UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ARTES CIÊNCIAS E HUMANIDADES

Francisco Daniel Mota Lima

Quantificação e caracterização físico-química do material particulado fino ($MP_{2,5}$): queima de biomassa em fornos de pizzaria na cidade de São Paulo

São Paulo-SP
2015

Francisco Daniel Mota Lima

Quantificação e caracterização físico-química do material particulado
fino (MP_{2,5}): queima de biomassa em fornos de pizzaria na cidade
de São Paulo

Dissertação apresentada à Escola
de Artes Ciências e Humanidades
da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre
em Ciências

Programa de Pós-Graduação em
Sustentabilidade

Linha de Pesquisa: Ciência e
Tecnologia Ambiental

Orientador: Profa. Dra.
Regina Maura de Miranda

[VERSÃO CORRIGIDA]

São Paulo-SP

2015

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

CATALOGAÇÃO-NA-PUBLICAÇÃO

(Universidade de São Paulo. Escola de Artes, Ciências e Humanidades. Biblioteca)

Lima, Francisco Daniel Mota

Quantificação e caracterização físico-química do material particulado fino (MP 2,5) : queima de biomassa em fornos de pizzaria na cidade de São Paulo / Francisco Daniel Mota Lima ; orientadora, Regina Maura de Miranda. – São Paulo, 2015

140 f. : il

Dissertação (Mestrado em Ciências) - Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade, Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo

Versão corrigida

1. Poluição atmosférica - Análise físico-química - São Paulo (SP). 2. Lenha - Uso - Aspectos ambientais - São Paulo (SP). 3. Biomassa - Uso - Aspectos ambientais - São Paulo (SP). 4. Forno a lenha - Aspectos ambientais - São Paulo (SP). I. Miranda, Regina Maura de, orient. II. Título

CDD 22.ed. – 363.73920981611

Nome: LIMA, Francisco Daniel Mota

Título: Quantificação e caracterização físico-química do material particulado fino (MP_{2,5}): queima de biomassa em fornos de pizzaria na cidade de São Paulo

Dissertação apresentada à Escola de Artes
Ciências e Humanidades da Universidade
de São Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

A minha família, em especial aos meus
queridos pais por todos os valores e
ensinamentos, a minha eterna gratidão

Agradecimentos

Primeiramente, a Deus, por me proporcionar a vida e possibilitar vivenciar as diversas experiências;

Agradeço a minha orientadora, Profa. Dra. Regina Maura de Miranda pela orientação e parceria, pela confiança em mim depositada, muitos conhecimentos passados, estímulos e a permanente colaboração para o desenvolvimento do trabalho. O meu muito obrigado;

Ao Prof. Dr. Sérgio Almeida Pacca, pela presença no exame de qualificação, por todo o auxílio ao longo do mestrado e pela disponibilidade em participar da banca examinadora;

À Profa. Dra. Adalgiza Fornaro, pela presença no exame de qualificação, pelas valiosas sugestões e participação na banca examinadora;

Aos técnicos do LAPAT, obrigado Rosana e Cássio por todo o auxílio, colaboração e amizade ao longo dos anos;

Ao Isaac Jamil da microscopia eletrônica agradeço pelo grande auxílio com as micrografias;

Aos proprietários e funcionários das pizzarias aqui estudadas, pela cooperação na realização da parte experimental do estudo, foi fundamental;

A todos os amigos e colegas da EACH e IAG, em especial a Vânia, Helisson, Welton, Neildes, Érico e Bruna, pela amizade, colaboração e experiências compartilhadas;

Agradeço aos membros suplentes da banca examinadora pela disponibilidade
Agradeço aos professores, coordenador, colegas e secretária do Programa de Pós-Graduação em Sustentabilidade pela colaboração em diferentes pontos do trabalho;

À CAPES pela bolsa concedida;

Aos meus amigos, pelo incentivo e apoio nas minhas escolhas, mesmo que essas tragam o distanciamento físico, mas momentâneo;

Obrigado Cacá pelo total apoio, estímulo e paciência, você é fundamental para mais esse passo na minha vida;

Aos meus pais e irmãos por todo o apoio incondicional e serem tão presentes, vocês são essenciais na minha vida. O meu muito obrigado!

RESUMO

Lima, M. D. F. **Quantificação e caracterização físico-química do material particulado fino (MP_{2,5}): queima de biomassa em fornos de pizzaria na cidade de São Paulo.** 2015. Dissertação (mestrado)- Escola de Artes Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

A queima de biomassa em fornos de pizzaria se constitui como importante fonte de poluição do ar. Entre outros tipos de poluentes emitidos, o material particulado fino MP_{2,5} se destaca como o mais agressivo à saúde humana, além de poder interferir no balanço radiativo global. Objetiva-se, desta forma, através de estudo de caso em três pizzarias na cidade de São Paulo, quantificar e caracterizar o MP_{2,5} emitido pela queima da biomassa na área interna (*indoor*) e externa (junto à chaminé). Dentre as três pizzarias, duas fazem uso da lenha de eucalipto e a outra faz uso do briquete, formado a partir da compactação de pedaços de biomassa, serragem, bagaço e outros resíduos madeireiros. As amostras foram coletadas utilizando-se o amostrador Minivol. A análise do material foi realizada por meio de técnicas complementares: gravimetria (para a concentração em massa), refletância (para a concentração de *black carbon*), fluorescência de raios-X (para a concentração elementar) e utilização do microscópio eletrônico de varredura (MEV) (para identificar a morfologia do material particulado). Além disso, foram feitas inferências na saúde do trabalhador quanto à exposição ao MP_{2,5}, e por fim foi estimada as emissões de MP_{2,5} e *black carbon* dado o elevado número de pizzarias existentes na cidade de São Paulo. Os resultados apresentaram concentrações médias elevadas

de MP_{2,5}, 6171,14 g/m³ no ambiente externo, e 68,24 g/m³ no ambiente interno para as três pizzarias. A queima do briquete apresentou menores concentrações para MP_{2,5}. Os elementos químicos potássio, cloro e enxofre foram os mais representativos em termos de concentração. Os resultados para o MEV revelaram partículas com morfologia esférica individual, conglomerado de partículas esféricas, partículas achatadas com o formato de fibras, sobreposição de camadas e aglomerados de partículas com aspecto esponjoso. Embora no Brasil não exista padrão de exposição para o MP_{2,5} em ambiente interno, quando comparado com o padrão de exposição da Alemanha, as concentrações obtidas nas três pizzarias são superiores. Concentrações em massa de elementos prejudiciais à saúde como o cromo e zinco se mostraram demasiadamente elevadas. Os fatores de emissão para o MP_{2,5} e *black carbon* provenientes da queima da lenha foram 0,38g/kg e 0,23g/kg, respectivamente; e para o briquete 1,04g/kg e 0,37g/kg respectivamente. As emissões de MP_{2,5} e *black carbon* foram de 0,958t/ano e 0,340t/ano para a queima do briquete e 116,736t/ano e 70,656t/ano para a queima da lenha.

Palavras chave: Poluição do ar. Material particulado fino. Queima de biomassa em pizzaria. Briquete. Fluorescência de raios-X.

ABSTRACT

Lima, M. D. F. **The chemical quantification and characterization of fine particulate mass (PM_{2,5}): the burning of biomasses in pizza ovens within the city of São Paulo. 2015 Master's dissertation** - Escola de Artes Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. (School of Arts, Sciences and Humanities, University of São Paulo, São Paulo, 2015)

The burning of biomass in pizza ovens constitutes itself as an important source of air pollution. Compared with other types of pollutants emitted, the fine particulate matter PM_{2,5} highlights itself as one of the most aggressive to human health, besides the power to interfere with global radiative balance. Therefore, through the study of three São Paulo pizzerias, the quantification and characterization of PM_{2,5} emitted by the burning of biomass within internal areas and external (where chimney's were present). Among the three pizzerias, two used eucalyptus timber logs while the remaining other used wooden briquettes; formed by the compression of biomass: chips and shavings and other wood residue. Samples were collected using Minivol. The analysis of the material was completed via complementary techniques: gravimetrically (to establish mass concentration) Reflectance (to establish black carbon concentration) X-ray fluorescence (to establish element concentration) and the use of an electro-microscopic sweep (SEM) (to indentify the morphology of the particulate matter). Beyond this, inferences were made about the health of workers exposed to PM_{2,5}, by way of estimated emissions of PM_{2,5} due to the elevated number of pizzerias in São Paulo. The results from the three pizzerias revealed elevated average concentrations of PM_{2,5}, 6171,14 g/m³ in external areas and 68,24 g/m³ in internal areas. The burning of briquette revealed lower concentrations of PM_{2,5}. The chemical elements: potassium, chlorine and sulfur were the most represented in terms of concentration. The results of the SEM (electro-microscopic sweep) revealed particles with an individual and spherical morphology, the conglomeration of spherical particles, flattened particles in the formation of fibers, the overlapping of layers and the clustering of particles with sponge-like qualities. Although in Brazil there are no existing parameters for PM_{2,5} exposure in internal areas, when compared with the established exposure parameters in Germany, the concentrations obtained within the three pizzerias exceeded those parameters. Concentration en masse of elements dangerous to health such as chrome and zinc were shown to be excessive. The rate of emissions of PM_{2,5} and black carbon due to the burning of logs were 0,38g/kg and 0,23g/kg, respectively; and for briquettes were 1,04g/kg and 0,37g/kg, respectively. The emissions of PM_{2,5} and black carbon were from 0,958t/year to 0,340t/year in the burning of briquettes and from 116,736t/year to 70,656t/year in the burning of timber logs.

Key words: Air pollution. Fine particulate matter. The burning of biomass in pizzerias. Briquette. X-ray fluorescence.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	20
2.1 Objetivo geral	20
2.2 Objetivos específicos	20
3 REVISÃO DA LITERATURA	21
3.1 Material particulado	21
3.1.2 Fontes de material particulado	22
3.1.3 Classificação e composição do material particulado	24
3.1.4 Morfologia do material particulado	29
3.1.5 Efeitos sobre a saúde e ao bem estar	32
3.1.6 Material particulado como poluente legislado	33
3.2 Poluição em ambientes internos	37
3.2.1 Qualidade do ar	38
3.2.2 Fontes de poluição <i>indoor</i>	40
3.3 A biomassa como fonte de energia	41
3.3.1 O uso da lenha em pizzarias	43
3.3.2 Briquete de madeira	47
3.4 Tecnologias de forno	50
3.5 Estimativa das Emissões de MP _{2,5} e <i>black carbon</i>	53
4 MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1 Locais da amostragem e características do entorno	56
4.2 Condições meteorológicas e qualidade do ar	59
4.3 Equipamento e instrumento de coleta	61
4.3.1 Amostrador de partículas Minivol	61
4.3.2 Duto acoplado à chaminé	62
4.4 Técnicas de análise	66
4.4.1 Análise gravimétrica	66
4.4.2 Análise por refletância	68
4.4.3 Análise química por Fluorescência de raios-X	69
4.4.4 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura	71
4.5 Estimativa das emissões	74
4.5.1 Cálculo da velocidade e vazão de saída dos gases	74
4.5.2 Verificação da aplicabilidade da Equação de Bernoulli	76
4.5.3 Estimativa das emissões de MP _{2,5} e <i>black carbon</i>	80
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	82
5.1 Quantificação do material particulado	82
5.2 Composição química do MP _{2,5}	95
5.3 Morfologia do MP _{2,5}	106
5.4 Inferência na saúde quanto a exposição ao MP _{2,5}	112
5.5 Cálculo da estimativa das emissões de MP _{2,5} e <i>black carbon</i>	118

5.5.1 Cálculo dos fatores de emissão.....	118
5.5.2 Cálculo da estimativa das emissões de MP _{2,5} e BC	122
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES	124
7 REFERÊNCIAS.....	127
8 APÊNDICE	135
Apêndice A.....	135
Apêndice B.....	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Ilustração do diâmetro aerodinâmico de uma partícula de aerossol (RUZER e HARLEY, 2005).....	25
Figura 3-2: Distribuição do tamanho do aerossol atmosférico com ilustração das faixas de tamanho, fontes, mecanismos de formação e remoção (FINLAYSON-PITTS E PITTS, 2000)	26
Figura 3-3: Estimativas da forçante radiativa e incertezas associadas para os principais compostos que influenciam nas mudanças climáticas (IPCC, 2013)	28
Figura 3-4: Exemplos de micrografias obtidas no inverno de 1997 em SP; morfologia de partículas provenientes da queima de biomassa e micrografia da cinza da lenha de eucalipto (MIRANDA, 2001; SACHDEVA e ATTI 2008; BORLINI et al. 2005)	31
Figura 3-5: Deposição de material particulado no aparelho respiratório humano em função do tamanho da partícula (VALLERO, 2008)	33
Figura 3-6: Parâmetros que influenciam a concentração de material particulado no ambiente interno: largura da chaminé (L) e abertura da face do forno (H) (BUONANNO et al., 2010)	46
Figura 3-7: Ilustração do briquete de madeira quanto ao seu aspecto, tamanho e formato.....	48
Figura 3-8: Protótipo do funcionamento de um forno <i>rocket stove</i> (CARTER, 2014).....	52
Figura 4-1: Localização da pizzaria 1, Rua 13 de Maio	57
Figura 4-2: Localização da pizzaria 2, Rua do Glicério	57
Figura 4-3: Localização da pizzaria 3, Avenida São João.....	58
Figura 4-4: Coletor de partículas Minivol	61
Figura 4-5: Duto acoplado à chaminé da P1 e verificação do funcionamento do Minivol.....	63
Figura 4-6: Duto acoplado à chaminé da P2	63

