Quim. Nova, Vol. 45, No. 9, 1075-1082, 2022 http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170923

Artigo

FATORES DE EMISSÃO E DE ENRIQUECIMENTO DA CROSTA PARA ELEMENTOS TRAÇO ($MP_{2,5}$) EMITIDOS PELA FROTA VEICULAR NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO, BRASIL

Juan R. S. Benatti[a,*], Pedro J. Pérez-Martínez[a] e Regina M. Miranda[b]
[a]Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de Campinas, 13083-889 Campinas – SP, Brasil
[b]Escola de Artes, Ciencias e Humanidades, Universidade de São Paulo, 03828-000 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 15/12/2021; aceito em 25/05/2022; publicado na web em 21/07/2022

EMISSION AND CRUST ENRICHMENT FACTORS FOR TRACE ELEMENTS ($PM_{2.5}$) EMITTED BY THE VEHICLE FLEET IN THE METROPOLITAN AREA OF SÃO PAULO, BRAZIL. Air pollution can cause several negative impacts on health and the environment. In large urban centers, this pollution is directly related to anthropogenic activities, mainly activities in the transportation sector. This study analyzed data on black carbon, fine particulate material ($PM_{2.5}$) and its main trace elements from automotive vehicles (S, P, K, V, Cr, Fe, Cu, Ni, Zn, Cd, Br and Pb), collected during a long sampling period, carried out in the Metropolitan Area of São Paulo (MASP), Brazil. The filters used were analyzed by various analytical techniques, enabling the identification of the different elements present in the samples, their respective concentrations and the main sources of these pollutants and their contributions to the sampled total. Thus, it was possible to separate the total contributions of each source and use only the contributions of anthropogenic origin to define the emission factors (EF) and the crustal enrichment factors (EFc) for the different studied pollutants. We used these factors to compare different environments/studies. We chose two studies carried out previously, also in the MASP, in the Jânio Quadros (TJQ) and Rodoanel (TRA) tunnels, and found that these tunnels are respectively 2.3 and 3.8 times more polluted than the region from our study.

Keywords: atmospheric pollution; vehicle emissions; emission factors; enrichment factors; trace elements.

INTRODUÇÃO

O material particulado é uma mistura de partículas sólidas e líquidas em suspensão no ar que constituem o aerossol atmosférico, sendo resultado de reações complexas que podem ser compostas por centenas de substâncias químicas diferentes e possuírem diferentes tamanhos.[1] O material particulado também pode ser classificado em função do seu diâmetro efetivo, sendo dividido em partículas finas ($MP_{2,5}$) que possuem diâmetros aerodinâmicos iguais ou menores que 2,5 μm e em partículas inaláveis (MP_{10}), englobando os materiais com diâmetros inferiores a 2,5 μm até 10 μm. O diâmetro médio dessas partículas está diretamente relacionado com o potencial de provocar problemas à saúde humana. Pois quanto menor for o tamanho da partícula, maior sua capacidade de penetrar o sistema respiratório e consequentemente causar maiores danos, podendo até mesmo provocar problemas nos sistemas circulatorios e reprodutivos.[2-5]

No sistema respiratório, os efeitos estão associados com a diminuição da função pulmonar, ataques de bronquite, asma, sinusite e pneumonia,[6] enquanto no sistema circulatório, está associado com alterações no ritmo cardíaco, infarto no miocárdio e isquemia cardíaca.[5] E por fim, os efeitos no sistema reprodutivo estão relacionados com nascimentos prematuros, peso relativamente baixo ao nascer e em alguns casos provocando abortos.[7]

O MP também exerce forte influência no balanço radiativo e em outros diversos aspectos voltados ao clima e ao ecossistema.[8] Um dos componentes presentes no MP é o *Black Carbon* (BC). O BC constituído de carbono não orgânico e pode ter sua origem através da combustão incompleta de combustíveis fósseis, biocombustíveis e biomassa.[9] Devido a sua composição carbonácea, o BC produz forçamento radiativo positivo, ou seja, absorve grande parte da radiação solar, contribuindo para o aquecimento global.[10,11] Outros elementos (elementos traço) presentes na composição do MP são responsáveis por influenciar na quantidade de nutrientes e minerais disponíveis para absorção das plantas em determinados ecossistemas. A deposição desse material pode formar uma espécie de camada sobre a folha das plantas, inibindo os processos de fotossíntese, além de conter diversos tipos de metais em sua composição que podem provocar alterações nos processos de ciclagem de nutrientes de algumas plantas. Esse material particulado também pode influenciar na formação de nuvens e na redução da visibilidade, principalmente em regiões urbanas e periféricas.[2,12,13]

Elementos traço são os elementos químicos encontrados no ambiente, emitidos por fontes naturais ou antrópicas, cuja concentração média seja inferior a 100 μg g^{-1}.[14] Contudo, mesmo apresentando concentrações relativamente baixas, esses elementos apresentam grande importância do ponto de vista ambiental e da saúde pública. As emissões dos elementos traço, provenientes do modal rodoviario, são caracterizadas por serem emissões de exaustão, emitidas a partir da queima do combustível, por emissões de não-exaustão, geradas pelo desgaste de pneus, freios e partes do próprio veículo e também pela ressuspensão das partículas depositadas no solo.[15] Na qual os principais elementos traço emitidos, pelos veiculos automotores, são: S, P, K, V, Cr, Fe, Cu, Ni, Zn, Cd, Br, Pb.

