



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

BRUNO RODRIGUES DE LANA LEMOS

**ÂNIONS INORGÂNICOS E *BLACK CARBON* EM MATERIAL
PARTICULADO PROVENIENTE DA COMBUSTÃO DE
MISTURA DIESEL E BIODIESEL**

BRUNO RODRIGUES DE LANA LEMOS

**ÂNIONS INORGÂNICOS E *BLACK CARBON* EM MATERIAL
PARTICULADO PROVENIENTE DA COMBUSTÃO DE
MISTURA DIESEL E BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Departamento de Química da Universidade
Estadual de Londrina.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Cristina Solci.

Londrina
2015

**Catálogo elaborado pela Divisão de Processos Técnicos da Biblioteca Central da
Universidade Estadual de Londrina**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

L557a Lemos, Bruno Rodrigues de Lana.
Ânions inorgânicos e *black carbon* em material particulado proveniente da
combustão de mistura diesel e biodiesel / Bruno Rodrigues de Lana Lemos. –
Londrina, 2015.
51 f. : il.

Orientador: Maria Cristina Solci.
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina,
Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2015.
Inclui bibliografia.

1. Química ambiental – Teses. 2. Mistura (Química) – Teses. 3. Carbon black –
Teses. 4. Combustão – Pesquisa – Teses. 5. Ânions – Teses. I. Solci, Maria
Cristina. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas.
Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDU 54:577.4

BRUNO RODRIGUES DE LANA LEMOS

**ÂNIONS INORGÂNICOS E *BLACK CARBON* EM MATERIAL
PARTICULADO PROVENIENTE DA COMBUSTÃO DE MISTURA
DIESEL E BIODIESEL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Departamento de Química da Universidade
Estadual de Londrina.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra Maria Cristina Solci
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Sergio Machado Correa
Universidade do Estado do Rio de Janeiro -
UERJ

Prof. Dr. Cesar R. T. Tarley
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 27 de abril de 2015.

AGRADECIMENTOS

A gradeço a Profa. Dra. Maria Cristina Solci, que hoje é mais do que uma orientadora, é uma amiga que levarei para a vida.

Ao todos os amigos do LACA que de uma maneira ou de outra sempre me ajudaram: Ismael, Lourenço, Igor, Victor, Priscila, Jurandir, Carla, Carlos, Bianca.

Aos professores do Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina por todos os ensinamentos e direcionamentos.

Gostaria de agradecer a minha família por todo suporte e apoio e a minha namorada e companheira para todos os momentos.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MP	Material particulado
MP2,5	Material particulado menor que 2,5 μm
MP10	Material particulado menor que 10 μm
NCN	Núcleos de condensação de nuvens
SO ₄ ⁻	Sulfato
NO ₃ ⁻	Nitrato
Cl ⁻	Cloreto
OMS/WHO	Organização Mundial da Saúde/ <i>World Health Organization</i>
BC	<i>Black carbon</i>
B#	"#" = porcentagem em volume de biodiesel misturado ao diesel
CL	Cromatografia Líquida
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	Agencia de Proteção Ambiental
LACA	Laboratório de Análises dos Componentes do Ar
Low-Vol	Amostrador de baixo volume
LQ	Limite de Quantificação
NOx	Óxidos de nitrogênio
QUA	Quarta-feira
QUI	Quinta-feira
SAB	Sábado
SEG	Segunda-feira
SEX	Sexta-feira
TER	Terça-feira
MAR	Março
ABR	Abril
JUN	Junho
OUT	Outubro
NOV	Novembro
DEZ	Dezembro
UEL	Universidade Estadual de Londrina
RD	Razão diagnostico

LEMOS, Bruno R. de Lana. **Ânions inorgânicos e black carbon em material particulado proveniente da combustão de mistura diesel e biodiesel**. 2015. 51 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

A utilização de misturas combustíveis do diesel com biodiesel vêm ocorrendo no Brasil sendo que em 2014 a mistura B5 (5% biodiesel/95% diesel) foi alterada para B6 e B7. A previsão para 2020 é da vigência do uso do B20. O LACA/INCT de Energia e Ambiente vem acompanhando desde 2000 as alterações nas emissões provenientes da combustão em veículos pesados (ônibus) medindo gases e material particulado e seus conteúdos orgânicos e inorgânicos. Há divergências em vários estudos sobre os aspectos positivos e negativos da utilização das misturas diesel/biodiesel em motores e seu impacto no ambiente. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo o estudo das emissões de misturas em veículos pesados, em tempo real de operação. Material particulado, ânions inorgânicos majoritários (cloreto, nitrato e sulfato) e black carbon foram determinados no ambiente interno do terminal urbano central de Londrina. Os resultados mostraram que a média das concentrações das massas para o MP1,0 foi $21,83 \pm 5,01 \mu\text{g m}^{-3}$, para o MP2,5 foi $26,79 \pm 6,7 \mu\text{g m}^{-3}$ e para o MP10 foi $42,15 \pm 14,97 \mu\text{g m}^{-3}$. Os ânions representaram 8,3% da massa do MP fino e 9,13% do MP grosso e o BC representou 85% do MP fino e 65% do grosso. A razão $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ foi 0,54 e 0,65 para o MP2,5 e 0,45 para o MP10. O sulfato foi o ânion observado em maior concentração.

Palavras chaves: Biodiesel. Black Carbon. Material Particulado. Ânions inorgânicos.

LEMOS, Bruno R. de Lana. **Inorganic anions and black carbon in particulate matter from combustion of diesel and diesel blends**. 2015. 51 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

ABSTRACT

In Brazil is being used diesel and biodiesel fuel blends, in 2014 the mixture B5 (5% biodiesel / 95% diesel) was changed to B6 and B7. The prediction for 2020 is the course of the use of B20. The LACA laboratory (INCT Energy and Environment) has been following since 2000 changes in emissions from the combustion of heavy vehicles (buses) measured gases, particulate matter, and its organic and inorganic content. There are differences in several studies on the positive and negative aspects of the use of diesel / biodiesel blends in engines and its impact on the environment. Thus, this study aimed to study the emissions of mixtures of heavy vehicles, real-time operation. Particulate matter, majority inorganic anions (chloride, nitrate and sulfate) and black carbon (BC) were determined in the internal environment of the central city of Londrina terminal. The results showed that the mean concentrations for the mass was $21.83 \pm 5.01 \mu\text{g m}^{-3}$ for the PM₁₀ was $26.79 \pm 6.7 \mu\text{g m}^{-3}$ and PM_{2.5} was $42.15 \pm 14.97 \mu\text{g m}^{-3}$. The anions represented 8.3% of the fine PM mass and 9.13% of the large PM and BC represented 85% of fine PM and 65% thicker. The $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ ratio was 0.54 e 0.65 for PM_{2.5} and 0.45 for PM₁₀. The sulfate anion was observed at higher concentration.

Key words: Biodiesel. Black Carbon. Particulate matter. Inorganic anions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Composição do material particulado provenientes de motores a diesel na américa dos anos 90.....	17
Figura 2 - Impacto da variação nas proporções de biodiesel sobre a emissão de poluentes provenientes da combustão em motores a diesel.....	18
Figura 3 - Representação esquemática das principais regiões do trato respiratório.....	21
Figura 4 - local em que os equipamentos foram instalados	24
Figura 5 - Impactador ciclone	26
Figura 6 - Impactador MP10 LOW-VOL	26
Figura 7 - Cromatograma obtido através do mix de padrão certificado (Seven ions standard, Dionex) com os analítos de interesse identificados	29
Figura 8 - Curva analítica e os respectivos coeficientes de determinação realizada com padrões de cloreto, nitrato e sulfato.....	30
Figura 9 - Perfil comparativo das concentrações em massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) entre as frações MP1,0 e MP2,5 na campanha (B5) em abril de 2014 no Terminal de ônibus urbano de Londrina, Paraná	33
Figura 10 - Perfil comparativo das concentrações em massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) entre as frações MP1,0; MP2,5 e MP10 na campanha (B6) em agosto e setembro de 2014 no Terminal de ônibus urbano de Londrina, Paraná.....	34
Figura 11 - Correlação entre as concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de MP10 e MP2,5 obtidas durante a campanha B6 antes (A) e depois (B) da exclusão dos pontos referentes ao pico acima do esperado.....	35
Figura 12 - Filtro branco à esquerda e filtro pós amostragem à direita	37
Figura 13 - Perfil diário de concentrações de black carbon ($\mu\text{g m}^{-3}$) encontrado nas duas frações de MP coletado na campanha B5 no Terminal de ônibus urbano de Londrina, Paraná (agosto e setembro de 2014)	39
Figura 14 - Perfil diário de concentrações de black carbon ($\mu\text{g m}^{-3}$) encontrado nas três frações de MP coletado na campanha B6	

	no Terminal de ônibus urbano de Londrina, Paraná (agosto e setembro de 2014)	39
Figura 15	- Perfil diário de concentrações dos ânions majoritários contidos nas duas frações coletadas na campanha B5 no terminal urbano central de Londrina.	41
Figura 16	- Perfil diário de concentrações dos ânions majoritários contidos nas três frações coletadas na campanha B6 no terminal urbano central de Londrina.....	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Limite de quantificação (LQ) em mg l-1 calculados para os ânions de interesse	30
Tabela 2 - Porcentual recuperado dos ânions majoritários no teste de recuperação	31
Tabela 3 - Concentração em massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) nas frações MP1,0 e MP2,5 obtida na campanha (B5) em abril de 2014 no Terminal de ônibus urbano de Londrina, Paraná	32
Tabela 4 - Concentração em massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) nas frações MP1,0 e MP2,5 obtida na campanha (B6) em agosto e setembro de 2014 no Terminal de ônibus urbano de Londrina, Paraná	33
Tabela 5 - Concentrações e desvio padrão correspondente às concentrações de black carbon analisadas na primeira e na segunda campanha.....	38
Tabela 6 - Média das concentrações com o desvio padrão e intervalo de concentração dos ânions obtidos na primeira e na segunda campanha de coleta realizadas.....	40
Tabela 7 - Razões de diagnóstico calculadas para $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ nas frações fina e grossa nas campanhas B5 e B6.	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	<i>Material Particulado Atmosférico</i>	14
2.2	<i>Fontes e processos de formação do Material Particulado</i>	15
2.2.1	Aspectos Gerais.....	15
2.2.2	Queima do Diesel/Biodiesel Importante Fonte de Material Particulado Atmosférico em Regiões Metropolitanas	16
2.3	<i>Material Particulado e o Clima</i>	19
2.4	<i>Saúde</i>	20
3	OBJETIVOS	23
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	23
4.1	<i>Local de Amostragem</i>	23
4.2	<i>Amostragem e Medidas de Massa</i>	24
4.2.1	Amostradores CICLONES (mp1,0 e mp2,5).	25
4.2.2	Impactador MP10 low-vol	26
4.3	<i>Black Carbon</i>	26
4.4	<i>Determinação dos Íons Majoritários Cloreto, Nitrato e Sulfato</i>	27
4.4.1	Soluções	28
4.4.1.1	Solução eluente (naoh).....	28
4.4.1.2	Solução regenerante (h2so4)	28
4.4.1.3	Solução padrão de cloreto, nitrato, sulfato.	28
4.4.2	Cromatograma padrão.....	29
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
5.1	<i>Parte Analítica</i>	29
5.1.1	Linearidade.....	29
5.1.2	Limite de quantificação	30
5.1.3	Lavagem e teste de recuperação.....	31

5.2	<i>Medidas de Massa</i>	32
5.2.1	Campanha B5	32
5.2.2	Campanha B6	33
5.2.3	Legislação	36
5.3	<i>Black Carbon</i>	36
5.4	<i>Ânions Majoritários</i>	39
5.5	<i>Cálculo Das Razões De Diagnóstico</i>	42
6	CONCLUSÕES	44
	REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

O Paraná possui a terceira maior frota de veículos do Brasil. Em 2014 o número de veículos em circulação chegou a 6,5 milhões. Londrina registrou 325 mil veículos em 2013 e em 2014 houve um aumento de 5,70 % (DETRAN, 2015).

Nos últimos dez anos, o número de veículos registrados no Paraná mais que dobrou. Com esse aumento veio a proliferação dos veículos movidos a álcool e gasolina, os populares flex. Nos últimos cinco anos a frota de veículos flex cresceu em média 25% ao ano e a projeção é de que em 5 anos a quantidade desses veículos superem o número de veículos movido a gasolina.

OS veículos movidos a diesel/biodiesel que entraram em circulação nos últimos cinco anos aumentou 29,8%, saltando de 469.962 para 610.170. Em contrapartida, os veículos a álcool já sofreram uma queda de 5.706 (1,4%), na comparação com o mesmo período (DETRAN, 2015).

Considerando o crescente número de veículos e com a introdução dos automóveis com motores bicombustíveis e a crescente adição do biodiesel ao diesel, a qualidade do ar apresenta um novo cenário e deve ser objeto de investigação.

O Conselho Nacional de Meio Ambiente define como poluente atmosférico qualquer forma de matéria ou energia com intensidade ou em quantidade, concentração, tempo ou características com valores acima dos padrões estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora, prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade e às atividades normais da comunidade (CONAMA, 1990).

A avaliação da qualidade do ar pode ser efetuada a partir de pelo menos duas abordagens, a primeira é restrito à legislação, quando é verificado se a qualidade do ar satisfaz as exigências da legislação em vigor, a segunda segue uma abordagem técnica, científica e social, na qual é investigado parâmetros não especificados na legislação, que tem papel importante na poluição atmosférica (BARONCELLI, 1999).

No Brasil, as medições dos impactos das emissões veiculares na qualidade do ar têm sido limitadas a poluentes regulamentados, tais como material particulado grosso (MP10), HC, CO, NOx e de dióxido de enxofre (SO2). No entanto, há uma necessidade atual de estudos das emissões não regulamentadas, com medidas das concentrações desses poluentes ambientais. As emissões de poluentes não regulamentados tais como: acetaldeído, formaldeído, propionaldeído e acroleína e

black carbon e material particulado fino também devem ser considerados para determinar o impacto das misturas combustíveis introduzidas no mercado. (BÜNGER et al., 2007; MERRITT et al., 2005).