Figura 4-7: Duto acoplado à chaminé da P2. Altura mais elevada da chaminé	64
Figura 4-8: Duto acoplado à chaminé da P3	64
Figura 4-9: Duto acoplado à chaminé da P3 sob novo ângulo	65
Figura 4-10: (a) abertura da face do forno da P1; (b) abertura da face do forno da P2; (c) abertura da face do forno da P3. Mesmas medidas para altura (30 cm) e largura (50 cm).....	66
Figura 4-11: Filtros em acondicionamento para pesagem.....	67
Figura 4-12: Balança de alta precisão e eliminador de carga estática	68
Figura 4-13: Refletômetro usado para a quantificação do <i>black carbon</i>	69
Figura 4-14: Equipamento utilizado na análise de fluorescência de raio-X.....	70
Figura 4-15: Espectro de raios-X.....	71
Figura 4-16: Microscópio Eletrônico de Varredura instalado no Instituto de Geociências, USP	71
Figura 4-17: Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura (ROSASCO, 2009).....	72
Figura 4-18: Passos metodológicos para a realização da técnica no Microscópio Eletrônico de Varredura, exemplos de resultados para a morfologia e espectro elementar por EDS	73
Figura 4-19: Ilustração do forno e chaminé de uma pizzaria.....	74
Figura 4-20: Experimento realizado para se calcular fatores de emissão de partículas e gases emitidos pela queima de diferentes tipos de madeira em forno aberto (semelhante ao deste estudo) (CALVO et al., 2014).....	77
Figura 4-21: Variação do fluxo dos gases, quantidade de madeira queimada e temperatura, para o experimento de (CALVO et al., 2014). Destaque para a velocidade calculada a partir da vazão e área da seção	78
Figura 4-22: Variação da velocidade dos gases, quantidade de madeira queimada e temperatura para o experimento de (DASCH, 1982).....	78
Figura 4-23: Variação da velocidade de saída da fumaça em função da temperatura para uma chaminé de 45 cm de diâmetro e diferentes alturas	79
Figura 5-1: Percentual de BC na composição do MP _{2,5} no ambiente interno e externo das três pizzarias, considerando todo o período de amostragem.....	83

Figura 5-2: Concentrações mássicas expressas em g/m^3 de $\text{MP}_{2,5}$ e BC para os quatro dias de amostragem na P1. Evolução das concentrações para os diferentes momentos da amostragem. Percentual de BC na composição do $\text{MP}_{2,5}$	88
Figura 5-3: Concentrações mássicas expressas em $\mu\text{g/m}^3$ de $\text{MP}_{2,5}$ e BC para os três dias de amostragem na P2. Evolução das concentrações para os diferentes momentos da amostragem. Percentual de BC na composição do $\text{MP}_{2,5}$	91
Figura 5-4: Concentrações mássicas expressas em g/m^3 de $\text{MP}_{2,5}$ e BC para os três dias de amostragem na P3-queima do briquete. Evolução das concentrações para os diferentes momentos da amostragem. Percentual de BC na composição do $\text{MP}_{2,5}$	93
Figura 5-5 Percentual relativo de cada elemento para a composição elementar no ambiente interno e externo na P1, P2 e P3.....	97
Figura 5-6: Evolução temporal de elementos com concentrações majoritárias quantificados no ambiente externo da P1, P2 e P3.....	99
Figura 5-7: Visualização do filtro branco, (a) pouca ou nenhuma deposição de MP, (b) o resultado para EDS revela altas concentrações de carbono (recobrimento da amostra e composição do filtro).....	106
Figura 5-8: Micrografia obtida em amostra coletada no ambiente interno P1. (a) diversidade no tamanho das partículas, aumento de 500 vezes (b) formato suavemente esférico com alguns aglomerados de outros elementos químicos, aumento de 6.500 vezes.....	107
Figura 5-9: Micrografias extraídas de estudos sobre queima de biomassa (a) aumento de 7.500 vezes (FERREIRA et al., 2011), (b) aumento de 11.500 vezes (MICIC, 2003 apud ROSASCO, 2009).....	107
Figura 5-10: Micrografias de amostras coletadas no ambiente externo no momento em que o forno é aceso. (a) filtro com partículas de BC, P1 (b) morfologia de aspecto esponjoso, P1 (c) filtro com partículas menores que $2\mu\text{m}$ e morfologia com sobreposição de camadas, queima do briquete, P3. (d) micrografia extraída da literatura sobre a queima do briquete a título de comparação, (SOLA et al., 2011).....	108
Figura 5-11: Aglomerado de partículas com morfologia de aspecto esponjoso e predomínio de partículas de BC na sua composição (FERREIRA et al., (2011) e ROSASCO (2009).....	109

Figura 5-12: Micrografias correspondentes à queima da lenha mais a presença da pizza no forno, em amostras coletadas na P1 e P2 **110**

Figura 5-13: Micrografias correspondentes à queima da lenha e do briquete mais a presença da pizza no forno em amostras coletadas no ambiente externo P2 e P3..... **112**

Figura 5-14: Concentração média de MP_{2,5} obtida na parte interna das três pizzarias e comparação com o padrão de 25 g/m³ estabelecido pela agência ambiental da Alemanha **113**

Figura 5-15: comparação dos padrões estabelecidos pela OSHA, com as concentrações médias elementares obtidas no ambiente interno das três pizzarias..... **116**

Figura 5-16: Comparação dos fatores de emissão para MP_{2,5} e BC obtidos na queima da lenha e do briquete na P1 e P3..... **120**

LISTA DE TABELAS

Tabela 3-1: Classificação de poluentes da atmosfera e suas principais fontes.....	24
Tabela 3-2: Padrões de qualidade do ar recomendado pela OMS (2005)	35
Tabela 3-3: Valores do padrão estadual (SP) para os poluentes legislados para as diferentes etapas e estabelecidos no Decreto Estadual nº 59.113 de 23/04/2013....	36
Tabela 3-4: Principais poluentes e fontes de poluição em ambientes fechados.....	40
Tabela 4-1: Principais características das pizzarias estudadas.....	56
Tabela 4-2: Qualidade do ar e condições meteorológicas no período de campanha.....	60
Tabela 5-1: Média e desvio padrão das concentrações obtidas em cada pizzaria para o ambiente interno e externo (junto à saída da chaminé) expressas em g/m ³ em todo o período de amostragem	82
Tabela 5-2: Relação entre a quantidade de lenha/briquete queimado ao longo do primeiro período de amostragem na P1, P2 e P3, e as concentrações de MP _{2,5} e BC.....	85
Tabela 5-3: Caracterização da composição química elementar obtida nas três pizzarias para o ambiente interno e externo (junto à chaminé).....	96
Tabela 5-4: Fatores de emissão para MP _{2,5} e BC calculados no primeiro horário de amostragem (17:30-18:30) na P1 e P3.....	119
Tabela 5-5: Relação entre os fatores de emissão, taxa de atividade e as emissões anuais de MP _{2,5} e BC.....	122

LISTA DE ABREVIATURAS

ABRAF	Associação Brasileira dos Produtores de Florestas plantadas
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOS	Aerossol Orgânico Secundário
BEN	Balanco Energético Nacional
BC	<i>Black Carbon</i>
BrC	<i>Brown Carbon</i>
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
EC	Carbono Elementar
OC	Carbono Orgânico
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COVs	Compostos Orgânicos Voláteis
EDS	Energia Dispersiva de Raios-X
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
FRX	Fluorescência de Raios-X
GEE	Gases de Efeito Estufa
HPAs	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
IAG	Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
IF	Instituto de Física
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
MAA	Média Aritmética Anual
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MI	Metas Intermediárias
MGA	Média Geométrica Anual
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MP1	Material Particulado Ultra Fino menor que 1µm
MP_{2,5}	Material Particulado Fino, menor que 2,5µm e maior que 1µm
MP₁₀	Material Particulado Grosso, menor que 10µm e maior que 2,5µm
NCV	Núcleo de Condensação de Nuvens
NIOSH	<i>National Institute for Occupation Safety and Health</i>
OMS	Organização Mundial da Saúde
ONU	Organização das Nações Unidas
OSHA	<i>Occupational Safety and Health Administration</i>
PCS	Poder Calorífico Superior
PF	Padrão Final
PTS	Partículas Totais em Suspensão
PQAR	Padrões de Qualidade do Ar
PRONAR	Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar
PVC	Policloreto de vinila
REED	Redução das Emissões pelo Desmatamento e Degradação
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SED	Síndrome do Edifício Doente
SEBRAE	Serviço Brasileiro de Apoio à Micro e Pequenas Empresas
SNC	Sistema Nervoso Central
SP	São Paulo
TC	Teor de Cinza
TU	Teor de Umidade
UR	Umidade Relativa
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	Alumínio
As	Arsênio
Ba	Bário
Br	Bromo
C	Carbono
Ca	Cálcio
Cd	Cádmio
Cl	Cloro
Cr	Cromo
Cu	Cobre
Fe	Ferro
K	Potássio
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
Na	Sódio
Ni	Níquel
P	Fósforo
Pb	Chumbo
S	Enxofre
Sb	Antimônio
Se	Selênio
Si	Silício
Ti	Titânio
V	Vanádio
Zn	Zinco
°C	Graus Centígrado
cm	Centímetro
cm²	Centímetro quadrado
ha	Hectare
µm	Micrômetro
µg/ m³	Micrograma por metro cúbico
K	Kelvin
keV	Quilo elétron volt
kg	Quilograma
km²	Quilômetro quadrado
L	Litro
mm	Milímetro
mmHg	Milímetro de mercúrio

1-INTRODUÇÃO

A Resolução Conama nº3, de 28/06/1990 considera poluente atmosférico como qualquer forma de matéria ou energia com intensidade, quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os padrões estabelecidos e que tornem ou venha a tornar o ar impróprio ou ofensivo à saúde, inconveniente ao bem-estar humano com danos aos recursos naturais, ou prejudiciais à segurança e às atividades normais da comunidade (CONAMA, 1990).

Entre os diversos tipos de poluentes, o material particulado ou aerossol atmosférico se destaca como um dos poluentes mais agressivos ao homem. Seinfeld e Pandis (1998) definem material particulado como uma mistura de partículas sólidas e líquidas em suspensão na atmosfera. É possível ainda classificar o material particulado de acordo com o seu tamanho, em partículas finas (partículas com diâmetro aerodinâmico menor que $2,5\mu\text{m}$) e grossas (partículas com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e $10\mu\text{m}$). Nas últimas décadas tem-se usado o termo ultrafino para designar partículas com diâmetro aerodinâmico menor que $1\mu\text{m}$ (JACOBSON, 2002).

Segundo Seinfeld e Pandis (1998), o material particulado está presente na atmosfera advindo das mais diversas fontes, como: erupções vulcânicas, emissões industriais, emissões veiculares e queima da biomassa. Estudos no Brasil e no mundo atestam o potencial impacto da emissão de $\text{MP}_{2,5}$ pela queima de biomassa para causar doenças pulmonares e o aumento na incidência de câncer de pulmão (SALDIVA 2008; WEUVE et al., 2012). No clima, o efeito do material particulado está relacionado ao fato do $\text{MP}_{2,5}$ ser um dos agentes contribuintes para a forçante radiativa global, além de causar mudanças no ciclo hidrológico (ARTAXO et al., 2009). Logo, a combustão da lenha em fornos de pizzaria se constitui como importante fonte de poluição do ar, sobretudo de material particulado. Sendo de grande interesse pesquisar: concentração, composição química, morfologia, efeitos na saúde e estimar as emissões do referido poluente proveniente da cocção da pizza em forno a lenha.

A história da pizza no Brasil está intimamente ligada ao processo de imigração italiana em São Paulo. De acordo com dados do Serviço Brasileiro de Apoio à Micro e Pequenas Empresas (SEBRAE), São Paulo é a segunda cidade que mais consome pizza no mundo, atrás apenas de Nova York. Estima-se que somente

na cidade de São Paulo sejam comercializados 1,5 milhões de discos de pizza por dia, o que gera uma receita de mais de 5 bilhões de reais por ano nas mais de 8 mil pizzarias da cidade, sendo que aproximadamente 80% utiliza a lenha como combustível (SEBRAE, 2009).

Nesta linha, surge o briquete de madeira, ou lenha ecológica como fonte alternativa à lenha de eucalipto. O briquete é formado a partir da compactação de descartes de madeira e resíduos florestais como o bagaço, cascas e sementes, se constituindo como importante ferramenta para alcançar a almejada sustentabilidade, já que utiliza descartes que seriam destinados ao lixo. O briquete tem sido considerado como tendo menor potencial poluidor, além de produzir mais energia por unidade de massa (GENTIL, 2008). Por outro lado, existe a necessidade de padronizar a produção de briquetes no Brasil, como a escolha do material utilizado, granulometria, tipo de ligante, controle de pressão e temperatura no processo de briquetagem, densidade e umidade, já que diferentes tipos de briquetes imprimem diferentes resultados, seja do ponto de vista da eficiência energética ou da emissão de poluentes do ar (ROY e CORSCADDEN, 2012).

Na busca por caminhos mais limpos para a produção das pizzas, além do briquete como alternativa para o combustível, é interessante pensar em novas tecnologias de forno a lenha. Atualmente, além dos tradicionais fornos a lenha, a gás e elétrico, os chamados fogões ecológicos ou *rocket stove* vem ganhando espaço no mercado nacional de maneira gradativa. Com um protótipo inovador, esses fogões estão sendo largamente difundidos em países da África, Ásia e alguns países da América Central e Latina, já que a população é muito dependente da queima de biomassa, sobretudo para o uso residencial (CARTER et al., 2014).

O forno ecológico possui a vantagem de usar menos lenha e o diferencial de produzir menores concentrações de gases e partículas para o ambiente interno. Dada a importância dos fornos, foi criada a Aliança Global para Fogões Limpos cujo objetivo é difundir a técnica e desenvolver novos modelos que atendam aos padrões da *International Standardization Organization* (ISO). Fica como desafio adaptar esses fornos para o comércio, como padarias, restaurantes e pizzarias, já que inicialmente foi idealizado para o uso em residências.

Tendo em vista o potencial impacto poluidor que a queima da lenha em pizzaria pode oferecer, foi realizado um estudo no ambiente interno e externo (junto

à chaminé) em três pizzarias localizadas na cidade de São Paulo. Duas fazem uso da lenha de eucalipto e a outra utiliza o briquete. Através de um coletor de partículas Minivol, o material particulado fino foi coletado, quantificado e caracterizado através de técnicas complementares: gravimetria, refletância, fluorescência de raios-X e microscopia eletrônica de varredura. Também foram feitas inferências na saúde do trabalhador quanto à exposição ao MP_{2,5} com base em padrões internacionais, além de uma estimativa da contribuição das emissões de MP_{2,5} e *black carbon* provenientes da queima da lenha/briquete nas pizzarias da cidade de São Paulo.

