudos recentes como em Zhou et al. (2012), descrevem o uso do dióxido de silício (SiO_2) em processos industriais na produção de combustíveis, portanto não se deve considerar toda participação deste elemento tendo como fonte apenas a ressuspensão do solo. Além disso, testes, com o silício selecionado como referência para o fator de enriquecimento, resultaram em concentrações no ar negativas de alumínio e magnésio. Estes resultados reforçam a ideia de existirem outras fontes de silício que não seja a ressuspensão do solo. Dos testes mencionados, o alumínio se mostrou o melhor elemento como referência para o cálculo do fator de enriquecimento, pois não acarretou em concentrações negativas. Assim pode-se assumir que, destes elementos, o alumínio tem como principal fonte a ressuspensão do solo e que as suas demais fontes são negligenciáveis (diferente do silício, por exemplo, cujas fontes que não são a ressuspensão do solo não são negligenciáveis).

Os tópicos a seguir apresentam o resultado da remoção da contribuição do solo. Para se poder comparar os resultados entre si, optou-se por apresentar estes resultados na forma normalizada pela massa.

4.4.a Concentração de MP2.5 após a subtração do solo das medidas realizadas no IAG

Nas amostras de MP2.5 coletado no IAG o solo tem uma contribuição de 5 a 10% da massa. As participações mais importantes são do Sulfato de amônio e do BCe. Embora muitos elementos tenham participações mínimas inferiores a 10 PPM, o rubídio e o níquel apresentam as menores participações. É importante ressaltar que boa parte da massa de MP2.5 não foi identificada com as análises realizadas, acreditando-se que essa massa está associada como Carbono Orgânico.

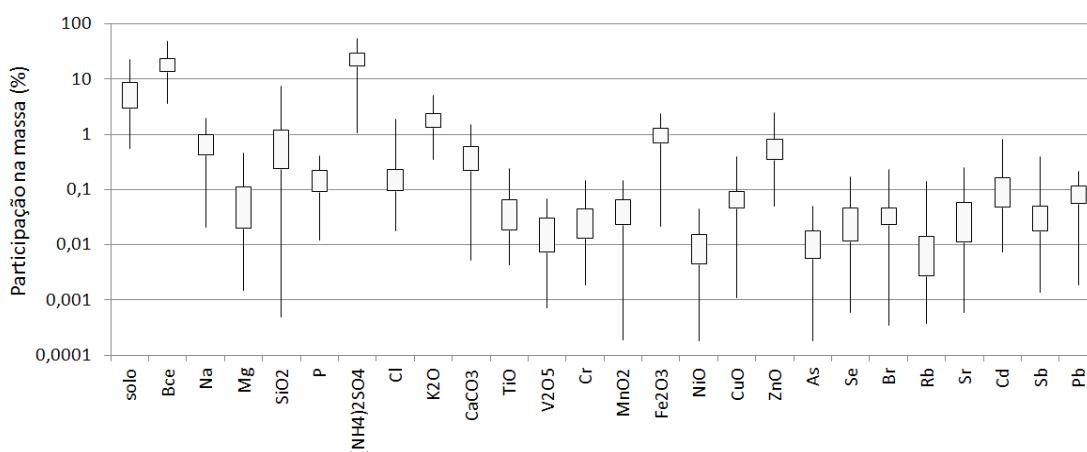


Figura 4.15- Whiskers plot das participações na massa de MP2.5 dos elementos traço (considerados na sua forma oxidada), do Black Carbon equivalente e do solo (em porcentagem) depois de isolada a contribuição do solo nas amostras de MP2.5 coletado na campanha de inverno 2012.

Seguindo a contribuição do sulfato de amônio, os compostos que se destacam são o potássio, o óxido de ferro, o óxido de silício, o sódio e o óxido de zinco. Destes o potássio é o maior, contribuindo com cerca de 2%.

4.4.b Concentração de MP2.5 após a subtração do solo das medidas externas aos túneis

Nas figuras 4.16 e 4.17 abaixo são apresentadas as participações percentuais dos elementos em sua forma oxidada do BCe na massa de MP2.5 e após remover a contribuição do solo; assim como a contribuição isolada do solo nas amostras externas do TRAF e do JQF. Em ambos os casos o solo contribui com cerca de 5%. O BCe e o enxofre são os elementos dominantes, cada um deles sendo respectivamente o elemento mais importante do TRAF e no JQF.

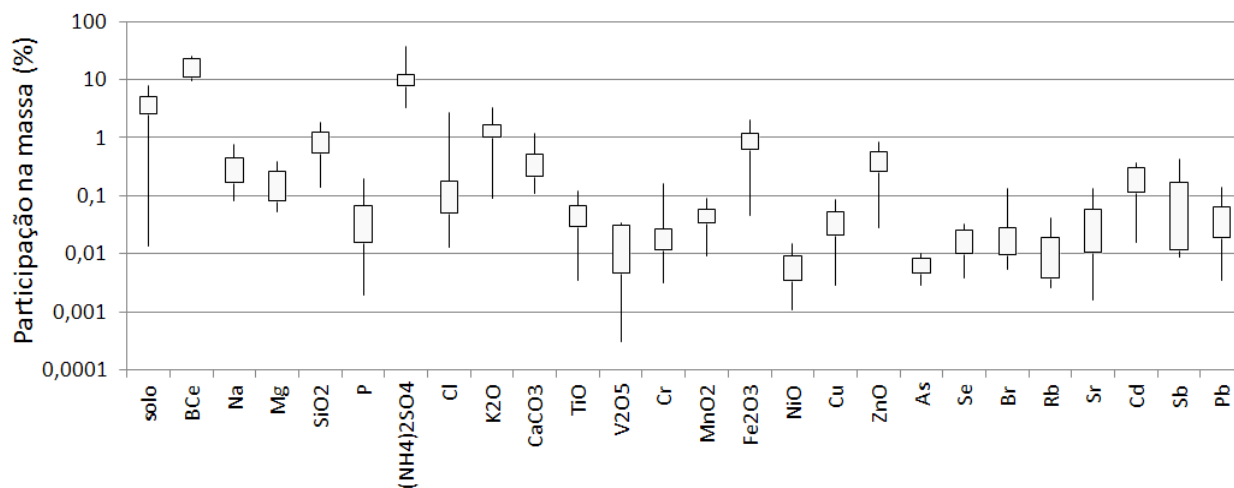


Figura 4.16- Whiskers plot das participações na massa de MP2.5 dos elementos traço na forma oxidada, BCE e do solo (em porcentagem) depois de isolada a contribuição do solo nas amostras externas de MP2.5 ao Túnel Rodoanel

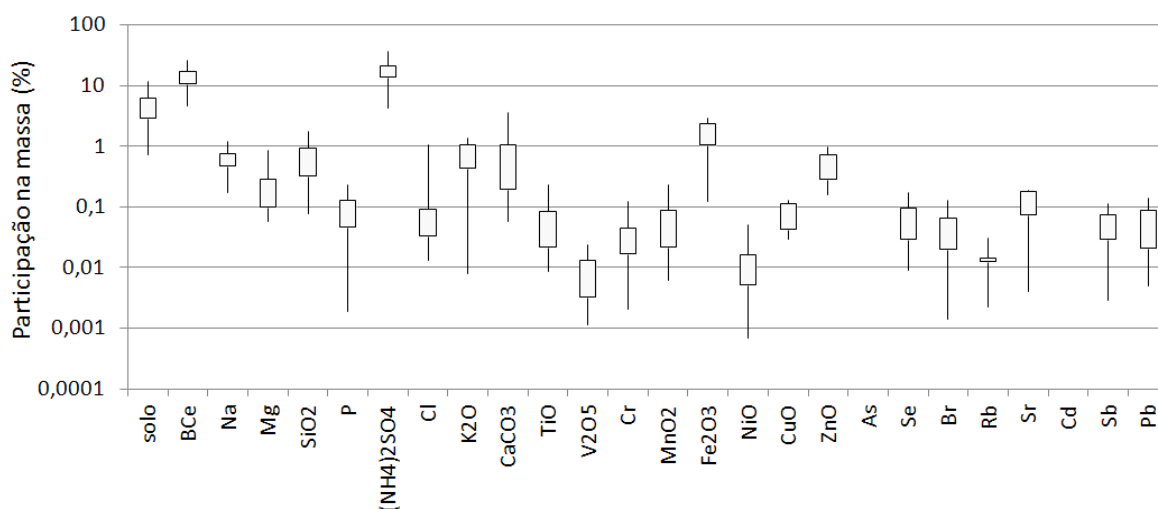


Figura 4.17- Whiskers plot das participações na massa de MP2.5 dos elementos traço na forma oxidada, do Black Carbon equivalente e do solo (em porcentagem) depois de isolada a contribuição do solo nas amostras externas de MP2.5 no Túnel Jânio Quadros

Assim como nas amostras coletadas no IAG (figura 4.15) o potássio, o silício e o ferro se destacam com participações próximas de 1% nas amostras do TRAF. Já no JQF, como apresentado na figura 4.17, o ferro se destaca contribuindo com cerca de 2% da massa, enquanto que as concentrações menores não tendem a contribuir com mais de 1%.

4.4.c Concentração de MP2.5 após a subtração do solo das medidas internas aos túneis

A subtração da participação do solo nas medidas de aerossol atmosférico interno nos túneis tem como objetivo identificar os compostos que são emitidos majoritariamente no processo de queima de combustível. Como discutido anteriormente, uma das grandes indefinições na aplicação de modelos

receptores em São Paulo, é com relação à separação da fonte veicular da fonte de ressuspensão do solo. Mesmo sendo o movimento dos veículos a principal fonte de ressuspensão de material particulado no interior dos túneis, o que se pretende é construir um perfil de emissão veicular para servir como assinatura da fonte de queima de combustíveis em veículos leves e pesados. Nas figuras 4.18 e 4.19 a seguir apresentam-se as participações percentuais dos compostos em sua forma oxidada e do BCe no MP2.5 após remover a contribuição do solo; assim como a contribuição isolada do solo nas amostras internas TRAD e JQD. No TRAD, devido às medidas de BCe estarem na região de saturação, resultando em valores superestimados; encontrou-se que a participação do BCe pode chegar a 100% da massa de MP2.5 em alguns casos. Apesar disso a participação média do BCe é de cerca de 80% da massa. Consistente com essa informação a soma das participações dos demais compostos não passa de 10%.

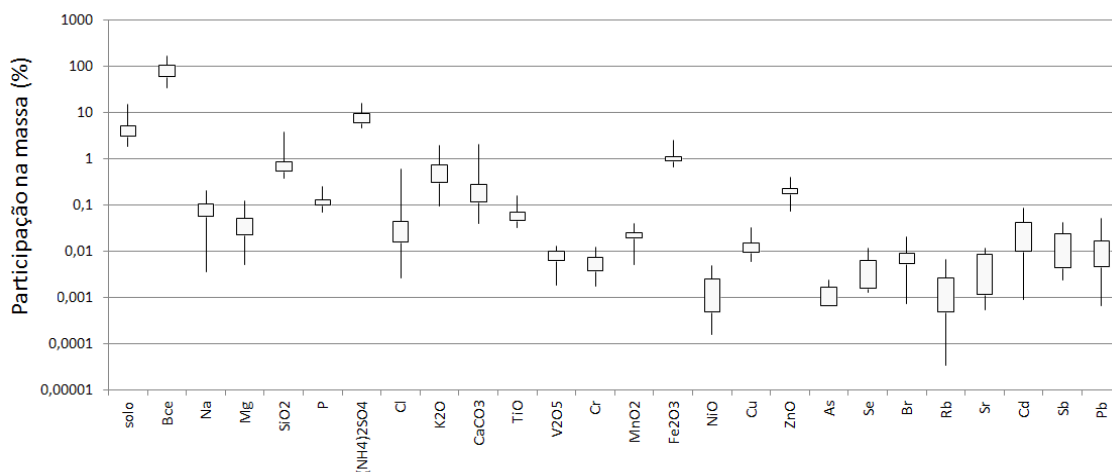


Figura 4.18- Whiskers plot das participações no MP2.5 dos elementos-traço na sua forma oxidadas, do Black Carbon equivalente e do solo (em porcentagem) depois de isolada a contribuição do solo nas amostras internas de MP2.5 na campanha no Túnel Rodoanel

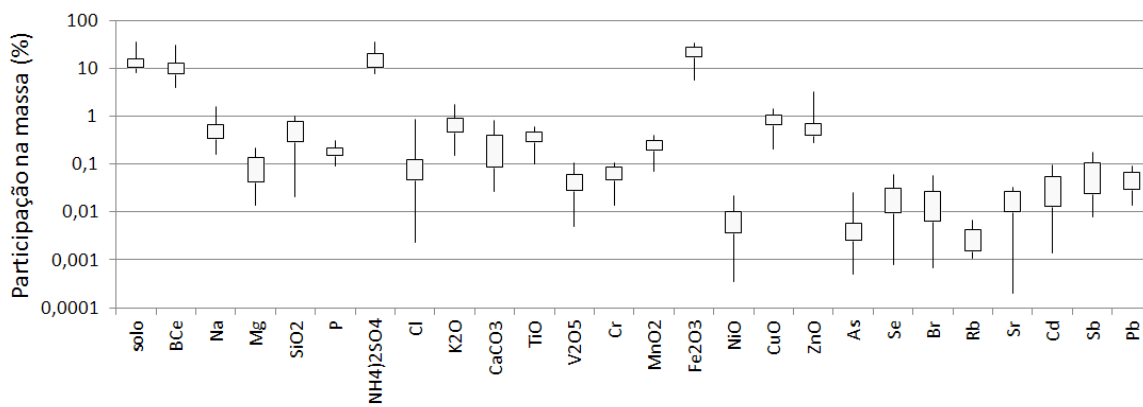


Figura 4.19- Whiskers plot das participações no MP2.5 dos elementos-traço na sua forma oxidada, do Black Carbon equivalente e do solo (em porcentagem) depois de isolada a contribuição do solo nas amostras internas de MP2.5 no Túnel Jânio Quadros

Observa-se na figura 4.18, que há uma destacada a participação do potássio no MP2.5. Avaliando-se as concentrações medidas (figura 4.12) a participação do potássio não se destaca. O sulfato de amônio, o silício e o ferro ainda são dominantes, tanto no TRAD como no JQD. O ferro no JQD é notável por ser o elemento com maior contribuição percentual. A tabela 4.5 a seguir apresenta os valores médios e seus respectivos desvios-padrão. Já na tabela 4.6 apresenta-se o total percentual explicado da massa, assim como a participação percentual do solo e do BCe, para melhor comparação.