O transporte rodoviário é a principal fonte emissora desses poluentes nos grandes centros urbanos. A região metropolitana de São Paulo (RMSP) é a principal concentração urbana da América do Sul e se apresenta como uma das maiores megacidades do mundo. A RMSP concentra uma população superior a 21 milhões de habitantes,[16] que utilizam cerca de 7,3 milhões de veículos, equivalente a aproximadamente um veículo para cada três habitantes, compostos por 85% de veículos leves (LDVs), 3% de veículos pesados (HDVs) e 12% motocicletas.[17]

As amostras utilizadas neste estudo, fazem parte de uma pesquisa realizada nos anos anteriores durante o projeto Fapesp "*Caracterização físico-química do aerossol da Zona Leste da capital paulista*", Processo: 12/24689-5. Com esses dados

*e-mail: j264142@dac.unicamp.br

disponibilizados, foi possível determinar os fatores de emissão e os fatores de enriquecimento da crosta/solo para os diferentes poluentes encontrados e criar um índice de poluição que permite a comparação de diferentes ambientes urbanos e outras campanhas de amostragem.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostragem e técnicas analíticas

As amostras foram coletadas diariamente, ao longo de 24 horas (24:00 a 24:00), durante o período de aproximadamente um ano (entre 26/11/2014 até 01/12/2015), no campus Leste da Universidade de São Paulo, conhecido também como Escola de Artes, Ciências e Humanidades (EACH-USP), localizada a 23º 480' Latitude S e 46º 490' Longitude W, as margens da Rodovia Ayrton Senna. Essa é uma região que apresenta diversos problemas ambientais devido à poluição atmosférica e que carece de estudos de longo prazo.[18]

Para coletar os dados do MP, foi utilizado um amostrador de ar sequencial (*Partisol Model 2025i Sequential Air Sampler; Thermo Scientific, Waltham, MA*), equipado com filtros de Teflon de 47mm. Esse amostrador possui capacidade de até dezesseis filtros sequenciais e durante o período de amostragem, operou com uma taxa de fluxo de 16,7 L min^{-1}. E, para a coleta dos dados referentes ao BC, utilizou-se um monitor de *black carbon* (*Model 5012 MAAP Multi Angle Absorption Photometer; Thermo Scientific*). Esse monitor é capaz de medir com precisão as concentrações de *black carbon* na atmosfera pois baseia-se no princípio de absorção da luz do aerossol coletado, registrando dados a cada 60 segundos. Ambos equipamentos foram alocados na cobertura de um dos prédios do campus, a 15 m do solo e a aproximadamente 100 m da Rodovia Ayrton Senna

As amostras coletadas foram analisadas primeiramente por gravimetria, para determinar a massa de $MP_{2,5}$. Para isso, os filtros foram pesados antes e depois da amostragem, para determinar a quantidade de massa que foi adicionada durante o processo. Nessa análise, utilizou-se de uma microbalança eletrônica com precisão de 1 µg (*Model MX5; MettlerToledo*). Para garantir o controle e a confiabilidade dos dados, os filtros, antes de serem pesados, são mantidos por 24 horas em um ambiente com temperatura e umidade controladas (22 ± 2 ºC e 45 ± 3%, respectivamente), além de passar por um eliminador de carga estática. Esse processo é realizado antes e depois de cada amostragem.

Para a determinação dos tipos de elementos traço encontrados e suas respectivas concentrações, utilizou-se o método de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (*Energy Dispersive X-ray Fluorescence* – EDXRF), com um detector de silício ativado com lítio Si (Li) com resolução de 126 eV. O equipamento utilizado foi o modelo Epsilon 5, da PANalytical, que permite a análise de elementos traço com alto desempenho. O ânodo presente no tubo de raios-X opera com tensões de aceleração de 25–100 kV e correntes de 0,5–24 mA, com uma potência máxima de 600 W. Cada filtro foi submetido a esse processo, as contagens espectrais foram acumuladas por 600 segundos para elementos de Na até K e por 300 segundos para elementos de Ca até Pb. A partir dessa análise, foram identificados os seguintes elementos: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Rb, Sr, Cd e Pb, pois suas concentrações estavam acima do limite de detecção do equipamento.

Positive Matrix Factorization (PMF)

Positive Matrix Factorization (PMF) é um modelo receptor matemático, desenvolvido pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA), cujo principal objetivo é fornecer suporte para o desenvolvimento e revisão de padrões de qualidade, identificando o número de fontes e suas variações para um evento amostrado. Esse modelo é disponibilizado gratuitamente na plataforma digital da US EPA e atualmente se encontra na versão 5.0.

O modelo PMF se baseia no ajuste de mínimos quadrados entre as variáveis e os fatores identificados, mas com a imposição de vínculos físicos ao problema estatístico, como a não ocorrência de fontes negativas e também a incorporação do grau de incerteza das variáveis. Assim, as variáveis são reduzidas em conjuntos de dados para determinar os tipos de fontes e as contribuições de cada fonte no total amostrado. As fontes são identificadas por meio de comparação aos perfis observados e as contribuições são usadas para determinar quanto cada fonte contribuiu para uma amostra,[19] conforme apresentado na equação 1.

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^{p} G_{ik} F_{kj} + E_{ij} \quad (1)$$

em que Xij é a concentração da espécie (j) na amostra (i), p é o número de fatores, Gik é a contribuição do fator (k) na amostra (i), Fkj é a concentração da espécie (j) no fator (k), e Eij é o erro do modelo.

Durante o processo de fatoração, o software também permite a inserção do grau de incerteza para cada um dos valores, sendo possível ajustar a influência de cada variável na análise. Desta forma, os efeitos indesejados de valores atípicos são reduzidos, garantindo resultados mais confiáveis.[20] Após isso, o modelo ajusta os valores de Gik e Fkj, impondo a restrição de não obter contribuições negativas (Gik ≥ 0 e Fkj ≥ 0), minimizando a função Q, conforme apresentado na equação 2 a seguir.[19]

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

em que Eij é o erro do modelo, σij é a incerteza da concentração (j) na espécie (i), n é o número de amostras, e m é o número de espécies.

Fatores de emissão

O fator de emissão (FE) relaciona a massa de um poluente específico lançado para a atmosfera com uma quantidade específica de material ou energia processado, consumido ou produzido. Sendo assim, os fatores de emissão baseados em combustível consideram a massa ou número de poluentes emitidos, pela massa de combustível consumido. Posto isto, para calcular os fatores de emissão das amostras coletadas na EACH-USP para um poluente genérico, foi utilizada a equação 3, também utilizada em outras pesquisas realizadas anteriormente,[21-25] conforme apresentado a seguir.

$$FEx = 10^6 \left(\frac{\Delta[P]}{\Delta CO_2} \right) Wc \quad (3)$$

em que FEx é o fator de emissão do poluente P ($MP_{2,5}$; *Black Carbon* e os Elementos traço) em mg kg^{-1} combustível queimado, Δ[P] é a concentração do poluente em µg m^{-3}, subtraído pelo valor mínimo encontrado, $\Delta[CO_2]$ é a concentração de CO_2 em µg de carbono m^{-3}, também subtraído pelo valor mínimo encontrado e W_C é a fração da massa de carbono do combustível considerado, sendo o valor de 0,87 para diesel e 0,85 para gasolina, em kg de carbono por kg de combustível.