Esta dissertação está dividida em seis capítulos além desta introdução. No capítulo dois são apresentados o objetivo geral e os objetivos específicos que a pesquisa procurou atender. O capítulo três lida com o referencial teórico que dá sustentação ao trabalho com ênfase em material particulado, poluição *indoor* e o uso da lenha em pizzeria. A metodologia é o assunto do capítulo quatro, com o detalhamento de todos os passos realizados para alcançar os objetivos propostos. No capítulo cinco é feita a discussão com base nos resultados obtidos e o referencial teórico levantado. As considerações finais e as recomendações para trabalhos futuros são apresentados no capítulo seis.

2-OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é quantificar e caracterizar o material particulado fino (MP_{2,5}) proveniente da queima de biomassa em fornos de pizzaria, por meio de estudos de caso em três pizzarias na cidade de São Paulo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos decorrentes tem-se:

Quantificar as concentrações do MP_{2,5} no ambiente interno e externo

(junto à chaminé) das três pizzarias;

Avaliar a composição química elementar do

MP_{2,5}; Identificar a morfologia do MP_{2,5};

Comparar as concentrações quantificadas no ambiente interno, com

padrões estabelecidos internacionalmente, e assim fazer inferências na saúde humana quanto a exposição ao MP_{2,5};

Estimar as emissões de MP_{2,5} e *black carbon* proveniente da queima da lenha e do briquete em fornos de pizzaria.

3-REVISÃO DA LITERATURA

3.1 MATERIAL PARTICULADO

Material Particulado ou aerossol atmosférico são partículas líquidas ou sólidas em suspensão na atmosfera, tendo fontes naturais e antropogênicas. Essas partículas variam em tamanho, composição química, geometria e propriedades físicas (GODISH, 2003).

As principais preocupações com a presença do material particulado na atmosfera vêm do fato deste poluente poder causar sérios danos à saúde humana, alteração na fisiologia de vegetais (diminuição na taxa de fotossíntese) e interferências no clima. O impacto sobre a saúde está relacionado à forma, ao tamanho, e à composição das partículas. Partículas pequenas adentram mais profundamente no sistema respiratório, partículas com formas pontiagudas e compostas com elementos químicos tóxicos podem lesionar os tecidos do trato respiratório (MARTINS et al., 2010).

No que tange à interferência no clima, usualmente é apontado como impacto direto e indireto. Estudos recentes apresentam além dos já citados efeitos, a mudança no perfil termodinâmico da atmosfera, sendo esse classificado como efeito semi-direto. As partículas de aerossóis interferem no clima regional e global pelas mudanças que produzem no balanço radiativo da atmosfera bem como pela sua influência no ciclo hidrológico (ANDREAE et al., 2005).

O efeito radiativo direto dos aerossóis envolve o espalhamento e a absorção da radiação solar pelas partículas de aerossóis que alteram os fluxos radiativos na atmosfera e à superfície. Já o efeito indireto está relacionado com a mudança na propriedade das nuvens. O aumento no número de partículas de aerossóis altera o número de núcleos de condensação de nuvem (NCN) além de influenciar no albedo e tempo de vida. Essas nuvens são caracterizadas por serem mais espaçadas e com isso menos carregadas, acarretando menos chuvas (HOBBS, 1993; KONDRATYEV et al., 2006). Propriedades termodinâmicas atmosféricas, como o perfil de temperatura e a variabilidade da umidade relativa também sofrem alterações por conta dos aerossóis, sendo chamado de efeito semi-direto (ROSENFELD et al., 2008). Todas essas alterações são agentes nas mudanças globais.

3.1.2 FONTES DE MATERIAL PARTICULADO

Existem diferentes fontes de material particulado, que por sua vez podem ser de origem natural ou antrópica. As fontes de origem antrópica são classificadas em fontes móveis e estacionárias. As estacionárias são fontes estáticas, tais como uma chaminé de indústria. As fontes móveis são as que possuem deslocamento, como por exemplo, aviões, navios e veículos automotores (SEINFELD e PANDIS, 1998).

Processos como o vulcanismo, resuspensão do solo, sal marinho e atividades biológicas dos vegetais, são importantes fontes de partículas por processos naturais. Em meios rurais as principais fontes de aerossóis naturais são duas, a emissão direta de partículas primárias (resuspensão do solo, queimadas e queima de biomassa) e a oxidação dos compostos orgânicos voláteis (COVs) oriundos da vegetação (VALLERO, 2008). Uma vez presente na atmosfera os COVs podem sofrer reações químicas e fotoquímicas e se transformarem em partículas de aerossol (Guenther et al., 1995; Claeys et al., 2004).

Entre os inúmeros compostos emitidos pela vegetação, o isopreno desperta especial interesse dada a alta reatividade química. Os subprodutos gerados a partir do isopreno podem ser múltiplos, como aerossóis orgânicos secundários (AOS), e ainda servir como ingrediente para importantes reações envolvendo o ozônio (O_3) e o radical hidroxila (OH), exercendo assim, importante papel na química da atmosfera (LOPES, 2014).

Dada a complexidade e heterogeneidade da organização do espaço nos centros urbanos, é difícil estabelecer com precisão todas as fontes de poluição, todavia, a queima de combustíveis fósseis, atividades industriais e queima de biomassa se constituem como as principais fontes antrópicas de material particulado (JACOBSON, 2002). Sendo assim, a queima da lenha em pizzarias se constitui como importante fonte estacionária de material particulado, tendo em vista que 80% das pizzarias na cidade de São Paulo fazem uso da lenha.

Importantes estudos têm destacado a queima da biomassa como fonte de material particulado (BRANIS e KOLOMAZNÍKOVÁ, 2010; CARTER et al., 2014; WEI HU et al., 2014). Pesquisas realizadas em várias partes do mundo forneceram informações como: concentração, composição química do material particulado,

morfologia, estabelecimento de fatores de emissão e riscos à saúde (BUONANNO et al., 2009; CALVO et al., 2014; KLIUCININKAS et al., 2014).

A queima de biomassa é um processo de eficiência reduzida, ou seja, baixa quantidade de energia é gerada, mas com alta produção de cinza, além de poluentes como gases e partículas. As maiores contribuições elementares advindas da queima da biomassa são: potássio, cloro e enxofre. Concentrações medianas de sódio, silício, ferro, alumínio e cálcio e menores contribuições de elementos traço, vanádio, selênio e zinco (GONÇALVES et al., 2010; TANER et al., 2013). No entanto, além das emissões diretas (emissões primárias), a queima de biomassa possui o potencial de formar aerossóis secundários por meio de reações de COVs, óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre, emitidos no processo de queima da lenha, com outros compostos presentes na atmosfera, como o radical hidroxila (OH) e o ozônio (LOPES, 2014).

Ainda segundo Lopes (2014), através de reações de oxidação, alguns COVs e os óxidos de nitrogênio e enxofre são capazes de formar partículas de aerossóis secundários que por sua vez se acumulam na fase gasosa até atingir uma concentração crítica, se condensando na forma de aerossol. As partículas secundárias resultam de mecanismos de condensação e nucleação, normalmente constituídos em três categorias principais: aerossóis de nitrato, aerossóis de sulfatos e aerossóis orgânicos secundários (AOS). Cumpre destacar que a produção de aerossóis secundários a partir de precursores gasosos depende da capacidade de oxidação da atmosfera, pressão de vapor do composto, da área superficial da partícula por unidade de volume de ar e da temperatura (GUENTHER et al., 1995). A tabela 3-1 apresenta a classificação e a fonte dos principais poluentes para o ambiente interno e externo.

Tabela 3-1: Classificação de poluentes da atmosfera e suas principais fontes.

A- Poluentes: primários/secundário	
A1-Primário:	poluentes emitidos diretamente na atmosfera, ex (NO _x , SO ₂ , CO, MP).
A2- Secundários:	poluentes formados como resultado de reações fotoquímicas e químicas com outros poluentes e gases, ex (O ₃ , MP).
B- Poluentes: meio interno e externo	
B1-Internos	
Fontes:	combustão, resuspensão de poeira, materiais de limpeza e de construção, tabagismo, fotocopiadoras, aparelho de ar condicionado.
Produtos:	CO, MP, aldeído, cetonas, alcanos, O ₃ , fungos, bactérias, esporos.
B2-Externos	
Fontes:	veículos, indústrias, comércio, áreas urbanas e agrícolas, vegetação.
Produtos:	SO ₂ , NO _x , MP, O ₃ , CO, COVs.
C- Poluentes: gasosos e partículas	
Gasosos:	SO ₂ , NO _x , O ₃ , CO, COVs, ex (benzeno, aldeído, dioxinas)
Partículas:	material grosso (2,5-10 m) material fino (0,1-2,5 m) e material ultrafino (menor que 1 m).

Fonte: adaptado de BERSTEIN (2004).

A mudança no uso da terra, o crescimento na frota veicular e o aumento da concentração populacional nos centros urbanos se constituem como importantes desafios na atualidade para serem geridos. Todos eles imprimem maior sobrecarga ao uso de recursos naturais, bem como na geração de poluição, com poder cada vez mais nocivo sobre a saúde, meio ambiente e qualidade de vida.

Importantes mecanismos para minimizar as emissões antrópicas, como; melhora na qualidade do combustível, equipamentos de controle em indústrias e a criação de políticas públicas (como o estabelecimento de Padrões de Qualidade do Ar (PQAR) para o MP_{2,5} no estado de São Paulo) são medidas valiosas para a qualidade do ar. Na conclusão do trabalho serão apresentadas sugestões de medidas que podem atenuar as emissões atmosféricas provenientes da queima da lenha em pizzarias.

3.1.3 CLASSIFICAÇÃO E COMPOSIÇÃO

Para o material particulado a descrição mais utilizada é feita levando em consideração o diâmetro aerodinâmico. Baird (2006) o define como a equivalência

do diâmetro de uma esfera que tem a mesma velocidade de sedimentação da partícula, conforme está exposto na figura 3-1.

Figura 3-1: Diâmetro de uma partícula equivalente a uma esfera.
Fonte: Ruzer e Harley (2005).

As partículas de aerossóis são observadas na natureza com dimensões que variam desde alguns nanômetros (como por exemplo, aglomerados de moléculas) até algumas centenas de microns (partículas de poeira do solo ou grãos de pólen) (SEINFELD e PANDIS, 1998).

Dada a grande variação de tamanho, os aerossóis são divididos em grupos. Partículas com diâmetro entre $2,5\mu\text{m}$ e $10\mu\text{m}$, denominadas partículas de moda grossa (MP_{10}) e partículas com diâmetro entre $1,0\mu\text{m}$ e $2,5\mu\text{m}$, chamadas de partículas de moda fina ($\text{MP}_{2,5}$). Nas últimas décadas tem-se usado o termo ultrafino, englobando as partículas com diâmetro menor que $1,0\mu\text{m}$, sendo agora o aerossol atmosférico dividido em três faixas de acordo com seu tamanho. Devido ao menor tamanho, e por isso maiores chances de causar danos à saúde, já que podem atravessar mais facilmente o trato respiratório, muitos estudos estão concentrados na moda ultra fina do aerossol (BUONANNO et al., 2010.; TANER et al., 2013.; KLIUCININKAS et al., 2014).

As três faixas de distribuição da área de superfície das partículas na atmosfera, bem como os processos envolvidos na remoção das partículas (deposição seca e úmida) em cada faixa estão ilustradas na figura 3-2. Todo o conjunto de material particulado é denominado partículas totais em suspensão (PTS) (HUSSEIN, 2005).

Figura 3-2: Ilustração da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico. São indicadas as principais faixas, as fontes naturais e antrópicas, e os mecanismos de formação e remoção do particulado. O autor considera como partículas ultrafinas as partículas menores que 0,01 µm. Fonte: Finlayson-Pitts e Pitts (2000).

A classificação do material particulado não é baseada apenas no tamanho da partícula, mas também no processo de formação (primário e secundário) e característica química da partícula. As formas dependem da composição química e de como a partícula foi formada, essas podem variar do formato esférico a formas de fibras, suas superfícies podem ser irregulares ou lisas (GODISH, 2003).

A composição química do material particulado apresenta grande variedade de substâncias, devido, sobretudo, às partículas finas que se associam a poluentes gasosos secundários através de processos de nucleação e condensação, formando partículas maiores (BAIRD, 2006). Ainda, segundo o autor, a fração grossa é composta especialmente por metais. Os principais elementos químicos presentes na fração grossa são: cálcio, magnésio, potássio, ferro, alumínio, sílica entre outros.

As partículas finas possuem na sua composição concentrações predominantes de íons nitrato e sulfato, compostos orgânicos condensados, carbono elementar e uma variedade de metais. O nitrato geralmente aparece combinado com outros compostos como nitrato de amônio. O sulfato é encontrado tanto em áreas urbanas como em ambientes rurais, todavia, está presente em concentrações maiores em ambientes urbanos. Ambas as formas dos carbonos, elementar (EC) e orgânico (OC) são comuns em partículas finas de ambientes rurais e urbanos (GODISH, 2003).

De acordo com Godish, (2003), carbono orgânico inclui hidrocarbonetos primários liberados em combustões e vapores condensados, associados a líquidos voláteis, e produtos secundários produzidos por reações fotoquímicas. Os metais tais como: ferro, mercúrio, zinco, cádmio, níquel, vanádio e cromo aparecem em maior abundância em áreas urbanas.

Não é difícil perceber a associação de determinados poluentes como sulfato, níquel e vanádio como sendo mais abundantes em ambientes urbanos. O sulfato está ligado à queima de enxofre, que por sua vez é um dos constituintes da gasolina e diesel, combustíveis usados em larga escala nos centros urbanos onde a frota veicular é maior. O níquel e o vanádio são elementos traço associados à queima de óleo combustível, outro produto usado de forma mais acentuada no meio urbano (MAIOLI, 2011).

Carbono elementar e soot (fuligem) são usualmente tratados como *black carbon* (BC), muito embora apresente algumas diferenças (LIU et al., 2012). Fuligem se refere ao produto na fase partícula da combustão incompleta de qualquer combustível que contém carbono, sendo os compostos orgânicos e o BC seus principais constituintes. *Black carbon* é considerado como o material opticamente medido tal qual é coletado da atmosfera por refletância. Carbono elementar (EC) é medido opticamente por decomposição térmica da amostra na ausência de oxigênio.