Tabela 4.5 – Participação percentual média dos compostos na forma oxidada, do BCe e do solo na massa de MP2.5

	IAG	TRAF	JQF	TRAD	JQD
solo	7,07 ± 4,54	4,39 ± 2,34	5,54 ± 3,16	5,22 ± 3,02	15,45 ± 6,22
Bce	17,42 ± 6,69	16,42 ± 5,48	13,76 ± 5,41	61,4 ± 19,11	8,67 ± 4,2
Na	0,72 ± 0,43	0,33 ± 0,2	0,58 ± 0,26	0,08 ± 0,04	0,47 ± 0,25
MgO	0,08 ± 0,09	0,18 ± 0,12	0,22 ± 0,2	0,04 ± 0,03	0,08 ± 0,06
SiO ₂	0,86 ± 1,05	0,83 ± 0,48	0,69 ± 0,48	0,78 ± 0,52	0,42 ± 0,27
P	0,15 ± 0,09	0,05 ± 0,05	0,09 ± 0,06	0,12 ± 0,03	0,16 ± 0,06
(NH ₄) ₂ SO ₄	22,3 ± 10,11	11,57 ± 7,97	16,78 ± 6,34	7,71 ± 2,73	13,77 ± 6,28
Cl	0,21 ± 0,27	0,27 ± 0,63	0,14 ± 0,26	0,05 ± 0,1	0,12 ± 0,16
K ₂ O	1,86 ± 0,81	1,32 ± 0,66	0,73 ± 0,34	0,53 ± 0,34	0,62 ± 0,33
CaCO ₃	0,4 ± 0,26	0,4 ± 0,25	0,74 ± 0,89	0,25 ± 0,28	0,24 ± 0,19
TiO	0,05 ± 0,04	0,05 ± 0,03	0,06 ± 0,06	0,06 ± 0,02	0,33 ± 0,11
V ₂ O ₅	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,003	0,04 ± 0,02
Cr	0,03 ± 0,03	0,03 ± 0,03	0,03 ± 0,03	0,01 ± 0,002	0,06 ± 0,02
MnO ₂	0,04 ± 0,03	0,04 ± 0,02	0,06 ± 0,06	0,02 ± 0,01	0,21 ± 0,07
Fe ₂ O ₃	0,97 ± 0,42	0,87 ± 0,46	1,65 ± 0,77	1,02 ± 0,31	17,87 ± 6,39
NiO	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,005	0,01 ± 0,01	0,002 ± 0,001	0,01 ± 0,004
CuO	0,07 ± 0,05	0,04 ± 0,02	0,07 ± 0,03	0,01 ± 0,01	0,72 ± 0,26
ZnO	0,59 ± 0,37	0,39 ± 0,24	0,48 ± 0,24	0,2 ± 0,06	0,58 ± 0,38
As	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,005	--	0,001 ± 0,001	0,01 ± 0,01
Se	0,03 ± 0,03	0,02 ± 0,01	0,06 ± 0,04	0,004 ± 0,003	0,02 ± 0,01
Br	0,04 ± 0,03	0,03 ± 0,03	0,04 ± 0,03	0,01 ± 0,004	0,02 ± 0,01
Rb	0,01 ± 0,02	0,01 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,002 ± 0,002	0,003 ± 0,003
Sr	0,04 ± 0,06	0,04 ± 0,05	0,11 ± 0,08	0,005 ± 0,004	0,02 ± 0,01
Cd	0,13 ± 0,15	0,18 ± 0,12	--	0,03 ± 0,02	0,03 ± 0,03
Sb	0,05 ± 0,07	0,11 ± 0,13	0,05 ± 0,04	0,01 ± 0,01	0,06 ± 0,04
Pb	0,08 ± 0,04	0,04 ± 0,04	0,05 ± 0,04	0,01 ± 0,01	0,04 ± 0,02
total	51,35 ± 12,87	37,19 ± 11,69	41,32 ± 9,8	78,13 ± 18,37	59,67 ± 7,39

Tabela 4.6 – Resumo da participação percentual média dos compostos na forma oxidada integrados, do BCe e do solo na massa de MP2.5

	IAG	TRAF	JQF	TRAD	JQD
solo	7,07 ± 4,54	4,39 ± 2,34	5,54 ± 3,16	5,22 ± 3,02	15,45 ± 6,22
Bce	17,42 ± 6,69	16,42 ± 5,48	13,76 ± 5,41	61,4 ± 19,11	8,67 ± 4,2
Elementos-traço	28,08 ± 10,37	16,37 ± 9,41	22,02 ± 7,19	11,24 ± 2,87	35,56 ± 7,71
total	51,35 ± 12,87	37,19 ± 11,69	41,32 ± 9,8	78,13 ± 18,37	59,67 ± 7,39

Pode-se observar que nas amostras de MP2.5 no IAG, o solo explica cerca de 7%, e o BCe 17,4%, respondendo, somado aos outros compostos por cerca de 50% do MP2.5, sendo que esses valores são consistentes com os obtidos em trabalhos anteriores (Oyama, 2010, Albuquerque, 2005). É importante lembrar que o BCe medido no TRAD é superestimado em função de estar na área de saturação da medida. Para o MP2.5 coletado no interior dos túneis, a maior parte da massa está explicada pelas fontes identificadas como solo, BCe e metais. Com esta análise foi possível isolar a contribuição diretamente ligada com a queima de combustível e do motor. Parte da massa não explicada deve estar associada com a fração de aerossol orgânico.

4.5 Relação das concentrações medidas com a contagem veicular

O fluxo de veículos foi registrado dentro dos túneis, no Jânio Quadros por filmagens e do Rodoanel por dados fornecidos pela administradora da rodovia, a CCR Via Oeste (anexo-B). Foi possível obter uma correlação entre as concentrações elementares e a quantidade de veículos contabilizados durante o período de exposição de cada filtro. As figuras 4.20 abaixo apresentam uma amostra destas correlações para o MP2.5 e para o Bce. Nos gráficos são colocados os coeficientes de correlação de Pearson (R^2) dos ajustes e a reta correspondente aos ajustes por regressão linear.

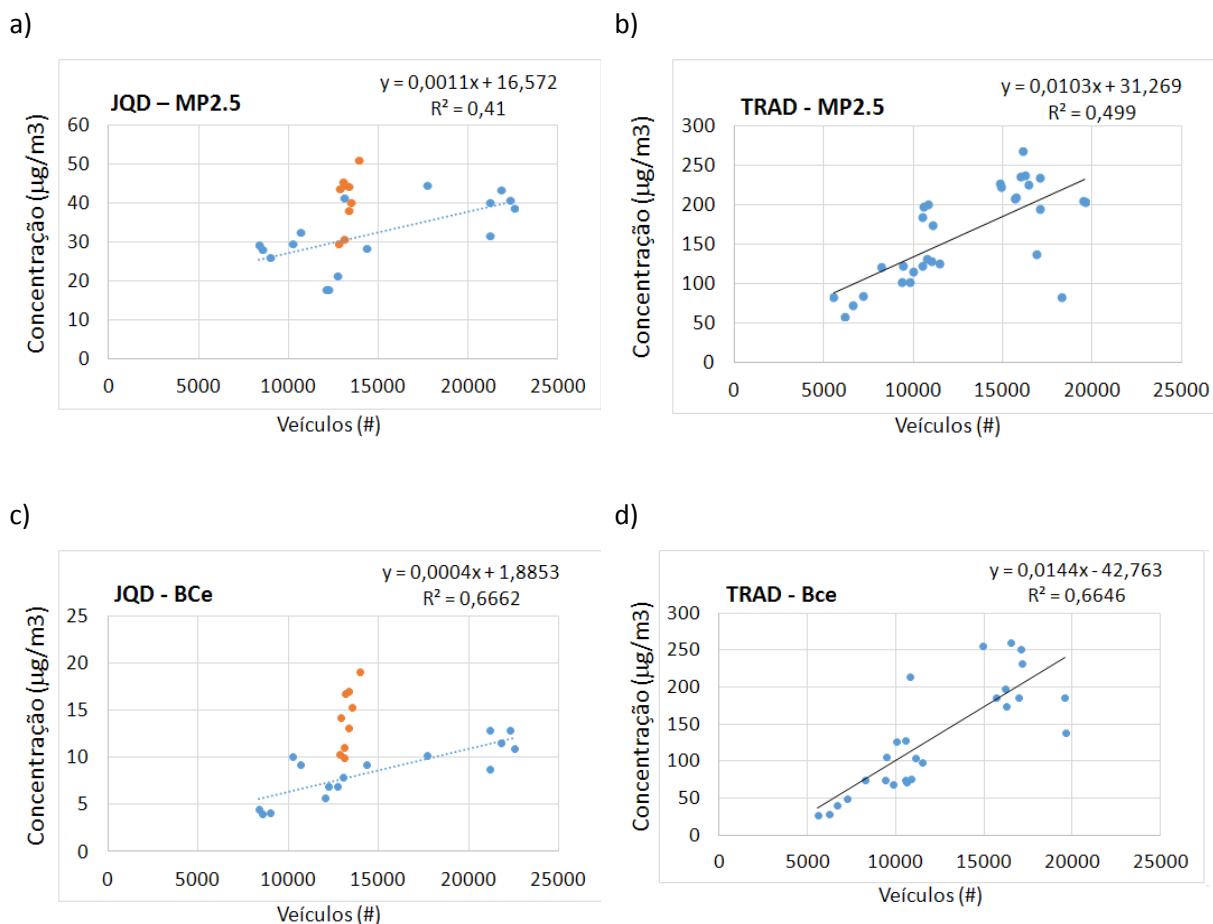


Figura 4.20 a)-d) – Dependência linear das concentrações atmosféricas com a contagem de veículos dentro dos túneis (azul) e o correspondente ajuste linear e coeficiente de correlação de Pearson explicitados. Períodos de trânsito (laranja) foram desconsiderados no ajuste. Os ajustes para as demais variáveis estão no anexo B

Nota-se, apesar da dispersão, uma dependência linear entre o MP2.5 e a quantidade de veículos, assim como para o Bce. Em ambos os túneis foram consideradas as quantidades integradas de veículos, somando veículos leves e pesados. No caso do JQD foram registrados períodos de trânsito parado, ou seja, situações onde os veículos não se moviam, aumentando a concentração atmosférica de material particulado sem haver um aumento na quantidade de veículos. Estes casos, marcados em laranja, não foram considerados para se realizar o ajuste linear. No TRAD não foram registrados

períodos de trânsito parado. A tabela 4.7 a seguir apresenta os coeficientes ajustados pelo método dos mínimos quadrados para a massa, o Bce e os elementos em ambos os túneis.

Tabela 4.7 – Coeficiente Angular, Linear e coeficiente de correlação de Pearson entre as concentrações obtidas e contagem de veículos

	JQD			TRAD		
	Coef. Ang.	Coef. Lin.	R2	Coef. Ang.	Coef. Lin.	R2
MP2.5	0,0011	16,6	0,41	0,01	31,2	0,5
Bce	0,00045	1,9	0,67	0,014	-42,8	0,66
Na	-0,0026	196,3	0,05	0,002	111,5	0,007
Mg	0,0007	15,9	0,04	0,001	44,4	0,016
Si	0,0044	9,2	0,23	0,03	199,5	0,37
P	0,001	52,5	0,035	0,013	21,4	0,6
S	-0,025	1818,1	0,035	0,14	1053,2	0,24
Cl	0,001	4,6	0,085	0,0012	25,8	0,03
K	-0,0013	203,0	0,014	-0,013	853,0	0,02
Ca	0,005	-14,1	0,35	0,015	-26,2	0,34
Ti	0,0066	3,3	0,6	0,005	10,5	0,65
V	0,001	-4,7	0,6	0,00047	1,4	0,23
Cr	0,002	-2,7	0,6	0,00035	4,3	0,087
Mn	0,004	-9,0	0,72	0,0014	4,3	0,38
Fe	0,4	-466,7	0,7	0,07	300,3	0,68
Ni	0,00013	-0,1	0,23	-0,00008	3,4	0,018
Cu	0,02	-31,4	0,66	0,0006	9,8	0,14
Zn	0,003	40,7	0,3	0,013	27,4	0,33
As	0,0002	-1,3	0,2	-0,0000012	2,4	0,0000047
Se	-0,00005	7,8	0,003	0,0004	1,46	0,067
Br	0,00035	-1,1	0,26	-0,0001	13,1	0,004
Cd	-0,0008	22,0	0,12	0,0003	30,6	0,0036
Pb	-0,0003	18,7	0,063	-0,0002	22,8	0,0018

Usando o coeficiente de correlação de Pearson como critério de qualidade do ajuste, o MP2.5, o Bce, o Ca, o Ti, o Fe e o Zn tiveram bons ajustes em ambos os túneis. O túnel JQD é caracterizado por uma frota predominantemente de veículos leves. Neste local o Cu, o V, e o Mn estão melhor ajustados que no TRAD. Dentre os melhores ajustes no TRAD se destaca a correlação das concentrações de Si com a contagem de veículos. Estes casos mencionados são aqueles em que as correlações em ambos os túneis eram superiores a 0,1. Os demais casos de interesse são aqueles onde a correlação em um túnel é superior a 0,1, mas no outro não. Sob este aspecto se destacam as correlações de Cr, Ni, As, Br e Cd no JQD; e os casos do P e do S no TRAD. Seguindo estes critérios o Na, o Mg, o Cl, o Pb o K e o Se não foram bem ajustados em nenhum túnel. Pode-se avaliar que os casos com coeficiente lineares que tendem a zero são de origem veicular. Casos com menor correlação ($r^2 < 0,1$) e com coeficiente linear positivo são aqueles com outras fontes (não veiculares) importantes, como o K em ambos os casos que

pode ter sua origem na queima de biomassa. Em alguns casos o desvio calculado é maior que o próprio coeficiente, mas o objetivo desta análise é auxiliar a identificação de fontes na análise de fatores.