Os motores a gasolina, quando em condições normais de direção, apresentam eficiências de combustão superiores a 90% (esses valores de eficiência são ainda maiores em veículos a diesel), sendo possível estimar que a massa de carbono emitida pelo escapamento do veículo esteja principalmente na forma de CO_2 e que a contribuição de outros compostos contendo carbono seja insignificante ou desprezível.[23,25]

Ainda, os autores concluíram que embora existam veículos com carência de manutenção ou manutenção inadequada, o que favorece a emissão de outros componentes como o monóxido de carbono (CO), os valores emitidos não afetariam a média dos cálculos dos fatores de emissão durante as amostragens.[23]

Fatores de enriquecimento da crosta

O fator de enriquecimento da crosta/solo (FEc), consiste em determinar a quantidade de elementos que foram agregados em um determinado solo. Para isso, é necessário separar as diferentes fontes, obtidas durante a análise da fatoração de matriz positiva (PMF), e identificar somente as contribuições antropogênicas. Sendo assim, para identificar apenas a contribuição das emissões antrópicas, os fatores de enriquecimento da crosta foram determinados usando a seguinte expressão (equação 4).

$$FEc = \frac{\left(Ea/Xa\right)}{\left(Es/Xs\right)} \quad (4)$$

em que Ea são as concentrações do elemento (em ng m^{-3}) na amostra, Xa são as concentrações do elemento de referência (em µg m^{-3}) na amostra, Es são as concentrações do elemento (em ng m^{-3}) encontrados na crosta continental superior, e Xs são as concentrações do elemento de referência (em µg m^{-3}) encontrados na crosta continental superior.

Elementos como silício (Si) e alumínio (Al), são fortes traçadores do solo. Sendo assim, para calcular os fatores de enriquecimento do solo, foram utilizados os valores do alumínio encontrados nas amostras e no solo como elemento de referência. As concentrações encontradas na crosta continental superior referem-se aos resultados obtidos durante a análise do PMF, possibilitando estimar a contribuição emitida pelo próprio solo dentro do total amostrado.

Comparativo

As concentrações ambientais do material particulado fino, do *black carbon*, dos principais elementos traço e também os fatores de enriquecimento da crosta, determinados neste trabalho, foram comparados com outras duas campanhas realizadas anteriormente nos túneis Jânio Quadros (TJQ) e Rodoanel (TRA), no periodo de 2-13 Maio/2011 e 4-18 Jun/2011, respectivamente, ambos localizados dentro da Região Metropolitana de São Paulo.[26] Essa comparação possibilita identificar quantas vezes o ar de uma região é mais ou menos poluído que o outro, e também por apresentarem características distintas, como velocidades máximas permitidas, restrições de circulação ou até mesmo características locais, é possível identificar os padrões que contribuem para esse acumulo de poluentes. Dessa forma, medidas de intervenção, visando esses padrões identificados, podem ser aplicadas para tornar a mobilidade mais sustentável e menos poluente, proporcionando uma melhor qualidade de vida à população.

O TJQ, está situado na região oeste do município de São Paulo (23º 59' Latitude S e 46º 69' Longitude W), possui extensão de aproximadamente 878 metros, a velocidade máxima permitida dentro do túnel é de 50 km h^{-1} e há restrição de circulação, proibindo o tráfego de veículos pesados. O TRA, fica localizado na região noroeste do município de São Paulo (23º 29' Latitude S e 46º 48' Longitude W), onde não há restrição de circulação, e a velocidade máxima permitida é de 120 km h^{-1} para os veículos leves e de 90km h^{-1} para os veículos pesados. Os locais amostrados estão representados na Figura 1 a seguir.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Concentrações e composições químicas do aerossol coletado

A partir da análise gravimétrica e da fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), foi possível estimar as concentrações e a composição do aerossol coletado. Ressalta-se que durante o EDXRF foram identificados diversos elementos como Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Cd, Pb.[18] Contudo, restringiu-se a análise apenas para os elementos cuja origem está relacionada diretamente com o modal rodoviário. Dessa forma, a Tabela 1 apresenta uma visão geral desse aerossol e quais foram principais elementos traço analisados.

A concentração média anual do $MP_{2,5}$ encontrada durante o período de amostragem extrapolou o limite estipulado pelo Estado de São Paulo de 20 µg m^{-3} e, consequentemente, o limite estipulado pela Organização Mundial da Saúde de 10 µg m^{-3}. Ressalta-se que o limite determinado pelo próprio estado é considerado bastante elevado quando comparado com os padrões mundiais, revelando os altos riscos à saúde que a população desta região estava constantemente exposta.

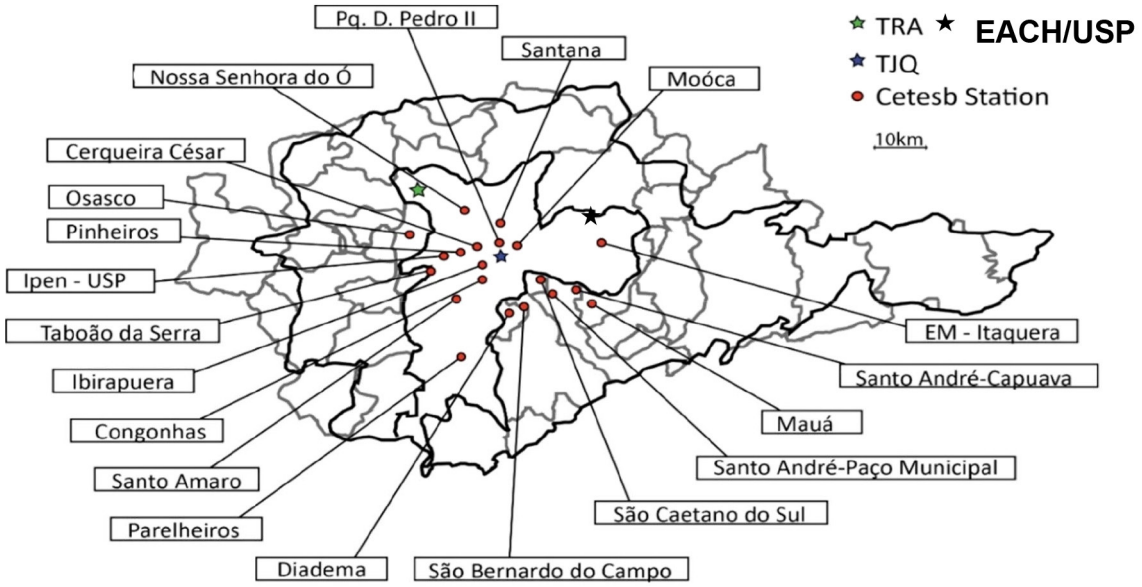

Figura 1. *Mapa da RMSP com as indicações dos locais de amostragem*

Tabela 1. Concentrações médias anuais de *black carbon* (BC), partículas finas ($MP_{2,5}$) e composição de elementos traço