Com o objetivo de investigar as emissões de material particulado provenientes de uma fonte primária de veículos pesados movidos a mistura diesel/biodiesel, amostras foram coletadas e analisadas em um terminal de ônibus semi-fechado, no qual é exclusivamente afetado por emissão desses veículos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

A atmosfera terrestre é constituída por uma fina camada de gases e partículas sendo que 99% de sua massa estão presentes na troposfera e estratosfera. As partículas, denominadas preferencialmente de material particulado (MP) são encontradas principalmente na troposfera. O MP é constituído de partículas sólidas e gotículas em misturas em suspensão no ar. Ou seja, o MP é um sistema bifásico sendo variáveis a sua composição química e a distribuição por tamanho das partículas (HINDS, 2005).

Os níveis ambientais de concentração em massa de MP são medidos em microgramas por metro cúbico ($\mu\text{g m}^{-3}$). Já os atributos de tamanho são, geralmente, medidos em diâmetro aerodinâmico (μm) e o número de partículas é medido em cm^{-3} (GOMISCEK, 2004).

A partir de 1973 a distribuição gráfica das dimensões do material particulado é feito com base em eixos logaritmos. Nesse mesmo ano, com o intuito de relacionar o seu diâmetro com o processo de formação, foi introduzido os termos: modo de nucleação, que consistem em partículas que variam de 0,001 a 0,1 μm de diâmetro, modo de acumulação que variam de 0,1 a 1,0 μm e modo de sedimentação que são partículas maiores que 1,0 μm (ALVES, 2005). Atualmente as partículas continuam sendo classificadas pelos tamanhos e seus métodos de formação, embora a classificação seja um pouco diferente da estabelecida em 1973 (HINDS, 2005).

Partículas menores que 0,1 μm , referidas como ultrafinas, são aquelas resultantes, principalmente, da conversão gás-partícula e de processos de combustão. Como exemplos destas partículas podem ser citados sulfatos formados a partir de SO_2 e

H₂S, sais de amônio formados a partir da NH₃, nitratos a partir de NO_x, compostos orgânicos voláteis antrópicos, e terpenos derivados de plantas.

Partículas com diâmetros que variam de 0,1 até o limite de 2,5 µm (MP_{2,5}) são chamadas de partículas finas. Materiais formados por coagulação e condensação heterogênea de partículas, como resultado dos processos fotoquímicos e de combustão, são exemplos de partículas finas.

Partículas maiores que 2,5 µm, ou partículas grossas, estão incluídas no modo de sedimentação, possuem tendência de se depositarem mais rapidamente devido a sua massa e portanto possuem um tempo de vida menor na atmosfera. Estas são produzidas por processos mecânicos industriais ou ressuspensão de partículas, tais como partículas de sais marinhos, poeira do solo e partículas do desgaste de pneus de automóveis (ALVES, 2005; HINDS, 2005).

Estudos sobre a composição de particulado fino e grosso em cidades metropolitanas mostram que as partículas finas são compostas principalmente por nitrato, sulfato e amônio e que juntamente com o *black carbon* e carbono orgânico representam 70-85% do total de massa do MP fino. Já para o particulado grosso, esses componentes representaram menos de 50% da sua composição (CHOW et al., 1994; YIN et al., 2005). As composições químicas das partículas são diferentes, e refletem suas diferentes fontes, seus processos de formação, crescimento e remoção.

2.2 FONTES E PROCESSOS DE FORMAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO

2.2.1 Aspectos Gerais

As fontes de MP para a atmosfera podem ser primárias ou secundárias. O MP primário grosso é formado principalmente por processos mecânicos, incluindo poeira, sais marítimos e combustões. O MP primário fino pode ser emitido diretamente como partículas ou vapores que rapidamente se condensam formando partículas de modo de nucleação. Nessa categoria está incluído compostos metálicos como As, Se, Zn e uma variedade de compostos orgânicos e *black carbon*, que são provenientes de materiais de plantas e microbianos suspensos, processos de combustão e queima de biomassa natural ou antrópica (ALVES, 2005; MYHRE et al., 2013).

A principal fonte de MP secundário fino são vapores condensáveis gerados por reações químicas gás-partículas. Formado principalmente por sulfatos e nitratos juntamente com alguns compostos orgânicos. É mais difícil rastrear as fontes desse material, já que o processo de formação depende de vários fatores, como as concentrações dos precursores e outros gases reativos que participam do processo, das condições atmosféricas como a radiação solar e a umidade relativa (EPA, 2006). Porém é conhecido que a principal fonte dos gases e vapores precursores do MP secundário é a queima de combustível fóssil, entretanto, queima de biomassa e emissões biogênicas de compostos orgânicos voláteis são importantes (ALVES, 2005; MYHRE et al., 2013).

As partículas secundárias são relativamente menores e possuem tempo de vida na atmosfera de algumas semanas, sendo que parte delas pode ser formada em processos que ocorrem nas nuvens (ERVENS; TURPIN; WEBER, 2011).

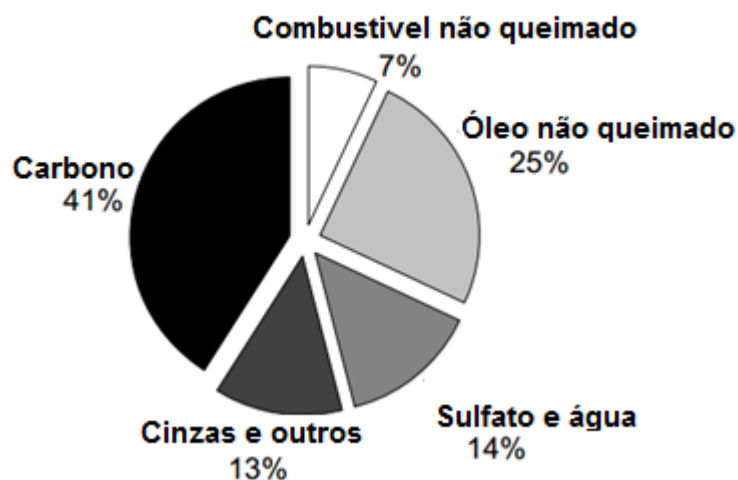
Essas partículas são formadas por uma mistura de compostos que são distribuídos em três categorias: MP orgânico secundário, MP de sulfato e MP de nitrato. O orgânico é formado pela oxidação de compostos orgânicos voláteis para compostos de baixa volatilidade. Os oxidantes que são mais encontrados na atmosfera são: radical hidroxila, ozônio, peróxido de hidrogênio e óxidos de nitrogênio. Nestas reações de oxidação são formados vários produtos que podem se agregar formando novos produtos de massa maior. Compostos maiores são formados nos processos de conversão gás-partícula. Quando o tamanho é suficientemente grande, os agregados moleculares são reconhecidos como partículas (ALVES, 2001).

2.2.2 Queima do Diesel/Biodiesel Importante Fonte de Material Particulado Atmosférico em Regiões Metropolitanas

A queima do diesel é composta por duas fases, gasosa e particulada. Ambas as fases contêm substâncias danosas, como compostos carbonílicos, hidrocarbonetos leves, HPA e nitro HPA (CORREA; ARBILLA, 2006; CORREA ARBILLA, 2008; BIKAS; ZERVAS, 2007), sulfato e *black carbon* (KUPIAINEN; KLIMONT, 2007; AMANN; KLIMONT; WAGNER, 2013).

O MP juntamente com o NO_x é o principal poluente gerado na combustão do diesel puro (Biswas et al, 2008). A Figura 1 mostra a composição relativa do MP emitido por veículos pesados na América em meados dos anos 90 (KITTELSON, 1998).

Figura 1. Composição do material particulado provenientes de motores a diesel nos Estados Unidos nos anos 90;



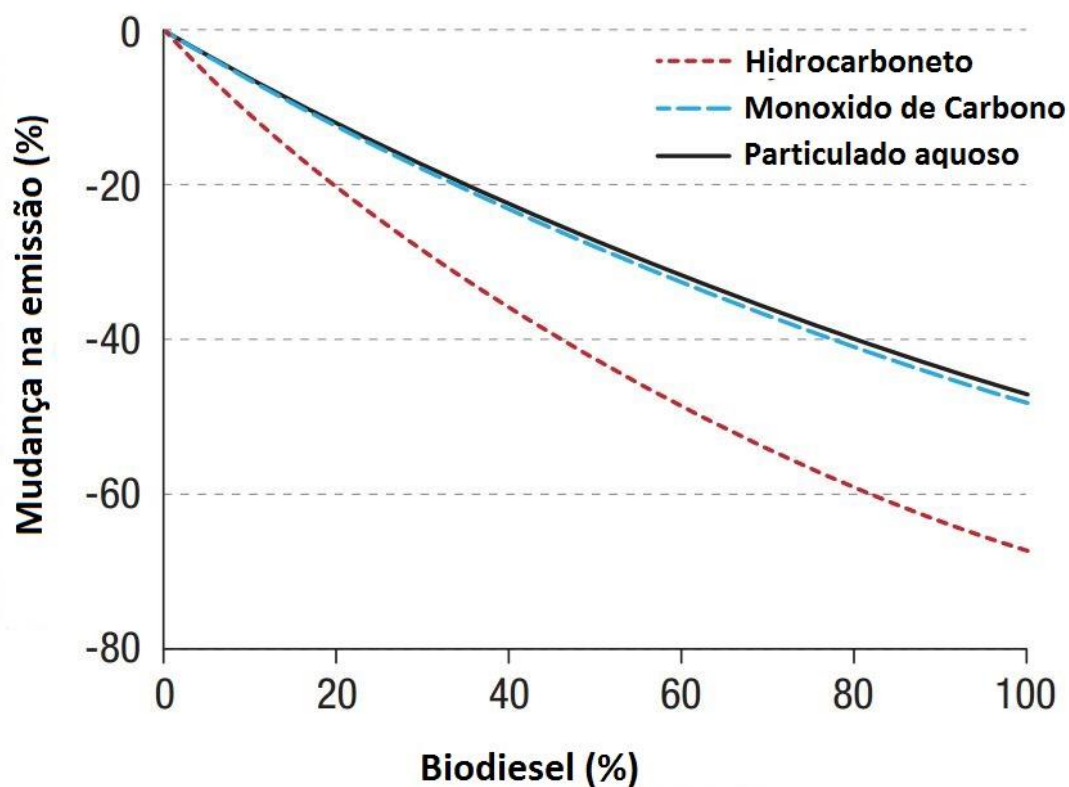
Fonte: Dados de Kittelson (1998); Figura adaptada de Johansson (2008).

É possível verificar que, entre componentes químicos, o sulfato vigora entre os principais componentes desse material. A introdução da mistura do biodiesel visa diminuir a quantidade desse poluente, já que em sua composição não há enxofre. Se espera que essa redução resulte em motores mais silenciosos e suaves e que sejam ainda mais limpos que motores movidos a gasolina.

O biodiesel é um combustível renovável derivado de óleos vegetal ou animal. No Brasil o biodiesel comercial é produzido primariamente a partir de vegetais, principalmente soja, porém em algumas regiões a produção é feita a partir de dendê, mamona, babaçu, girassol e outras leguminosas. (ANP, 2012)

Há indícios que o biodiesel reduz a emissão de MP, hidrocarbonetos e monóxido de carbono provenientes de motores a diesel. Isso ocorre pois o biodiesel contém 11% em massa de oxigênio. O oxigênio do combustível faz com que haja menos queima incompleta de combustível. Esse fenômeno reduz a toxidade do ar, do qual está associada aos produtos da queima incompleta de hidrocarbonetos e MP. Testes mostraram que a redução desses poluentes é independente da matéria prima do biodiesel. A EPA revisou 80 testes de emissões de motores a diesel e concluiu que os benefícios são previsíveis para uma ampla gama de misturas envolvendo o biodiesel (Figura 2).

Figura 2. Impacto da variação nas proporções de biodiesel sobre a emissão de poluentes provenientes da combustão em motores a diesel.



Fonte: EPA (2002)

A emissão veicular contribui significativamente para a contaminação atmosférica em áreas urbanas, sendo que os veículos pesados são os principais emissores de poluentes. A frota veicular brasileira utiliza misturas combustíveis (bicomcombustíveis) em veículos leves e pesados sendo que a frota veicular pesada utilizou no período de julho de 2009 a julho de 2014 a mistura de diesel e biodiesel B5 atendendo a lei nº 13.033. A mistura B6 foi então introduzida e permaneceu até 1º de novembro de 2014, quando houve nova alteração para a mistura B7.

O uso do biodiesel, no mundo, vem aumentando nos últimos anos. A previsão é que, no Brasil, a porcentagem suba para 20% até 2020. Estima-se que a demanda para atender esse percentual seja de 14,3 bilhões de litros de biodiesel (FGV, 2014).

Porém, ainda há carência de estudos que evidenciem os aspectos positivos e negativos da utilização das misturas diesel/biodiesel em motores operando em condições reais como, por exemplo, ônibus em circulação. Os terminais de ônibus são locais propícios ao estudo de emissões proveniente da queima de misturas de biodiesel

tendo em vista que nesses locais há apenas a circulação de ônibus, veículos que, no Brasil, são abastecidos segundo a regulamentação brasileira com misturas DB.

Nesse contexto, em um estudo realizado em um terminal de ônibus na Bahia, sobre as emissões de material particulado de biodiesel B5 e dos ânions contido nesse material, foi evidenciado que a fração fina MP2,5 representou 65%, em média, de massa da fração grossa MP10 e os ânions de maior concentração encontrados foram o sulfato e o nitrato. A média das concentrações, em massa, foi de $201 \pm 56 \mu\text{g m}^{-3}$ para o MP2,5 e $309 \pm 99 \mu\text{g m}^{-3}$ para o MP10 (MKOMA et al, 2013).