4.6 Análise de componentes principais absolutas e atribuição de fontes

A análise de fatores é um método multivariado que agrupa variáveis em fatores conforme suas correlações. Estes fatores são associados com as fontes de poluição atmosférica. A comunalidade é um critério utilizado para a avaliação da qualidade do ajuste. A comunalidade representa o quanto cada fator explica da variância da variável, ou seja, o quanto que a variância de uma variável é atribuída aos fatores. As tabelas 4.8, 4.9 e 4.10 a seguir apresentam os dados estatísticos, a análise de fatores e a análise de componentes principais absolutas calculadas pelo método de Keiding (1986) nas amostras do IAG e nas amostras internas dos túneis depois de descontadas as contribuições da ressuspensão do solo. Este é um procedimento que ainda não havia sido realizado para as amostras de São Paulo. As figuras 4.21 a), b) e c) são uma visualização gráfica da análise de componentes absolutos apresentados nas tabelas 4.9, 4.10 e 4.11. Por meio destas foram atribuídas fontes aos fatores obtidos dentro dos túneis. A validade estatística da análise de componentes principais dentro dos túneis é limitada devido ao pequeno volume amostral. Porém seus resultados podem servir de indicativos para atribuir fontes aos fatores obtidos para os dados do IAG, os quais têm um volume amostral adequado para a validade da análise de componentes principais.

Oyama,(2010) sugere como critério de qualidade o limiar de 0,65 como sendo alta comunalidade. A maioria das variáveis foi bem explicada segundo esse critério, com exceção do SiO₂ e do TiO no IAG, e do CuO no TRAD. Alguns elementos, como o K, o Pb e o Cl, não estão diretamente correlacionados com a quantidade de veículos (Tabela 4.7), mas estão bem correlacionados apontando que mesmo dentro dos túneis são amostrados compostos que tem origens não veiculares. A análise das componentes principais absolutas permite, por meio de regressão linear, avaliar a contribuição dos fatores no MP2.5.

Tabela 4.8 - Resultados da análise multivariada para os dados do IAG: estatística descritiva, peso dos componentes (realce para pesos superiores a 0,7), comunalidade e Análise das componentes principais pelo método descrito em Keiding (1986)

Variável	N	Estatística Descritiva				Factor Loadings					Comunalidade	Análise de componentes principais absolutas				
		Média	Mínimo	Máximo	Desvio	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5		F 1	F 2	F 3	F 4	F 5
massa	128	21364,13	2853,053	149142,9	17823,33	0,7811	0,4791	0,2351	0,1134	0,1380	0,93	1	1	1	1	1
Bce	121	3424,06	987,678	12611,3	2301,88	0,7785	0,1573	0,4277	0,0285	-0,0703	0,82	0,1287	0,0424	0,2349	0,0325	-0,0658
Na	129	132,08	3,372	346,3	76,41	0,4361	0,1806	0,1057	0,6857	-0,0591	0,71	0,0024	0,0016	0,0019	0,0259	-0,0018
SiO2	99	173,31	0,12	1567,9	211,57	0,0094	0,3788	0,5622	-0,1445	-0,0592	0,48	0,0001	0,0094	0,0284	-0,0151	-0,0051
P	125	34,38	0,916	126,8	26,92	0,2065	0,8818	0,0992	0,2566	0,1198	0,91	0,0004	0,0028	0,0006	0,0034	0,0013
(NH4)2SO4	129	4470,22	641,495	16491,7	3086,76	0,1422	0,9192	0,0749	0,1416	0,1800	0,92	0,0315	0,3323	0,0552	0,2162	0,2259
Cl	129	66,18	0,827	1345	157	0,7809	-0,0004	0,0310	-0,0198	0,4366	0,80	0,0088	-6,7E-06	0,0012	-0,0015	0,0279
K2O	129	402,93	22,907	1658,1	290,99	0,7912	0,2286	0,2817	0,0314	-0,2593	0,83	0,0165	0,0078	0,0196	0,0045	-0,0307
CaCO3	128	69,07	0,93	197,6	42,62	0,1777	-0,1028	0,7721	0,2982	-0,0975	0,74	0,0005	-0,0005	0,0079	0,0063	-0,0017
TiO	110	8,23	0,697	40,0	6,26	0,2748	-0,0562	0,6311	0,1194	0,3139	0,59	0,0001	-4,1E-05	0,0009	0,0004	0,0008
V2O5	99	4,24	0,119	18,9	3,62	0,3865	0,4577	0,0123	-0,0002	0,5609	0,67	0,0001	0,0002	1,06E-05	-2,9E-07	0,0008
Cr	98	5,1	0,261	14,3	3,37	-0,1417	0,2337	0,4570	-0,0291	0,5646	0,60	-3,4E-05	9,22E-05	0,0004	-4,8E-05	0,0008
MnO2	114	9,3	0,023	48,2	6,89	0,3834	0,1530	0,6922	0,0533	0,2855	0,73	0,0002	0,0001	0,0011	0,0002	0,0008
Fe2O3	128	205,05	0,854	957,0	143,07	0,5782	0,3029	0,6099	0,1995	0,1948	0,88	0,006	0,0051	0,0208	0,0141	0,0113
NiO	115	1,96	0,024	6,4	1,49	0,2825	0,1833	0,1184	0,4995	0,5363	0,66	3,02E-05	3,2E-05	4,21E-05	0,0004	0,0003
CuO	129	15,86	0,057	109,7	17,31	0,8012	0,0131	0,0977	0,0214	0,1879	0,69	0,0010	2,65E-05	0,0004	0,0002	0,0013
ZnO	129	126,88	2,215	881,0	121,78	0,7376	-0,1098	0,3334	0,3438	0,0868	0,79	0,0065	-0,0016	0,0097	0,0207	0,0043
Se	127	4,89	0,323	19,9	3,58	-0,0422	0,1305	0,0879	0,8192	0,0561	0,70	-1,1E-05	5,47E-05	7,51E-05	0,0015	8,17E-05
Br	114	9,03	0,057	49,4	9,26	0,8103	0,1195	0,0054	0,1978	-0,0259	0,71	0,0005	0,0001	1,19E-05	0,0009	-9,75E-05
Pb	124	18,91	0,208	97,7	16,05	0,7907	0,2963	0,1601	0,1519	0,2544	0,83	0,0009	0,0006	0,0006	0,0012	0,0017

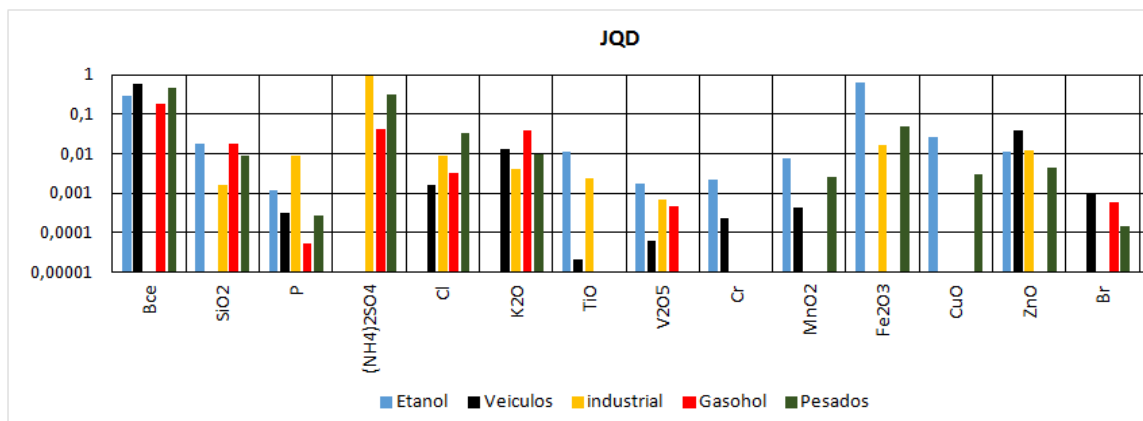
Tabela 4.9 - Resultados da análise multivariada para os dados internos ao túnel do Rodoanel (TRAD) : estatística descritiva, peso dos componentes(realce para pesos superiores a 0,7), comunalidade e Análise das componentes principais pelo método descrito em Keiding (1986)

Variable	N	Estatística Descritiva				Factor Loadings					Comu.	Análise de componentes principais absolutas				
		Mean	Minimum	Maximum	Std,Dev,	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5		F 1	F 2	F 3	F 4	F 5
massa	34	165383,1	58002,89	268055,6	59954,48	0,8018	0,1506	0,3997	0,2938	0,0453	0,91	1	1	1	1	
Bce	30	126505,8	5009,01	261108,3	77206,95	0,7853	-0,2766	-0,0337	0,4022	-0,0033	0,86	1,26127	-2,36510	-0,10860	1,76295	-0,09280
Na	33	139	3,66	395	80,05	0,3124	0,7423	0,2412	0,1801	0,0783	0,75	0,00052	0,00658	0,00081	0,00082	0,00231
MgO	36	58,1	10,07	168,9	34,22	-0,1166	-0,0450	0,1410	0,5797	0,5632	0,69	-0,00008	-0,00017	0,00020	0,00113	0,00710
SiO2	36	1252,7	507,56	3300	526,85	0,2231	0,0427	0,1725	-0,1713	0,9198	0,96	0,00245	0,00249	0,00379	-0,00512	0,17861
P	36	196,7	60,95	319,6	63,89	0,6206	-0,0554	0,4998	0,5866	-0,1020	0,99	0,00082	-0,00039	0,00133	0,00213	-0,00240
(NH4)2SO4	38	12038,1	1400,2	23486,5	5226,83	0,3821	0,1253	0,0456	0,8051	-0,1671	0,84	0,04154	0,07251	0,00994	0,23893	-0,32198
Cl	36	68,6	3,54	491,7	89,4	-0,0758	0,7928	-0,0532	-0,1253	-0,1125	0,67	-0,00014	0,00785	-0,00020	-0,00064	-0,00371
K2O	38	762,3	2,28	2014,6	432,5	0,2643	0,7266	-0,3108	-0,1942	0,0440	0,73	0,00238	0,03481	-0,00561	-0,00477	0,00701
CaCO3	35	439,3	51,68	1719	334,03	0,1339	-0,1366	0,1038	0,0843	0,8279	0,74	0,00093	-0,00505	0,00145	0,00160	0,10193
TiO	38	98,9	7,28	186	41,89	0,8963	-0,1395	-0,2835	0,0721	0,2508	0,97	0,00078	-0,00065	-0,00050	0,00017	0,00387
V2O5	34	13,6	2,9	35,4	7,94	0,7457	0,1076	0,0033	-0,1135	0,0447	0,58	0,00012	0,00009	0,00000	-0,00005	0,00013
Cr	38	9,4	1,8	20,8	5,0	0,3500	0,2987	0,7197	0,0294	0,1630	0,76	0,00004	0,00017	0,00015	0,00001	0,00030
MnO2	37	36,7	6,38	70,2	14,42	0,8433	0,2303	0,0495	0,0259	0,0263	0,77	0,00025	0,00037	0,00003	0,00002	0,00014
Fe2O3	36	1703,8	702,43	2461,3	490,42	0,8951	-0,0450	0,3024	0,0202	0,2039	0,94	0,00913	-0,00244	0,00619	0,00056	0,03686
CuO	36	20,3	4,22	67,4	10,69	0,5429	0,2945	-0,1009	0,0985	0,0456	0,40	0,00012	0,00035	-0,00005	0,00006	0,00018
ZnO	37	342,2	3,07	810,1	165,62	0,8002	0,4446	0,0742	0,2750	-0,0096	0,92	0,00276	0,00816	0,00051	0,00259	-0,00059
Se	20	8,8	1,58	40,9	9,71	-0,1934	0,0838	0,9815	-0,1207	0,3118	1,12	-0,00004	0,00009	0,00040	-0,00007	0,00112
Br	33	11,4	1,69	27,9	6,22	0,1180	0,7884	0,3552	0,0524	-0,0392	0,77	0,00002	0,00054	0,00009	0,00002	-0,00009
Rb	27	2,9	0,08	17,2	3,48	0,0410	0,0145	-0,1163	0,6886	0,0583	0,49	0,00000	0,00001	-0,00002	0,00014	0,00007
Pb	27	20,1	0,67	59,9	15,82	-0,0321	0,8622	0,1759	0,1622	-0,0902	0,81	-0,00001	0,00151	0,00012	0,00015	-0,00053

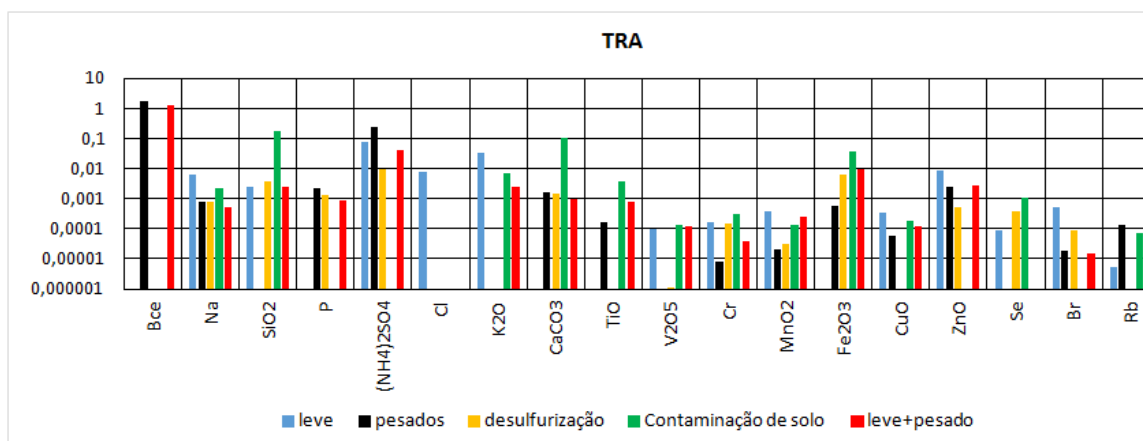
Tabela 4.10 - Resultados da análise multivariada para os dados internos ao Jânio Quadros (JQD)
: estatística descritiva, peso dos componentes (realce para pesos superiores a 0,7),
comunalidade e Análise das componentes principais pelo método descrito em Keiding (1986).