Elementos	Nº de amostras	Média. (μg m^{-3})	Máx.	Mín.	D.P.
$MP_{2,5}$	347	21,73	80,29	0,87	13.21
BC	336	1,85	6,20	0,08	1,28
S	346	1,29	5,84	0,16	0,64
P	346	0,07	0,74	0,003	0,042
K	346	0,44	1,88	0,03	0,25
V	272	0,002	0,01	0,001	0,001
Cr	335	0,004	0,01	0,001	0,002
Fe	346	0,45	2,28	0,04	0,26
Ni	340	0,02	0,29	0,001	0,03
Cu	346	0,03	0,44	0,002	0,02
Zn	346	0,32	2,95	0,003	0,28
Br	339	0,01	0,36	0,001	0,005
Cd	308	0,01	0,02	0,001	0,01
Pb	346	0,04	0,27	0,001	0,03

A concentração mais elevada de $MP_{2,5}$ foi de 80,29 μg m^{-3} no mês de setembro de 2015 e de BC foi de 6,13 μg m^{-3} no mês de agosto do mesmo ano. Quando comparadas as concentrações médias, observa-se que os elementos S, K, Fe e Zn apresentaram maiores valores que os demais, sendo 1,289 μg m^{-3}, 0,437 μg m^{-3}, 0,454 μg m^{-3} e 0,316 μg m^{-3}, respectivamente, representando cerca de 90% dos elementos traço analisados durante o período de amostragem. Contudo, embora as concentrações médias dos elementos P, V, Cr, Ni, Cu, Br, Cd e Pb, tenham sido relativamente baixas, em comparação aos demais, esses elementos possuem um importante papel na determinação das fontes poluidoras.

Positive Matrix Factorization (PMF)

Primeiramente, foram realizados testes no PMF, onde foram consideradas soluções de três a cinco fatores. Contudo, as analises indicaram que para esta amostragem, 4 fatores seria a solução mais ideal, pois possibilitou a identificação da contribuição das fontes locais (fração Local), a contribuição dos veículos pesados (fração VP), a contribuição dos veículos leves (fração VL) e a contribuição do material do solo/crosta (fração Crosta). Quando foram testados com apenas três fatores, não foi possível identificar a contribuição das fontes locais, enquanto no teste com cinco fatores, foram identificadas duas diferentes fontes locais, mas que não foram totalmente mapeadas, reduzindo a confiabilidade dos resultados (Tabela 1S). Dessa forma, as contribuições identificadas no PMF para 4 fatores são apresentas na Figura 2 a seguir.

Os veículos pesados apresentaram maiores contribuições nos elementos S, P, V e Cd, e também se apresentaram como os maiores contribuintes na emissão do material particulado fino e do *black carbon*. As contribuições dessa fonte para os elementos S e P, no total amostrado, foram de 84% e 73%, respectivamente. Essas altas contribuições estão associadas ao uso do diesel, combustível que representa principal fonte energética utilizado nesse tipo de veículo e que possui estes elementos na sua composição.[27,28] A combustão do diesel também está associada as altas taxas de contribuição do BC e do $MP_{2,5}$ encontradas, pois durante o periodo de fluxo mais intenso de veículos foi possível observar maiores concentrações desses poluentes, e menores concentrações quando o fluxo era menor, indicando assim uma relação direta e proporcional com esse tipo de veículo. Sendo assim, embora a quantidade de veículos leves em circulação seja consideravelmente mais elevada que de veículos pesados, eles não contribuem na mesma intensidade. Para os veículos leves, as maiores contribuições foram identificadas nos elementos Cu, Zn, K e Pb. As emissões de Zn estão associadas ao desgaste dos freios e dos pneus.[29-31] O Pb e o K podem ser encontrados tanto nos combustíveis, como nos aditivos de lubrificantes.[32] O Cu é adicionado como antioxidante nos combustíveis e também pode ser encontrado em diversos outros componentes do veículo.[27,32]

As fontes locais, compostas principalmente por indústrias e residências no entorno do ponto de amostragem, apresentaram contribuições pouco elevadas, mas com maiores influencias na emissão dos elementos Cr, Fe, Cd e Cu. O Cr e o Fe normalmente são empregados em peças metálicas e estruturas da construção civil, sendo emitidos para atmosfera durante o processo de fabricação e possivelmente pelo desgaste das peças. O Cu, nas emissões locais, pode ser emitido durante a queima de carvão, corrosão de tubulações