A presença de sulfato e nitrato na atmosfera normalmente é atribuída a atividades antrópicas, como, por exemplo, a queima de combustíveis. No Brasil, a maior parcela do diesel vendido contém 10 mg/kg de enxofre em sua composição (RESOLUÇÃO ANP Nº 50, DE 23.12.2013), este que está diretamente ligado à emissão de SO_2 e sulfato na atmosfera (RISTOVSKI et al, 2006).

Em 2004, Tavares e colaboradores (2004) realizaram estudos no Terminal Urbano Central em Londrina, ano em que o combustível utilizado era diesel puro. Desde então o LACA/INCT de Energia e Ambiente acompanha, com estudos de quantificação, as mudanças nas emissões que as diferentes proporções da mistura de biodiesel podem gerar.

2.3 MATERIAL PARTICULADO E O CLIMA

O material particulado atmosférico pode influenciar diretamente no clima devido à variação que pode causar no balanço radiativo da Terra, pois pode refletir e dispersar, ou ainda absorver a radiação solar que entra na atmosfera. Algumas partículas emitidas pela queima de combustíveis absorvem fortemente a radiação solar causando um aquecimento da atmosfera. O aumento da temperatura diminui a umidade relativa, o que inibi a formação de novas nuvens e facilita a evaporação das nuvens existentes. Isto é chamado de efeito semidireto do material particulado (HANSEN; SATO; RUEDY, 1997).

Um dos principais componentes do MP responsável por isso é o *black carbon*, um particulado negro emitido na queima incompleta de combustíveis fosseis e biomassa. Apesar de ainda não ser regulamentado, pode ser o próximo contribuinte mais importante para o aquecimento global (JACOBSON, 2001; RAMANATHAN; XU,

2010). Estima-se que cerca de 40% da emissão global de *black carbon* é proveniente da queima de biomassa e combustíveis fósseis e 20% vem da queima de biocombustíveis (RAMANATHAN; CARMICHAEL, 2008; BOND, 2007). Veículos a diesel são responsáveis por cerca de 70% da emissão de *black carbon* proveniente da queima total de combustíveis fósseis. (KUPIAINEN; KLIMONT, 2007; AMANN; KLIMONT; WAGNER, 2013).

Quando o *black carbon* ou outras partículas que absorvem radiação se depositam na superfície da neve ou do gelo ocorre a diminuição da reflexão solar, provocando assim um efeito de aquecimento, é o chamado efeito do albedo de gelo (MYHRE et al, 2013; RAMANATHAN, CARMICHAEL, 2008). Um estudo anterior mostrou também, que o *black carbon* depositado sobre o gelo acelera o seu descongelamento devido ao alto nível de absorção de energia solar (FLANNER et al, 2007).

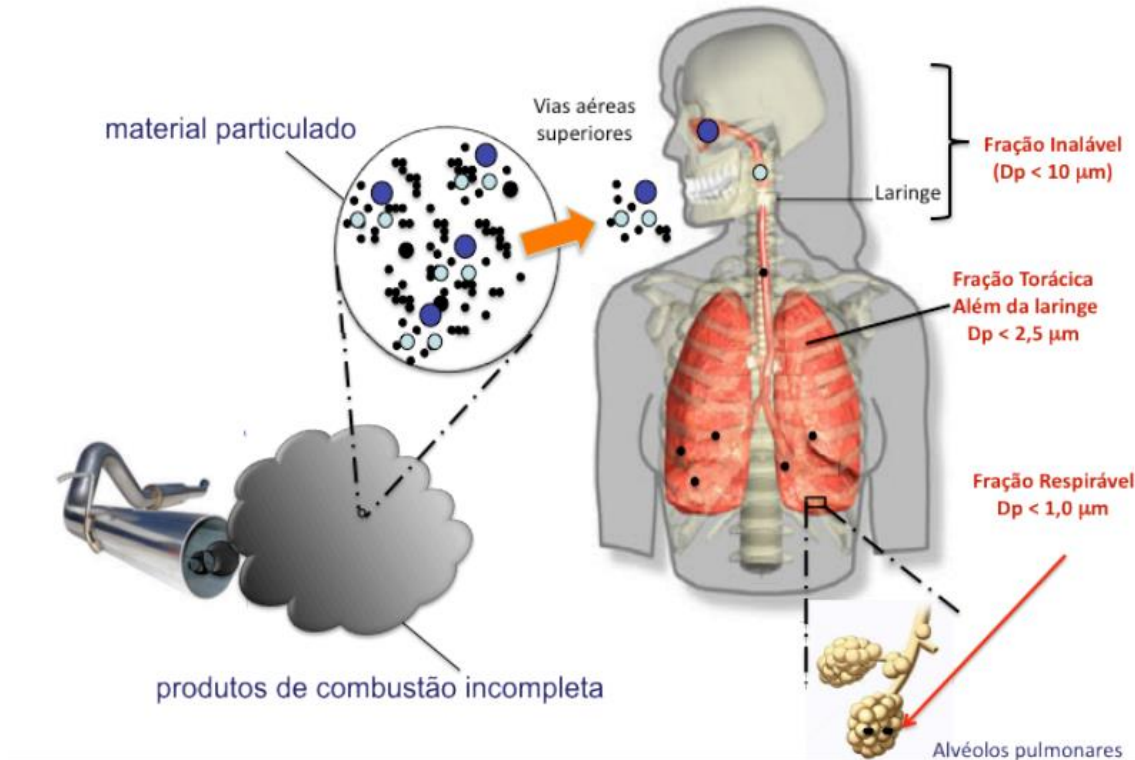
As partículas podem ainda causar exportação de poluentes e vapor de água para a estratosfera, os quais são outros exemplos de efeitos indiretos do MP no clima (MONKS et al, 2009).

Antigamente, o efeito das partículas no clima era atribuído as partículas de sulfato (CHARLSON et al., 1991). Porém, nas últimas décadas, houve uma melhora significativa no entendimento sobre material particulado atmosférico e seus efeitos no clima. Atualmente, os cálculos são realizados utilizando modelos matemáticos e são avaliadas a composição química e as características óticas das partículas (WEBB; LAMBERT; GREGORY, 2013). Porém nuvens e material particulado continuam sendo os maiores causadores de incerteza na estimativa e interpretações climáticas. (IPCC, 2013)

2.4 SAÚDE

Estudos epidemiológicos mostraram os impactos que o MP pode causar à saúde humana. Entre eles são relatados alergias, asma, ataques cardíacos e outras doenças cardiovasculares, sendo que o tamanho do MP influencia diretamente nos efeitos sobre o meio (JALALUDIN et al, 2004; KAPPOS et al, 2004). Considerando os efeitos à saúde humana, o MP pode ser classificado em distintas frações: inalável, torácica e respirável (Figura 3).

Figura 3. Representação esquemática das principais regiões do trato respiratório.



Fonte: GUARIEIRO, et al. (2013)

A fração inalável penetra no corpo pelo nariz ou pela boca e engloba as partículas de maiores tamanhos. Esse processo depende da direção e magnitude do vento, e por isso, o limite superior do tamanho para a inalação não é definido (HINDS, 2005). A fração torácica são partículas que podem atingir o tórax. Normalmente menores que $10\ \mu\text{m}$ (MP10), porém esse diâmetro não é exato e pode variar (HINDS, 2005).

As partículas de diâmetros menores que $4,0\ \mu\text{m}$ são incluídas na fração respirável, que podem chegar aos pulmões. No entanto nossos pulmões possuem diversos mecanismos de defesa que previnem que sejam invadidos por poluentes. Por esse motivo são principalmente as partículas finas e ultrafinas que oferecem um maior perigo à saúde devido a sua capacidade de atravessar os mecanismos de defesas naturais no sistema respiratório. Essas partículas mais finas correspondem ao MP2,5 e são consideradas as partículas mais mortais e a atividade humana é a principal responsável por sua emissão (MERFIELD, 2002).

Um estudo realizado em nove países europeus que envolveu 312.944 pessoas mostrou que não há níveis seguros de MP na atmosfera e que há uma significativa

associação de material particulado com câncer de pulmão. Para um aumento de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ em MP₁₀, o risco de câncer de pulmão aumentou cerca de 22%. E esse mesmo aumento para o MP fino foi relacionado a um aumento no risco de câncer de 36% (RAASCHOU-NIELSEN et al, 2013).

No Brasil, um estudo realizado na Amazônia durante a queima de biomassa, em que são emitidas grandes quantidades de partículas, foi verificado um aumento da incidência de morbidade e mortalidade (IGNOTTI et al, 2007).

Outro estudo publicado, ainda no Brasil, mostrou que também foram registrados mais casos de internações por asma devido ao aumento nas concentrações de MP atmosférico durante a queima da safra da cana-de-açúcar no interior de São Paulo. (ARBEX et al., 2007).

A OMS lançou um guia em 2005, o "WHO Air quality guidelines", que traz limites para poluentes-chave que oferecem risco à saúde. O guia indica que a redução de MP na atmosfera de 70 para $20 \mu\text{g m}^{-3}$ poderia reduzir as mortes relacionadas à poluição do ar em 15%.

É conhecido que o MP gerado por queima de combustível, em especial o diesel, possui em sua composição quantidades consideráveis de sulfato e nitrato, porém as evidências toxicológicas e epidemiológicas proveem poucas evidências ou pouco suporte para uma associação de sulfato e riscos à saúde em concentrações ambiente.

Para o MP contendo nitrato, dados epidemiológicos são praticamente inexistentes. Evidências toxicológicas são limitadas e não suportam a associação entre o nitrato e riscos à saúde. Existem, porém, alguns possíveis processos indiretos por qual o sulfato e nitrato pode afetar a saúde, como interações com certas espécies de metais e a ligação com a produção de materiais orgânicos secundários. Não existem evidências suficientes para incluir ou excluir esses processos como sendo de potencial importância para os riscos associados ao material particulado (REISS et al, 2007).

3 OBJETIVOS

No escopo de acompanhar as alterações das misturas combustíveis (diesel + biodiesel) utilizadas pela frota veicular pesada em uso no Brasil e considerando os estudos já realizados no Terminal de ônibus urbano central de Londrina pela equipe LACA, os objetivos deste trabalho foram:

- 1) Realizar campanhas de amostragem de MP em diferentes frações;
- 2) Obter perfil diário de concentração em massa de MP fino e grosso;
- 3) Obter as concentrações dos ânions inorgânicos majoritários (cloreto, nitrato e sulfato) nas frações do MP utilizando cromatografia de íons;
- 4) Coletar o *black carbon* e quantificá-lo por medidas de refletância;
- 5) Obter e propor a assinaturas das emissões das misturas bicomustíveis em uso na frota veicular pesada brasileira;
- 6) Comparar com resultados obtidos em outros locais.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 LOCAL DE AMOSTRAGEM

As coletas foram realizadas no Terminal urbano central de Londrina (23°18'29"S 51°9'39"W). O terminal está localizado no centro da cidade, é o principal responsável pela distribuição dos usuários por todas as regiões da cidade contendo mais de 50 pontos de embarque e desembarque e circulação de aproximadamente 100 mil usuários por dia.

O local possui dois andares, sendo o superior a céu aberto e o inferior no subsolo, sem sistema de exaustão; é parcialmente fechado, com pouca dissipação de poluentes e há apenas a circulação de ônibus abastecidos com diesel e biodiesel.

Os equipamentos para amostragem foram instalados próximo à saída do subsolo (Figura 4), onde os ônibus trafegam em velocidade reduzida.

Figura 4. Local em que os equipamentos para a coleta foram instalados durante as campanhas B5 e B6 no terminal urbano de Londrina.



Fonte: Londrinatur (2015)

4.2 AMOSTRAGEM E MEDIDAS DE MASSA

Foram realizadas duas campanhas. A primeira sendo no período de 22/04 a 29/04, quando foram amostrados MP2,5 e MP1,0. A lei vigente neste período determinava que deveria ser usado a mistura B5 para abastecer veículos pesados no país. Na segunda campanha, de 26/08 a 02/09 de 2014, data em que a frota já estaria utilizando a mistura B6, foram amostrados MP2,5, MP1,0 e MP10.

Para a coleta das frações do material particulado, foram utilizados ciclones para MP2,5 e MP1,0, na vazão de $16,7 \text{ L min}^{-1}$. Para a fração MP10 foi utilizado o impactador de baixo volume (*low vol*) na vazão de 9 L min^{-1} . As vazões foram controladas utilizando válvulas de agulha e monitoradas mediante medições diárias com o auxílio de rotâmetro de esfera (FISCHER & PORTER).

Foram utilizados filtros de membrana de fibra de vidro (Sartorius) com diâmetro de 47 mm e porosidade de $1,2 \mu\text{m}$ previamente lavados, secos em estufa, armazenados em dessecador e previamente pesados. Os filtros foram preparados reservando 10% para medidas dos brancos.

Para pesagem do material particulado, os filtros foram cuidadosamente preparados, em ambiente mantido a temperatura e umidade controladas. Os filtros foram inicialmente lavados com água ultra pura em abundância e então mantidos em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e foram armazenados em placa de Petri e mantidos em dessecador de vidro contendo sílica gel. A sala de pesagem foi mantida à temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e umidade relativa do ar entre 30 e 40 % ($\pm 5\%$). Após condicionamento, os

filtros foram pesados em ultra balança analítica com precisão de 1,0 µg (METTLER TOLEDO, modelo AX26), identificados e embalados em placa de Petri. Após a amostragem os filtros foram mantidos em dessecador nas mesmas condições de umidade e temperatura por 48 horas e então foram novamente pesados.

Para cálculo da massa de MP, o peso do filtro antes da amostragem foi subtraído do peso do filtro contendo o MP amostrado.