Variable	N	Estatística Descritiva				Factor Loadings					Comunalidade	Análise de componentes principais absolutas				
		Mean	Minimum	Maximum	Std,Dev,	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5		F 1	F 2	F 3	F 4	F 5
massa	28	35274,39	17951	51132,37	8831,94	0,540	0,613	0,287	0,366	0,232	0,94	1	1	1	1	1
Bce	28	10474,5	4024,42	19185,81	3936,169	0,362	0,777	-0,171	0,149	0,240	0,84	0,2987	0,5653	-0,2651	0,1816	0,4608
SiO2	21	163,38	6,27	363,77	112,68	0,731	-0,237	0,035	0,529	0,161	0,90	0,0173	-0,0049	0,0016	0,0184	0,0089
P	28	62,17	28,06	139,63	24,547	0,223	0,068	0,953	0,007	0,022	0,96	0,0011	0,0003	0,0092	5,44E-05	0,0003
(NH4)2SO4	28	5388,43	2165,79	14524,95	2506,712	-0,112	-0,012	0,945	0,055	0,262	0,98	-0,0589	-0,0055	0,9334	0,0423	0,3209
Cl	26	52,17	0,89	355,48	77,502	-0,046	0,115	0,299	0,133	0,901	0,93	-0,0007	0,0017	0,0091	0,0032	0,0341
K2O	28	252,22	67,52	752,43	157,397	-0,305	0,447	0,066	0,801	0,125	0,96	-0,0100	0,0130	0,0041	0,0390	0,0097
TiO	28	132,59	43,9	224,93	56,348	0,950	0,002	0,105	-0,148	-0,086	0,94	0,0112	2,0E-05	0,0023	-0,0026	-0,0024
V2O5	28	16,24	1,45	43,71	10,306	0,799	0,033	0,171	0,150	-0,307	0,79	0,0017	6,1927E-05	0,0007	0,0005	-0,0015
Cr	28	23,78	5,38	43,43	11,181	0,949	0,113	-0,030	-0,108	-0,004	0,93	0,0022	0,0002	-0,0001	-0,0004	-2,1E-05
MnO2	28	87,71	29,94	171,01	37,514	0,945	0,063	-0,016	-0,046	0,142	0,92	0,0074	0,0004	-0,0002	-0,0005	0,0026
Fe2O3	28	7296,58	2358,52	13405,26	3139,736	0,963	-0,027	0,013	-0,138	0,031	0,95	0,6342	-0,0157	0,0162	-0,1338	0,0474
CuO	28	297,08	86,61	568,23	132,166	0,971	-0,033	-0,003	-0,052	0,048	0,95	0,0269	-0,0008	-0,0002	-0,0021	0,0031
ZnO	28	256,61	67,19	1209,58	245,03	0,211	0,879	0,123	-0,263	0,038	0,90	0,0109	0,0398	0,0119	-0,0199	0,0046
Br	22	7,08	0,22	29,85	6,987	-0,270	0,776	-0,034	0,266	0,044	0,75	-0,0004	0,0010	-9,44E-05	0,0006	0,0002
Pb	26	17,25	4,51	35,28	8,72	-0,413	0,720	0,111	0,203	-0,300	0,83	-0,0008	0,0012	0,0004	0,0005	-0,0013

a)



b)



c)

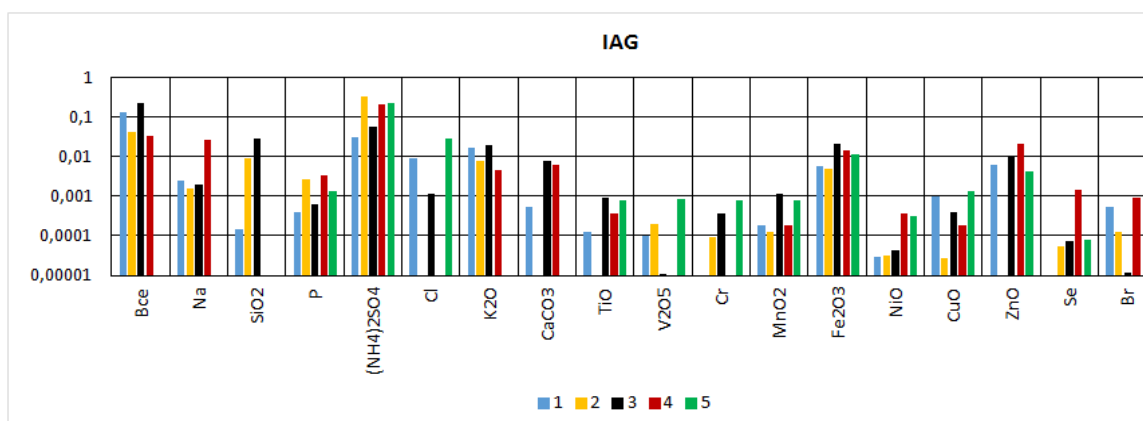


Figura 4 21 - Visualização gráfica da análise de Componentes Principais Absolutas. Figuras a) e b) do JQD e TRAD respectivamente, com indicativos de fontes. Parte c da figura dados do IAG com fatores ainda não identificados.

Avaliando as tabelas 4.9 e 4.10 em conjunto com as figuras 4.21 a) e b) foram atribuídas fontes aos fatores obtidos para as amostras obtidas dentro dos túneis:

-No Jânio Quadros o fator 1 foi identificado como emissão por combustão do etanol em função da presença importante de cobre, zinco e BCe. O fator 2 foi identificado como uma fonte mista de veículos, com uma participação importante do BCe, mas também de potássio e chumbo. Processos industriais podem contaminar as amostras com enxofre, fósforo e ferro, o fator 3 foi identificado com este critério. A queima de gasolina emite BC e enxofre, com uma contribuição pequena de chumbo e potássio, caracterizando o fator 4. A emissão da combustão de diesel pode ser associada a veículos pesados, o fator 5 do JQD tem participações importantes do BCe e do enxofre, mas também do silício, que são elementos característicos da emissão por combustão de Diesel.

-No túnel do Rodoanel, o BCe está fortemente associado à emissão de veículos pesados. Chamando a atenção para os fatores 2 e 5. No caso do fator 5 o vanádio e o potássio podem identificar uma contribuição mista com a participação de veículos leves além dos pesados. O cobre e o zinco podem caracterizar a emissão de veículos leves e assim foi identificado o fator 1. Os compostos de silício, ferro e cálcio foram agrupados com participações importantes no fator 4 que foi identificado como contaminação de solo. O fator 4 foi identificado como processos industriais pelas participações de enxofre, fósforo e ferro.

Analisando os pesos dos componentes (*factor loadings*) da tabela 8 e a figura 21 c, com o suporte dos indicativos de fontes descritos acima, foi possível atribuir as fontes de emissões no IAG:

Quando foi avaliada a contribuição média do solo nas amostras do IAG, foi encontrado o mesmo valor na regressão da massa pelas fontes na análise de componentes principais absolutas. Assim o solo contribui com cerca de 7% no MP2.5. O fator 1 tem participações importantes de BCe, zinco, potássio e cobre, caracterizando a emissão de veículos leves. O fator 2, tem participações importantes de enxofre, fósforo, chumbo, vanádio e ferro, caracterizando as emissões de processos industriais. E o fator 3 tem participações mais importantes de BCe e de silício, assim como uma participação importante no enxofre, caracterizando a emissão de veículos pesados. Os fatores 4 e 5 não contribuem para o MP2.5 de forma significativa, isto por explicarem parte da variância de elementos com baixa resolução de medida, como o selênio e o níquel. A tabela 4.11 abaixo apresenta um resumo dessa análise que explica cerca de 95% do MP2.5 amostrado no IAG.

Tabela 4 11 - Atribuição de fontes, elementos traçadores e contribuição percentual das fontes no MP2.5 massa

Fator	Traçadores	Fonte Atribuída	(%)
1	BCe, Zn, K, Cu	Leve	33,18
2	S, P, Pb, V, Fe	processos industriais	32,47
3	BCe, S, Si	Pesados	22,41
	Ressuspensão	solo	7,06
Total			95,12

5. Conclusões

O principal objetivo estabelecido para este projeto era quantificar a participação da emissão veicular na composição do material particulado fino (MP2.5) em São Paulo, com foco em compostos inorgânicos e Black Carbon. Outros trabalhos já realizados em São Paulo cujo objetivo também era a identificação de fontes apontaram a dificuldade de identificação de fontes em função da ausência de traçadores entre os elementos inorgânicos que pudessem ser utilizados na separação das fontes. O diferencial deste estudo foi o desenvolvimento de ferramentas próprias para medida de perfis de ressuspensão de pavimento para o estabelecimento de uma nova curva de fator de resposta para medida de Black Carbon com refletância. Deve-se destacar que a determinação de um inventário de emissão de ressuspensão do solo constitui uma grande contribuição para o estudo das fontes de poluição do ar em S. Paulo. Foram coletadas amostras de pavimento na rua na frente do IAG, das ruas fora dos túneis Jânio Quadros e Rodoanel (na própria rodovia) e dentro dos túneis. Outro ponto importante é o estabelecimento de uma nova curva de fator de resposta para determinação do Black Carbon medido de forma óptica, que foi denominado de BCe (Black Carbon Equivalente). As medidas realizadas nos túneis Jânio Quadros e Rodoanel, para determinação de fatores de emissão, foram analisadas com uma abordagem inovadora. Dos elementos-traço medidos foram descontadas as contribuições de pavimento, permitindo separar as emissões pelos processos de combustão, isto é da exaustão. Assim os metais obtidos são aqueles provenientes processos internos do veículo. Pois além da queima do combustível, a fricção das pastilhas de freio, assim como processos termomecânicos podem gerar nanopartículas, com velocidade de deposição muito baixa, que não seriam descontadas pela remoção da contribuição do solo.

Na quantificação do Material Particulado Fino (MP2.5) em São Paulo, foi avaliado que este contribui em média com cerca de 55,5% da massa do Material Particulado Inalável (MP10). Foram identificadas diferenças entre o período noturno e diurno. No período diurno o MP2.5

contribuiu com cerca de 50% da massa de MP10. Enquanto que no período noturno a contribuição do MP2.5 é de 60%. A concentração média de MP2.5 nas amostras foi de $22,4 \pm 18,1$ microgramas por metro cúbico. Nos ambientes urbanos externos (fora dos túneis) as concentrações de MP2.5 chegaram a $29,2 \pm 17,9$ microgramas por metro cúbico fora do Jânio Quadros e $46,9 \pm 15,2$ microgramas por metro cúbico no Rodoanel, devido provavelmente ao maior tráfego de veículos pesados (emissão da combustão de diesel). Estas concentrações ultrapassam, em alguns casos, os limites de emissão diária proposto por algumas agências de proteção ambiental, em especial a Organização Mundial da Saúde. As medidas internas aos túneis apresentaram concentrações maiores: $41,2 \pm 11$ microgramas por metro cúbico no Jânio Quadros ; e $172,6 \pm 60,6$ 11 microgramas por metro cúbico dentro do túnel do Rodoanel.

Para quantificar o Black Carbon em amostras atmosféricas foi necessário desenvolver uma nova curva de resposta, ampliando o uso da técnica de refletância para amostras com maior deposição de partículas de origem de queima. Foi então possível avaliar amostras que estavam fora da região de ajuste da técnica, praticamente dobrando a extensão do seu uso. Foi estimado que o Black carbon contribuiu com cerca de 15% do MP2.5 em amostras atmosféricas externas, cerca de 30% no túnel Jânio Quadros, caracterizado por um grande fluxo de veículos majoritariamente leves; e cerca de 70% no túnel do Rodoanel caracterizado por um grande fluxo de uma frota mista de veículos leves e pesados. É importante destacar que o uso do algoritmo genético permitiu que este ajuste fosse feito de forma eficiente e computacionalmente barata.

As amostras de ressuspensão de pavimento apresentaram um perfil distinto entre amostras internas e externas. Nas amostras haviam elementos predominantes comuns como o silício, o alumínio, o ferro o cálcio e o magnésio. Alguns casos se destacaram por estarem, em geral, mais presentes nas amostras internas, como o Black Carbon, sódio, fósforo, sulfato de amônio, cloro, cobre, zinco, chumbo e selênio.

Por meio do método do fator de enriquecimento, escolhendo o alumínio como referência, foi possível isolar a contribuição do solo em todos os sítios amostrados. Foi identificado assim que o solo contribuiu com cerca de 7% nas amostras atmosféricas do IAG, sítio onde busca-se a quantificação das emissões de material particulado fino (MP2.5).

Ajustes lineares entre as concentrações internas aos túneis (após o desconto da contribuição do solo) contribuíram para a identificação de perfis da emissão veicular. O MP2.5, o Black Carbon, e os elementos cálcio, titânio, ferro e zinco foram bem ajustados em ambos os túneis com relação a contagem de veículos. Cada túnel teve um perfil de ajuste com os demais

elementos distintos: no Jânio Quadros os ajustes primários foram o cobre, vanádio e o manganês, e secundários foram o cromo, níquel, bromo e cádmio. Estes elementos (em especial o Cu e o V) são característicos da emissão de veículos leves. No túnel do Rodoanel o ajuste primário com a contagem de veículos foi com o silício, e secundários o fósforo e o enxofre. Estes elementos (Si, P e S) são característicos de processos industriais do refino do Diesel.

A análise de componentes principais requer um grande número de amostras e pôde ser aplicada às amostras atmosféricas do IAG. Foi escolhido se reter cinco fatores. Porém na análise das componentes principais absolutas foram identificados que apenas três dos fatores contribuíam de forma significativa para as concentrações de MP2.5. Foi identificada também a contribuição isolada do solo como termo constante da regressão, validando o método do fator de enriquecimento.

Assim foi possível identificar as fontes do material particulado fino nas amostras do IAG, em função dos traçadores indicados pela análise das amostras dos túneis e da ressuspensão do solo. O material particulado fino (MP2.5) em São Paulo, segundo este procedimento analítico, é composto em 33% por emissões de veículos leves (identificados em função de BCe, Zn, K e Cu), 22% pela emissão de veículos pesados (identificados em função de BCe, S e Si), 32% pela emissão de processos industriais e veiculares (identificados em função de S, P, Pb V e Fe), e por fim o solo contribui com cerca de 7%, identificado pela ressuspensão de amostras de pavimentação e uso do fator de enriquecimento. Desta forma cerca de 95% do material particulado fino (MP2.5) foi quantificado. Levando em consideração a fração que o Material Particulado Fino (MP2.5) representa do Material Particulado Inalável (MP10), pode-se afirmar que as fontes veiculares combinadas contribuem com pelo menos 30% do Material Particulado Inalável (MP10).