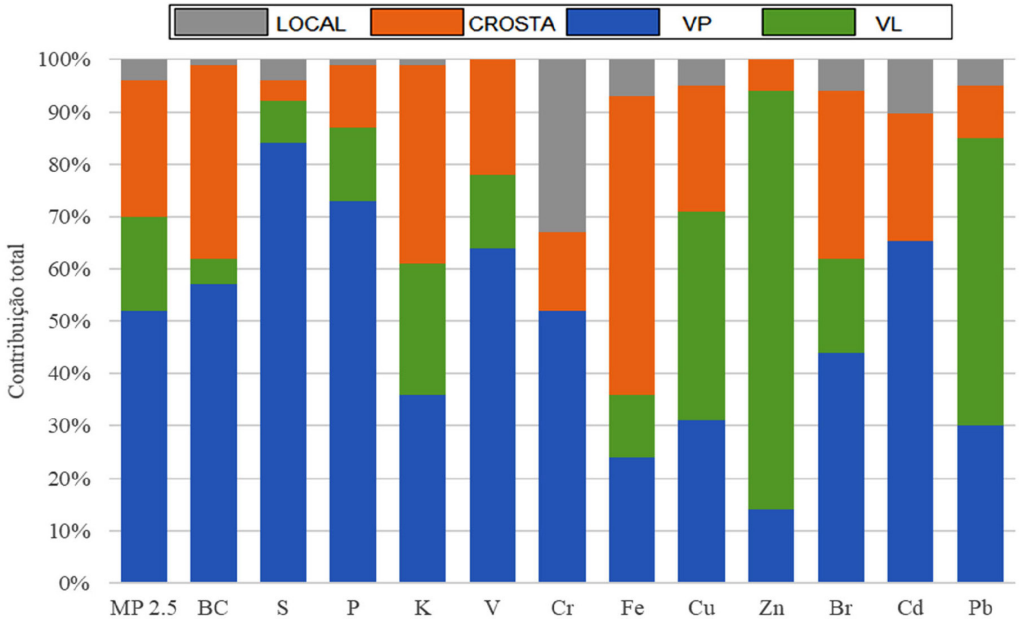

Figura 2. *Contribuição de cada fonte no total amostrado, determinada pela fatoração de matriz positiva*

metálicas e processos industriais. No geral, não houve uma grande contribuição dessa fonte, pois não havia grandes indústrias no entorno que pudessem representar uma forte influência.[33]

As contribuições da fonte crosta/solo foram constantes para a maioria dos elementos estudados. Embora alguns elementos tenham sido excluídos dessa análise, como por exemplo o alumínio ou silício, principais elementos traçadores desta fonte,[28,34] ainda houve uma grande contribuição dessa fonte nas concentrações de Fe, representando cerca de 57% do total amostrado

Fatores de emissão

A partir dos resultados obtidos pela fatoração de matriz positiva (PMF), na qual foi possível identificar as contribuições de cada fonte, excluiu-se dos cálculos as contribuições das fontes locais e também do solo, restando apenas as fontes veiculares. A Tabela 2 apresenta os FE referentes à frota veicular da região.

Tabela 2. Fatores de emissão dos principais elementos traço, BC e $MP_{2,5}$

Variável	FE (mg kg combustível^{-1})
S	2,472
P	0,118
K	0,556
V	0,004
Cr	0,004
Fe	0,341
Cu	0,048
Zn	0,620
Br	0,014
Cd	0,001
Pb	0,077
BC	2,386
$MP_{2,5}$	31,257

Pode-se destacar os FE relacionados ao enxofre (S) e ao BC, que apresentaram altas taxas de emissão. O S apresentou cerca de 2,472 mg kg de combustível queimado e o BC apresentou valores parecidos, sendo de 2,386 mg kg combustível^{-1}. Os fatores de emissão desses poluentes estão diretamente ligados com o tráfego rodoviário e pela proporção de veículos pesados em circulação na região, visto que esses veículos são os principais responsáveis pela emissão destes poluentes.

Os resultados obtidos estão de acordo com os produtos apresentados em pesquisas anteriores,[25,35-37] como pode ser observado na Tabela 3 a seguir.

Ning e colaboradores coletaram amostras de material particulado fino ($MP_{2,5}$) nas proximidades de duas rodovias na Bacia de Los Angeles, para determinar os fatores de emissão de diversos elementos traço relacionados aos veículos leves e pesados. Apesar de ter sido realizado nos Estados Unidos, onde os combustíveis e a frota veicular possuem certas diferenças em relação ao que é encontrado no Brasil, os fatores de emissão de alguns elementos foram bastante similares com os obtidos durante a amostragem do EACH. Contudo, mesmo estando de acordo com os produtos apresentados em pesquisas anteriores, os fatores de emissão, em alguns casos, podem variar significativamente, pois cada região conta com diversos fatores que podem influenciar no resultado final, como os ambientes de amostragem, as condições ambientais, os tipos de veículos encontrados em cada região, a qualidade dos combustíveis utilizados, entre outros fatores.

Comparação

As regiões analisadas durante o comparativo contavam com diversas características que diferem uma das outras. Pelo fato dos tuneis serem ambientes fechados, o que dificulta a dispersão dos poluentes, tendem a apresentar concentrações mais elevadas em comparação a ambientes abertos. Outra diferença entre essas regiões está relacionada ao tráfego de veículos, na qual podem variar em relação a quantidade média de veículos em circulação e também os tipos de veículos que são permitidos no local, conforme indicado na Tabela 4 a seguir.

Na região da EACH observou-se uma média de veículos leves em circulação bastante elevada em relação aos tuneis, representando praticamente o dobro de veículos. No entanto, a média de veículos pesados apresentou um certo grau de equilíbrio entre as regiões, com exceção do TJQ que restringe o uso de VP (veículos com peso bruto superior a 3500 kg).

As concentrações de $MP_{2,5}$ encontradas na EACH foram de 21,73 ± 13.2 μg m^{-3}, e nos tuneis TRA e TJQ foram respectivamente

Tabela 3. Comparação dos fatores de emissão médios, em mg kg fuel^{-1}, encontrados neste estudo e em estudos relacionados

Variável	Este estudo	Estudos relacionados				
	EACH	Ning *et al.* (2008)		Robinson *et al.* (2006)	Wu, B. *et al.* (2016)	Chiang *et al.* (2012)
S	2,472	2,83	-	-	-	-
P	0,118	0,13	-	-	-	-
K	0,556	0,19	0,09	-	-	-
V	0,004	0,02	-	-	0,01	0,14
Cr	0,004	-	-	-	0,11	0,49
Fe	0,341	1,68	2,41	5,15	2,39	10,26
Cu	0,048	0,08	0,18	0,18	0,04	0,50
Zn	0,620	0,07	-	0,18	0,74	2,03
Br	0,014	-	-	-	-	-
Cd	0,001	-	-	-	0,01	0,07
Pb	0,077	0,02	-	0,02	0,05	0,86
BC	2,386	-	-	-	-	-
$MP_{2,5}$	31,257	39,1	25,9	173,5	96,9	172,14

Tabela 4. Média horaria de veículos em circulação em cada região

	EACH	TJQ	TRA
Veículos leves por hora	3503 ± 1857	1899 ± 1278	1738 ± 565
Veículos pesados por hora	697 ± 503	Restrito	598 ± 201

172 ± 59 μg m^{-3} e 41 ± 11 μg m^{-3}, evidenciando que as concentrações médias de material particulado fino dentro dos tuneis foram mais elevadas que as concentrações encontradas no ambiente aberto.