As amostras foram obtidas no intervalo de 24 horas com a troca sendo feita às 17:00h. Na primeira campanha, a temperatura variou de 17,8 a 26,4 °C e a umidade relativa de 50,1 a 82,4%. Na segunda campanha, a temperatura variou de 18,9 a 3 °C e a umidade relativa de 40,1 a 82,1%. Após pesagem, os filtros foram utilizados para a determinação de *black carbon* por refletância ótica antes de serem extraídos.

4.2.1 Amostradores CICLONES (MP1,0 e MP2,5).

O princípio de funcionamento dos ciclones baseia-se nas propriedades aerodinâmicas das partículas (HINDS, 1998). O fluxo de ar que passa a uma vazão determinada pelo fabricante faz com que as partículas sejam separadas no seu interior devido à força centrífuga que é criada. Grande parte dos amostradores tipo ciclone, as partículas aderem à parede ou caem em um coletor abaixo da câmara do ciclone. No fluxo de ar sugado, seguem as partículas de menor tamanho que são recolhidas em meio apropriado, como um filtro ou membrana de material de porosidade específicos. (MARQUEZINI, 2012; EPA, 2011).

O ciclone da Figura 5 é formado por partes fixas, projetados de modo que o ar aspirado através dele se mova em um canal circular ou helicoidal com raio de tamanho decrescente, aumentando assim sua eficiência de coleta de pequenas partículas de acordo com o diâmetro aerodinâmico desejado.

Figura 5. Impactador ciclone



Fonte: URG Catalog

4.2.2 Impactador MP10 low-vol

O impactador MP10 low-vol (Figura 6), confeccionado na ZUF – Universidade de Frankfurt, Alemanha, separa e coleta o material particulado em uma faixa de tamanho denominada MP10 (abaixo de $10\mu\text{m}$). O material é coletado sobre filtros de membrana de 47 mm.

Figura 6 Impactador MP10 LOW-VOL



Fonte: Próprio autor.

4.3 BLACK CARBON

Para análise de *black carbon* foi utilizado o refletômetro EEL MODEL 43D, através do método óptico *EELS reflectometer* (EDWARDS et al, 1967; BISWAS et al, 2003;

COHEN et al, 2011; BILKIS et al, 2011). O método é de fácil operação e de baixo custo. No entanto, ele apenas mede a absorção de luz usando um coeficiente de absorção de massa, além disso, os padrões fornecidos pelo fabricante são para filtros de papel, portando as concentrações de *black carbon* obtidas são valores aproximados.

As medidas foram feitas em 5 pontos diferentes da área do filtro em que o MP foi impactado para que a média da medida do refletômetro fosse calculada e então aplicada na seguinte equação fornecida pelo manual do fabricante (Diffusion Systems Ltd.):

$$C = F/V (214.245,1 - 15.130,512R + 508,181R^2 - 8,831144R^3 + 0,0628057R^4)$$

Onde,

C = Concentração em $\mu\text{g m}^{-3}$

V = Ar coletado em ft^3

F = 0.288

R = Medida do refletômetro

4.4 DETERMINAÇÃO DOS ÍONS MAJORITÁRIOS CLORETO, NITRATO E SULFATO

Foram preparadas 6 soluções de mistura com os íons cloreto, nitrato, nitrito, brometo e sulfato, em diferentes concentrações, variando de 0,5 a 20 mg L^{-1} para construção da curva de calibração. Foi utilizado a mistura de padrão certificado contendo sete ânions (*Seven ions standard*, Dionex) para cromatografia iônica.

Os filtros foram dobrados com a face impactada para fora com o auxílio de pinças metálicas previamente lavadas e, então, inseridos em tubos de ensaio onde foram extraídos com 2 mL de água deionizada ultrapura mediante 45 minutos de sonicação. Este volume foi escolhido por ser o menor volume possível para que os filtros permanecessem completamente submersos.

Todos os extratos foram filtrados, com membrana de PVDF 0,22 μm (*Millipore*). Foi utilizando o cromatógrafo de fase líquido (Sycam) com sistema isocrático e detector de condutividade (Shimadzu). Como fase móvel foi utilizada a solução de NaOH 18 mmol L^{-1} na vazão de 1 mL min^{-1} . Como supressor de condutividade foi utilizada a solução de H_2SO_4 9 mmol L^{-1} na vazão de 5 mL min^{-1} . A coluna cromatográfica foi a Dionex AS11 (4

x 250mm) com pré-coluna Dionex AG11 (4x50mm) e supressora Dionex AMMS 300. O volume injetado foi de 50 μ L e a temperatura mantida a 35 °C.

Para a identificação dos picos e atribuição para cada ânion no padrão analisado, foram preparados padrões de cloreto, nitrato e sulfato e foi empregado o método de fortificação para a confirmação dos picos (realizado em triplicata).

4.4.1 Soluções

4.4.1.1 Solução eluente (NaOH)

a) Solução estoque de NaOH 9 M: foi diluído 36 g de NaOH em 100 mL de água ultrapura, armazenado em frasco plástico.

b) Fase móvel NaOH 14,4 mM: Foi diluído 1,6 ml da solução estoque em 1 L de água ultra pura.

4.4.1.2 Solução regenerante (H₂SO₄)

a) Solução estoque de H₂SO₄ 4,5 mol L⁻¹: foi diluído a partir de H₂SO₄ (97%) concentrado em 100 mL de água ultrapura.

b) Solução regenerante H₂SO₄ 9 mM: Foi diluído 2 mL da solução estoque em 1 L de água ultra pura.

4.4.1.3 Solução padrão de cloreto, nitrato, sulfato.

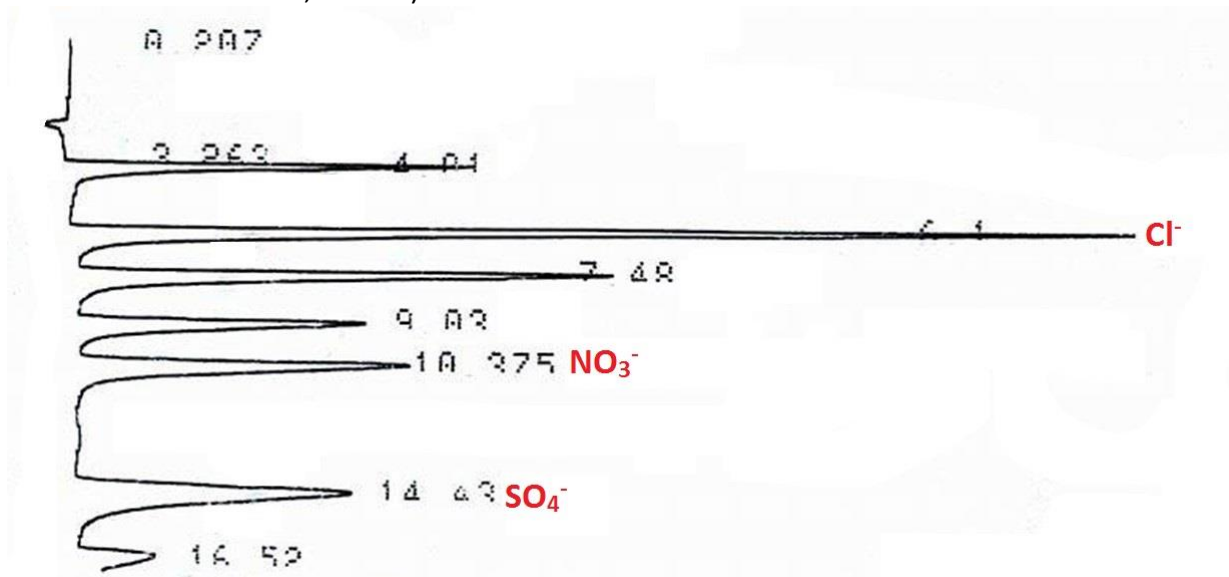
a) Soluções estoque 100 mg L⁻¹: foram preparados padrões a partir dos sais de KCl, NaNO₃, Na₂SO₄, pesados 210,0; 137,1; 147,9 mg respectivamente e dissolvidos em balões de 100mL em água ultrapura, para cada sal separadamente.

b) Soluções diluídas 10 mg L⁻¹: as soluções estoque preparadas foram diluídas 10 mL para balões de 100 mL para cada sal separadamente.

4.4.2 Cromatograma Padrão

Através do tempo de retenção de cada analito de interesse isoladamente, é possível identificar os ânions no cromatograma da mistura de padrões (Figura 7) e das amostras obtidas após extração dos substratos.

Figura 7. Cromatograma obtido através do mix de padrão certificado (Seven ions standard, Dionex) com os analitos de interesse identificados.



Fonte: Próprio autor.

O pico de cloreto foi identificado a 6,1 minutos, o de nitrato a 10,4 e o sulfato a 14,4 minutos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

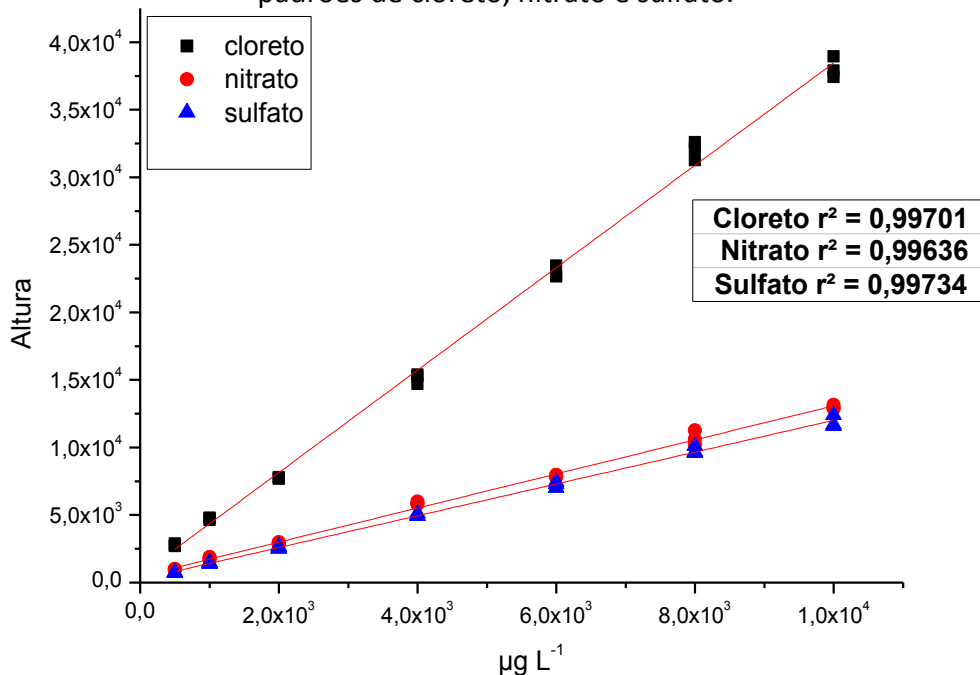
5.1 PARTE ANALÍTICA

5.1.1 Linearidade

A linearidade do método foi avaliada com soluções padrão certificada pela Dionex (*Seven ions standard*, Dionex) para cromatografia iônica. Foi utilizado o método de regressão linear. Foram realizadas diversas curvas analítica durante todo o trabalho. Todas mostraram uma linearidade muito similar a curva exemplificada na figura 8. A

construção da curva foi realizada variando a concentração dos padrões de 0,5 a 10 mg L⁻¹ com injeções em triplicata.

Figura 8. Curva analítica e os respectivos coeficientes de determinação realizada com padrões de cloreto, nitrato e sulfato.



Fonte: Próprio autor.

5.1.2 Limite de quantificação

Inicialmente foi avaliada se a determinação do LQ poderia ser realizada utilizando o desvio padrão do branco. Nesse caso, cinco filtros de fibra de vidro brancos foram submetidos ao método de extração. Não foi observado pico dos ânions de interesse nos cromatogramas o que significa que a concentração no branco do filtro ficou abaixo do LQ.

Os limites de quantificação foram calculados, então, multiplicando por 10 o desvio padrão dos valores de interceptação de 3 curvas analíticas e dividido pelo coeficiente angular médio dessas curvas de calibração.

Tabela 1. Limite de quantificação (LQ) em mg L⁻¹ calculados para os ânions de interesse.

	Cloreto	Nitrato	Sulfato
LQ (mg L ⁻¹)	0,23	0,41	0,18

Fonte: Próprio autor.

5.1.3 Lavagem e Teste de Recuperação

O primeiro teste de brancos realizado com os filtros de fibra de vidro retirados diretamente da embalagem fechada se mostrou insatisfatória. Através da determinação cromatográfica foram observados diversos picos não identificáveis. Sendo assim, foi necessária uma prévia lavagem dos filtros com abundante água ultra-pura e sonicação de até 45 minutos, sempre com o cuidado de não haver a danificação e o comprometimento dos filtros. Após a lavagem, os testes foram refeitos e os contaminantes encontrados foram completamente retirados.

Foram realizados testes de recuperação inserindo padrões dos ânions majoritários nos brancos dos filtros de fibra de vidro. Adicionou-se 500 µL de duas concentrações diferentes do padrão a oito filtros brancos.

Os primeiros quatro filtros receberam o padrão na concentração de 20 µg L⁻¹ e os quatro restantes receberam o padrão na concentração de 10 µg L⁻¹.

Esses filtros foram, então, submetidos ao mesmo processo de extração realizado com as amostras de campo. Os resultados são mostrados na tabela 2.

Tabela 2. Porcentual recuperada dos ânions majoritários no teste de recuperação.

Filtro	Porcentagem recuperada (%)		
	Cloreto	Nitrato	Sulfato
T1	104	118	121
T2	109	105	116
T3	111	111	124
T4	107	107	116
T5	110	115	117
T6	102	111	96
T7	106	93	120
T8	113	109	118
Média	108	109	116
Desvio Padrão	4	7	8

Fonte: Próprio autor.

O teste de recuperação se mostrou satisfatório segundo a EPA que define a faixa de 80%-120% para recuperação em filtros brancos.