Estes resultados melhoram o conhecimento sobre aerossol atmosférico na cidade de São Paulo. Dá se uma atenção especial aos métodos inovadores que visaram incrementar a qualidade das análises. Esses resultados serão considerados em outros estudos que levam em consideração perfis de emissão, assim como em modelos de previsão de qualidade do ar e em projetos de estudo de impacto dos aerossóis atmosféricos na saúde.

6.Perspectivas futuras

Os resultados obtidos apontam que os perfis de emissão urbana estão em constante mudança, em função do desenvolvimento de novas tecnologias de combustíveis, motores e de indústrias e as mudanças das políticas de gestão urbana e na área de saúde; portanto estes devem ser continuamente avaliados e atualizados.

Para extensão desta análise sugere-se que seja incrementado o número de amostras, para aumentar a validade estatística do estudo. Deve-se considerar também a diferenciação das emissões ao longo do dia para encontrar padrões diários, assim como outros padrões de emissão ao longo do ano. As metodologias apresentadas neste trabalho podem e devem ser aplicadas futuramente em outros centros urbanos a fim de minimizar suposições e analogias desatualizadas.

É importante destacar que este trabalho não fez a caracterização da fração orgânica do material particulado fino e nem dos íons. Acredita-se que estes compostos tem uma participação importante no aerossol atmosférico e no âmbito do desenvolvimento de melhores perfis de emissão é necessário que esta caracterização seja feita. Assim como a avaliação de parâmetros meteorológicos (como temperatura, precipitação, intensidade e direção do vento, assim como umidade absoluta e umidade relativa) e suas influências em estudos de poluição urbana.

7. Referências Bibliográficas

Albuquerque, T. T. A., Distribuição de tamanho, composição química e identificação das fontes do aerossol atmosférico de São Paulo: um estudo de caso para o inverno de 2003. Dissertação de Mestrado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, **2005**.

Andrade, M. F., Caracterização da matéria particulada inalável do aerossol atmosférico de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Física – Universidade de São Paulo, **1986**.

Andrade, M. F., Identificação de fontes da matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo, tese de doutorado, Instituto de Física Universidade de São Paulo, **1993**.

Andrade, M.F.; Orsini, C.; Maenhaut, W., Relation Between Aerosol Sources and Meteorological Parameters for Inhalable Atmospheric Particles in Sao Paulo City, Brazil, Atmospheric Environment, vol 28, 14, 2307 – 2315, **1994**.

Andrade, M.F.; Ynoue, R.Y.; Harley R.; Miguel, A. H., Air quality model simulating photochemical formation of pollutants: The São Paulo Metropolitan Area, Brazil. Int. J. Environ. And pol. Vol 22, 4, PP460 – 475, **2004**.

Andrade, M. F.; Miranda, R. M.; Fornaro, A.; Kerr, A.; Oyama, B.; André, P. A.; Saldiva, P., Vehicle emissions and PM2.5 mass concentrations in six brazilian cities. Air Quality Atmosphere and Health, 5, 79-88, **2012**.

Bentley P. J.; **Corne** D. W., Creative Evolutionary Systems. Morgan-Kaufmann, San Francisco, **2002**.

Bond, T.C.; Doherty, S.J.; Fahey, D.W.; Forster, P.M.; Berntesen, T.; DeAngelo, B.J.; Flanner, M.G.; Ghan, S.; Kärcher, B.; Koch, D.; Kinne, S.; Konfdo, Y.; Quinn, P.K; Sarofim, M.C.; Schultz, M.G.; Schulz, M.; Venkataraman, C.; Zhang, H.; Zhang, S.; Bellouin, N.; Guttikunda, S.K.; Hopke, P.K.; Jacobson, M.Z.; Kaiser, G.W.; Klimont, Z.; Lohmann, U.; Schwarz, J.P.; Shindell, D.; Storelmo, T.; Warren, S.G.; Zender C.S., Bounding the roloe of black carbon in the climate system: a scientific assessment. J. geophys. res. atmos. 118, 5380-5552, **2013**.

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 characterization of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. Atmospheric Chemistry and Physics (Online), v. 13, p. 12199-12213, **2013**.

Castanho, A., **Artaxo**, P., Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study, Atmospheric Environment, 35, 4889 – 4902, **2001**.

CETESB. Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo 2005. Série Relatórios/Secretaria do Estado do Meio Ambiente, São Paulo, 140p. (ISSN 0103- 4103), **2006**.

CETESB. Inventário de Emissão dos Gases de Efeito Estufa Associada ao Transporte Rodoviário no Estado de São Paulo , 1990 a 2012, **2013**.

CETESB. Página virtual da Cetesb - ar – Padrões de qualidade do ar <http://www.cetesb.sp.gov.br/ar/Informa> acessado em 01/06/2014, **2014**.

Collier, C. G., The impact of urban areas on weather, Journal of the Royal Meteorology Society, 132, 1-25, **2006**.

Contini, D.; Donato, A.; Belosi, F.; Grasso, F. M.; Santachiara, G. & Prodi, F., Deposition velocity of ultrafine particles measured with the Eddy-Correlation Method over the Nansen Ice Sheet (Antarctica). *Journal of Geophysical Research*, 115(D16), D16202. doi:10.1029/2009JD013600, **2010**.

Duzgoren-Aydin, N.S., Sources and characteristics of lead pollution in the urban environment of Guangzhou, *Sci. Total Environ.*, 385: 182-195, **2007**.

Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts, J. N. P., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego, 2000.

Goodhill, V., Maimonides – Modern medical relevance. 4VI Wherry Memorial Lecture, transaction of the American Academy of Ophthalmology and Otolaryngology. P.463 may-june **1971**.

Hetem, A.; Gregorio-Hetem, J. The Use of genetic algorithms to model protoplanetary discs. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* 382, 1707-1718, **2007**.

Holland J. H., *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. MIT Press, Cambridge, MA, **1992**.

Hopke, P.K., *Receptor modeling for air quality management*, vol. 7, Elsevier, Amsterdam, **1991**.

Horvath, H., Aerosols – an introduction. *Journal of Environment Radioactivity*, 51, 5-25, **2000**.

Keiding, H.; Wellendorf, H.; Lauridsen, E. B., Evaluation of an International Series of Teak Provenance Trials, Danida Forest Centre, Humlebaek, Denmark, pp 81, **1986**.

Kokhanovsky, A.A., *Aerosol Optics – Light Absorption and Scattering by Particles in the Atmosphere*. Praxis Publishing Ltd, Chichester, UK, **2008**.

Koza J. R., *Genetic Programming: On the Programming of Computers by Means of Natural Selection*. MIT Press, Cambridge, MA, **1992**.

Koza J. R., *Genetic Programming II: Automatic Discovery of Reusable Programs*. MIT Press, Cambridge, MA, **1994**.

Kupiainen, K. J.; Tervahattu, H.; Räisänen, M.; Mäkelä, T.; Aurela, M., & Hillamo, R., Size and composition of airborne particles from pavement wear, tires, and traction sanding. *Environmental science & technology*, 39(3), 699–706. Retrieved from <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15757329>, **2005**.

Lack, D.A.; Moosmüller, H.; McMeeking, G.R.; Chakrabarty, R.K.; Baumgardner, D., Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties. *Anal. Bioanal. Chem* 406:99-122, **2013**.

Li, X.; Poon C.S. and Liu P.S., Heavy metal contamination of urban soils and street dusts in Hong Kong. *Appl. Geochem.*, 16: 1361-1368, **2001**.

Loomis, D. ; Pereira, Luiz, A. A. ; Conceição, Gleice M. S. ; Arcas, R. M. ; Kishi, Humberto, S. ; Singer, Júlio M. ; Böhm, György M. ; Saldiva, P. H. N., Association Between Air Pollution and Intrauterine Mortality in São Paulo, Brazil. *Environmental Health Perspectives, USA*, v. 106, n. 6, **1998**.

Loreiro, A.L., Ribeiro, A.C., Artaxo, P., Yamasoe, M.A., Calibration of reflectometer system to measure black carbon and field intercomparison in the Amazon Basin. 5th International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, Berkley, Califórnia, USA, **1994**.

Mamane, Y., Air pollution control in Israel during the first and second century. *Atmos. Environ.* 21 1861-1863, **1987**.

Manta, D.S.; Angelone, M.; Bellanca, A.; Neri, R.; Sprovieri, M. Heavy Metals in urban soils: a case study from the city of Palermo (Sicily), Italy. *The Sci. of Total Environ.* 300, 229 – 243, **2002**.

Martins, L. D.; Andrade, M. F.; Freitas, E. D.; Pretto, A.; Gatti, L. V.; Albuquerque, E. L.; Tomaz, E.; Guardani, M. L.; Martins, M. H. R.; Junior, O. M. A. Emission factors for gas-powered vehicles traveling through road tunnels in São Paulo, Brazil. *Environmental Science and Technology*, 40, 21, 6722-9, **2006**. 22

Nascimento Filho, V. F., Técnicas analíticas e nucleares de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF), Departamento de Ciências Exatas/ESALQ, Departamento de Instrumentação Nuclear/CENA, julho/**1999**.

Oyama, B. S., Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo. Dissertação de Mestrado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, **2010**.

Pereira Filho, M. A. ; Pereira, L. A. A.; Arbex, F. F.; Arbex, M. A.; Conceição, G. M. S.; Conceição, G. M. S. ; Santos, U. P.; Lopes, A. C.; Saldiva, P. H. N.; Braga, Alféio Luiz F.; Cendon, S., Effect of air pollution on diabetes and cardiovascular diseases in São Paulo, Brazil. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research on line*, v. 41, p. 526, **2008**.

Pérez-Martínez, P. J. ; Miranda, R. M.; Nogueira, T.; Guardani, M. L.; Fornaro, A.; Ynoue, R.; Andrade, M. F., Emission factors of air pollutants from vehicles measured inside road tunnels in São Paulo: case study comparison. *INT J ENVIRON SCI TE*, v. 1, p. 1, **2014**.

Qiu, H.; Yu, I. T.; Wang, X.; Tian, L.; Tse, L. A., & Wong, T. W., Differential effects of fine and coarse particles on daily emergency cardiovascular hospitalizations in Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 64, 296–302. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.09.060, **2013**.

Rivero, Dolores H. R. F.; Soares, S. R. C.; Lorenzi Filho, G.; Saiki, M.; Godleski, J. J.; Antonângelo, L.; Dolhnikoff, M.; Saldiva, P. H. N., Acute Cardiopulmonary Alterations Induced by Fine Particulate Matter of São Paulo, Brazil. *Toxicological Sciences, Society of Toxicology*, v. 85, n. 2, p. 898-905, **2005**.

Romao, R. ; Pereira L. A. A.; Saldiva, P. H. N.; Pinheiro, P. M.; Braga, A. L. F.; Martins, L. C., The relationship between low birth weight and exposure to inhalable particulate matter. *Cadernos de Saúde Pública (Online)*, v. 29, p. 1101-1108, **2013**.

Saiki, M.; Santos, J. O.; Alves, E. R.; Genezini, F. A.; Marcelli, M. P.; Saldiva, P. H. N., Correlation study of air pollution and cardio-respiratory diseases through NAA of an atmospheric pollutant biomonitor. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry (Print)*, v. 299, p. 773-779, **2014**.

Sanchez-Ccoylo, O., Andrade, M. F., The influence of meteorological conditions on the behavior of pollution concentration in São Paulo, Brazil. *Environmental Pollution*, 116, 257 – 263, **2002**.

Sanchez-Ccoyllo, Identificação da contribuição das fontes locais e remotas de poluentes na Região Metropolitana de São Paulo. Tese de Doutorado. Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas – Universidade de São Paulo, **2002**.

Sanchez-Ccoyllo, O. R., Martins, L. D., Ynoue, R. Y., Andrade, M. F. The impact on tropospheric ozone formation on the implementation of a program for mobile emissions control: a case study in São Paulo, Brazil. *Environmental Fluid Mechanics*, 7, 95 - 119, **2007**.

Sánchez-Ccoyllo, O. R., Ynoue, R. Y., Martins, L. D., Astolfo, R., Miranda, R. M., Freitas, E. D., Borges, A. S., et al., Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. *Environmental monitoring and assessment*, 149(1-4), 241–9. doi:10.1007/s10661-008-0198-5, **2008**.

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

Sezgin, N.; Ozcan, H.K.; Demir G.; Nemlioglu S. and Bayat C., Determination of heavy metal concentrations in street dusts in Istanbul E highway. *Environ. Int.*, 29: 979-985, **2003**.

Shepherd, J. M., **Burian**, S. J., Detection of Urban-Induced Rainfall Anomalies in Major Coastal City, *Earth Interactions*, 1, nº 6, 1-17, **2003**.

Utiyama, M.; Fukuyama, T.; & Izumi, K., Fine Particle Dry Deposition onto a Cropland—a Trial to Estimate Deposition Velocity. *Water, Air, and Soil ...*, 547–552. Retrieved from <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1013838830637>, **2001**.

Varrica, D., Bardelli, F., Dongarrà, G., & Tamburo, E., Speciation of Sb in airborne particulate matter, vehicle brake linings, and brake pad wear residues. *Atmospheric Environment*, 64, 18–24. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.08.067, **2013**.

Wallace, J. & **Hobbs**, P. *Atmospheric Science: An introductory survey*. 2nd ed. Academic Press. Elsevier. **2006**.

Whitby, K.T & **Sverdrup**, G. M. California Aerosols: Their physical and chemical characteristics. *ADV. Environ. Sci. Technol.* 8,477-525, **1980**.

Wilks, D., *Statistical Methods in the Atmosphere Sciences*, 2nd Ed., Academic Press, San Diego, **1995**.

Yeh, H.-S.; Cuddihy, R.G.; Phalen, R.F; Chang I.-Y., Comparison of calculated respiratory tract deposition of particles based on the proposed NCRP model and the new ICRP66 model. *Aerosol Sci. Technol.* 25 134-140, **1996**.