As concentrações ambientais dos principais elementos traço (em ng m^{-3}) e seus respectivos desvios padrão, foram descritos para cada campanha realizada, conforme Tabela 5 a seguir.

Tabela 5. Concentração média dos elementos traço, em ng m^{-3}, para cada região

Elementos	EACH	TJQ	TRA
	Nov/2014-Dez/2015 (24h)	2-13 Maio/2011 (12-24h)	4-18 Jun/2011 (12-24h)
	Média ± desvio padrão	Média ± desvio padrão	Média ± desvio padrão
S	1289 ± 643	1402 ± 153	3169 ± 1086
P	65 ± 42	72 ± 136	231 ± 63
K	437 ± 247	279 ± 599	784 ± 369
V	2 ± 1	11 ± 96	8 ± 5
Cr	4 ± 2	25 ± 48	12 ± 5
Fe	454 ± 262	5680 ± 12	1444 ± 403
Cu	33 ± 27	278 ± 2345	33 ± 13
Ni	18 ± 17	2 ± 26	3 ± 2
Zn	316 ± 278	186 ± 2	219 ± 97
Cd	9 ± 5	5 ± 2	33 ± 14
Br	11 ± 10	5 ± 158	14 ± 7
Pb	44 ± 30	21 ± 31	23 ± 16

Durante todas as campanhas, os elementos S, K, Fe e Zn, mantiveram constantemente as maiores concentrações entre os elementos analisados, representando o grupo de elementos traço de alta concentração. Contudo, há exceções, observa-se também altas concentrações de dois elementos distintos, sendo o P na campanha do TRA e do Cu na campanha do TJQ. No geral, as concentrações medias dos elementos traço encontrados no EACH, em sua grande maioria, foram inferiores em relação aos valores encontrados dentro dos tuneis, principalmente do túnel do Rodoanel. Um exemplo disso pode ser observado nos valores encontrados para o S, cujas concentrações no EACH foram de 1289 ± 643 ng m^{-3}, enquanto para o TRA e o TJQ foram de 3169 ± 1086 ng m^{-3} e 1402 ± 153 ng m^{-3}, respectivamente.

Essas concentrações podem variar significativamente entre pesquisas, periodos e regiões. No geral, pesquisas em ambientes internos, como no interior de tuneis, tendem a apresentar concentrações mais elevadas, devido às condições desfavoraveis em relação à dispersão dos poluentes e, em alguns casos, as concentrações dentro dos tuneis são superestimadas. Em contrapartida, pesquisas em ambientes abertos, como no caso desta pesquisa, por estarem sujeitas a diversos fatores externos, que podem influenciar diretamente na dispersão dos poluentes, tendem a apresentar concentrações menos elevadas.

Fatores de enriquecimento da crosta

Definidas as contribuições de cada fonte e definido o elemento de referência para as concentrações do solo, foi possível determinar os fatores de enriquecimento da crosta (FEC). Como citado anteriormente, o alumínio (Al) foi o elemento utilizado como referência nesse cálculo. As concentrações médias de Al foram de 0,32 μg m^{-3}, para as quais o solo foi o responsável pela contribuição de 74% do total emitido. A Tabela 6, apresenta os resultados de FEc para cada elemento e o grau de contaminação relacionado aos três locais de amostragem analisados.

Observa-se que os maiores fatores de enriquecimento da crosta foram encontrados dentro dos tuneis, principalmente do TRA. A dispersão dos poluentes dentro dos tuneis é relativamente menor quando comparada com ambientes abertos, isso faz com que as concentrações de poluentes nesses locais sejam mais elevadas e apresentem maiores riscos à saúde da população exposta a essas condições.

Estabelecendo o EACH como referência para esta análise, por apresentar as menores médias, é possível definir um índice de poluição a partir dos dados obtidos para essa região e compará-lo com os diferentes ambientes estudados. Sendo assim, os túneis Jânio Quadros (24,8 ± 15,2) e Rodoanel (41,3 ± 53,0) são aproximadamente 2,3 e 3,8 vezes mais poluídos do que a região do EACH (10,8 ± 20,9). Sendo assim, é possível identificar que os tuneis apresentam altas taxas de contaminação e consequentemente possuem condições mais desfavoráveis a saúde.

Tabela 6. Fatores de enriquecimento da crosta (FEc) e grau de contaminação dos principais elementos traço

Local	Características	Velocidade máx. permitida (km h^{-1})	Fator de enriquecimento da crosta/solo					
			S	P	K	V	Cr	Fe
EACH	Rodovia	90-70	7,2	7,4	5,0	6,9	4,7	1,5
TJQ	T. Urbano	50	10,5	26,0	9,1	28,0	31,9	29,5
TRA	T. Interurbano	120-90	14,6	41,4	28,1	20,7	14,6	19,4

Cu	Ni	Zn	Cd	Br	Pb	FEc (média +/- dp)	Grau de contaminação Σ FEc
4,6	2,6	76,8	3,1	2,7	7,0	10,8 +/- 20,9	129,5
50,1	12,5	12,8	11,4	54,4	21,4	24.8 +/- 15.2	297,6
7,2	3,8	25,2	167,1	136,7	16,6	41,3 +/- 53,0	495,4

Alternativas para redução das emissões veiculares

Com um monitoramento continuo das concentrações atmosféricas desses poluentes, é possível identificar a problemática e analisar quais seriam as possíveis medidas de intervenção que poderiam solucionar ou reduzir os índices de poluição no local, tornando a mobilidade cada vez mais sustentável e menos poluente, proporcionando uma melhor qualidade de vida à população.

Para promover melhorias na qualidade do ar, é necessário a adoção de um plano de mobilidade urbana sustentável. Esse plano pode variar de região para região, mas no geral contém diversas diretrizes visando a diminuição dos impactos ambientais provocados pela própria sociedade. Centros urbanos que possuem infraestrutura adequada, possibilitam incentivos à mobilidade não motorizada, seja a pé ou de bicicleta, ou até mesmo ofereçam os subsídios necessários para a adoção de um transporte público mais eficiente e de melhor qualidade, e consequentemente há um desestimulo no uso de automóveis privados. Há também diversas outras medidas que podem ser implementadas, como o uso de combustíveis menos poluentes nos veículos, redução de velocidades máximas permitidas em determinadas regiões, adoção de sistemas de rodízio e restrições de veículos em determinados dias e horários, pois todos esses fatores estão ligados diretamente com a quantidade de poluentes emitidos.