5.2 MEDIDAS DE MASSA

5.2.1 Campanha B5

Na campanha B5 as concentrações em massa variaram no intervalo de 12,85 e 26,70 para MP1 e 15,18 e 33,39 para MP2,5. A média das concentrações das massas e o desvio padrão obtidos foram $19,55 \pm 5,15 \mu\text{g m}^{-3}$ para o MP1,0 e $23,86 \pm 6,80 \mu\text{g m}^{-3}$ para o MP2,5 (Tabela 3).

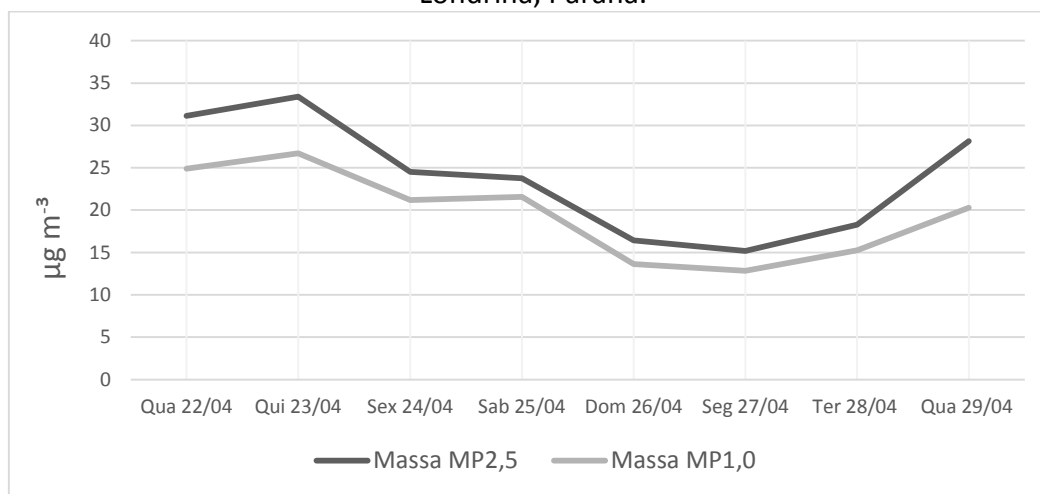
Tabela 3. Concentração em massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) nas frações MP1,0 e MP2,5 obtida na campanha (B5) em abril de 2014 no Terminal de ônibus urbano de Londrina, Paraná.

Dia (abr 2014)	Massa ($\mu\text{g m}^{-3}$)	
	MP1,0	MP2,5
22	24,9	31,1
23	26,7	33,4
24	21,2	24,5
25	21,6	23,8
26	13,6	16,4
27	12,8	15,2
28	15,3	18,3
29	20,3	28,2
Média	19,5	23,9
Desvio padrão	5,2	6,8

Fonte: Próprio autor.

Foi observado na campanha B5 que a massa de MP1,0 representou cerca de 81% em relação à massa de MP2,5 indicando que o material particulado neste ambiente está concentrado, principalmente, em frações mais finas que o MP1,0. O perfil de comparação entre as massas (Figura 9) mostra que a variação é correspondente, indicativo de mesma fonte, isto é, a combustão do bicomcombustível B5.

Figura 9. Perfil comparativo das concentrações em massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) entre as frações MP1,0 e MP2,5 na campanha (B5) em abril de 2014 no Terminal de ônibus urbano de Londrina, Paraná.



Fonte: Próprio autor.

5.2.2 Campanha B6

Na campanha B6 as concentrações em massa variaram no intervalo de 17,0 a 31,6 $\mu\text{g m}^{-3}$ para a fração MP1; 21,2 a 37,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ para a fração MP2,5 e de 27,9 e 75,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ para a fração MP10.

A média das concentrações das massas e o desvio padrão obtidos durante a campanha B6 foi de $24,1 \pm 4,9 \mu\text{g m}^{-3}$ para o MP1,0; $29,7 \pm 6,6 \mu\text{g m}^{-3}$ para o MP2,5 e para o MP10 foi $42,3 \pm 15,0 \mu\text{g m}^{-3}$ (Tabela 4).

Tabela 4. Concentração em massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) nas frações MP1,0 e MP2,5 obtida na campanha (B6) em agosto e setembro de 2014 no Terminal de ônibus urbano de Londrina, Paraná.

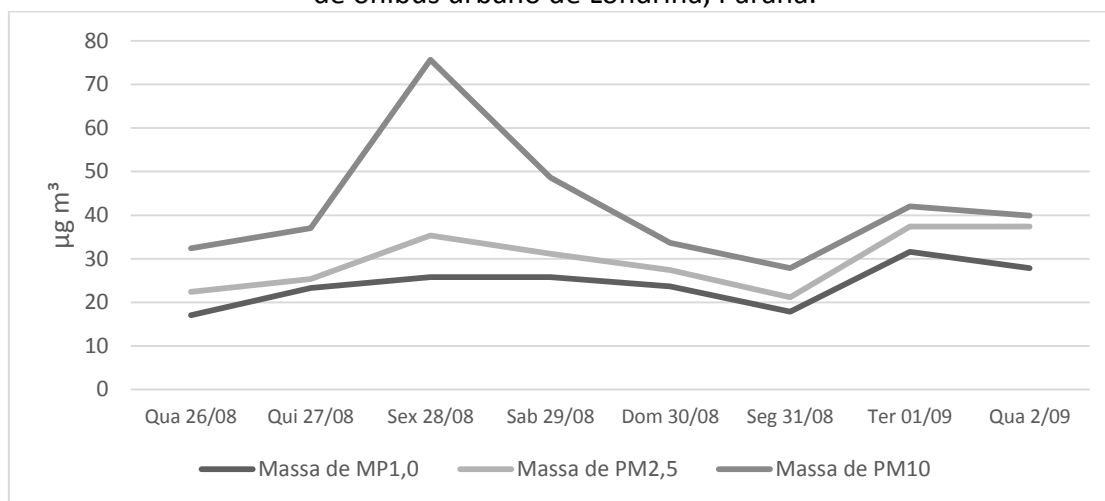
Dia (ago - set 2014)	Massa ($\mu\text{g m}^{-3}$)		
	MP1,0	MP2,5	MP10
26	17,0	22,5	32,4
27	23,2	25,4	37,0
28	25,8	35,4	75,7
29	25,8	31,2	48,6
30	23,7	27,4	33,7
31	17,9	21,2	27,9
01	31,6	37,4	42,0
02	27,9	37,4	39,9
Média	24,1	29,7	42,2
Desvio padrão	4,9	6,6	15,0

Fonte: Próprio autor.

A massa de MP1,0 representou cerca de 81% em relação à massa de MP2,5, valor próximo ao da primeira campanha (B5).

A Figura 10 mostra o perfil comparativo de massa entre as frações obtidas durante a segunda campanha.

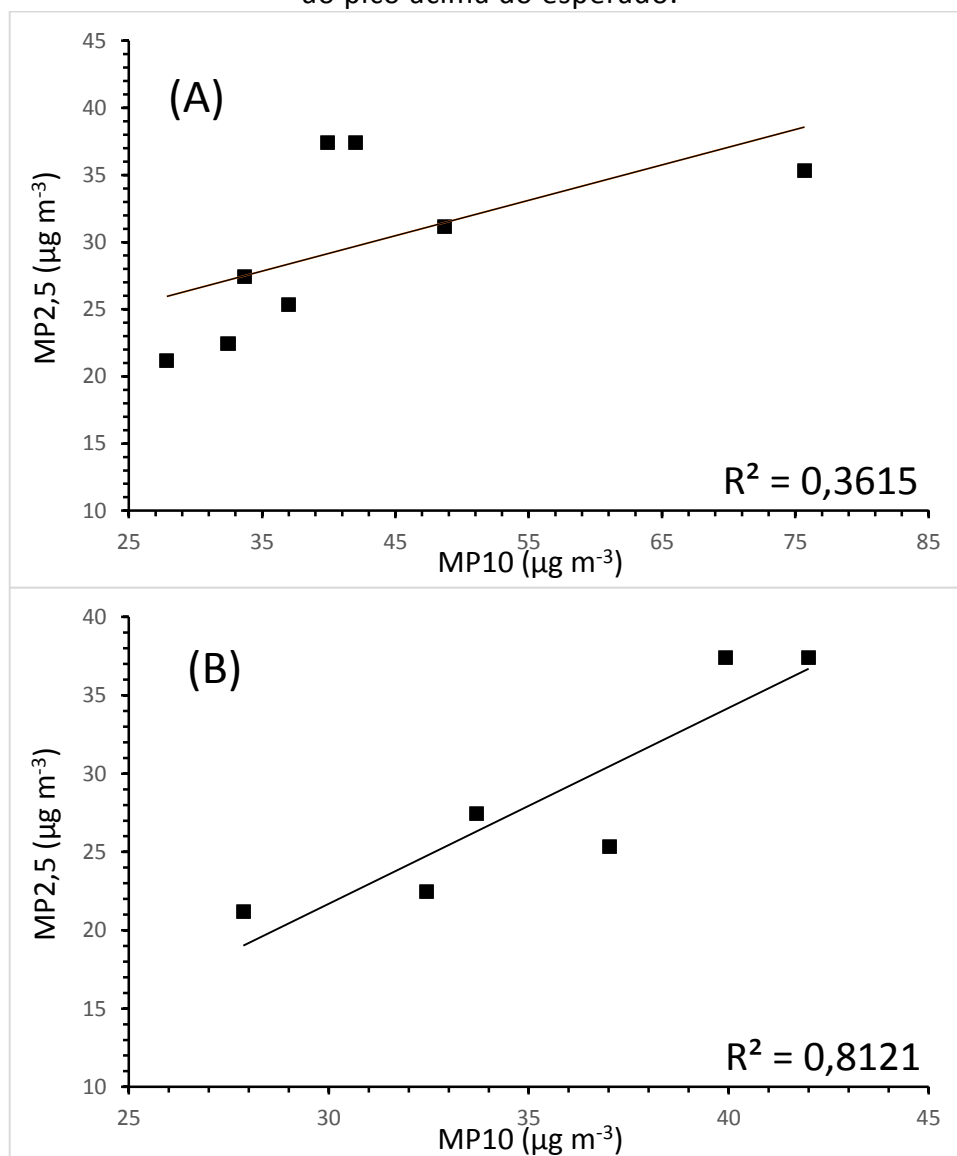
Figura 10. Perfil comparativo das concentrações em massa ($\mu\text{g m}^{-3}$) entre as frações MP1,0, MP2,5 e MP10 na campanha (B6) em agosto e setembro de 2014 no Terminal de ônibus urbano de Londrina, Paraná.



Fonte: Próprio autor.

É possível notar um pico de concentração muito acima do esperado para o MP10 no terceiro dia (27/08) e que o perfil do MP fino não obteve o mesmo comportamento. A figura 11(a) e (b) mostra que a correlação entre o MP fino e grosso aumenta de 0,3615 para 0,8121, portanto é possível assumir que esse pico pode ser proveniente de uma fonte diferente de material particulado grosso no local, por exemplo, a ressuspensão de MP do solo que é uma fonte conhecida de MP grosso. Também é possível assumir que ao longo da semana a combustão de combustíveis foi uma importante fonte de emissões, não apenas para o MP2,5, como também para o MP10.

Figura 11 Correlação entre as concentrações ($\mu\text{g m}^{-3}$) de MP10 e MP2,5 obtidas durante a campanha B6 antes (A) e depois (B) da exclusão dos pontos referentes ao pico acima do esperado.



Fonte: Próprio autor.

Excluindo este pico, o MP2,5 representou 70% do MP10, essa relação também foi observada por Freitas e Solci (2009) e Martins D. L. et al, (2012). Essa alta porcentagem de massa do MP mais fino em relação ao mais grosso indica que a emissão é, principalmente, proveniente da combustão durante a queima de combustíveis nos veículos. O gráfico dos perfis das massas em função dos dias de amostragem mostra diminuição na quantidade de material particulado durante os finais de semana, dias em que há uma diminuição no número de ônibus trafegando na área.

5.2.3 Legislação

No Brasil, segundo a resolução CONAMA de 1994, existe apenas limites definidos para o MP10 para ambiente aberto que é de $150 \mu\text{g m}^{-3}$ por dia, não podendo ser excedido mais de uma vez por ano sendo $50 \mu\text{g m}^{-3}$ a média anual.

Em 2008 o estado de São Paulo, com a participação de representantes de diversos setores, iniciou uma revisão dos padrões de qualidade do ar, baseando-se nas diretrizes estabelecidas pela Organização Mundial da Saúde (OMS). Este processo ocasionou na publicação do Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013. Neste está previsto que a concentração máxima permitida de MP10 é de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ por dia e a de MP2,5 de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ por dia porém, a implantação destes padrões mais rigorosos será realizada em etapas.

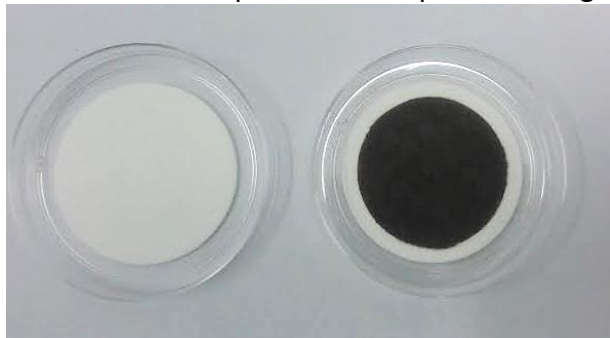
A OMS define que para o MP2,5 o limite diário é de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ e o anual de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ e para o MP10 o limite de $20 \mu\text{g m}^{-3}$ e $50 \mu\text{g m}^{-3}$ anual e diário, respectivamente. Os valores encontrados no terminal urbano central de Londrina ficaram abaixo desses limites para o MP10. Porém, para o MP2,5, os valores foram acima dos indicados pela OMS, o que é, no mínimo, preocupante para trabalhadores e usuários que permanecem diariamente no local.