Todo o EC pode ser considerado como BC, embora não necessariamente todo o BC seja EC, uma vez que algumas espécies orgânicas em altas concentrações podem contribuir na absorção ótica (ROSASCO, 2009).

Todas essas denominações se referem a partículas extremamente pequenas e de coloração escura. As principais fontes de BC são os processos de combustão, como exemplo a combustão da lenha em fornos de pizzarias e a queima de combustível fóssil, especialmente o óleo diesel utilizado em “veículos pesados” como ônibus e caminhões. O BC é uma classe de aerossóis que possui comportamento antagônico em relação aos demais. Enquanto partículas contendo sulfato e nitrato, contribuem para o resfriamento do clima (forçante radiativa negativa), o BC age como absorvedor de energia e contribui para o processo de aquecimento do clima (forçante radiativa positiva) e ainda sua deposição na neve reduz o albedo (QUAASA et al., 2008; PENNER et al., 2011; WANG et al., 2011).

A figura 3-3 apresenta os principais compostos e suas respectivas contribuições para o aquecimento ou resfriamento do clima, conforme dados do relatório do *Intergovernmental Panel for Climate Change* (IPCC) de 2013.

Figura 3-3: Estimativas da forçante radiativa e incertezas associadas para os principais compostos que influenciam nas mudanças climáticas.
Fonte: (IPCC, 2013).

Além do BC uma nova partícula chamada de *brown carbon* (BrC), ou carbono marrom chama a atenção dos cientistas. Diferente do BC, o *brown carbon* possui a dualidade de aquecimento e resfriamento, essa característica é conseguida no estágio em que a combustão ocorre em períodos com menores temperaturas, conhecido como estado de *flaming*. Daí a importância em diferenciar esses dois tipos de aerossóis, já que por vezes, desempenham diferentes papéis.

Através de modelagem matemática, Smith e Bond (2013) trabalharam com projeções de cenários para o BC em 2012, 2035, 2050 e 2100. Os autores sinalizam que atualmente o BC é o aerossol predominante, e continuará a ser ao longo de todo o século XXI. De acordo com os autores, o pico ocorrerá em 2035, em virtude do intenso desmatamento e alta atividade industrial. O declínio ocorrerá após 2050, devido ao maior uso de fontes alternativas de energia, em detrimento da lenha e carvão. Porém, a redução considerável de BC na atmosfera é apenas para 2100, em virtude de controle mais rigoroso com a poluição do ar, diminuição do desmatamento e menos emissão pelo transporte.

É importante complementar o cenário de 2050, com o fator diminuição de reservas de recursos naturais de biomassa e carvão. Por conta do exacerbado processo de industrialização em muitos países, é natural que ocorra a diminuição dessas reservas ao longo dos próximos anos e, portanto, menos emissões de BC. Por outro lado, os estudos sobre BC ainda são envoltos em incertezas, sendo que ao longo dos anos é esperado que haja o aprimoramento dos modelos climáticos, e com isso, dados mais consistentes e de maior confiança, que podem aprimorar os modelos climáticos.

3.1.4 MORFOLOGIA DO MATERIAL PARTICULADO

Estudos no Brasil e no mundo têm utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) equipado com detectores de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) para apresentar a morfologia e composição do material particulado, sobretudo relacionados à fração fina do aerossol. Por meio da técnica de MEV-EDS é possível visualizar as partículas individualmente, sendo capaz de fornecer informações sobre a composição química, forma, tamanho, textura entre outras propriedades das partículas.

Em São Paulo (SP), Miranda (2001) e em Vitória (ES), Maioli (2011), caracterizaram a composição química e morfologia do aerossol atmosférico. A composição química revelou o predomínio de partículas ricas em silício, cloreto, sulfatos, cálcio, ferro e alumínio. Sachdeva e Atti (2008) estudaram a morfologia das partículas provenientes da queima de gasolina, diesel e biomassa. Já Borlini et al. (2005) utilizaram a técnica para analisar a morfologia da cinza proveniente da queima da lenha de eucalipto. De acordo com Breed et al. (2002) partículas arredondadas com diâmetro aerodinâmico $\leq 2,5\mu\text{m}$ com teores elevados de enxofre e sódio foram associadas ao processo de combustão veicular. Essas características são parecidas com os resultados de Sachdeva e Atti (2008) sobre a queima de biomassa. Estudos sobre a caracterização da cinza da lenha de eucalipto, conduzidos por Borlini et al. (2005) observaram a formação de aglomerados de formas predominantemente arredondada e com alta porosidade. A cinza não se apresentou como partículas segregadas, mas sim, como um produto sinterizado com tamanho médio de poro, da ordem de $0,97\mu\text{m}$. Já os resultados de Miranda (2001) revelaram diferentes morfologias. As partículas se apresentaram com formatos arredondados, irregulares, porosas, biogênicas e formando aglomerados.

De acordo com a composição química do material particulado, a morfologia e formato das partículas variam. Se a partícula é higroscópica, ela absorve água com umidade relativa alta e pode se tornar esférica. Se íons estão presentes e a umidade relativa diminui, cristais sólidos tendem a se formar dentro da partícula. Algumas partículas são lisas, outras globulares, outras contêm camadas e outras ainda são de natureza fibrosa (JACOBSON, 2002).

Em relação ao BC, este possui particularidades quanto a sua morfologia. Dependendo da condição de queima do combustível e do tipo de fonte, as partículas apresentam diferenças morfológicas. A queima da biomassa em residências é realizada a baixas temperaturas quando comparada a processos industriais e o BC apresenta como característica alta porosidade e tamanho relativamente grande, de aproximadamente $10\mu\text{m}$. Quando comparado à combustão nos motores de combustão interna realizada em altas temperaturas e pressões, as partículas de BC se apresentam na forma esférica e individual com diâmetros entre 10 e 50nm (MICIC, 2003 apud ROSASCO, 2009).

Logo, é esperado que para a caracterização morfológica da queima da lenha em pizzarias, os resultados sejam mais próximos da morfologia obtida pela queima de biomassa realizada nas residências. Eventuais diferenças provavelmente ocorram por conta das características da biomassa, como idade e umidade e a composição do sabor da pizza presente no forno. A figura 3-4 apresenta exemplos de micrografias obtidas em diferentes estudos, sobre amostras de diferentes origens.

(a)

(b)

(c)

Figura 3-4: (a) Micrografia de aglomerados de partículas obtida no inverno de 1997 em SP (Miranda, 2001); (b) morfologia de partículas provenientes da queima de biomassa (Sachdeva e Atti 2008); (c) micrografia da cinza da lenha de eucalipto (Borlini et al. 2005).

3.1.5 EFEITOS A SAÚDE E AO BEM ESTAR

A poluição atmosférica tem afetado de forma significativa a saúde humana. Embora alguns mecanismos de ação específicos ainda estejam em estudo, existem fortes evidências de uma associação causal. Estudos epidemiológicos têm mostrado o aumento no número de casos de internações hospitalares e da mortalidade por doenças respiratórias e cardiovasculares em diferentes regiões do mundo, (ROSA et al., 2006; BELL et al., 2008; WEUVE et al., 2012). Os últimos estudos apontam que além dos problemas respiratórios e cardiovasculares, também foi observado mudança na cognição, além da contribuição para casos de diabetes, sendo a exposição ao material particulado um importante agravante (POLICHETTI et al., 2009; KRAMER, et al., 2010 ; MELINDA et al., 2011; WEUVE, et al., 2012).

De acordo com o relatório da Organização Mundial da Saúde (OMS) de 2006, dentre os poluentes do ar, o material particulado é o poluente atmosférico mais consistentemente associado a efeitos adversos à saúde humana. Pesquisas mostram que os efeitos adversos (especialmente em relação ao material particulado) acontecem mesmo para baixas concentrações do poluente. Uma vez emitido, o poluente passa a agir no meio ambiente trazendo efeitos da exposição aos receptores, que dependem essencialmente das concentrações e do tempo de exposição. Com exceção do SO₂, exposições prolongadas a concentrações baixas de poluentes atmosféricos tendem a ser mais nocivas que exposições de curta duração e concentrações elevadas (VALLERO, 2008).

Ainda segundo dados da OMS, estima-se que a baixa qualidade ambiental contribui com aproximadamente 25% de todas as doenças evitáveis no mundo. De acordo com Ishiguro (2005), cerca de 50% das doenças respiratórias crônicas estão associadas à poluição atmosférica. Em São Paulo, Saldiva et al. (2013) compilaram dados de poluição do ar para MP_{2,5} entre os anos de 2006 a 2011, e por meio de estudos epidemiológico concluíram que morre na cidade de São Paulo o triplo de pessoas por poluição do que acidentes de trânsito, 3 vezes e meia do que câncer de mama e quase 6 vezes por câncer de próstata. Na Alemanha, Krämer et al. (2010), apresentaram a relação entre a poluição do ar, tráfego veicular e a incidência de diabetes tipo 2 entre as mulheres idosas. Um estudo realizado na Finlândia entre 1998 e 2004 mostrou a associação entre internações hospitalares em decorrência

de casos de arritmia em idosos com mais de 65 anos em virtude da exposição a partículas ultrafinas (HALLONEM, et al., 2009).

A relação entre BC e a função cognitiva foi avaliada por Melinda et al. (2011). O estudo com 680 participantes, concluiu que a poluição do ar por BC emitido pelo tráfego veicular, foi associada à diminuição da função cognitiva em homens. As partículas de BC são extremamente pequenas e capazes de alocar-se em diversos órgãos do corpo, inclusive o cérebro. No cérebro, o BC causa stress oxidativo do sistema nervoso central (SNC), com alteração na função vascular e cognitiva (Komulainen et al., 2007; Vidal et al., 2008 e Sander et al., 2010). Já Weuve et al. (2012) estabeleceram o declínio na função cognitiva em mulheres idosas quanto a exposição ao material particulado. O declínio em dois anos da função cognitiva foi associado ao incremento de $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ nas concentrações de material particulado. A figura 3-5 ilustra a deposição do material particulado em função do tamanho no trato respiratório humano.

Figura 3-5: Deposição de material particulado no aparelho respiratório humano em função do tamanho da partícula. Fonte: (VALLERO, 2008).

3.1.6 MP_{2,5} COMO POLUENTE LEGISLADO

A fim de minimizar os efeitos do material particulado à saúde humana e ao meio ambiente, padrões de qualidade do ar foram criados em diversos países. Os

padrões possuem caráter legal que limita a concentração de um poluente atmosférico para garantir proteção à saúde e ao bem-estar das pessoas (padrão primário) e meio ambiente (padrão secundário). Em geral os padrões primários são mais restritivos que os padrões secundários.

No Estado de São Paulo, o padrão para o material particulado fino foi estabelecido por força do Decreto Estadual Nº 59.113 de 23 de abril de 2013 no qual estabelece medida para exposição segura para o MP_{2,5}. Embora a medida tenha vindo com atraso (já que em países da Europa e América do Norte, os padrões para MP_{2,5} já estão em vigor desde os anos 90) foi uma importante conquista, uma vez que São Paulo foi o primeiro estado brasileiro a estabelecer padrão para a fração fina do material particulado. Estados como Rio de Janeiro e Espírito Santo já monitoram o MP_{2,5} em algumas estações, e em breve devem apresentar os seus respectivos padrões, já que é recomendado que o estabelecimento do mesmo ocorra mediante as características físicas, peculiaridades econômicas e sociais de cada região (CETESB, 2013).

Em 15 de junho de 1989 a poluição atmosférica começou a ser regulamentada juridicamente no Brasil com a publicação da Resolução CONAMA nº5, sendo a responsável por instituir o Programa Nacional de Controle de Qualidade do Ar (PRONAR) como uma das ferramentas básicas da gestão ambiental para a proteção da saúde e melhor qualidade de vida, limitando os níveis de emissão dos poluentes por fontes de poluição atmosférica.

Nessa mesma linha, a Resolução CONAMA nº03 de 28 de junho de 1990 estabelece padrões de qualidade do ar, no entanto, não apresentou padrões de exposição para o MP_{2,5}. Em 2005 a OMS apresentou um documento atualizado sobre padrões de qualidade do ar para MP₁₀, ozônio, dióxido de nitrogênio, dióxido de enxofre e incluiu valores para o MP_{2,5} até então não contemplado em documentos anteriores aqui no Brasil. Os compostos com as suas respectivas concentrações de exposição, recomendado pela OMS estão apresentados na tabela 3-2.

Tabela 3-2: Padrões de qualidade do ar recomendado pela OMS (2005).

Poluente	Tempo de Amostragem	Valores Recomendados
Material particulado	média anual	10 µg/m ³
fino (MP _{2,5})	média de 24 horas	25 µg/m ³
Material particulado	média anual	20 µg/m ³
inalável (PM ₁₀)	média de 24 horas	50 µg/m ³
Ozônio (O ₃)	média de 8 horas	100 µg/m ³
Dióxido de	média anual	40 µg/m ³
nitrogênio (NO ₂)	média de 1 hora	200 µg/m ³
Dióxido de	média de 24 horas	20 µg/m ³
enxofre (SO ₂)	média de 10 minutos	500 µg/m ³

Fonte: adaptado da OMS (2005).

Vale lembrar que são apenas valores recomendados, não são legislados aqui no Brasil com esses respectivos padrões. Mas vale destacar que do ponto de vista de implicação na saúde se constitui como importante parâmetro, já que são valores estabelecidos por meios de estudos tóxico e epidemiológico.

Na Alemanha, por exemplo, desde meados dos anos 2000 se faz uso do padrão 25µg/m³ para o ambiente externo, e mais recentemente o mesmo valor foi adotado para o ambiente interno para exposição ao MP_{2,5} em 24 horas (SALTHAMMER, 2011). Depois de um hiato de quase 10 anos, foram estabelecidos padrões para o MP_{2,5} no estado de São Paulo, bem como a revisão de padrões para os demais compostos. A tabela 3-3 apresenta os valores atualizados, além dos padrões para o MP_{2,5} estabelecido para o estado de São Paulo.

Tabela 3-3: Valores do padrão estadual (SP) para os poluentes legislados para as diferentes etapas e estabelecidos no Decreto Estadual nº 59.113 de 23/04/2013.