Ynoue, Rita Yuri & **Andrade**, M. F. Size Resolved Mass Balance of Aerosol Particles Over São Paulo Metropolitan Area, Brazil. *Journal of Aerosol Science Technology*, 38, 52 - 62, **2004**.

Yamasoe, M. A., Estudo da Composição Elementar e Iônica de Aerossóis Emitidos em Queimadas na Amazônia, Dissertação de mestrado do Instituto de Física, Universidade de São Paulo, **1994**.

Zhou, J.; Xu, H.; Luan, X.; Ling, X. Influence of the SiO₂/S coating and sulfur/phosphorus-containing coking inhibitor on coke formation during thermal cracking of light naphta, *Fuel processing Technology* 104. 198-203, **2012**

Anexo A - Identificações dos filtros e períodos de coleta.

A seguir são apresentadas as identificações dos filtros, assim como o início de coleta por estes.

Tabela A.1 - Relação entre identificação dos filtros e início da coleta das amostras do IAG

Tag do filtro	Início da amostra	Tag do filtro	Início da amostra	Tag do filtro	Início da amostra
IAG12 TF-1F	06/07/2012 19:00	IAG12 TF-44F	28/07/2012 19:00	IAG12 TF-88F	19/08/2012 19:00
IAG12 TF-2F	07/07/2012 07:00	IAG12 TF-45F	29/07/2012 07:00	IAG12 TF-89F	20/08/2012 07:00
IAG12 TF-3F	07/07/2012 19:00	IAG12 TF-46F	29/07/2012 19:00	IAG12 TF-90F	20/08/2012 19:00
IAG12 TF-4F	08/07/2012 07:00	IAG12 TF-47F	30/07/2012 07:00	IAG12 TF-91F	21/08/2012 07:00
IAG12 TF-5F	08/07/2012 19:00	IAG12 TF-48F	30/07/2012 19:00	IAG12 TF-92F	21/08/2012 19:00
IAG12 TF-6F	09/07/2012 07:00	IAG12 TF-49F	31/07/2012 07:00	IAG12 TF-93F	22/08/2012 07:00
IAG12 TF-7F	09/07/2012 19:00	IAG12 TF-50F	31/07/2012 19:00	IAG12 TF-94F	22/08/2012 19:00
IAG12 TF-8F	10/07/2012 07:00	IAG12 TF-51F	01/08/2012 07:00	IAG12 TF-95F	23/08/2012 07:00
IAG12 TF-9F	10/07/2012 19:00	IAG12 TF-52F	01/08/2012 19:00	IAG12 TF-96F	23/08/2012 19:00
IAG12 TF-10F	11/07/2012 07:00	IAG12 TF-53F	02/08/2012 07:00	IAG12 TF-97F	24/08/2012 07:00
IAG12 TF-11F	11/07/2012 19:00	IAG12 TF-54F	02/08/2012 19:00	IAG12 TF-98F	24/08/2012 19:00
IAG12 TF-12F	12/07/2012 07:00	IAG12 TF-55F	03/08/2012 07:00	IAG12 TF-99F	25/08/2012 07:00
IAG12 TF-13F	12/07/2012 19:00	IAG12 TF-56F	03/08/2012 19:00	IAG12 TF-100F	25/08/2012 19:00
IAG12 TF-14F	13/07/2012 07:00	IAG12 TF-57F	04/08/2012 07:00	IAG12 TF-101F	26/08/2012 07:00
IAG12 TF-15F	13/07/2012 19:00	IAG12 TF-58F	04/08/2012 19:00	IAG12 TF-102F	26/08/2012 19:00
IAG12 TF-16F	14/07/2012 07:00	IAG12 TF-59F	05/08/2012 07:00	IAG12 TF-103F	27/08/2012 07:00
IAG12 TF-17F	14/07/2012 19:00	IAG12 TF-60F	05/08/2012 19:00	IAG12 TF-104F	27/08/2012 19:00
IAG12 TF-18F	15/07/2012 07:00	IAG12 TF-61F	06/08/2012 07:00	IAG12 TF-105F	28/08/2012 07:00
IAG12 TF-19F	15/07/2012 19:00	IAG12 TF-62F	06/08/2012 19:00	IAG12 TF-106F	28/08/2012 19:00
IAG12 TF-20F	16/07/2012 07:00	IAG12 TF-63F	07/08/2012 07:00	IAG12 TF-107F	29/08/2012 07:00
IAG12 TF-21F	16/07/2012 19:00	IAG12 TF-64F	07/08/2012 19:00	IAG12 TF-108F	29/08/2012 19:00
IAG12 TF-22F	17/07/2012 07:00	IAG12 TF-65F	08/08/2012 07:00	IAG12 TF-109F	30/08/2012 07:00
IAG12 TF-23F	17/07/2012 19:00	IAG12 TF-66F	08/08/2012 19:00	IAG12 TF-110F	30/08/2012 19:00
IAG12 TF-24F	18/07/2012 07:00	IAG12 TF-67F	09/08/2012 07:00	IAG12 TF-111F	31/08/2012 07:00
IAG12 TF-25F	19/07/2012 11:35	IAG12 TF-68F	09/08/2012 19:00	IAG12 TF-112F	31/08/2012 19:00
IAG12 TF-26F	19/07/2012 19:00	IAG12 TF-69F	10/08/2012 07:00	IAG12 TF-113F	01/09/2012 07:00
IAG12 TF-27F	20/07/2012 07:00	IAG12 TF-71F	11/08/2012 07:00	IAG12 TF-114F	01/09/2012 19:00
IAG12 TF-28F	20/07/2012 19:00	IAG12 TF-72F	11/08/2012 19:00	IAG12 TF-115F	02/09/2012 07:00
IAG12 TF-29F	21/07/2012 07:00	IAG12 TF-73F	12/08/2012 07:00	IAG12 TF-116F	02/09/2012 19:00
IAG12 TF-30F	21/07/2012 19:00	IAG12 TF-74F	12/08/2012 19:00	IAG12 TF-117F	03/09/2012 07:00
IAG12 TF-31F	22/07/2012 07:00	IAG12 TF-75F	13/08/2012 07:00	IAG12 TF-118F	03/09/2012 19:00
IAG12 TF-32F	22/07/2012 19:00	IAG12 TF-76F	13/08/2012 19:00	IAG12 TF-119F	04/09/2012 07:00
IAG12 TF-33F	23/07/2012 07:00	IAG12 TF-77F	14/08/2012 07:00	IAG12 TF-120F	04/09/2012 19:00
IAG12 TF-34F	23/07/2012 19:00	IAG12 TF-78F	14/08/2012 19:00	IAG12 TF-121F	05/09/2012 07:00
IAG12 TF-35F	24/07/2012 07:00	IAG12 TF-79F	15/08/2012 07:00	IAG12 TF-122F	05/09/2012 19:00
IAG12 TF-36F	24/07/2012 19:00	IAG12 TF-80F	15/08/2012 19:00	IAG12 TF-123F	06/09/2012 07:00
IAG12 TF-37F	25/07/2012 07:00	IAG12 TF-81F	16/08/2012 07:00	IAG12 TF-124F	06/09/2012 19:00
IAG12 TF-38F	25/07/2012 19:00	IAG12 TF-82F	16/08/2012 19:00	IAG12 TF-125F	07/09/2012 07:00
IAG12 TF-39F	26/07/2012 07:00	IAG12 TF-83F	17/08/2012 07:00	IAG12 TF-126F	07/09/2012 19:00
IAG12 TF-40F	26/07/2012 19:00	IAG12 TF-84F	17/08/2012 19:00	IAG12 TF-127F	08/09/2012 07:00
IAG12 TF-41F	27/07/2012 07:00	IAG12 TF-85F	18/08/2012 07:00	IAG12 TF-128F	08/09/2012 19:00
IAG12 TF-42F	27/07/2012 19:00	IAG12 TF-86F	18/08/2012 19:00	IAG12 TF-129F	09/09/2012 07:00
IAG12 TF-43F	28/07/2012 07:00	IAG12 TF-87F	19/08/2012 07:00	IAG12 TF-130F	09/09/2012 19:00

Tabela A.2 - Relação entre identificação dos filtros e período de coleta das amostras do Jânio Quadros, organizadas por período amostrado.

Amostras Internas		Amostras Externas	
Tag do filtro	Início da amostra	Tag do filtro	Início da amostra
TJQ PS01	04/05/2011 08:00	TJQ TP01	04/05/2011 08:00
TJQ PS02	04/05/2011 14:00	TJQ TP02	04/05/2011 20:00
TJQ PS03	04/05/2011 20:00	TJQ TP03	05/05/2011 08:00
TJQ PS04	05/05/2011 08:00	TJQ TP04	05/05/2011 20:00
TJQ PS05	05/05/2011 14:00	TJQ TP05	06/05/2011 08:00
TJQ PS06	05/05/2011 20:00	TJQ TP06	06/05/2011 20:00
TJQ PS07	06/05/2011 08:00	TJQ TP07	07/05/2011 08:00
TJQ PS08	06/05/2011 14:00	TJQ TP08	07/05/2011 20:00
TJQ PS09	06/05/2011 20:00	TJQ TP09	08/05/2011 08:00
TJQ PS11	07/05/2011 14:00	TJQ TP10	08/05/2011 20:00
TJQ PS12	07/05/2011 20:00	TJQ TP11	09/05/2011 08:00
TJQ PS13	08/05/2011 08:00	TJQ TP12	09/05/2011 20:00
TJQ PS14	08/05/2011 14:00	TJQ TP13	10/05/2011 08:00
TJQ PS15	08/05/2011 20:00	TJQ TP14	10/05/2011 20:00
TJQ PS16	09/05/2011 08:00	TJQ TP15	11/05/2011 08:00
TJQ PS17	09/05/2011 14:00	TJQ TP16	11/05/2011 20:00
TJQ PS18	09/05/2011 20:00	TJQ TP17	12/05/2011 08:00
TJQ PS19	10/05/2011 08:00	TJQ TP18	12/05/2011 20:00
TJQ PS20	10/05/2011 14:00	TJQ TP19	13/05/2011 08:00
TJQ PS21	10/05/2011 20:00	TJQ TP20	13/05/2011 20:00
TJQ PS22	11/05/2011 08:00		
TJQ PS23	11/05/2011 14:00		
TJQ PS24	11/05/2011 20:00		
TJQ PS25	12/05/2011 08:00		
TJQ PS26	12/05/2011 14:00		
TJQ PS27	12/05/2011 20:00		
TJQ PS28	13/05/2011 08:00		
TJQ PS29	13/05/2011 14:00		

Tabela A.3 - Relação entre identificação dos filtros e período de coleta das amostras do túnel do Rodoanel, organizadas por período amostrado.

Amostras Internas		Amostras Externas	
Tag do filtro	Início da amostra	Tag do filtro	Início da amostra
TRA PS01F	06/07/2011 14:00	TRA TP-1F	06/07/2011 08:00
TRA PS02F	06/07/2011 20:00	TRA TP-2F	06/07/2011 20:00
TRA PS03F	07/07/2011 08:00	TRA TP-3F	07/07/2011 08:00
TRA PS04F	07/07/2011 14:00	TRA TP-4F	07/07/2011 20:00
TRA PS05F	07/07/2011 20:00	TRA TP-5F	08/07/2011 08:00
TRA PS06F	08/07/2011 08:00	TRA TP-6F	08/07/2011 20:00
TRA PS07F	08/07/2011 14:00	TRA TP-7F	09/07/2011 08:00
TRA PS08F	08/07/2011 20:00	TRA TP-8F	09/07/2011 20:00
TRA PS09F	09/07/2011 08:00	TRA TP-9F	10/07/2011 08:00
TRA PS11F	09/07/2011 20:00	TRA TP-10F	10/07/2011 09:00
TRA PS12F	10/07/2011 08:00	TRA TP-21F	10/07/2011 20:00
TRA PS13F	10/07/2011 14:00	TRA TP-22F	11/07/2011 08:00
TRA PS14F	10/07/2011 20:00	TRA TP-23F	11/07/2011 20:00
TRA PS15F	11/07/2011 08:00	TRA TP-24F	12/07/2011 08:00
TRA PS16F	11/07/2011 14:00	TRA TP-25F	12/07/2011 20:00
TRA PS17F	11/07/2011 20:00	TRA TP-26F	13/07/2011 08:00
TRA PS18F	12/07/2011 08:00	TRA TP-27F	13/07/2011 14:00
TRA PS19F	12/07/2011 14:00	TRA TP-28F	13/07/2011 20:00
TRA PS20F	12/07/2011 20:00	TRA TP-29F	14/07/2011 08:00
TRA PS21F	13/07/2011 08:00	TRA TP-30F	14/07/2011 09:00
TRA PS22F	13/07/2011 14:00		
TRA PS23F	13/07/2011 20:00		
TRA PS24F	14/07/2011 08:00		
TRA PS25F	14/07/2011 14:00		
TRA PS26F	14/07/2011 20:00		
TRA PS27F	15/07/2011 08:00		
TRA PS28F	15/07/2011 14:00		
TRA PS29F	15/07/2011 20:00		
TRA PS31F	16/07/2011 08:00		
TRA PS32F	16/07/2011 14:00		
TRA PS33F	16/07/2011 20:00		
TRA PS34F	17/07/2011 08:00		
TRA PS35F	17/07/2011 14:00		

Anexo B– Contagem de veículos e regressões lineares

Para uso no estudo foram realizadas contagens dos veículos. O fluxo de veículos foi registrado dentro dos túneis, no Jânio Quadros por filmagens e do Rodoanel por dados fornecidos pela administradora da rodovia, a CCR Via Oeste. A quantidade de veículos foi então integrada para cobrir os períodos amostrados pelos filtros.