Como verificado durante o comparativo, os tuneis apresentam condições desfavoráveis na dispersão dos poluentes, sendo necessário a adoção de medidas que busquem reverter esse problema, como melhores sistemas de ventilação e filtragem do ar dentro desses ambientes.

Destaca-se também o uso de novas tecnologias nos veículos, pois acredita-se que a adoção de uma frota veicular baseada em veículos elétricos seja uma alternativa viável na busca pela redução das emissões de poluentes na atmosfera. Contudo, pesquisas recentes concluíram que os veículos elétricos não reduziriam os níveis de material particulado como esperado, pois as emissões não-exaustivas continuariam presentes e seriam até mesmo agravadas. Essas emissões estão diretamente relacionadas com o peso dos veículos, sendo assim, conforme o peso do veículo aumenta, maior será sua taxa de emissão, e os veículos elétricos, por possuírem bateria e diversos outros componentes, são em média 25% mais pesados que os veículos à combustão.[38]

CONCLUSÕES

Este estudo analisou-se uma ampla base de dados, composta por amostras de material particulado fino ($MP_{2,5}$) e de *black carbon* (BC) coletadas diariamente durante o período de um ano. Diferentes técnicas analíticas foram empregadas nessas amostras para que fosse possível determinar de forma quantitativa um grande número de elementos presentes no material coletado nos filtros. As análises indicaram que as concentrações medias de $MP_{2,5}$ foram de 21,73 ± 13.2 μg m^{-3}, ao passo que as concentrações de BC foram de 1,85 ± 1,28 μg m^{-3}. Os limites diários e os limites anuais de $MP_{2,5}$ estabelecidos pelo Estado de São Paulo, que já são consideravelmente elevados, foram extrapolados durante o período de amostragem, indicando os altos riscos à saúde que a população do local estava exposta. Houve maiores concentrações desses poluentes durante o período de inverno. Isso pode ser justificado devido às condições meteorológicas menos favoráveis à dispersão dos poluentes apresentadas durante este período do ano. Neste mesmo período, foram registrados baixos índices de precipitação e também baixa umidade relativa, dificultando a dispersão dos poluentes, além do fenômeno da inversão térmica.

A composição elementar do material particulado coletado, foi identificada e quantificada a partir da análise de Fluorescência de Raios-X por energia dispersiva (EDXRF). Diversos elementos foram identificados nesse processo, contudo, restringiu-se a analise apenas aos elementos cuja origem está relacionada com atividades antropogênicas, principalmente voltadas para o modal rodoviário. Dessa forma, apenas os elementos S, P, K, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Cd e Pb foram analisados durante esta pesquisa. Para esses elementos, foram identificadas 4 possíveis fontes contribuintes, sendo elas: veículos leves, veículos pesados, solo/crosta e local (indústrias e residências). As fontes veiculares, incluindo veículos leves e pesados, foram os principais contribuintes na emissão desses poluentes seguidas das fontes locais e crustais, pois a região apresentava intenso tráfego diário de veículos e não havia grandes indústrias que pudessem influenciar de forma significativa nas amostras.

Os Fatores de emissão (FE) para o $MP_{2,5}$, *black carbon* e para os principais elementos traço identificados foram calculados com precisão, uma vez descontada a matéria particulada ressuspensa. Entre os elementos traço, o enxofre (S) foi o elemento com maior fator de emissão, com cerca de 2,472 mg kg de combustível $queimado^{-1}$, na qual estipula-se que os veículos pesados tenham sido responsáveis pela emissão de aproximadamente 90% do total calculado.

Os resultados desta pesquisa foram comparados com outras duas campanhas realizadas dentro de tuneis (túnel Jânio Quadros e túnel Rodoanel), também na Região Metropolitana de São Paulo, no ano de 2011. Foi possível identificar que ambas campanhas realizadas nos tuneis apresentaram maiores concentrações que os desta pesquisa, isso pode ser consequência da capacidade que esses ambientes oferecem em relação à dispersão dos poluentes. Outra comparação realizada entre essas três campanhas foi em relação aos fatores de enriquecimento da crosta, na qual identificou que os túneis Jânio Quadros (24,8 ± 15,2) e Rodoanel (41,3 ± 53,0) são aproximadamente 2,3 e 3,8 vezes mais poluídos do que a região do EACH-USP (10,8 ± 20,9).

Este trabalho buscou acrescentar novas metodologias e analises voltadas especificamente para o modal rodoviário, contribuindo com novos resultados para a pesquisa realizada em 2014/15 durante o projeto Fapesp. A realização de estudos com essa mesma temática possibilita um maior entendimento do problema relacionado à presença de poluentes no aerossol atmosférico. Esse conhecimento auxilia na tomada de decisões visando a melhoria na qualidade do ar, como a utilização de novas tecnologias, restrições de tráfego em dias específicos, inspeções mais rigorosas em veículos, redução de velocidades máximas permitidas em algumas regiões, entre outros, melhorando a qualidade do ar e limitando os impactos na saúde da população.

MATERIAL SUPLEMENTAR

A Tabela 1S está disponível em http://quimicanova.sbq.org.br, em formato PDF, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam gratidão ao Fundo de Apoio ao Ensino, à Pesquisa e à Extensão (FAEPEX) pelo apoio financeiro recebido durante este trabalho e pela Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio dado durante a coleta de dados (Processo: 12/24689-5). Expressamos à Companhia Estadual do Meio Ambiente (CETESB), e à Agência de Transporte do Estado de São Paulo - (ARTESP) pelo fornecimento de dados de qualidade do ar e pelos dados da frota veicular.