Poluente	Tempo de Amostragem	MI1 (µg/m³)	MI2 (µg/m³)	MI3 (µg/m³)	PF (µg/m³)
Partículas inaláveis (MP ₁₀)	24 horas	120	100	75	50
	MAA	40	35	30	20
Partículas inaláveis finas (MP _{2,5})	24 horas	60	50	37	25
	MAA	20	17	15	10
Dióxido de enxofre (SO ₂)	24 horas	60	40	30	20
	MAA	40	30	20	-
Dióxido de nitrogênio (NO ₂)	1 HORA	260	240	220	200
	MAA	60	50	45	40
Ozônio (O ₃)	8 horas	140	130	120	100
Monóxido de carbono (CO)	8 horas	-	-	-	9 ppm
Fumaça* (FMC)	24 horas	120	100	75	50
	MAA	40	35	30	20
Partículas totais em suspensão (PTS)	24 horas	-	-	-	240
	MGA	-	-	-	80
Chumbo**(Pb)	MAA	-	-	-	0,5

Fonte: Adaptado de CETESB (2013).

MAA: média aritmética anual MI1 padrões em vigência atualmente
MGA: média geométrica anual PF padrão final

Cumprir destacar que o padrão é para concentração em massa e não para número. Tendo em vista que as partículas menores representam apenas uma pequena parcela da massa do aerossol, mas por outro lado são as mais prejudiciais à saúde, será mais representativo quando o padrão for pensado em concentração em número. (ALLEN e MIGUEL, 1995; GODISH, 2003, MARTINS, 2010).

As maiores mudanças ficaram por conta do padrão para o ozônio, agora com padrão para oito horas, padrão para o chumbo, válido apenas para algumas áreas específicas a critério da CETESB e padrões para o material particulado fino, antes ausente na legislação.

Os padrões foram estabelecidos em três metas intermediárias para em seguida alcançar o padrão final. As colunas MI1(meta atual), MI2 e MI3 representam as metas intermediárias e almejam a melhora gradativa da qualidade do ar na busca pela redução das emissões de fontes fixas e móveis ao longo do tempo até atingir os padrões finais (PF), sendo este mais restritivo, em que há melhor conhecimento científico para preservar a saúde da população dos efeitos da poluição do ar.

Ficou a lacuna quanto ao tempo de duração de cada meta, já que apenas foram expostas as condições necessárias para avançar para metas posteriores, e

não um prazo específico para o seu cumprimento, deixando a impressão de que as metas, sobretudo a final, sejam valores que só serão atingidos em longo prazo, e assim permanecemos aquém dos padrões sugeridos pela OMS. Em 2014 a CETESB divulgou um relatório sobre qualidade do ar e representatividade das estações de monitoramento em que ficou estipulado o prazo de 3 anos para cada meta (CETESB, 2014).

3.2 POLUIÇÃO EM AMBIENTES INTERNOS

No Brasil não existem pesquisas para avaliar a qualidade do ar interior em pizzarias. Estudos conduzidos pela *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) revelaram que a poluição do ar em ambientes internos pode ser de 2 a 5 e eventualmente 100 vezes superiores as concentrações obtidas no ambiente externo para determinados poluentes, sobretudo os de origem biológica.

Desta feita, diversos estudos foram realizados para avaliar a qualidade do ar em ambientes internos, como: bibliotecas (NASCIMENTO, 2011), escolas (NALI e LORENZINI, 2006), residências (KLIUCININKAS et al., 2014), restaurantes (TANER, 2013) e pizzarias (BUONANNO, 2010) sendo os três últimos com o foco na queima de biomassa. São estudos que buscaram caracterizar: concentração, composição química, morfologia e tamanho das partículas que são emitidas durante o processo de preparo do alimento.

Dada a preocupação com a exposição à poluição em ambientes fechados, em diversos países foram criadas agências para lidar com a questão (no Brasil ainda não existe) com especial destaque para *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA), agência ambiental norte americana que lida exclusivamente com a qualidade do ar em ambientes de trabalho e seus efeitos na saúde do trabalhador (VALLERO, 2008).

Partindo dessa afirmação, pizzarias representam um local com potencial para altas concentrações de poluentes em ambientes internos, sobretudo para aqueles que estão diretamente expostos, clientes e principalmente funcionários, já que permanecem no estabelecimento por longa jornada de trabalho, estando suscetíveis às emissões de dioxinas, gases, COVs e material particulado, provenientes da

combustão da biomassa em concentrações que podem ser nocivas à saúde (KLIUCININKAS et al., 2014).

3.2.1 QUALIDADE DO AR EM AMBIENTES INTERNOS

Passamos grande parte do dia em ambientes fechados, seja em casa, no trabalho ou nos momentos de lazer. Os diferentes ambientes estão diretamente relacionados ao ar que respiramos, logo, a qualidade do ar se constitui como fator essencial para a boa qualidade de vida.

As variáveis que influenciam na qualidade do ar interior são: físicas, químicas e microbiológicas. Fazendo uma analogia com o ambiente externo, as fontes são as mais diversas, bem como os tipos de poluentes gerados. A umidade e a temperatura se constituem como variáveis físicas, enquanto os produtos de limpeza, material de alvenaria, tintas e solventes são as variáveis químicas. As microbiológicas são principalmente as desenvolvidas em áreas úmidas, sendo o facilitador para a proliferação de agentes como fungos, bactérias e protozoários no ar, formando os bioaerossóis, geralmente favorecidos pela presença de ar condicionado (GIODA e AQUINO, 2003).

Por conta do processo de modernização e expansão de centros comerciais, é cada vez mais comum a presença de edifícios com sistema artificial de climatização. O que aparentemente surge como algo agradável e inofensivo, pode se revelar como importante fonte de poluição do ar. Em função dos efeitos adversos à saúde, em 1982 a OMS definiu como Síndrome do Edifício Doente (SED) aquele em que 20% ou mais de seus ocupantes apresentem sintomas tais como: irritação nos olhos, nariz e garganta, ressecamento da pele e mucosas, infecção das vias respiratórias, náuseas e tontura.

Em relação à produtividade e bem estar humano, é evidente que ambientes mais agradáveis e saudáveis tendem a contribuir para melhores desempenhos e melhora na saúde das pessoas que fazem uso desses espaços. Além de diminuir gastos no sistema de saúde e previdenciário, já que menos pessoas farão uso de hospitais e se afastarão de seus empregos.

Na intenção de minimizar tais efeitos indesejáveis na saúde e melhorar a qualidade do ar em ambientes fechados, o Ministério da Saúde publicou a Portaria

3.523 em 28 de agosto de 1998, contendo o Regulamento Técnico com medidas referentes à limpeza do sistema de climatização e medidas específicas de padrões da qualidade do ar identificando poluentes de natureza química, física e biológica com suas respectivas fontes, que visa à prevenção de riscos à saúde dos ocupantes desses ambientes.

O regulamento surgiu em decorrência da ampla e crescente utilização de sistemas de ar condicionado no país, considerando a preocupação com a saúde, o bem-estar, o conforto e a produtividade dos ocupantes de ambientes climatizados, e a sua inter-relação com a variável qualidade de vida.

No regulamento técnico ficou estabelecido que precisam ser realizados procedimentos de verificação visual do estado de limpeza, remoção de sujidades por métodos físicos de modo a garantir a eficiência de todos os componentes dos sistemas de climatização. Além de estabelecer medidas específicas referentes a padrões de qualidade do ar em ambientes climatizados - no que diz respeito a definição de parâmetros físicos e composição química do ar de interiores. Assim como a identificação dos poluentes de natureza física, química e biológica. Em 16 de janeiro de 2003, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), estabelece a Resolução nº9 com a meta de estabelecer critérios para informar a população sobre a qualidade do ar interior em ambientes climatizados artificialmente de uso público e coletivo.

Agora cabe, além da criação da lei, que já é um importante passo, o cumprimento da mesma, bem como medidas de fiscalização para saber se a mesma está sendo cumprida. As três pizzarias aqui analisadas não fazem uso do sistema artificial de climatização.

Além das fontes de poluição já citadas, o cigarro é tido como o principal agente de poluição *indoor*. No estado de São Paulo, a Lei de nº13.541 de maio de 2009, e mais recentemente a Lei de nº12.546, aprovada em 2011, mas regulamentada em 03/12/2014 em que fica proibido o uso de cigarros em ambientes fechados em todo o país. Estudos em todo o mundo alertam para a exposição ao cigarro em ambientes fechados devido à emissão de substâncias nocivas à saúde (VALLERO, 2008).

3.2.2 FONTES DE POLUIÇÃO E POLUENTES EM AMBIENTES FECHADOS

A preocupação com a qualidade do ar em ambientes interiores é recente no Brasil e no mundo. No mundo o interesse pelo tema surgiu na década de 70, no Brasil nos anos 90. A justificativa para estudar o assunto é fruto da descoberta de que baixas trocas de ar entre o ambiente interno e externo ocasionam um aumento considerável na concentração de poluentes químicos e biológicos (VALLERO, 2008). A tabela 3-4 apresenta os principais poluentes em ambientes internos e suas principais fontes.

Tabela 3-4: Principais poluentes e fontes de poluição em ambientes fechados.

POLUENTE DO AR	FONTES DE POLUIÇÃO
Fumaça de cigarro	acender ou fumar cigarros
Pesticidas	termicidas, inseticidas, rodenticidas, fungicidas, herbicidas
Contaminação biológica	ar-condicionado, umidificadores, manta de isolamento de dutos, odores do corpo, plantas
Compostos orgânicos voláteis (COVs)	incenso, tintas, vernizes, solventes, pesticidas, produtos de limpeza, combustíveis, impressoras, perfumes, plantas
Aldeídos	chapas e compensados de madeira, carpetes, móveis, forros
Gases	solo e rochas (radônio), atividades metabólicas do corpo (CO ₂) fotocopiadoras (O ₃), queima de biomassa (CO ₂ , CO, dioxinas)
Partículas	limpeza, ar-condicionado, cocção de alimentos, combustão em fornos, lareiras e fogões

Fonte: Adaptado da EPA (2004).

O relatório da OMS de 2005 sinaliza para o perigo no uso de combustíveis sólidos (lenha) em residências e outros ambientes fechados. Estudos realizados na população indiana concluíram que os combustíveis sólidos, tais como a lenha, tinham um efeito adverso na função pulmonar, em particular nas mulheres. Na Espanha foi encontrada uma forte associação entre a exposição à queima da lenha e à doença pulmonar obstrutiva crônica (OMS, 2005). O uso intenso da lenha resulta num elevado número de mortes prematuras todos os anos. Na África, aproximadamente um milhão de crianças com menos de cinco anos morrem como resultado de infecções respiratórias agudas devido à exposição à queima da lenha dentro de suas casas. No China aproximadamente 420 mil pessoas morrem prematuramente em decorrência da queima de biomassa em residências. A partir

dos dados expostos, sugere-se que os riscos associados a utilização de combustíveis sólidos, como é o caso da lenha, podem não ser exclusivos de países de baixo e médio rendimento econômico, o que muda é a finalidade do uso. Enquanto os países da África e Índia usam a lenha para a cocção de alimentos, na Espanha o uso é destinado à queima em lareiras em dias de frio mais rigoroso.

Mesmo com a sua importância no campo energético, existe divergência quanto ao uso da biomassa, uma vez que o processo de combustão é constantemente associado a doenças respiratórias, e em alguns casos a morte prematura, por outro lado, desponta como uma alternativa aos combustíveis fósseis, cujas reservas estão em declínio e a sua queima acentua problemas ambientais como o aquecimento global (GENTIL, 2008).

Como a queima da biomassa apresenta efeitos indesejáveis à saúde, é interessante que haja uma forma para minimizar os efeitos adversos. Uma possível maneira é a construção de exaustores em residências que fazem uso da lenha, no intuito de minimizar o contato das pessoas com gases e partículas, e fazer uso de fornos mais eficientes, já que segundo dados do BEN (2013) ainda é notória a importância da biomassa na matriz energética brasileira em virtude, sobretudo, de residências, indústrias e comércio alimentício que dependem da lenha como fonte de energia.

3.3 A BIOMASSA COMO FONTE DE ENERGIA

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente - MMA (2000), o uso sustentável e a valorização das florestas, como produtoras de serviços e bens ambientais, geradoras de renda e emprego, constituem a forma mais indicada para promover a sua sustentabilidade e a proteção do patrimônio florestal brasileiro.

O manejo adequado das florestas e o uso racional da madeira pode promover a oferta de energia renovável e de boa qualidade em detrimento de combustíveis fósseis como o petróleo e o carvão. A biomassa é um dos recursos renováveis que desperta elevado interesse da comunidade científica, tendo em vista o potencial de biomassa existente no país.

Biomassa é todo recurso renovável proveniente de matéria orgânica, seja de origem vegetal ou animal e que pode ser utilizada na produção de energia. No

campo energético a biomassa sempre ofereceu histórica contribuição para o desenvolvimento da humanidade, tendo sido a primeira fonte de energia inicialmente empregada para aquecimento e cocção de alimentos. Embora de eficiência reduzida, seu aproveitamento pode ser feito diretamente, por intermédio da combustão em fornos e caldeiras, não sendo necessário o uso de tecnologias sofisticadas, o que torna o recurso ainda mais atraente, sobretudo para os países em desenvolvimento (BRITO, 2007).

Ao longo dos tempos a biomassa vem sendo utilizada como combustível sólido, líquido e gasoso, em processos para a geração de energia mecânica, elétrica e térmica. Através de aperfeiçoamento tecnológico, por meio de processos como a fermentação, gaseificação e pirólise a biomassa passou a ser amplamente utilizada em diversas situações. O setor agroindustrial utiliza a lenha como base energética para a produção de vapor, indispensável em seus processos industriais. Além disso, numerosas indústrias têm seus fornos e caldeiras funcionando mediante a queima direta da lenha ou a gaseificação para gerar vapor d'água ou eletricidade. Residências no Brasil e no mundo, ainda fazem uso da palha da cana, casca de arroz e outros resíduos vegetais para a geração de energia. Além do amplo uso no comércio alimentício, como restaurantes, padarias e pizzarias, que tem na lenha a sua principal fonte de energia (GENTIL, 2008).