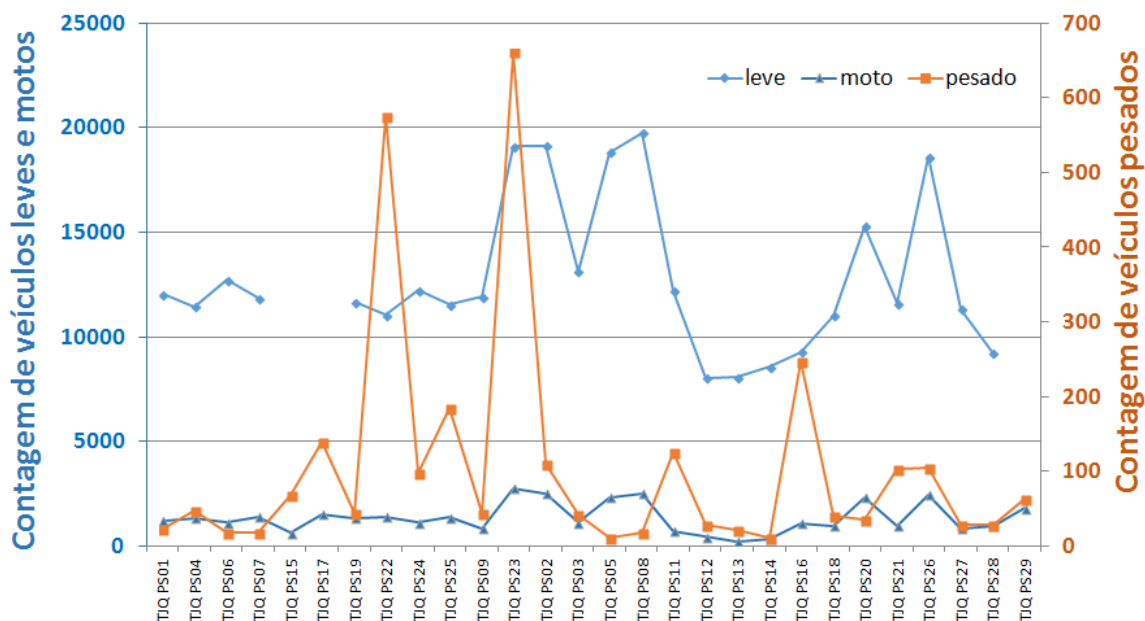


Figura B.1 - Contagem de veículos dentro do Jânio Quadros. Veículos leves e motos em azul, no eixo primário; veículos pesados em laranja, no eixo secundário.

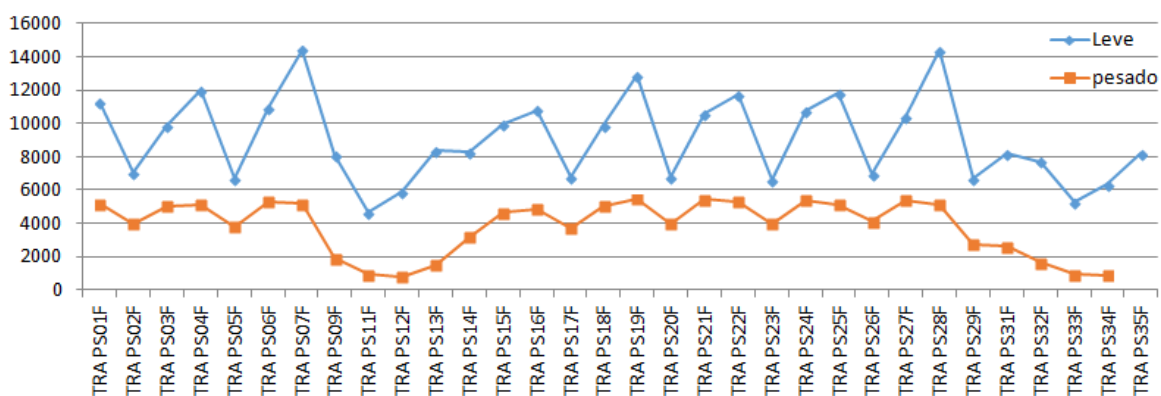


Figura B.2 - Contagem de veículos dentro do túnel do Rodoanel. Veículos leves em azul; e veículos pesados em laranja.

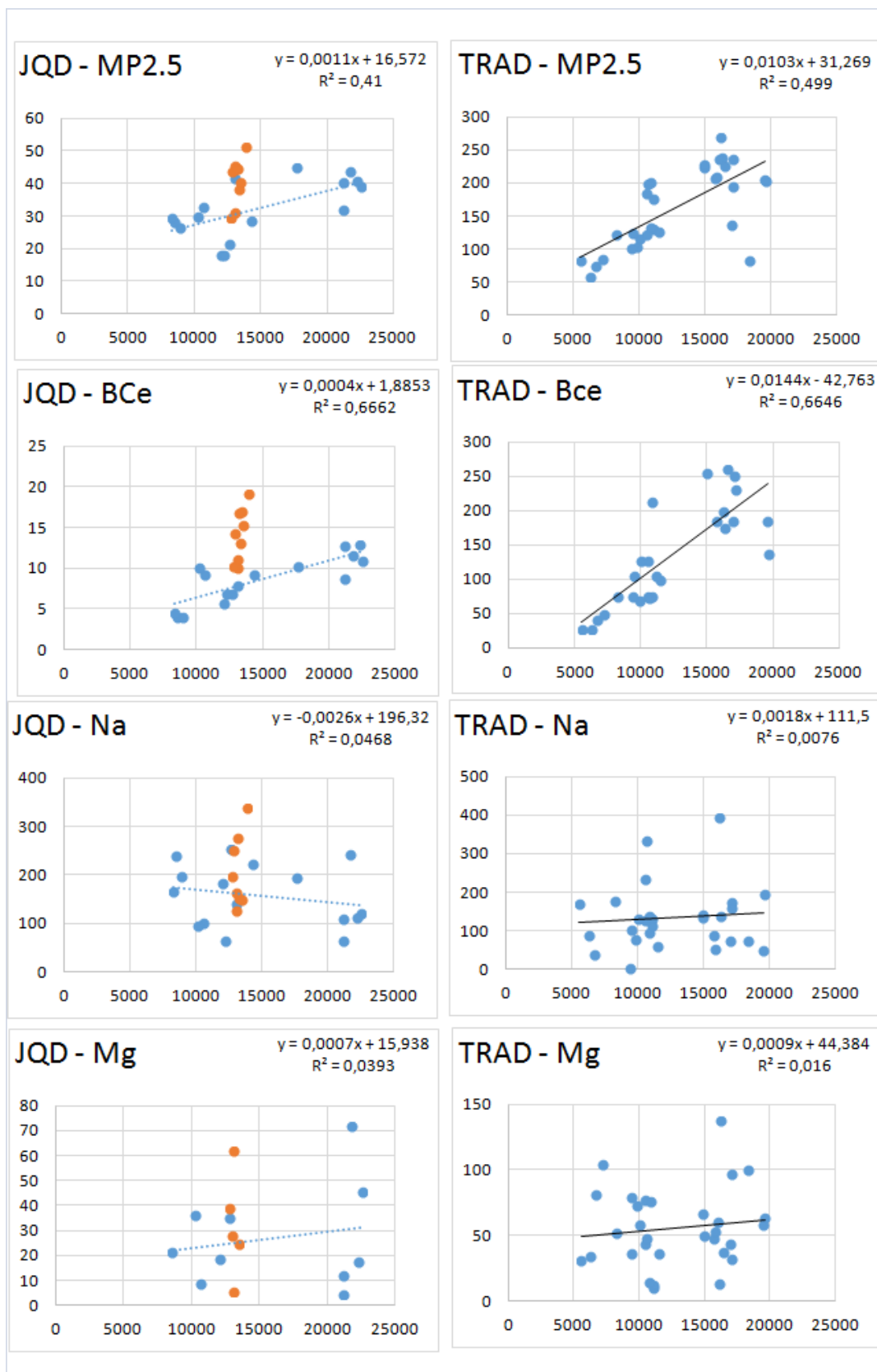


Figura B3 - Regressões lineares entre as contagens de veículos integrados (todos os veículos contabilizados) e as concentrações obtidas dentro dos túneis após o desconto da contribuição do solo. As concentrações estão em micrograma por metro cúbico para o MP2.5 e para o Bce; e em nanograma por metro cúbico para os elementos-traço.

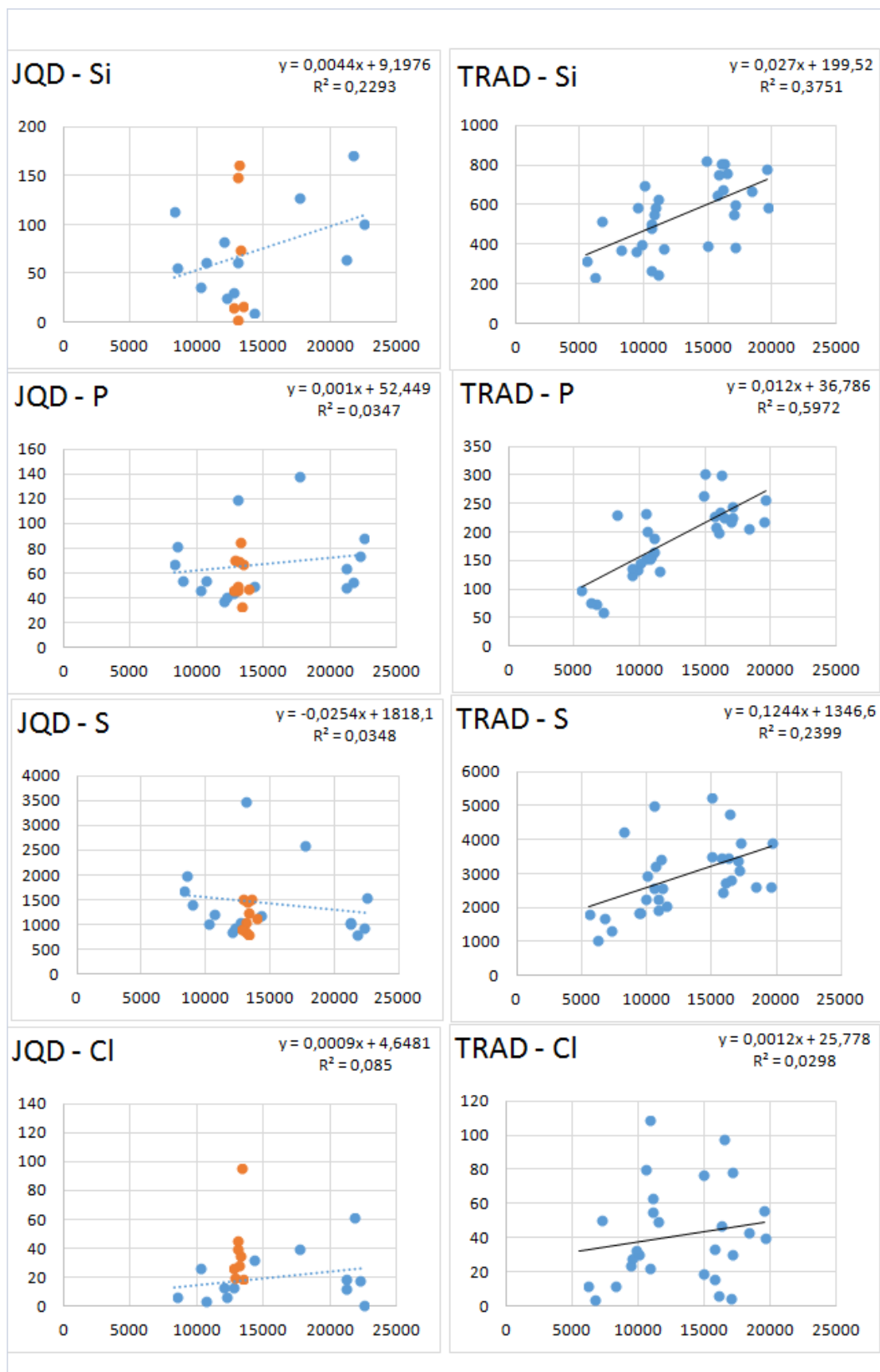


Figura B3 (continuação) - Regressões lineares entre as contagens de veículos integrados (todos os veículos contabilizados) e as concentrações obtidas dentro dos túneis após o desconto da contribuição do solo. As concentrações estão em micrograma por metro cúbico para o MP2.5 e para o BCe; e em nanograma por metro cúbico para os elementos-traço.

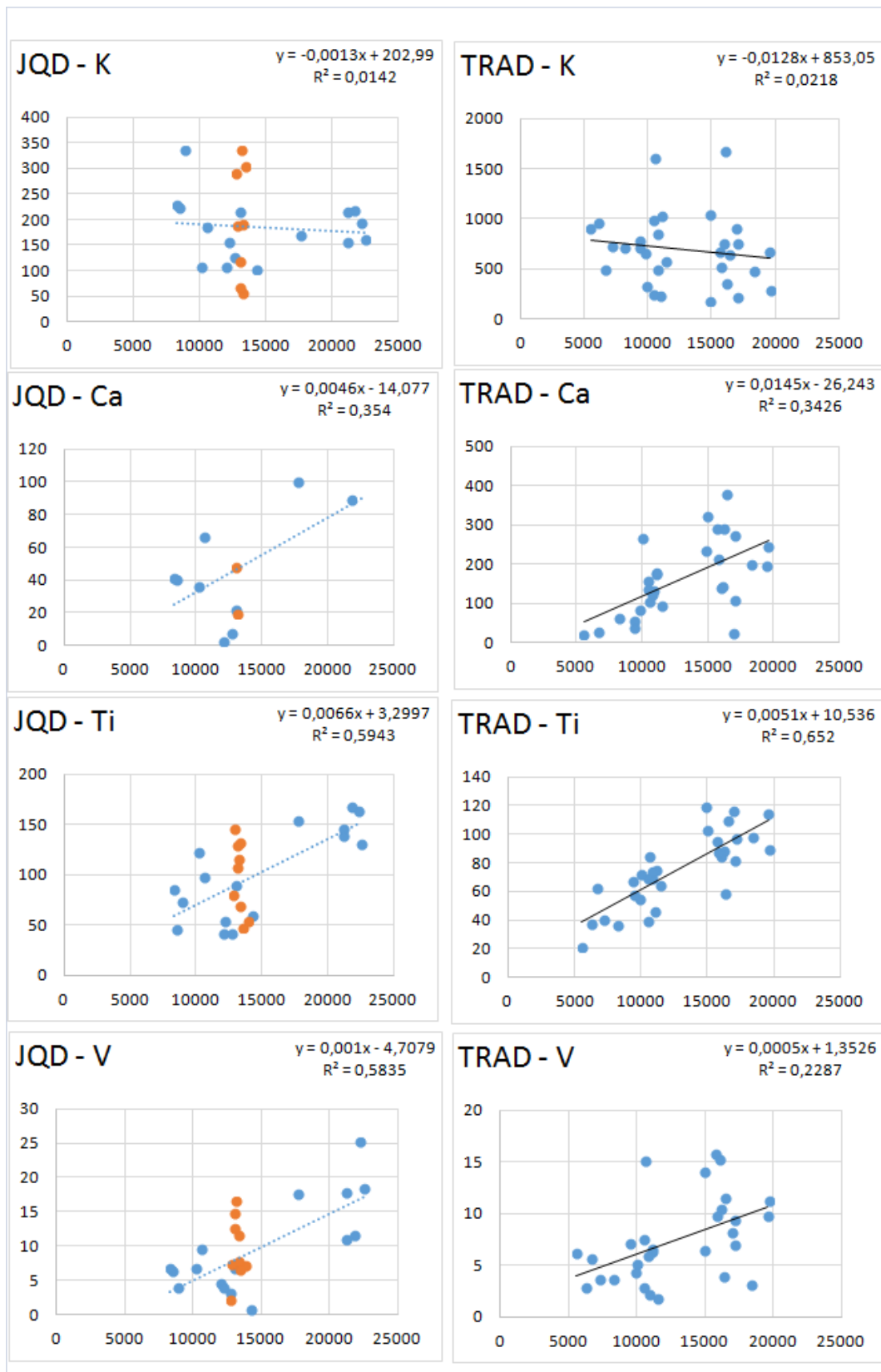


Figura B3 (continuação) - Regressões lineares entre as contagens de veículos integrados (todos os veículos contabilizados) e as concentrações obtidas dentro dos túneis após o desconto da contribuição do solo. As concentrações estão em micrograma por metro cúbico para o MP2.5 e para o BCe; e em nanograma por metro cúbico para os elementos-traço.