Ainda existe a questão da relação entre a saúde humana e a constituição química específica das partículas, devido à complexa mistura de compostos presentes no material particulado e que ainda não é completamente definido (GRIFFIN, 2013).

5.3 BLACK CARBON

O primeiro indício de que há um alto nível de *black carbon* no material particulado coletado é a coloração dos filtros pós coletas. É possível observar (Figura 12) que a área de impactação nos filtros adquire uma coloração consideravelmente escura.

Figura 12. Filtro branco à esquerda e filtro pós amostragem à direita.



Fonte: Próprio autor.

Esses indícios são confirmados após as análises que resultou em uma concentração elevada de *black carbon* coletado no local. A tabela 5 mostra as concentrações e o desvio padrão das medidas de *black carbon* nas frações de MP analisadas para as duas campanhas.

Na campanha B5 foi obtida a concentração média de *BC* de $18,3 \pm 6,3 \mu\text{g m}^{-3}$ na fração <MP1,0 e $18,9 \pm 2,5 \mu\text{g m}^{-3}$ na fração <MP2,5. Em termos percentuais, a fração MP1,0 correspondeu a 97% desta faixa de tamanho. Observou-se ainda que as menores concentrações de *BC* ocorreram na amostragem realizada no domingo (27/04/2014).

Na campanha B6 foi obtida a concentração média de *BC* de $24,8 \pm 6,3 \mu\text{g m}^{-3}$ na fração <MP1,0, na fração <MP2,5 o resultado foi de $25,2 \pm 6,2 \mu\text{g m}^{-3}$ e na fração <MP10 a média de $26,2 \pm 9 \mu\text{g m}^{-3}$. Em termos percentuais, a fração MP1,0 correspondeu a 98% em relação ao MP2,5 e 95% do MP10. Como na campanha B5, as menores concentrações de *BC* ocorreram na amostragem realizada no domingo (30/08/2014).

Tabela 5. Concentrações e desvio padrão correspondente às concentrações de *black carbon* analisadas na primeira e na segunda campanha.

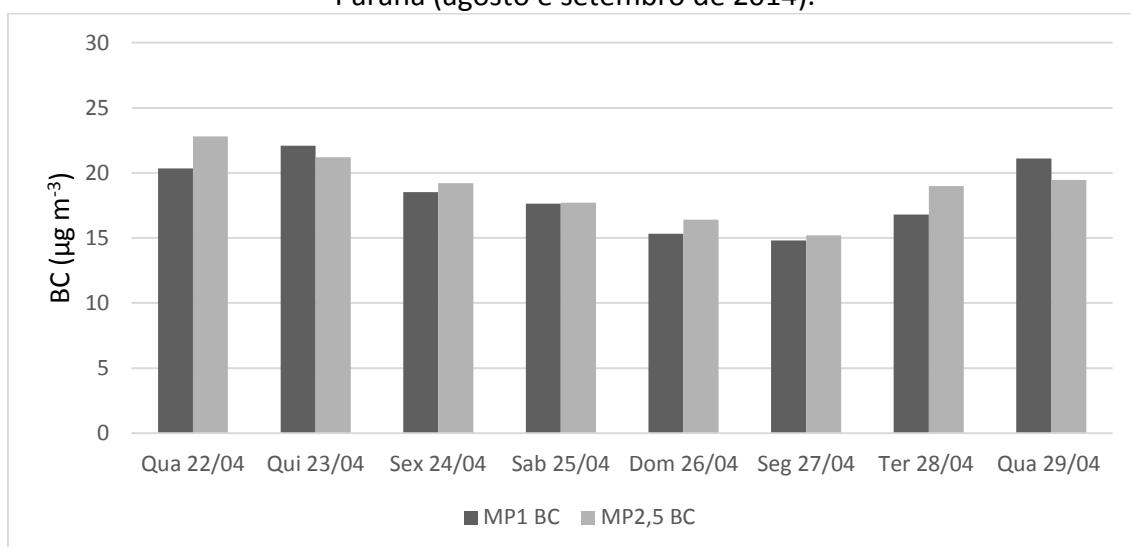
Dia (abr 2014)	<i>Black carbon</i> em $\mu\text{g m}^{-3}$ (Campanha B5)		
	MP1,0	MP2,5	
22	20,3	22,8	
23	22,1	21,2	
24	18,5	19,2	
25	17,6	17,7	
26	15,3	16,4	
27	14,8	15,2	
28	16,8	19,0	
29	21,1	19,4	
Média	18,3	18,9	
Desvio padrão	2,7	2,4	
Dia (ago - set 2014)	<i>Black Carbon</i> em $\mu\text{g m}^{-3}$ (Campanha B6)		
	MP1,0	MP2,5	MP10
26	22,8	24,2	21,7
27	26,6	28,3	24,6
28	25,3	23,8	25,0
29	21,2	21,8	21,7
30	15,6	16,1	15,9
31	20,2	20,6	20,6
01	34,6	34,8	41,5
02	32,2	32,1	38,8
Média	24,8	25,2	26,2
Desvio padrão	6,3	6,2	9,0

Fonte: Próprio autor.

Considerando a média da concentração em massa das frações fina e grossa nas campanhas B5 e B6 e relacionando com as concentrações de *BC* verificou-se que o *black carbon* representou 85% em relação à fração fina e 62% em relação a fração grossa. Apesar dos dados obtidos para o *black carbon* serem aproximados foi possível confirmar sua contribuição nas frações mais finas de material particulado.

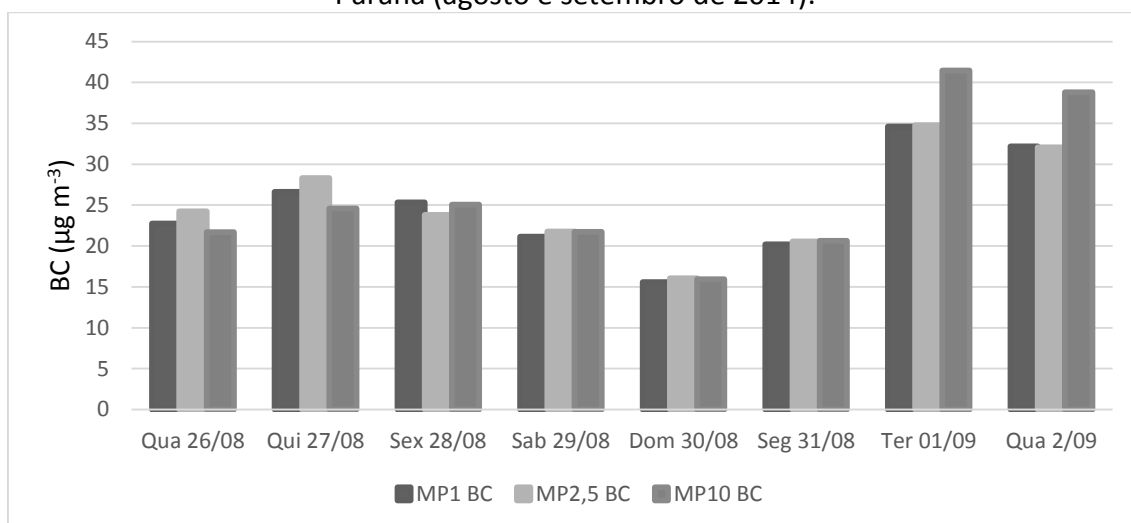
Para melhor ilustração são apresentados os resultados nas Figuras 13 e 14. Observando o perfil comparativo entre as concentrações encontradas nas frações coletadas nas campanhas B5 e B6 evidencia-se que as mesmas mantiveram uma variação diária e valores de concentração aproximados. Cabe aqui ressaltar que a presença majoritária do *BC* na fração mais fina do *MP* proveniente de queima de combustível, no caso bicomcombustível, deve ser melhor ainda investigado considerando o impacto no ambiente e na saúde humana.

Figura 13 Perfil diário de concentrações de black carbon ($\mu\text{g m}^{-3}$) encontrado nas duas frações de MP coletado na campanha B5 no Terminal de ônibus urbano de Londrina, Paraná (agosto e setembro de 2014).



Fonte: Próprio autor.

Figura 14. Perfil diário de concentrações de *black carbon* ($\mu\text{g m}^{-3}$) encontrado nas três frações de MP coletado na campanha B6 no Terminal de ônibus urbano de Londrina, Paraná (agosto e setembro de 2014).



Fonte: Próprio autor.

5.4 ÂNIONS MAJORITÁRIOS

A média das concentrações dos ânions encontrados nas amostras são apresentados na tabela 6. O cloreto foi o de menor concentração, variando de 0,05 a 0,38 $\mu\text{g m}^{-3}$ no MP fino e de 0,29 a 0,47 $\mu\text{g m}^{-3}$ no MP10. O nitrato variou de 0,21 a 1,37 $\mu\text{g m}^{-3}$ no MP fino e de 0,36 a 1,37 $\mu\text{g m}^{-3}$ no MP10. O sulfato foi o ânion obtido em maior

concentração, variou de 0,42 a 1,94 $\mu\text{g m}^{-3}$ no MP fino e 1,02 a 4,29 $\mu\text{g m}^{-3}$ no MP10, chegando a ter, em média, até 2 vezes a concentração do nitrato, o que indica que ainda existe impacto do enxofre presente na composição do combustível utilizado pelos ônibus circulando em Londrina. No trabalho de Martins et al. (2012), realizado no mesmo local, porém com combustível sendo o B3, encontrou-se a média de 8 $\mu\text{g m}^{-3}$ para o nitrato e 1,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ para o sulfato no MP grosso. Essas mesmas médias encontradas nesse trabalho foram respectivamente 1,07 $\mu\text{g m}^{-3}$ e 2,6 $\mu\text{g m}^{-3}$. Comparativamente, houve um aumento de sulfato e diminuição de nitrato.

Tabela 6. Média das concentrações com o desvio padrão e intervalo de concentração dos ânions obtidos na primeira e na segunda campanha de coleta realizadas.

Campanha B5						
Espécies ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP1,0		MP2,5			
	Média \pm DV	Min-max	Média \pm DV	Min-max	Média \pm DV	Min-max
Cloreto	0,16 \pm 0,09	0,06 - 0,32	0,21 \pm 0,12	0,05 - 0,38		
Nitrato	0,49 \pm 0,26	0,21 - 1,03	0,58 \pm 0,24	0,27 - 1,10		
Sulfato	1,04 \pm 0,41	0,67 - 1,92	1,08 \pm 0,34	0,78 - 1,78		
Campanha B6						
Espécies ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MP1,0		MP2,5		MP10	
	Média \pm DV	Min-max	Média \pm DV	Min-max	Média \pm DV	Min-max
Cloreto	0,22 \pm 0,04	0,15 - 0,23	0,21 \pm 0,05	0,13 - 0,27	0,38 \pm 0,06	0,29 - 0,47
Nitrato	0,78 \pm 0,32	0,35 - 1,32	0,81 \pm 0,32	0,35 - 1,37	1,07 \pm 0,41	0,36 - 1,37
Sulfato	1,15 \pm 0,56	0,42 - 1,94	1,25 \pm 0,55	0,53 - 1,83	2,36 \pm 1,03	1,02 - 4,29

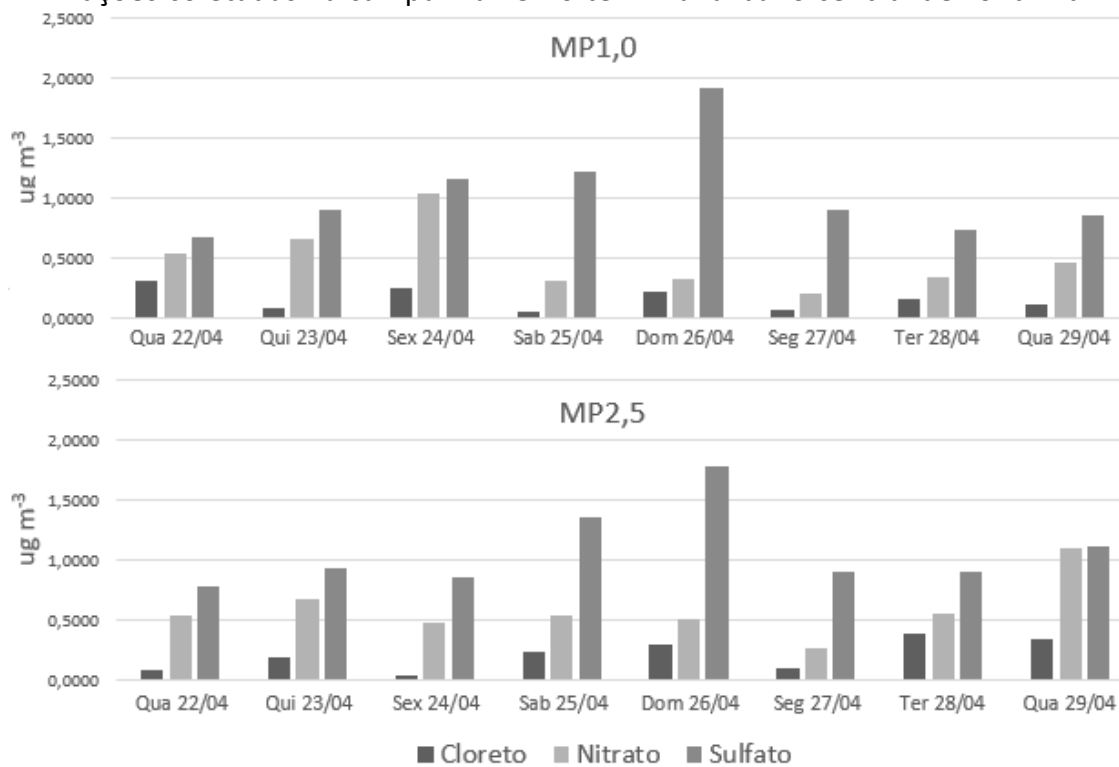
Fonte: Próprio autor.