Além da questão energética, merece destaque outro importante fator, que é a necessidade de controlar e monitorar o acesso e uso da biomassa. As medidas dificultam, por exemplo, o uso deliberado e o extrativismo da madeira de forma exploratória. Além disso, evita que matas nativas deem lugar a plantações de eucalipto, que mesmo sendo madeiras de reflorestamento não apresentam a mesma riqueza da flora nativa. Durante realização da reunião sobre mudanças climáticas em Copenhague (COP 15), por dois motivos iniciou-se a discussão para a valorização das florestas de pé: primeiro, a redução das emissões pelo desmatamento e degradação (REDD), e segundo, limitar o acesso ao recurso madeireiro para realização de atividades econômicas (CAMPELLO, 2011).

No Brasil não são poucos os casos de exploração da madeira, sendo a floresta amazônica um dos principais alvos. A chamada Amazônia Legal concentra mais de 80% do desmatamento do Brasil, sobretudo no chamado “arco do desmatamento” que abrange mais de 3.000 km de extensão com mais de 300 km de

largura, e se estende desde o estado do Acre até o Maranhão (SILVA et al., 2010). Na região sudeste, sobretudo para o estado de São Paulo, merece destaque o cultivo da cana de açúcar. O cultivo da cana é demasiadamente alto, voltado principalmente para a produção do etanol e açúcar. Ao longo dos anos, a mata nativa, principalmente a mata atlântica, deu lugar a grandes áreas para o plantio de cana de açúcar, acentuando o problema do desmatamento e contribuindo para o processo de queimada (CAMPELLO, 2011). Em relação à lenha de eucalipto, largamente utilizada em pizzarias, existe a necessidade de verificação da sua procedência, já que a comercialização possui o preceito de madeira de reflorestamento, e não de mata nativa.

3.3.1 O USO DA LENHA EM PIZZARIAS

A lenha é um importante tipo de biomassa com amplo uso em residências e no comércio. Na geração de energia, a madeira do gênero *Eucalyptus* possui grande importância nos setores residencial, comercial e industrial na forma de lenha (MONTAGUE et al., 2003; SANTOS et al., 2012; SGARBIN et al., 2013).

Estima-se que aproximadamente 80% das pizzarias na cidade de São Paulo façam uso da lenha como recurso energético, as demais usam gás ou eletricidade (SEBRAE, 2009). Das pizzarias que utilizam a lenha, 88% fazem uso do gênero *Eucalyptus*, em menor proporção do gênero *Pinus* (8%) e os demais 4% fazem uso de outros gêneros (SGARBIN et al., 2013). Em visita aos bairros Bixiga, Liberdade e Santa Cecília (localização das pizzarias estudadas) em todos os casos o número de pizzarias adeptas ao forno a lenha é superior.

Dentre as três pizzarias, duas utilizam a lenha de eucalipto e a outra faz uso da chamada lenha ecológica (briquetes de madeira). Os estudos de Mainali et al. (2012) e Sgarbin et al. (2013) destacam que a escolha pelo tipo de energia a ser utilizada depende de fatores educacionais, econômicos, condições climáticas, preferência, políticas governamentais e desenvolvimento econômico do país. Gradativamente ocorre a substituição de fontes de energia tradicional como a biomassa, por fontes mais limpas, como a eletricidade e o gás natural. Todavia, para o uso em pizzarias, o uso da lenha segue dominante em virtude de preferência de consumidores sendo pouco provável que haja substituição (SGARBIN et al., 2013).

O gênero *Eucalyptus*, predominantemente de ocorrência natural na Austrália, foi introduzido no Brasil em 1903 e possui aproximadamente 700 espécies adaptadas às diversas condições de solo e clima. De acordo com dados da Associação Brasileira dos Produtores de Florestas plantadas (ABRAF), em 2011 a área ocupada por plantios de *Eucalyptus* totalizava 4.873.952ha. O eucalipto apresenta uma gama de variações, sendo os mais comuns, e também mais utilizados e cultivados no Brasil, o *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus urograndis* e *Eucalyptus viminalis* (DOMINGUES et al., 2010). Além dos gêneros de *Eucalyptus*, o gênero *Pinus* também é utilizado, porém, em escala menor. A composição química elementar do eucalipto é: carbono (43,5%), oxigênio (38,7%), hidrogênio (4,57%), sódio (0,12%) e enxofre (0,001%) (GONÇALVES et al., 2010).

A variação na espécie de eucalipto também se faz presente no Poder Calorífico Superior (PCS). O poder calorífico expressa a quantidade de energia liberada por unidade de massa, sendo influenciado pelo Teor de Umidade (TU) e Teor de Cinzas (TC). Para fins de cálculos, a literatura adota o poder calorífico da lenha como 4.500 kcal/kg. O valor é baseado no teor de umidade de 0%, ou seja, correspondente à madeira absolutamente seca (KOLLMANN e CÔTÉ, 1968 e NOCK et al., 1975).

Os estudos de Ferreira et al. (1983) concluíram que existe variação no teor de umidade da lenha ao longo da altura das pilhas, sendo maior a umidade, quanto mais próxima do solo. A lenha situada na parte superior das pilhas seca mais rapidamente quando comparada à lenha situada nas camadas mais baixas. No mesmo ano, Fernandes et al. (1983) concluíram que a medida que a lenha perde umidade, ocorre a contração volumétrica, sendo de 5% o valor máximo de contração, quando a lenha atinge umidade de equilíbrio em relação ao ambiente e está pronta para a combustão.

O teor de cinzas representa o conteúdo de material inorgânico presente na madeira. Em seus estudos, Cardoso et al. (2001) apresentaram como composição das cinzas os seguintes elementos: cálcio, potássio, magnésio, baixas quantidades de sódio, manganês, ferro e alumínio, além de ânions como silicatos, carbonatos, sulfatos, cloretos e traços de zinco, cobre, cromo, entre outros.

De acordo com Barnett (2002) a combustão completa da lenha em fornos de pizzarias também produz emissões de óxidos de nitrogênio e menores

concentrações de óxidos de enxofre através de reações de oxidação. O processo de combustão incompleta da lenha é caracterizado pela alta concentração de compostos orgânicos voláteis e altas emissões de monóxido de carbono. Dada a elevada reatividade química e a grande quantidade de compostos orgânicos que compõe os COVs, a queima da lenha se constitui como importante fonte de material particulado secundário (GONÇALVES et al., 2010). Já Kliucininkas (2014) complementa a afirmação ao afirmar que a combustão da lenha é uma importante fonte de material particulado, *black carbon*, dioxinas e compostos orgânicos voláteis, incluindo o xileno, benzeno e tolueno, reconhecidas como substâncias carcinogênicas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

Além das emissões primárias, o estudo de Allen e Miguel (1995) discute o potencial poder de formação de aerossóis secundários e ácidos, através da queima da lenha, do carvão e o uso de gás de cozinha em restaurantes hotéis e pizzaria. Sendo os mais representativos em termos de concentrações, os ácidos: acético, fórmico, nitroso e clorídrico. As reações químicas 2.1, 2.2 e 2.3 apresentam algumas dessas formações de ácidos.

No entanto, segundo Barnett (2002), existe um ciclo no processo de cocção no qual as concentrações dos poluentes variam. Após o período inicial de elevada queima da lenha, e por consequência altas taxas de emissão, inicia-se uma nova fase caracterizada por menor queima da lenha, constituindo assim um número menor de ciclos de alta emissão seguido por numerosos ciclos de baixa emissão.

De maneira mais detalhada, Bologna et al. (2009) afirma que o processo de queima da lenha é realizado em três ciclos e não apenas dois, conforme afirma Barnett (2002). Sendo que o primeiro ciclo é caracterizado pelo aquecimento da madeira e posterior perda da umidade, o segundo ciclo, esse marcado pelo aumento da temperatura e, por consequência, a quebra química da lenha com posterior desprendimento de voláteis. O terceira ciclo é marcado pela queima do restante da lenha, por outro lado, se mais lenha não for adicionado, o processo de combustão é

desacelerado, no entanto, o processo de liberação de gases é mantido até a queima total (BOLOGA et al., 2009). A última fase se enquadra no estado de *flaming*, conforme já exposto anteriormente, a temperatura diminui e as partículas predominantes passam a ser o *brown carbon*, já que o BC é característico de processos realizados em altas temperaturas (JACOBSON, 2002). Buonanno et al. (2010), afirmam que a temperatura do forno, durante a queima da lenha varia de 300-768°C.

De acordo com Buonanno et al. (2010), além dos ciclos da queima da lenha, devem-se compreender os parâmetros que influenciam os fatores de emissão tais como: tamanho de abertura da face do forno, largura da chaminé, eficiência do exaustor, tamanho da pizzaria e o sistema de ventilação do local. A figura 3-6 ilustra um forno de pizzaria, com os parâmetros L (largura da chaminé) e H (abertura da face do forno).

Figura 3-6: ilustração dos parâmetros: largura da chaminé (L) e abertura da face do forno (H). Fonte: Buonanno et al.(2010).

Ashrae (2007) afirma que a abertura da face do forno está diretamente relacionada à parcela do material particulado que adentra a área interna da pizzaria. Maiores aberturas da face do forno permitem que elevadas concentrações do material particulado e gases sejam lançados no ambiente interno, e como consequência maior exposição das pessoas aos poluentes. No tocante a eficiência do exaustor, temos que uma maior largura do mesmo, possibilita maior ascensão do

material particulado, acarretando, portanto, maior dispersão dos poluentes através da chaminé.

3.3.2 BRIQUETE DE MADEIRA

Economia, energia e sustentabilidade são termos que emergem com frequência na atualidade. A crescente crise ambiental, permeada por processos de poluição, exaustão de recursos naturais e devastação são constantes no processo de industrialização e manutenção do sistema produtivo de diversos países. Uma das formas de atenuar tal processo é a busca por fontes de energia mais limpa.

Neste contexto surge o briquete como meio de fornecer energia a diversos processos, inclusive para uso em pizzarias, porém, com a vantagem de ser uma técnica viável do ponto de vista energético e ambiental, já que fornece energia em quantidade satisfatória, e mais limpa do ponto de vista ambiental, impactando menos na atmosfera. Entretanto, deve-se levar em conta que não é possível obter um poder energético constante devido às variações na composição dos vegetais que compõem o briquete, já que o mesmo está associado a fatores bióticos de cada região e peculiaridades de cada espécie de vegetal que compõe o briquete (GENTIL, 2008).

Segundo Bezzon (1994) o briquete é formado principalmente a partir da compactação de descartes de madeira e restos florestais. De acordo com Gentil (2008) as matérias primas utilizadas para a fabricação de briquetes podem conter palha de milho, bagaço de cana de açúcar, casca de algodão, casca de arroz, casca de café, serragem entre outros. A figura 3-7 ilustra o briquete quanto ao seu aspecto, tamanho e formato.

Figura 3-7: Ilustração do briquete de madeira. Visualização de características como, cor e formato. Cada pedaço de briquete mede aproximadamente 20 cm.

Em 1848, foi patenteada nos Estados Unidos, a técnica de conversão de resíduos vegetais em torrões sólidos por meio de altas pressões. Catorze anos depois, em Paris, surgiu a palavra *briquette*. Agora, além de altas pressões, com altas temperaturas formando um adensamento de materiais para gerar um combustível sólido. Hoje, sabe-se que em alguns casos, pressões elevadas não favorecem a formação de briquetes com alto teor de energia. A tecnologia do briquete de madeira tem avançado, transformando-se em um biocombustível sólido com apelo ambiental, dada as suas propriedades e vantagens (Furtado et al., 2009).

Embora seja utilizado em larga escala em diversos países da Europa, sobretudo em países de clima mais frio, no Brasil o comércio ainda é incipiente. Na Finlândia e Suécia a produção de briquete é da ordem de 10 mil toneladas ao mês, enquanto no Brasil a produção não ultrapassa 1000 toneladas ao mês (PEREIRA, 2007). O comércio de briquete no Brasil cresce na ordem de 4,4% ao ano (SANTOS, 2012).

Uma possível explicação para essa diferença é que o uso no Brasil é recente, e não se constitui como algo corriqueiro no dia a dia das pessoas. Mas por outro lado, as possibilidades para o aumento na produção e consumo são enormes. Temperaturas mais rígidas em países como Finlândia e Suécia, acentuam o uso, mas o parque industrial do Brasil é mais expressivo e dinâmico com maiores possibilidades de uso.

Além de oferecer boas condições de solo e clima, o Brasil possui alta biodiversidade vegetal para a produção de briquetes de qualidade; dispõe de grandes áreas para o plantio de eucalipto voltado para a indústria de papel e celulose, madeira serrada e energia, em que os resíduos podem ser destinados a fabricação do briquete. No entanto, a ausência de padronização na produção de briquetes no Brasil é apontada por Gentil (2008) como um dos entraves para o crescimento do produto no mercado interno brasileiro.

Normalmente, quando o briquete é de boa qualidade ele apresenta poder calorífico, resistência mecânica e densidade superior à lenha convencional, além de possuir baixa umidade e menor formação de cinzas. Enquanto a lenha de eucalipto apresenta umidade entre 20 e 25% o briquete se mostra mais eficiente, com umidade em torno de 5 a 15%, tornando-se ainda mais atrativo em épocas de chuva, quando a lenha está molhada (QUIRINO, 2002).

O poder calorífico do briquete varia conforme o tipo de matéria prima usada na briquetagem. A casaca de arroz apresenta PCS de 3.800kcal/kg enquanto o bagaço da cana é de 4.700 kcal/kg. Devido à rápida resposta energética, o briquete é utilizado como combustível em olarias, panificadoras, churrascarias, residências e pizzarias, (Brito, 2007; Furtado, et al., 2009; Trugilho et al., 2010; Santos, 2012). Mas o uso ainda é pouco expressivo em pizzarias. Sgarbin et al. (2013) conduziram um estudo na cidade de São Paulo para verificar qual a fonte de energia utilizada em 270 pizzarias, pouco mais de 2% (7 pizzarias) utilizavam o briquete, enquanto, mais de 88% (238 pizzarias) utilizavam a lenha e as demais utilizavam gás ou eletricidade.