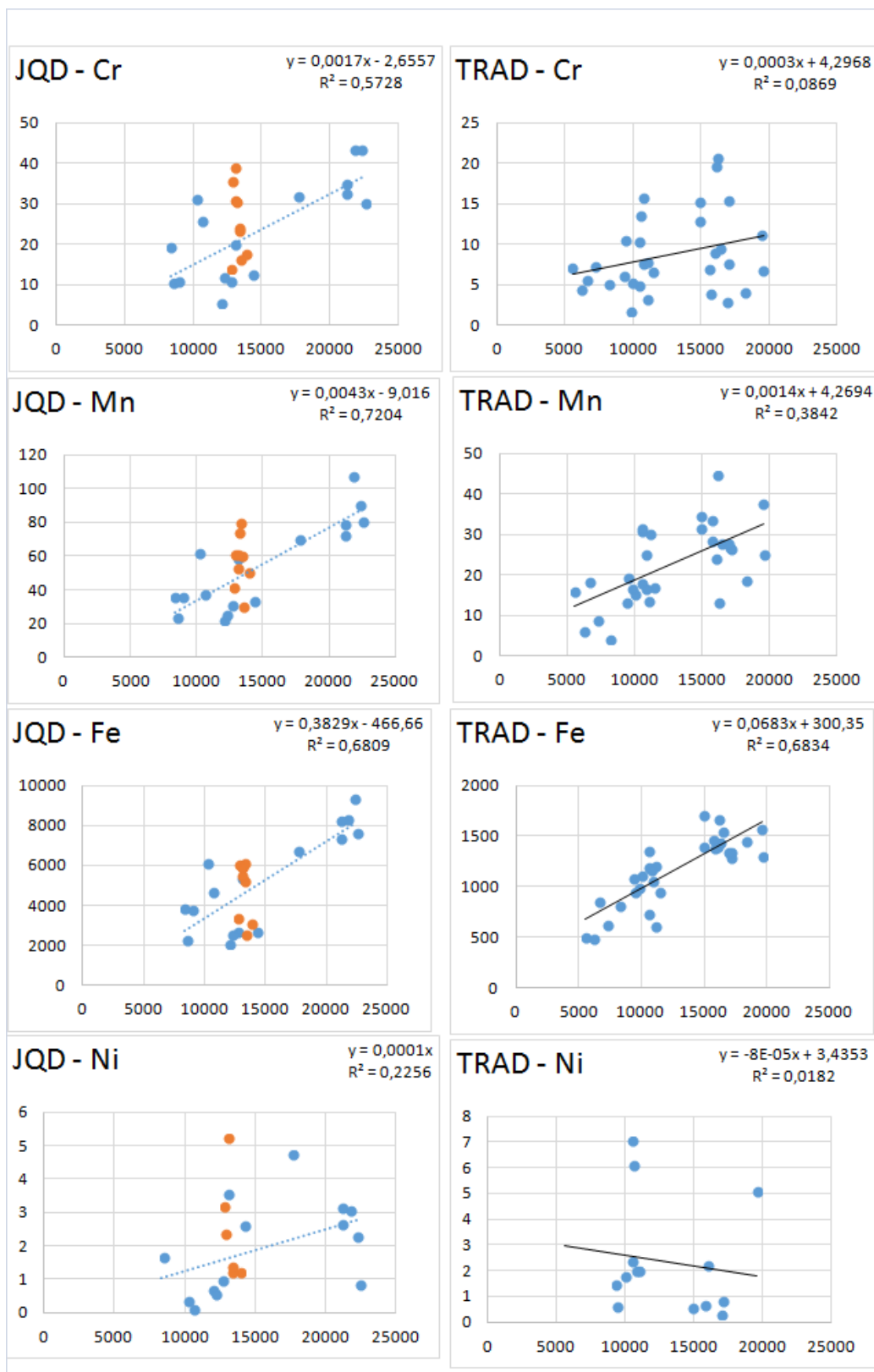


Figura B3 (continuação) - Regressões lineares entre as contagens de veículos integrados (todos os veículos contabilizados) e as concentrações obtidas dentro dos túneis após o desconto da contribuição do solo. As concentrações estão em micrograma por metro cúbico para o MP2.5 e para o BCe; e em nanograma por metro cúbico para os elementos-traço.

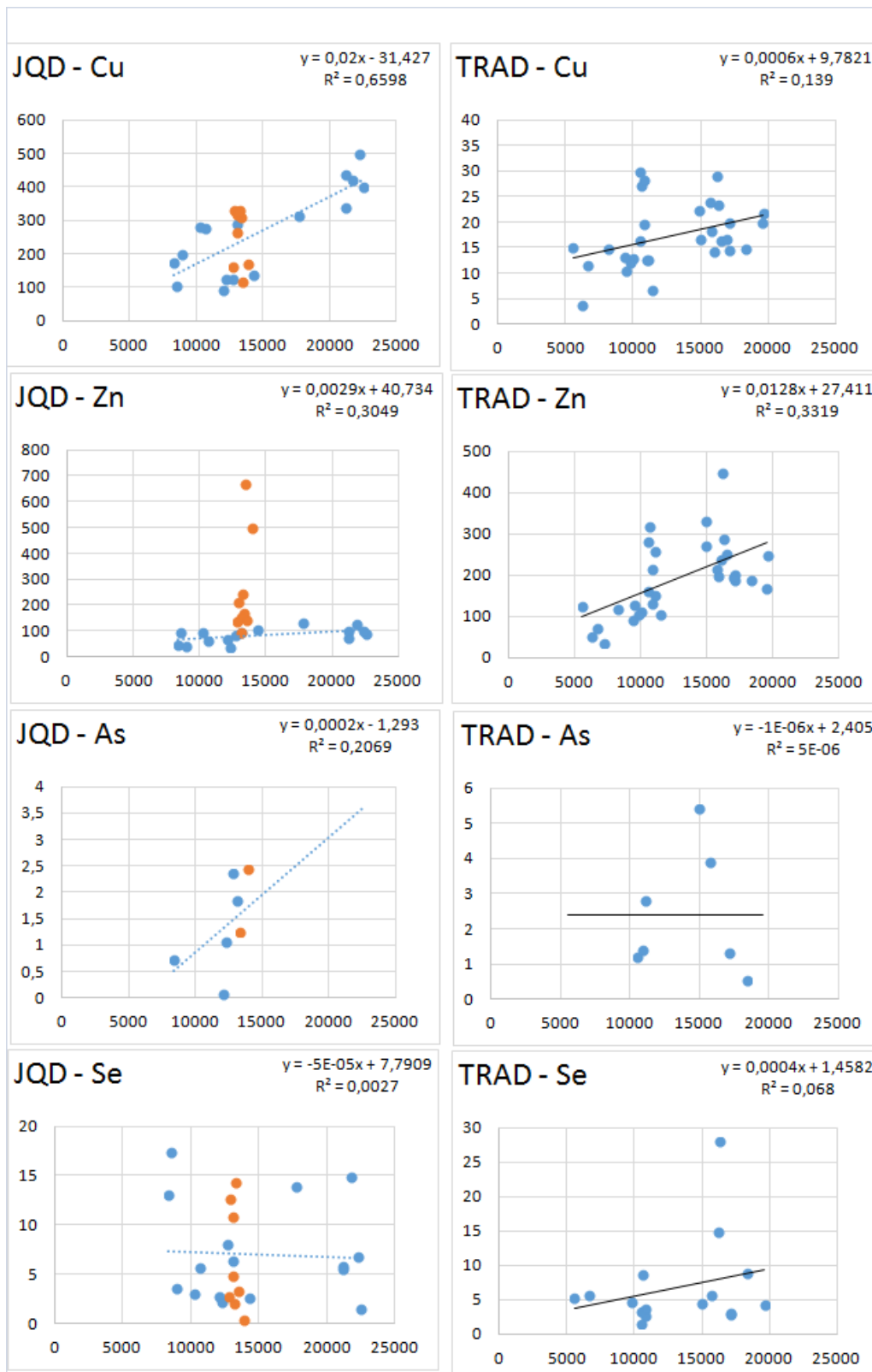


Figura B3 (continuação) - Regressões lineares entre as contagens de veículos integrados (todos os veículos contabilizados) e as concentrações obtidas dentro dos túneis após o desconto da contribuição do solo. As concentrações estão em micrograma por metro cúbico para o MP2.5 e para o BCe; e em nanograma por metro cúbico para os elementos-traço.

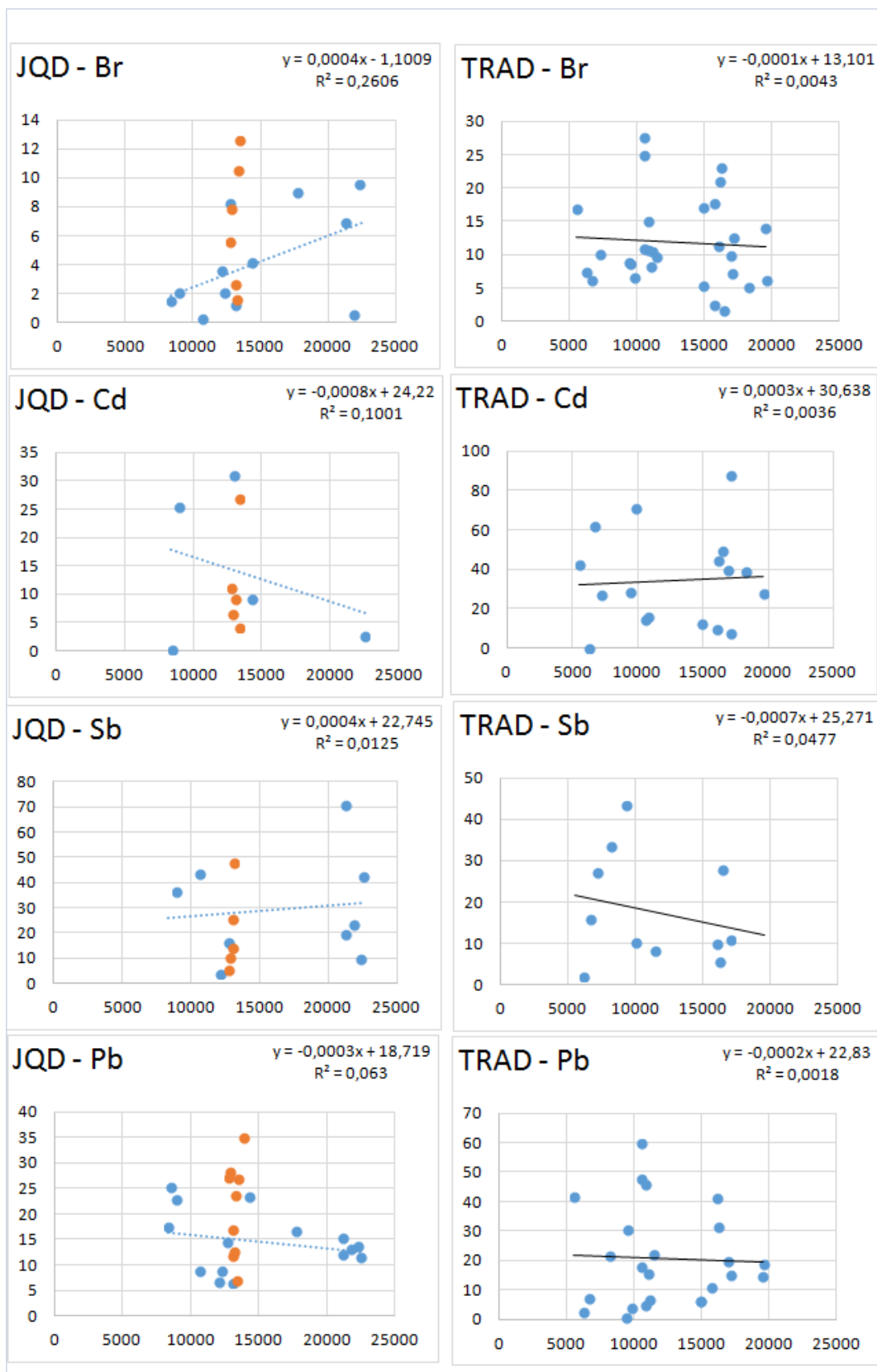


Figura B3 (continuação) - Regressões lineares entre as contagens de veículos integrados (todos os veículos contabilizados) e as concentrações obtidas dentro dos túneis após o desconto da contribuição do solo. As concentrações estão em micrograma por metro cúbico para o MP2.5 e para o BCe; e em nanograma por metro cúbico para os elementos-traço.