A somatória dos ânions representou 8,3% da massa do MP fino e 9,1% do MP grosso, relacionando esses percentuais se encontra que 91% da massa de ânions está contida na fração mais fina do material particulado.

A Figura 15 e 16 mostra o perfil diário para as frações coletadas nas campanhas B5 e B6 respectivamente. É observada a mesma tendência entre as concentrações dos ânions na fração fina nas duas campanhas. Nesta fração ocorre um pico nas concentrações dos ânions no final da semana e uma diminuição nas concentrações de domingo para segunda, indicando que há uma acumulação de poluentes durante a semana e uma dissipação no domingo, dia em que há uma diminuição no número de veículos em circulação no interior do terminal. Pode-se observar uma discrepância entre o perfil do MP10 e os perfis do MP fino, que provavelmente está relacionada ao fato de

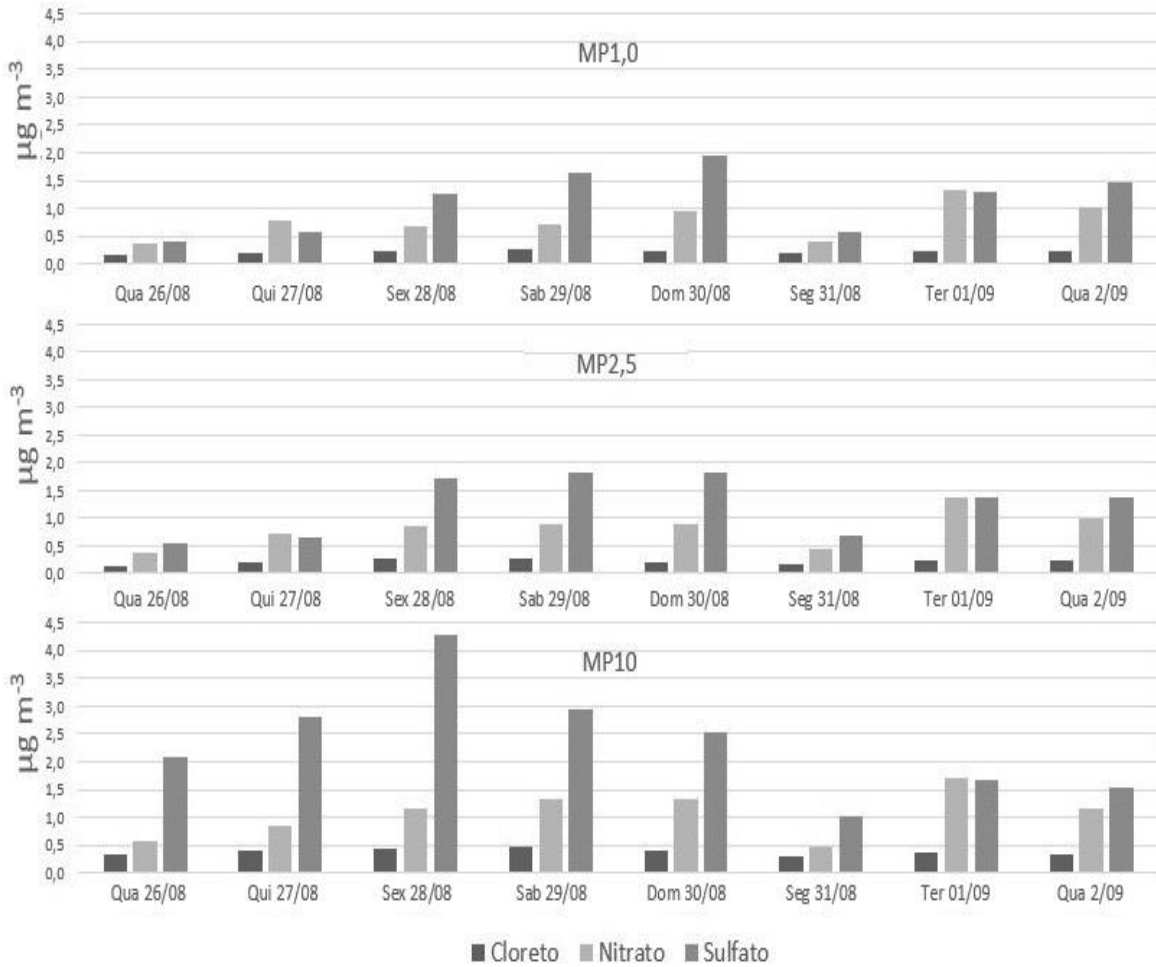
que a composição do MP grosso, ao contrário da do MP fino, sofre influência de outras fontes, como por exemplo da ressuspensão de partículas e poeira.

Figura 15 Perfil diário de concentrações dos ânions majoritários contidos nas duas frações coletadas na campanha B5 no terminal urbano central de Londrina.



Fonte: Próprio autor.

Figura 16. Perfil diário de concentrações dos ânions majoritários contidos nas três frações coletadas na campanha B6 no terminal urbano central de Londrina.



Fonte: Próprio autor.

Observando as Figuras 10, 14 e 16 nota-se que o aumento da concentração em massa de MP10 foi acompanhado do aumento da concentração do íon sulfato mas não da concentração de *black carbon* indicando que possivelmente a fonte para sulfato e MP10 neste dia não foi exclusivamente proveniente da queima de combustível em estudo (B6).

5.5 CÁLCULO DAS RAZÕES DE DIAGNÓSTICO

Vários estudos demonstraram que a razão de diagnóstico (RD) entre as massas de nitrato e sulfato ($\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$) pode ser utilizada para avaliar a contribuição de fontes móveis e estacionárias de enxofre e nitrogênio na atmosfera (XU *et al.*, 2012; LAI *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2006; YAO *et al.*, 2002). Observou-se que quanto maior a RD das concentrações de $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ houve predominância das fontes móveis sobre as fontes

estacionárias de emissão de poluentes. (ARIMOTO *et al.*,1996), já que o íon NO_3^- é um conhecido poluente emitido por veículos.

Neste trabalho, como a fonte é identificável que permite a obtenção de assinatura para a queima do combustível sendo utilizado, foram calculadas as razões de diagnóstico para o par $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$. A Tabela 7 apresenta os valores das RD calculadas nas campanhas B5 e B6 no interior do terminal de ônibus.

Tabela 7 Razões de diagnóstico calculadas para $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ nas frações fina e grossa nas campanhas B5 e B6.

Campanha B5		
MP1.0		MP2,5
$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$		$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$
0,5		0,54
Campanha B6		
MP1.0	MP2,5	MP10
$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$
0,68	0,65	0,45

Fonte: Próprio autor.

O maior valor da razão no MP fino sugere uma maior influência de fontes móveis nessa fração.

Em comparação com estudos anteriores os valores encontrados no terminal urbano central de Londrina foram menores que os valores encontrados no trabalho de Mkoma *et al.*(2014), realizado no terminal da Lapa na Bahia, que obteve 1,67 para o MP2,5. O que mostra um maior teor de nitrato em relação ao sulfato no local. Indicando que há uma diferença na composição do ar coletado no terminal urbano em Londrina.

Em comparação com campanhas realizadas em cidades foi encontrado que a razão $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ para MP2,5 foi muito menor para o centro de Los Angeles (2) (KIM *et al.*, 2000) e próximos dos valores encontrados nas cidades de Guangzhou (0.79) (TAN *et al.*, 2009), Pequim (0.71) (WANG *et al.*, 2005), e Xangai (0.64) (WANG *et al.*, 2006), cidades com intenso tráfego de veículos.

6 CONCLUSÕES

Após uma lavagem intensiva a utilização dos filtros de fibra de vidro mostrou-se adequada para a recuperação dos analitos de interesse.

Durante os períodos de amostragem no interior do terminal urbano de ônibus o sulfato foi o íon determinado em maior concentração, tanto nas frações fina como na grossa, seguido pelo nitrato e cloreto. A alta porcentagem de concentração dos ânions (92%) e de massa (70%) do MP fino em relação ao MP grosso indica que o ambiente é impactado primariamente por material particulado proveniente da queima do bicomcombustível nos ônibus.

Apesar da fonte de emissão no local ser identificável a razão diagnóstico e a correlação entre o MP fino e grosso mostrou que a fração grossa pode sofrer influência de outras fontes. A razão se mostrou relativamente alta comparada a trabalhos realizados em cidades que possuem tráfego intenso de veículos.

O *black carbon* foi encontrado principalmente na fração fina, o que é motivo de preocupação não só em relação à sua influência quanto ao aquecimento global como também com a saúde. Estudos como esse são importantes pois permitem observar as diferenças das emissões em tempo real na medida em que novos combustíveis e novas misturas são introduzidas no abastecimento da frota veicular de um país e como isso poder inferir sobre o impacto no ambiente local e de uma região.

REFERÊNCIAS

- ALVES, C. A. **Origem e composição da matéria orgânica presente nos aerossóis atmosféricos.** (Doutorado em Ciências Aplicadas ao Ambiente) - Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro. Aveiro, 2001.
- ALVES, C. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, p. 859- 870, 2005.
- AMANN, M.; KLIMONT, Z.; Wagner, F.; Regional and Global Emissions of Air Pollutants: Recent Trends and Future Scenarios. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 38, p. 31-55, 2013.
- ANP. Agência Nacional de Petróleo, **Gás Natural e Biocombustíveis**; 2012. <www.anp.gov.br>, Acessado em: 16 nov. 2014.
- ARBEX, M.A.; MARTINS, L.C.; DE OLIVEIRA, R.C.; PEREIRA, L.A.A.; ARBEX, F.F.; CANÇADO, J.E.D.; SALDIVA, P.H.N.; BRAGA, A.L.F.; Air pollution from biomass burning and asthma hospital admissions in a sugar cane plantation area in Brazil. *Journal Epidemiol. Community Health*, v. 61, p. 395-400, 2007.
- ARIMOTO R.; DUCE R.A.; SAVOIE D.L.; PROSPERO J.M.; TALBOT R.; CULLEN J.D.; TOMZA U.; Lewis N.F.; Ray B.J.; Relationships among aerosol constituents from Asia and the North Pacific during PEM-West A. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 101(D1), p. 2011-2023, 1996.
- BARONCELLI, F.; OLIVEIRA, L. S.; PATACA, L. C. M.; AFONSO, R. J. C. F.; Avaliação da potencialidade carcinogênica das partículas inaláveis presentes na atmosfera da região central de Belo Horizonte. In: Seminário de automação e instrumentação aplicadas ao meio ambiente, 1999, Belo Horizonte. **Automação e instrumentação aplicadas ao meio ambiente**. Belo Horizonte: ISA, p. 48-57, 1999
- BIKAS, G.; ZERVAS, E.; Nonregulated Pollutants Emitted from Euro 3 Diesel Vehicles as a Function of Their Mileage. **Energy & Fuels**, v. 21, p. 2731-2736, 2007.
- BILKIS, A. B.; ANWAR, H.; GOLAM, S.; SWAPAN, K. B.; MD, N.; NURUN, N.; ZOHIR, C.; Philip, K. H.; Sources of Carbonaceous Materials in the Airborne Particulate Matter of Dhaka. **Asian Journal of Atmospheric Environment**, v. 5, p. 237-246, 2011.
- BISWAS, S. K.; TARAFDAR, S. A.; ISLAM, A.; KHALIQUZZAMAN, M.; TERVAHATTU, H.; KUPIAINEN, K., Impact of Unleaded Gasoline Introduction on the Concentration of Lead in the Air of Dhaka, Bangladesh. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 53, p. 1355-1362, 2003.

BISWAS, S.; HU, S.; VERMA, V.; HERNER, J. D.; ROBERTSON, W. H.; AYALA, A.; SIOUTAS, C., Physical properties of particulate matter (PM) from late model heavy-duty diesel vehicles operating with advanced PM and NO_x emission control technologies. **Atmospheric Environment**, v. 22, p. 5622-5634, 2008

BOND, T.; 'Testimony for the Hearing on Black Carbon and Climate Change', **Testimony to the House Committee on Oversight and Government Reform, October**, v. 18, p. 16, 2007.

BÜNGER, J.; KRAHL, J.; MUNACK, A.; RUSCHEL, Y.; SCHRODER, O.; EMMERT, B.; WESTPHAL, G.; MULLER, M.; HALLIER, E.; BRUNING, T. Strong mutagenic effects of diesel engine emissions using vegetable oil as fuel. **Archives of Toxicology**, New York, v. 81, p. 599-603, 2007.

CHARLSON, R. J.; LANGNER, J.; RODHE, H.; LEOVY, C. B.; WARREN, S. G. Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols. **Tellus A**, v. 43, p. 152-163, 1991.

CHOW, J. C.; WATSON, J. G.; FUJITA, E. M.; LU, Z.; LAWSON, D. R.; ASHBAUGH, L. L., Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the Southern California air quality study. **Atmospheric Environment**, v. 28, p. 2061-2080. 1994.

COHEN, D.D.; STELCER, E.; GARTON, D.; Crawford, J.; Fine Particle Characterization, Source Apportionment and Long- range Dust transport into the Sydney Basin: A Long Term Study between 1998 and 2009. **Atmospheric Pollution Research**, v. 2, p. 182–189 2011.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Padrões Nacionais de Qualidade do Ar**, 1990. Disponível em:
<<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=100>> Acessado em: 16 nov. 2014.

CORREA, S.M.; ARBILLA, G.; Aromatic hydrocarbons emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 6821–6826, 2006.

CORREA, S.M.; ARBILLA, G.; Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 769–775, 2008.

DETRAN. Departamento de Trânsito do Paraná. **Crescimento da frota de veículos no Paraná desacelerou em 2014**. Disponível em:
<<http://www.detran.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=1453>>. Acesso em: 1 jun. 2014.