É interessante pensar no briquete como um importante caminho para tornar a produção de pizzas mais sustentável. O uso do briquete de qualidade contempla importantes pontos, tais como: poluição do ar, utilização de resíduos, impacto na saúde, além de proporcionar benefícios econômicos. O maior poder calorífico representa menos poluentes lançados na atmosfera, por exemplo, na cocção da pizza é requerida menor quantidade de lenha. De acordo com Couto (2004) também há diminuição na produção de fumaça. Se há menor produção de fumaça, certamente menos poluentes adentrarão no ambiente interno, logo, funcionários e clientes são menos expostos ao material particulado e demais poluentes presentes na fumaça, e por consequência menos danos à saúde.

A geração de resíduos é um dos mais emblemáticos e atuais problemas ambientais que enfrentamos. Utilizar os resíduos da madeira e resíduos vegetais provenientes das diversas atividades se constitui como importante ferramenta para alcançar a sustentabilidade. Primeiro, por otimizar resíduos que certamente seriam descartados em aterros ou lixões, aumentando o volume de lixo gerado. Segundo, por proporcionar uma fonte alternativa de energia, com características ambientais e energéticas superiores em relação a formas tradicionais de energia, como a lenha de eucalipto.

Outro fator que deve ser considerado é o econômico. Sabe-se que otimizar gastos e buscar formas econômicas na produção é um dos objetivos de qualquer empreendedor, e o uso do briquete, quando é de qualidade, surge como alternativa viável, pois o melhor desempenho energético implica no menor uso de lenha, já que há maior geração de energia por unidade de massa. Segundo informações disponibilizadas pelos proprietários de pizzarias, e fornecedores da lenha/briquete, enquanto quatro carrinhos com lenha, estimado em três metros cúbicos no total, e equivalente a 1500kg, custa R\$ 270,00 (duzentos e setenta reais), com rendimento para aproximadamente 12 dias. Quatro sacos com briquetes (total de 200kg) custam R\$ 250,00 (duzentos e cinquenta reais) com rendimento médio para 12 dias. Existem flutuações no preço quando se considera distância na entrega, quantidade adquirida e qualidade do briquete. O preço da lenha sofre menos flutuação.

3.4 TECNOLOGIAS DE FORNO

Além do briquete de qualidade como importante fonte alternativa de energia, é interessante pensar no desenvolvimento de novas tecnologias de fornos com características energéticas, físicas e novos modelos que possam aperfeiçoar os processos operacionais e gerar menos danos à saúde e ao meio ambiente. Diferentes tecnologias de fornos são citadas na literatura, de uso residencial e comercial. Desde os chamados fornos a lenha convencional, fornos avançados, *pellets stove* e até lareiras, (OZGEN, et al., 2014). Até os chamados fornos de metal, Shen et al. (2013) e fornos ventilados e não ventilados (HU et al., 2014). Cada tecnologia de forno possui as suas especificidades, o que resulta em diferentes eficiências no processo de combustão, e como consequência, as emissões dos

poluentes também são variadas. Estudos apontam que o forno a lenha convencional possui a mais baixa eficiência e é o que mais polui (MAINALI et al., 2012; OZGEN, et al., 2014; HU et al., 2014).

Em residências na China, Brasil e outras partes do mundo, ainda há forte presença da queima de biomassa como o carvão e a lenha em forno a lenha convencional. Em 2014, mais de 60% da população da China usa a biomassa em suas residências (HU et al., 2014). Em um cenário para 2030 Mainali (2012) aponta que 24% da população no meio rural e 17% da população em áreas urbanas da China continuarão a fazer uso da biomassa em suas casas. No Brasil a alta disponibilidade de biomassa, o fácil acesso e a facilidade no uso, fazem do recurso uma alternativa em muitas residências e comércio. Dados do Boletim Energético Nacional de 2013 apontam que em 2012 foram utilizadas mais de 7 mil toneladas de lenha no comércio alimentício. Em residências o número salta para 25 mil toneladas (BEN, 2013).

Gonçalves et al. (2010) estimaram que aproximadamente 390 mil toneladas de lenha são queimadas anualmente em residências de Portugal. De acordo com Calvo et al. (2014), em Portugal 24% da população faz uso de forno a lenha em suas residências e 43% das residências do país utilizam a lenha em lareira. Em Bangladesh, aproximadamente 70% da população faz uso de algum tipo de biomassa em suas residências (Salam et al., 2013). Em países da América Central e do Sul, Honduras, Bolívia, Peru e Brasil são os que mais utilizam a lenha como combustível, e constituem-se como importante campo para atuação da Aliança Global para Fogões Limpos.

Em decorrência dos problemas envolvendo o alto consumo de biomassa em residências e os seus efeitos adversos, a aliança foi criada pela organização das nações unidas (ONU) em parceria com instituições públicas e privadas com o intuito de desenvolver e difundir uma nova tecnologia de forno. A nova tecnologia se enquadra numa perspectiva ambiental, sendo os fornos conhecidos como forno ecológico ou *rocket stove*. O protótipo do novo modelo de forno está representado na figura 3-8.

Figura 3-8: Protótipo do funcionamento de um forno *rocket stove* (CARTER et al., 2014).

Muitas residências que utilizam o forno a lenha convencional não possuem sistema de exaustão o que possibilita o acúmulo de gases e partículas no ambiente interno. A nova tecnologia, *rocket stove*, possui melhor desempenho quando comparada ao forno tradicional, sendo inclusive mais eficiente do ponto de vista energético. O *rocket stove* possui uma câmara de combustão vertical e isolada, o que possibilita maior eficiência na queima dos gases. Concentrações de MP_{2,5}, CO e CO₂ foram quantificadas em níveis inferiores, menor consumo de lenha e baixa geração de fumaça em residências que fazem uso do forno ecológico (CARTER et al., 2014).

Em seus estudos Hu et al, (2012) analisaram as concentrações de MP_{2,5} em residências que fazem uso de fogão a lenha tradicional e residências que fazem uso do *rocket stove*. Os resultados obtidos mostram drástica queda nas concentrações de MP_{2,5} nas residências que utilizaram o forno *rocket stove*, com uma diminuição de 34-80% na concentração de MP_{2,5} na China. Em países da América latina a redução nas concentrações de MP_{2,5} foi de 70-80% (HU et al., 2012).

No comércio, embora não haja um órgão ou aliança que lide diretamente na busca por novas tecnologias de fornos, percebe-se uma movimentação para o desenvolvimento dessas tecnologias ou adaptação do modelo, já que o *rocket stove* é baseado no preceito de maior eficiência, economia de recurso natural, no caso a

lenha, menor geração de fumaça e partículas, bem como reduzida exposição de humanos aos poluentes.

Alguns modelos já são utilizados no comércio, porém, ainda fracamente e com a desvantagem de não possuir um protocolo que valide a tecnologia e ateste cientificamente a sua eficiência. Fica como desafio a criação de normas específicas para padronizar a tecnologia, e o estabelecimento de protocolos para a construção e funcionamento do forno, e assim possibilitar a difusão da nova tecnologia (CARTER et al., 2014).

No Brasil, em especial a cidade de São Paulo, o desenvolvimento e difusão da tecnologia de forno *rocket stove* possui potencial de mercado, já que a cidade apresenta o maior número de restaurantes e padarias do Brasil, e o segundo maior comércio de pizza do mundo (SEBRAE, 2009). Por outro lado, de acordo com informações da Associação das Pizzarias Unidas do Estado de São Paulo (APUESP) para o ramo de pizzaria, o forno conhecido como forno esteira surge como boa opção de uso. No entanto, o elevado custo de investimento, exigências legais para a utilização de um botijão específico e a preferência do consumidor pela pizza produzida no forno à lenha se constituem como os principais obstáculos para o uso do forno esteira. Além das já conhecidas tecnologias para cocção, como o forno a gás e elétrico, que se constituem como importantes fontes alternativas ao forno a lenha, mas que provavelmente o seu uso continue a crescer em uso residencial, já que para o uso no comércio, sobretudo em pizzarias, o crescimento esbarra no fator preferência do público, já que, conforme exposto na ideia de Sgarbin et al. (2013), a preferência do consumidor se constitui como uma dos principais fatores para a escolha do tipo de fonte de energia usada em pizzarias.

3.5 ESTIMATIVAS DAS EMISSÕES DE MP_{2,5} E BC

Constantemente somos informados sobre altas concentrações de poluição do ar e suas principais fontes, no entanto, muitas vezes a contribuição de cada fonte não é divulgada. O estabelecimento da contribuição de cada fonte como emissões veiculares, industriais e emissões naturais não é uma tarefa simples, dado o alto custo financeiro, elevado número de fontes e as complexas relações que muitas vezes são estabelecidas (CETESB, 2014).

Na intenção de obter melhor esclarecimento sobre a contribuição de cada fonte, faz-se uso de inventários. Os inventários são importantes ferramentas para estimar a contribuição das fontes de poluição com considerável precisão. Para a realização de inventários, existem diferentes metodologias, em que o monitoramento constante das emissões, medição de fonte, balanço de massa e fatores de emissão (FE) são as técnicas mais utilizadas (LYRA, 1999).

Um FE é um número que relaciona a quantidade de poluente proveniente de uma tecnologia (por exemplo, o forno a lenha) e um tipo de fonte de energia específico (por exemplo, a lenha). Estes fatores são usualmente expressos em unidade de comprimento, peso, distância ou duração da atividade emissora de poluentes (LYRA, 1999). Preferencialmente devem ser utilizados fatores de emissão que reflitam circunstâncias nacionais, já que fatores geográficos, climáticos e metodológicos podem interferir nos valores, no entanto, como o desenvolvimento desses fatores é lento e dispendioso, normalmente faz-se uso dos valores padrões estabelecidos internacionalmente (CETESB, 2014).

Alguns estudos fazem uso dos valores de fatores de emissão teórico estabelecidos no AP-42 (*Compilation of Air Pollutant Emission Factors*, EPA) ou em outras agências ambiental que permitem uma estimativa segura pautando-se em alguns parâmetros conhecidos. Na Índia, Bhattacharya et al. (1999) estimaram as emissões provenientes da queima da biomassa em diversos países da Ásia para os gases do efeito estufa e para PTS. O fator de emissão teórico usado para PTS foi de 21g/kg para a queima em forno a lenha. As emissões foram da ordem de 8.400 kt/ano. Ainda na Índia, nas cidades de Nagpur e Raipur, Majumdar et al. (2013) estimaram as emissões provenientes de restaurantes industriais para diferentes tipos de tecnologia de forno e diferentes fontes de energia. Para o PTS, o fator de emissão teórico usado também foi de 21g/kg para a queima em forno a lenha, porém, também consideraram o fator de emissão teórico para o BC que foi de 0,41 g/kg para a queima da biomassa no forno a lenha. As estimativas de PTS e BC para a queima da biomassa em forno a lenha nas cidades de Nagpur e Raipur, foram respectivamente de 17.039kg/ano, 333kg/ano e 48.397kg/ano e 945kg/ano.

Por outro lado, alguns estudos calcularam os fatores de emissão, ora em laboratório com todas as variáveis controladas (vazão, temperatura, quantidade de combustível queimado, diluição, modelo do forno entre outros) ora em situações

reais. De acordo com Shen et al. (2014), o valor do FE calculado na prática geralmente é três vezes maior quando comparado ao valor obtido em laboratório.

Os trabalhos de Shen et al. (2014) foram desenvolvidos em residências na área rural da China que fazem uso da lenha, derivados do carvão mineral e resíduos da agricultura, como a palha do arroz, casca do algodão e feijão, entre outros. Os pesquisadores calcularam o FE para MP₁₀, MP_{2,5}, carbono orgânico e carbono elementar emitidos pelo forno a lenha durante a queima dos diferentes tipos de combustível. Os resultados mostraram que os combustíveis derivados do carvão foram os que apresentaram as maiores variações nos valores dos fatores de emissão para os poluentes estudados, sendo que, quanto menor a porcentagem de antracino na composição do carvão, maior o fator de emissão. Carvão mineral com 20% e 80% de antracino na composição apresentou FE médio de 7,1g/kg e 2,2g/kg respectivamente. Considerando a lenha, o valor médio do FE para MP_{2,5} foi de 1,6 g/kg, e para os resíduos da agricultura, o valor médio do FE para MP_{2,5} foi de 5,0g/kg.

Já Gonçalves et al. (2010) calcularam os FE para MP₁₀ proveniente da queima de diferentes gêneros da lenha. Os gêneros estudados foram: *Eucalyptus*, *Pinus*, *Quercus* e *Acacia*. No estudo controlado foram queimados de 5,9 - 6,2kg de biomassa, entre 95 - 139 minutos. Em ordem crescente de valores para os FE obtidos para os diferentes gêneros da lenha tem-se: *Pinus*, *Acacia*, *Eucalyptus* e *Quercus*. Para o gênero *Eucalyptus* (o mesmo do estudo aqui desenvolvido) o valor médio do FE para MP₁₀ foi de 2,0g/kg. Já Calvo et al. (2014) calcularam os FE para MP₁₀ emitido na queima da lenha do gênero *Eucalyptus* em forno a lenha e lareira, também em laboratório. Os valores são superiores aos obtidos por Gonçalves et al. (2010) e Shen et al. (2014). Os FE obtidos por Calvo et al. (2014) foram: 20,23g/kg (lareira) e 7,6g/kg (forno) de MP₁₀ para a queima da lenha do gênero *Eucalyptus*, o que mostra que nem sempre os FE calculados em situações controladas são mais baixos, como sugeriram Shen et al. (2014).

Para este estudo, foram calculados os FE para o MP_{2,5} e BC emitidos na queima da lenha e do briquete nas pizzarias 1 e 3 em condições reais de funcionamento de uma pizzeria, ou seja, sem ventilação forçada, câmara de diluição, consumindo-se a lenha/briquete como no cotidiano, a medida que era necessário, sem levar em consideração que as medições estavam sendo realizadas.