REFERÊNCIAS

1. Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N.; *Atmospheric Chemistry and Physics: From air pollution to climate change*, 2nd ed., Wiley: New York, 2006.
2. United States Environmental Protection Agency (US EPA); *Particulate Matter (PM) Basics*, 2020.
3. Saldiva, P.; Vormittag, E.; Rodrigues, C. G.; Miranda, M. J.; Cavalcante, J. A.; Costa, R. R.; Camargo, C. A.; *Avaliação do impacto da poluição atmosférica no estado de São Paulo sob a visão da saúde*, 2013, Instituto Saúde e Sustentabilidade.
4. Pope, C. A.; Dockery, D. W.; *Journal of the Air & Waste Management Association* **2006**, *56*, 709 [Crossref]
5. Fernandes, J. S.; Carvalho, A. M.; Campos, J. F., Costa, L. O., Brasileiro Filho, G.; *Rev. AMMG* **2010**, *20*, 92.
6. Latorre, M. R. O.; Braga, A. L. F.; Conceição, G. M. S.; Pereira. L. A. A.; Kishi, H. S.; Pereira. J. C. R.; Andrade. M. F.; Gonçalvez, F. L.T.; Saldiva, P. H. N.; *J. Environ. Med.* **1999**, *1*, 95.
7. Pope, C. A.; Dockery, D. W.; *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2006**, *56*, 709.
8. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC); *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2013, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, New York, NY, USA, 1535 p, ISBN 978-1-107-05799-1.
9. Bond, T. C.; Doherty, S. J.; Fahey, D. W.; Forster, P. M.; Berntsen, T.; DeAngelo, B. J.; Flanner, M. G.; Ghan S.; Kärcher, B.; Koch, D.; Kinne, S.; Kondo, Y.; Quinn, P. K.; Sarofim, M. C.; Schultz, M. G.; Schultz, M.; Venkataramen, C.; Zhang, H.; Zhang, S.; Bellouin, N.; Guttikunda, S. K.; Hopke, P. K.; Jacobson, M. Z.; Kaiser, J. W.; Klimont, Z.; Lohmann U.; Schuwaz, J. P.; Shindell, D.; Storelvmo, T.; Warren, S. G.; Zender, C. S.; *J. Geophys. Res. Atmos.* **2013**, *118*, 5380e5552. [Crossref]
10. Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC); Aquecimento Global de 1,5°C, 2018. *Intergovernmental Panel on Climate Change*, Switzerland.
11. Stier, P.; Seinfeld, J. H.; Kinne, S.; Boucher, O.; *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7*, 5237. [Crossref].
12. Pauliquevis, T. M.; *Tese de doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2005.
13. Artaxo, P.; Oliveira, P. H.; Lara, L. L.; Pauliquevis, T. M.; Rizzo, L. V.; Pires Junior, C.; Paixão, M. A.; Longo, K. M.; Freitas, S.; Correia, A. L.; *Revista Brasileira de Meteorologia*, **2006**, *21*, 168.
14. Sparks, D. L.; *Environmental soil chemistry*, Academic Press: London, 2003, 352 p.
15. Pant, P.; Harrison, R. M.; *Atmos. Environ.* **2013**, *77*, 78. [Crossref]
16. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE); *Estimativas da população residente no Brasil*, 2018.
17. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB); *Relatório Emissões Veiculares no Estado de São Paulo*, 2018.
18. Miranda, R. M.; Andrade, M. F.; Ribeiro, F. N. D.; Francisco, K. J. M.; Perez-Martinez, P. J.; *J. Cleaner Prod.* **2018**, 202. [Crossref]
19. Paatero, P.; Tapper, U.; *Environmetrics* **1994**, *5*, 111. [Crossref]
20. United States Environmental Protection Agency (US EPA); *Air Research*, 2018.
21. Harley R. A.; Marr, L. C.; Kirchstetter, T. W.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 3091. [Crossref]
22. Harley R. A.; Kean, A. J.; Kendall, G. R.; *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 3739. [Crossref]
23. Liggio, J.; Gordon, M. Smallwood, G.; Li, S.; Stroud, C.; Staebler, R.; Lu, G.; Lee, P.; Taylor, B.; Brook, J. R.; *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 4819. [Crossref]
24. Pérez-Martínez, P. J.; Fornaro, A.; Nogueira, T.; Andrade, M. F.; Miranda, R. M.; Inoue, R.; Guardani, M. L.; *Urban Environment* **2013**, 253. [Crossref]
25. Ning, Z.; Polidori, A.; Schauer, J. J.; Sioutas, C.; *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 3099.
26. Perez-martinez, P. J.; Miranda, R. M.; Andrade, M. F. *Congresso American Geophysics Union AGU*, San Francisco, AGU 9-13, 2019.
27. Andrade, M. F.; Miranda, R. M.; Fornaro, A.; Kerr, A.; Oyama, B.; Andre, P. A.; Saldiva, P.; *Air Quality, Atmosphere and Health* **2012**, *5*, 63.
28. Miranda, R. M.; Andrade, F. M.; Ribeiro, F. N. D.; Francisco, K. J. M.; Pérez-Martínez, P. J.; J. *Cleaner Prod.* **2018**, *202*, 253. [Crossref]
29. Spengler J. D.; Apeagyei E.; Bank M. S.; *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 2310.
30. Wåhlin P.; Berkowicz R.; Palmgren F.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40*, 2151.
31. Tsai C.-J.; Gygamsetty, B.; Wei, H.; Liu, C. -N.; Awasthi, A.; Hsu, S. -C.; Roam, G. -D.; Wu, Y. -C.; Chen, C. -F.; *Aerosol Air Qual. Res.* **2012**, *12*, 476.
32. Silva, M. F.; Assunção, J. V.; Andrade, M. F.; Pesquero, C. R.; *J. Toxicol. Environ. Health*, *Part A* **2010**, *73*, 901.
33. CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental; *Informações toxicológicas*, 2022.
34. Santiago, A.; Prado, R. J.; Modesto Filho, P.; Alonso, R. V.; *Revista Matéria* **2015**, *20*, 273.
35. Robinson A. L.; Grieshop, A. P.; Lipsky, E. M.; Pekney, N. J.; Takahama, S.; *Atmos. Environ.* **2006**, *40 Supplement 2*, 287. [Crossref]
36. Wu, B.; Shen, X.; Cao, X.; Yao, Z.; Wu, Y; *Sci. Total Environ.* **2016**, *551-552*, 579. [Crossref]
37. Chiang, H.-L.; Lai, Y.-M.; Chang, S.-Y.; *Atmos. Environ.* **2012**, *47*, 399. [Crossref]
38. Timmers, V. R. J. H.; Achten, P. A. J.; *Atmos. Environ.* **2016**, *134*, 10. [Crossref]

This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.