DETRAN. Departamento de Trânsito do Paraná. **Frota flex cresce 25% ao ano no Paraná e será maior que a gasolina até 2020**. Disponível em:
<<http://www.detran.pr.gov.br/modules/noticias/article.php?storyid=1503>>. Acesso em: 1 jun. 2014.

EDWARDS, J. D.; OGREN, J. A.; WEISS, R. E.; CHARLSON, R. J., Particulate air pollutants: A comparison of British "Smoke" with optical absorption coefficient and elemental carbon concentration. **Atmospheric Environment**, v. 17, p. 2337-2341, 1967.

Environmental Protection Agency, 2006. **Airborne Particulates**. Queensland Government. Disponível em:
<<http://www.australiancoalalliance.com/Information/Airborne%20particulates%20-%20EPA.pdf>> Acesso em: 20 jan. 2015.

Environmental Protection Agency, **A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions**, 2002. Disponível em:
<<http://www.epa.gov/otaq/models/analysis/biodsl/p02001.pdf>> Acesso em: 16 nov. 2014.

ERVENS, B.; TURPIN, B. J.; WEBER, R. J. Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies. **Atmospheric Chemical Physics**, v. 11, p. 11069 - 11102, 2011.

FLANNER, M. G.; ZENDER, C. S.; RANDERSON, J. T., RASCH, P. J., Present-day climate forcing and response from black carbon in snow. **Journal of Geophysical Research-Atmospheres**, 112(D11), 2007.

FREITAS A.D.M.; SOLCI M.C.; Caracterização do MP10 e MP2,5 e distribuição por tamanho de cloreto, nitrato e sulfato em atmosfera urbana e rural de Londrina. **Química Nova**, v. 32, p. 1750-1754, 2009.

Fundação Getúlio Vargas (FGV), **Biodiesel and its contribution to brazilian development**. Disponível em:
<<http://fgvenergia.fgv.br/sites/fgvenergia.fgv.br/files/ubrabiio.pdf>> Acesso em: 16 nov. 2014.

GOMISCEK, B.; HAUCK, H.; STOPER, S.; PRINING, O.; Spatial and temporal variations of MP1, MP2.5, MP10 and particle number concentration during the AUPHET-project. **Atmospheric Environment**, v. 38, p. 3917- 3934. 2004

GUARIEIRO, L. L. N.; VASCONCELLOS, P. C.; SOLCI, M. C.; Poluentes atmosféricos provenientes da queima de combustíveis fósseis e biocombustíveis: uma breve revisão. **Virtual Química**, Niterói, v. 3, p. 434-445, 2011.

GRIFFIN, R.J., **The sources and impacts of tropospheric particulate matter**. Disponível em: <<http://www.nature.com/scitable/knowledge/library/thesources-and-impacts-of-tropospheric-particulate-102760478>> Acesso em: 22 fev. 2015.

HANSEN, J.; SATO, M.; RUEDY, R.; Radiative forcing and climate response. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 102, p. 6831-6864, 1997.

HINDS, W. C.; Aerosol properties. In: **Aerosols Handbook, Measurement, Dosimetry, and Health Effects**. 1. ed. Los Angeles: CRC Press. 2005. p. 19 – 34.

HINDS, W. C.; **Aerosol technology: properties, behavior and measurement of airborne particles**. 2. ed. New York: Willey Interscience Publication, 1998.

IGNOTTI, E.; HACION, S. S.; SILVA, A. M. C.; JUNGER, W. L.; CASTRO, H. Efeitos das queimadas na Amazônia: método de seleção dos municípios segundo indicadores de saúde. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 10, p. 453-464, 2007.

IPCC, 2013: Climate Change 2013: **The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [STOCKER, T.F., D. QIN, G.-K. PLATTNER, M. TIGNOR, S.K. ALLEN, J. BOSCHUNG, A. NAUELS, Y. XIA, V. BEX AND P.M. MIDGLEY (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, p. 1535

JACOBSON, M.Z., Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. **Nature**, v. 409, p. 695-697, 2001.

JALALUDIN, B.B.; O'TOOLE, B.I.; LEEDER, S.R., Acute effects of urban ambient air pollution on 563 respiratory symptoms, asthma medication use, and doctor visits for asthma on a cohort of 23 564 Australian children. **Environmental Research**, v. 95 (1), p. 32-42, 2004

JOHANSSON, P., **Oil-related particle emissions from diesel engines**. (Department of Machine Design), Royal Institute of Technology Sweden, 2008.

KAPPOS, A.D., BRUCKMANN, P., EIKMANN, T., ENGLERT, N., HEINRICH, U., HÖPPE, P., KOCH, E., KRAUSE, G.H.M., KREYLING, W.G., RAUCHFUSS, K., ROMBOUT, P., SCHULZ-KLEMP, V., THIEL, W.R., WICHMANN, H.E., Health effects of particles in ambient air. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 4, p. 399-407, 2004

KIM, B.M.; TEFFERA, S.; ZELDIN, M.D.; Characterization of PM2.5 and PM10 in the south coast air basin of southern California. Part 1—spatial variations. **J. Air Waste Management Association**, v. 50, p. 2034–2044, 2000.

KITTELSON, D.B.; Engines and nanoparticles: A review. **Aerosol Science**, v. 29(5/6), p. 575–588, 1998.

KUPIAINEN, K.; KLIMONT, Z., Primary emissions of fine carbonaceous particles in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 41, p. 2156-2170, 2007.

LAI, S.-C.; ZOU, S.-C.; CAO, J.-J.; LEE, S.-C.; HO, K.-F., Characterizing ionic species in PM2.5 and PM10 in four Pearl River Delta cities, South China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, p. 939-947, 2007.

MARTINS, L.D.; SILVA JR, C.R.; SOLCI, M.C.; PINTO, J.P.; SOUZA, D.Z.; VASCONCELLOS, P.C.; GUARIEIRO, A.L.N.; GUARIEIRO, L.L.N.; SOUSA, E.T.; ANDRADE, J.B., Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 184, p. 2663-2676, 2012.

MARQUEZINI, F. **Caracterização do material particulado atmosférico (MP1,0 e MP2,5) quanto ao conteúdo aniônico inorgânico em ambientes aberto e fechado.** (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, 2012.

MEREFIELD, J., Dust to Dust. **New Scientist**, v. 175, p. 1-4, 2002.

MERRITT, P. M.; ULMET, V.; MCCORMICK, R. L.; MITCHELL, W. E.; BAUMGARD, K. J. Regulated and unregulated emissions comparison for three tier II non-road diesel engines operating on ethanol–diesel blends. **SAE International**, Warrendale, 2005.

MKOMA, S. L.; DA ROCHA, G. O.; REGIS, A. C. D.; DOMINGOS, J. S. S.; SANTOS, J. V. S.; DE ANDRADE, S. J.; CARVALHO, L. S.; DE ANDRADE, J. B., Major ions in PM2.5 and PM10 released from buses: The use of diesel/biodiesel fuels under real conditions. **Fuel**, v. 115, p. 109-117, 2014.

MONKS, P. S.; GRANIER, C.; FUZZI, S.; STOHL, A.; WILLIAMS, M. L.; AKIMOTO, H.; AMANN, M.; BAKLANOV, A.; BALTENSPERGER, U.; BEY, I.; BLAKE, N.; BLAKE, R. S.; CARSLAW, K.; COOPER, O. R.; DENTENER, F.; FOWLER, D.; FRAGKOU, E.; FROST, G. J.; GENEROSO, S.; GINOUX, P.; GREWE, V.; GUENTHER, A.; HANSSON, H. C.; HENNE, S.; HJORTH, J.; HOFZUMAHAUS, A.; HUNTRIESER, H.; ISAKSEN, I. S. A.; JENKIN, M. E.; KAISER, J.; KANAKIDOU, M.; KLIMONT, Z.; KULMALA, M.; LAJ, P.; LAWRENCE, M. G.; LEE, J. D.; LIOUSSE, C.; MAIONE, M.; MCFIGGANS, G.; METZGER, A.; MIEVILLE, A.; MOUSSIOPOULOS, N.; ORLANDO, J. J.; O'DOWD, C. D.; PALMER, P. I.; PARRISH, D. D.; PETZOLD, A.; PLATT, U.; PÖSCHL, U.; PRÉVÔT, A. S. H.; REEVES, C. E.; REIMANN, S.; RUDICH, Y.; SELLEGRI, K.; STEINBRECHER, R.; SIMPSON, D.; TEN BRINK, H.; THELOKE, J.; VAN DER WERF, G. R.; VAUTARD, R.; VESTRENG, V.; VLACHOKOSTAS, CH.; VON GLASOW, R. Atmospheric composition change - global and regional air quality. **Atmospheric Environment**, v. 43, p. 5268- 5350, 2009.

MYHRE, G.; MYHRE, C. E. L.; SAMSET, B. H.; STORELVMO, T. Aerosols and their relation to global climate and climate sensitivity. **Nature Education Knowledge**, v. 4(5), p. 7, 2013.

RAASCHOU-NIELSEN, O.; ANDERSEN, Z. J.; BEELEN, R.; SAMOLI, E.; STAFOGGIA, M.; WEINMAYR, G.; HOFFMANN, B.; FISCHER, P.; NIEUWENHUIJSEN, M. J.; BRUNEKREEF, B.; XUN, W. W.; KATSOUYANNI, K.; DIMAKOPOULOU, K.; SOMMAR, J.; FORSBERG, B.; MODIG, L.; OUDIN, A.; OFTEDAL, B.; SCHWARZE, P. E.; NAFSTAD, P.; DE FAIRE, U.; PEDERSEN, N. L.; ÖSTENSON, C.-G.; FRATIGLIONI, L.; PENELL, J.; KOREK, M.; PERSHAGEN, G.; ERIKSEN, K. T.; SØRENSEN, M.; TJØNNELAND, A.; ELLERMANN, T.; EEFTENS, M.; PEETERS, P. H.; MELIEFSTE, K.; WANG, M.; BUENO-DE-MESQUITA, B.; KEY, T. J.; DE HOOGH, K.; CONCIN, H.; NAGEL, G.; VILIER, A.; GRIONI, S.; KROGH, V.; TSAI, M.-Y.; RICCERI, F.; SACERDOTE, C.; GALASSI, C.; MIGLIORE, E.; RANZI, A.; CESARONI, G.; BADALONI, C.; FORASTIERE, F.; TAMAYO, I.; AMIANO, P.; DORRONSORO, M.; TRICHOPOULOU, A.; BAMIA, C.; VINEIS, P.; HOEK, G., Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: prospective analyses from the European Study of Cohorts for Air Pollution Effects (ESCAPE). **The Lancet Oncology**, v. 14, p. 813-822, 2013.

RAMANATHAN, V.; CARMICHAEL, G., 'Global and regional climate changes due to black carbon'. **Nature Geoscience**, v. 1, p. 221–227, 2008.

RAMANATHAN, V.; XU, Y., The Copenhagen Accord for limiting global warming: Criteria, constraints, and available avenues. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 107, p. 8055-8062, 2010.

REISS, R.; ANDERSON, E. L.; CROSS, C. E.; HIDY, G.; HOEL, D.; MCCLELLAN, R.; Evidence of Health Impacts of Sulfate-and Nitrate-Containing Particles in Ambient Air. **Inhalation Toxicology**, v. 19, p. 419-449, 2007.

RISTOVSKI, Z.D.; JAYARATNE, E.R.; M.; LIM, AYOKO, G.A.; MORAWSKA, L., Influence of Diesel Fuel Sulfur on Nanoparticle Emissions from City Buses. **Environmental Science & Technology**, v. 40, p. 1314-1320, 2006

TAN, J.-H.; DUAN, J.-C.; CHEN, D.-H.; WANG, X.-H.; GUO, S.-J.; BI, X.-H.; SHENG, G.-Y.; HE, K.-B.; FU, J.-M., Chemical characteristics of haze during summer and winter in Guangzhou. **Atmospheric Research**, v. 94, p. 238-245, 2009.

USEPA, **UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY –2011**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/>>. Acesso em: 20 jan. 2015.

WANG, Y.; ZHUANG, G.S.; TANG, A.H.; YUAN, H.; SUN, Y.L.; CHEN, S.; ZHENG, A.H., The ion chemistry and the source of PM_{2.5} aerosol in Beijing. **Atmospheric Environment**, v. 39, p. 3771–3784, 2005.

WANG, Y.; ZHUANG, G.; ZHANG, X.; HUANG, K.; XU, C.; TANG, A.; CHEN, J.; AN, Z., The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM_{2.5} and TSP aerosol in Shanghai. **Atmospheric Environment**, v. 40(16), p. 2935-2952, 2006

WEBB, M. J.; LAMBERT, F. H.; GREGORY, J. M. Origins of differences in climate sensitivity, forcing and feedback in climate models. **Climate Dynamics**, v. 40, p. 677-707, 2013.

WHO, **Air quality guidelines, 2005**. Disponível em: <http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0005/78638/E90038.pdf> Acesso em: 16 nov. 2014.

WHO, **World Health Organization, 2012**. Disponível em: <http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/en/index.html> Acesso em: 16 nov. 2014.

XU, L.; CHEN, X.; CHEN, J.; ZHANG, F.; HE, C.; ZHAO, J.; YIN, L., Seasonal variations and chemical compositions of PM_{2.5} aerosol in the urban area of Fuzhou, China. **Atmospheric Research**, v. 104–105, p. 264-272, 2012.

YAO, X.; CHAN, C.K.; FANG, M.; CADLE, S.; CHAN, T.; MULAWA, P.; HE, K.; YE, B., The water-soluble ionic composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. **Atmospheric Environment**, v. 36(26), p. 4223-4234, 2002

YIN, J.; ALLEN, A. G.; HARRISON, R. M.; JENNINGS, S. G.; WRIGHT, E.; FITZPATRICK, M.; HEALY, T.; BARRY, E.; CEBURNIS, D.; MCCUSKER, D., Major component composition of urban PM10 and PM2.5 in Ireland. **Atmospheric Research**, v. 78, p. 149-165, 2005.