4-MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 LOCAIS DE AMOSTRAGEM E CARACTERIZAÇÃO DO ENTORNO

As amostragens foram realizadas em três pizzarias (P1, P2 e P3) localizadas na região central de São Paulo. A P1 está localizada no tradicional bairro do Bixiga, Rua Treze de Maio, onde o material foi coletado entre os dias 11 e 14 de outubro de 2013. A P2 encontra-se no bairro da Liberdade, Rua do Glicério, com coleta de material entre os dias 18 e 20 de outubro do mesmo ano, e a P3 está situada na Avenida São João no bairro de Santa Cecília, com material coletado entre os dias 04 e 06 de novembro de 2013. As datas correspondem aos dias da semana com maior consumo de lenha/briquete.

Ambas estão localizadas em áreas urbanas, predomínio residencial, próximas do comércio, sem proximidades de indústrias e ausência de grandes manchas de vegetação no entorno. No entanto, apresentam suas peculiaridades. A tabela 4-1 apresenta as características das três pizzarias. As figuras 4-1, 4-2 e 4-3 ilustram as localizações das três pizzarias. O diâmetro da chaminé, é o mesmo para as três pizzarias, 45 cm.

Tabela 4-1: Principais características das pizzarias estudadas.

Pizzaria	Localização	Altura da chaminé (m)	Vendas pizza/dia	Lenha/briquete utilizado(kg)	Sistema de ventilação	Tipo de Biomassa
(P1)	Rua	8	30	163.4	Natural	Eucalipto
(P2)	Rua	25	26	94.2	Natural	Eucalipto
(P3)	Avenida	8	38	20.4	Natural	Briquete

Figura 4-1: localização da pizzaria P1 na Rua 13 de maio.

Figura 4-2: localização da pizzaria P2 na Rua do Glicério.

Figura 4-3: Localização da pizzaria P3 na Avenida São João.

Enquanto as pizzarias P1 e P2 estão situadas em ruas, a pizzaria P3 está localizada em uma avenida de grande movimentação de veículos, tal observação faz diferença, tendo em vista serem importantes fontes de material particulado. Diversos estudos em todo o mundo sinalizam para a contribuição do tráfego veicular como importante perfil de fonte em centros urbanos (SANCHEZ-CCIOLY e ANDRADE, 2002; PARK e KIM, 2005; GODOY et al. 2009)

Devido a capacidade do material particulado permanecer suspenso no ar, sobretudo as partículas menores, e poder sofrer transporte, é possível que partículas emitidas por fontes veiculares adentrem no ambiente interno das pizzarias, com maior significância para a pizzaria 3, já que possui entorno diferenciado no que tange ao tráfego veicular. Sendo esperado que elementos químicos associados à queima de combustível como a gasolina e o diesel apresentem maiores concentrações. Esta diferença será investigada ao longo das discussões.

Nenhuma das pizzarias faz uso de sistema artificial de climatização, a troca de ar ocorre exclusivamente através da porta, sendo a climatização artificial uma variável a menos no processo de caracterização do material particulado, uma vez

que, conforme já dito anteriormente, o sistema de ar condicionado é uma importante fonte emissora de poluição *indoor*, principalmente de bioaerossóis.

Em virtude da proibição do ato de fumar em ambientes fechados no estado de São Paulo (e mais recentemente no Brasil) a queima do cigarro não exerce influência de maneira direta na caracterização do ambiente interno.

Diferente de outros estabelecimentos que mesmo intitulados de pizzaria também comercializam outros produtos, tais como massas, sopas e carnes, as pizzarias 1 e 2 comercializam somente pizzas. De acordo com estudos de Congong He et al. (2004), o tipo de material particulado presente em uma residência, restaurante ou pizzaria, também é influenciado pela composição do material a ser consumido, assim como o tipo de técnica utilizada no preparo do mesmo, em que, o grelhar, fritar e cocção da pizza podem variar no número e tipo de partículas emitidas para o ambiente. A pizzaria 3 comercializa outros produtos como porções e lanches, sendo esperado maiores concentrações dos elementos químicos no ambiente interno.

4.2 CONDIÇÕES METEOROLÓGICAS E QUALIDADE DO AR

O período de estudo está concentrado na estação da primavera. Segundo dados do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET) a estação apresenta como característica, temperaturas média de 18,2°C e médias pluviométricas de 437,1mm. A estação do ano exerce influência já que estudos apontam diferenças significativas nos resultados quando comparado entre as diferentes estações do ano, sobretudo entre inverno e verão, com concentrações mais acentuadas de material particulado no período do inverno, (MIRANDA, 2001; ROSASCO, 2009; BRANIS e KOLOMAZNIKOVÁ, 2010; WEI HU et al., 2014). Além disso, as características morfológicas e os constituintes químicos que compõem as partículas podem ser diferentes quando estão sob diferentes condições meteorológicas (FERREIRA, 2011).

Para a pizzaria 2, a estação meteorológica da CETESB mais próxima é a do Parque Dom Pedro II. Enquanto para as pizzarias 1 e 3 a estação meteorológica mais próxima é a de Cerqueira César, todavia, devido a ausência de dados para alguns parâmetros meteorológicos e de qualidade do ar, foram utilizados os dados

da estação meteorológica de Pinheiros. A estação meteorológica de Pinheiros está localizada relativamente próxima à região central de SP, área de concentração das três pizzarias aqui estudadas, além da estação dispor de dados meteorológicos e de qualidade do ar para todo o período de campanha.

Os dados servem para nos dar prévia informação da qualidade do ar e quais condições meteorológicas a cidade apresentava nos dias de coleta do material particulado. Devido à localização de algumas das estações da CETESB ser próxima às ruas e avenidas, edifícios, vegetação alta, os dados meteorológicos podem não ser muito precisos, porém, para este estudo necessita-se apenas de uma caracterização superficial das condições do tempo nos dias de amostragem, não de dados qualitativos. A tabela 4-2 apresenta um resumo da qualidade do ar e das condições meteorológicas obtidas pela estação meteorológica de Pinheiros nos dias de amostragem nas três pizzarias P1, P2 e P3.

Tabela 4-2: Qualidade do ar e condições meteorológicas no período de campanha.

Condições Meteorológicas e Qualidade do Ar										
P1	T °C	UR %	Velocidade do vento (m/s)	Direção do vento	Qualidade do Ar	T °C	UR %	Velocidade do vento (m/s)	Direção do vento	Qualidade do Ar
11/10/2013						12/10/2013				
17:30 às 18:30	23	58	2.0	SSW	Boa	23	43	0.6	Variável	Boa
21:00 às 22:00	20	69	1.6	S	Boa	21	51	0.0	Calmaria	Boa
13/10/2013						14/10/2013				
17:30 às 18:30	28	39	1.0	NNW	Boa	29	39	0.9	WNW	Boa
21:00 às 22:00	24	59	0.0	Calmaria	Boa	26	56	1.7	SSW	Boa
P2	T °C	UR %	Velocidade do vento (m/s)	Direção do vento	Qualidade do Ar	T °C	UR %	Velocidade do vento (m/s)	Direção do vento	Qualidade do Ar
18/10/2013						19/10/2013				
17:30 às 18:30	24	65	1.0	WNW	Boa	21	72	1.4	SW	Boa
21:00 às 22:00	19	83	1.1	SSW	Boa	18	81	1.3	SSW	Boa
20/10/2013										
17:30 às 18:30	31	27	1.8	NW	Boa					
21:00 às 22:00	24	48	0.0	Calmaria	Boa					
P3	T °C	UR %	Velocidade do vento (m/s)	Direção do vento	Qualidade do Ar	T °C	UR %	Velocidade do vento (m/s)	Direção do vento	Qualidade do Ar
02/11/2013						03/11/2013				
17:30 às 18:30	28	49	1.8	SSW	Boa	32	30	1.5	WNW	Boa
21:00 às 22:00	21	79	1.7	SSW	Boa	26	50	1.0	SSW	Boa
04/11/2013										
17:30 às 18:30	19	95	1.1	SSW	Boa					
21:00 às 22:00	18	92	1.8	SW	Boa					

4.3 EQUIPAMENTO E INSTRUMENTO DE COLETA

4.3.1 MINIVOL

O Minivol, fabricado pela *Airmetrics* foi o equipamento utilizado para a realização da parte experimental do estudo. O aparelho pode ser configurado para coletar MP_{2,5}, MP₁₀ ou PTS, mas não simultaneamente as três frações. Opera com uma vazão de 5 L/min (em condição padrão, pressão atmosférica de 760mmHg e temperatura de 298K) e faz uso de filtro, aqui foram utilizados filtros de policarbonato com diâmetro de 47mm e poros de 0,4µm. A separação de 10 ou 2,5 µm é conseguida por impactação. A fração total é amostrada quando se remove o impactador. Para o estudo, o amostrador foi configurado para coletar a fração MP_{2,5}, figura 4-4. O Minivol tem sido utilizado no Brasil (MIRANDA, 2001; MAIOLI, 2011) e no mundo (WANG et al., 2006; WEINSTEIN et al., 2010) em pesquisas para determinar a concentração e realizar a caracterização do material particulado.

Para a amostragem, cada filtro foi colocado no suporte de coleta do amostrador, ligou-se a bomba de vácuo e regulou-se a vazão do sistema para 5 L/min. O equipamento foi deixado em operação sendo então verificada a leitura de vazão final, visto a possibilidade de sua redução devido à sujidade do filtro.

Figura 4-4: Amostrador de partículas Minivol.

4.3.2 DUTO ACOPLADO A CHAMINÉ

No intuito de realizar a caracterização da queima da biomassa sem a interferência direta de outras fontes de poluição como as emissões veiculares e condições meteorológicas, foi acoplado um duto de policloreto de vinila (PVC) na saída da chaminé. O duto possui as seguintes medidas: 10 cm de diâmetro e 1,30 metros de comprimento.

Dispondo de dois aparelhos Minivol, simultaneamente foram utilizados na área interna e externa (junto à chaminé). Na área interna o aparelho foi ligado as 17:30 horas com desligamento para a 01:00 hora em todos os dias de amostragem, nas três pizzarias, amostrando de forma ininterrupta por 7 horas e meia. Junto à chaminé, o material particulado foi coletado nos seguintes horários: das 17:30 às 18:30 e das 21:00 às 22:00 horas em todos os dias de amostragem para as três pizzarias. A escolha do horário deve-se ao fato de buscar-se analisar apenas a queima da lenha quando o forno é aceso, e no outro momento, a queima da biomassa mais a pizza no forno.

Para evitar o entupimento dos filtros devido a sujidade, cada filtro foi trocado a cada 15 minutos. O duto junto à saída da chaminé possibilitou que a fumaça ao ser emitida o percorresse e fosse de encontro ao aparelho, conforme ilustram as figuras (4-5; 4-6; 4-7; 4-8; 4-9). A escolha pelo método se deu pela ausência de metodologia específica para chaminés de pizzarias, ou chaminés de menor porte. Todos os estudos e informações obtidas versam sobre chaminés de grandes indústrias, com grandes diâmetros e altas vazões, o que não se aplica às pizzarias.

Figura 4-5: Duto acoplado a chaminé da P1; verificação do funcionamento do Minivol.

Figura 4-6: Duto acoplado a chaminé da P2.

Figura 4-7: Duto acoplado a chaminé da P2. Altura mais elevada da chaminé.

Figura 4-8: Duto acoplado a chaminé da P3.

Figura 4-9: Duto acoplado a chaminé da P3 sob novo ângulo.

Além do duto, é importante destacar as características dos fornos e chaminés. Parâmetros como a abertura da face do forno, diâmetro e altura da chaminé são fatores importantes a serem considerados (Buonanno, 2010). O diâmetro das três chaminés é de 45 cm, e 9 cm de abertura do chapéu para emissão do material particulado para o ambiente externo. A face de abertura do forno das três pizzarias possui 50 cm de largura e 30 cm de altura. O maior diferencial fica por conta da altura da chaminé da P2. Enquanto a saída da chaminé das pizzarias 1 e 3 possuem alturas de 8 metros, a chaminé da pizzaria 2 acompanha um prédio de 9 andares, com uma altura de 25 metros. Estudos da mecânica dos fluidos apontam que a diferença de altura entre as chaminés pode influenciar na velocidade com que os gases passam pela chaminé e saem para a atmosfera. Uma chaminé mais alta implica em maiores velocidades de arraste dos gases. A diferença entre as alturas das chaminés faz com que o sistema de exaustão da pizzaria 2 seja mais eficiente em relação as outras duas, e como consequência, menores concentrações são esperadas para o ambiente interno da pizzaria 2. A figura 4-10 ilustra a abertura da face do forno das três pizzarias.

(a)-P1

(b)-P2

(C)-P3

Figura 4-10: (a) abertura da face do forno da P1; (b) abertura da face do forno da P2; (c) abertura da face do forno da P3. Mesmas medidas para altura, 30 cm, e largura, 50 cm.

4.4 TÉCNICAS DE ANÁLISE

4.4.1 ANÁLISE GRAVIMÉTRICA

A determinação da concentração em massa do material particulado foi realizada pelo método gravimétrico nos 82 filtros amostrados. A gravimetria consiste na pesagem dos filtros antes e depois da amostragem a fim de se obter a

concentração em massa do material depositado. Antes de qualquer pesagem, os filtros permaneceram por um período de 24 horas em um ambiente com controle de temperatura e umidade relativa do ar ($T \sim 22^{\circ}\text{C}$ e $UR \sim 48\%$), evitando interferência desses fatores nos resultados. A figura 4-11 mostra os filtros em fase de condicionamento na sala onde foram pesados. Para o experimento foram utilizados filtros da marca *Whatman*, de polycarbonato, com 47mm de diâmetro e $0,4\mu\text{m}$ de tamanho de poro.

Um eliminador de cargas eletrostáticas foi utilizado com o intuito de diminuir a eletricidade estática presente nos filtros. A vazão final e o volume total amostrado foram registrados. Depois das amostragens, o filtro com o material particulado coletado foi novamente pesado e o resultado da diferença de peso entre o filtro sujo e o filtro limpo (dado em microgramas) foi dividido pelo volume de ar total amostrado (em m^3), estimando-se assim a concentração média de material particulado disperso no ar no período, expresso em $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Figura 4-11: Filtros em acondicionamento para posterior pesagem.

Para a pesagem foi utilizada uma micro balança de precisão de 6 casas decimais METTLER TODELO modelo MX5 figura 4-12 instalada na sala de pesagem do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) na USP.

Figura 4-12: Balança de alta precisão e eliminador de carga estática.

4.4.2 ANÁLISE DE *BLACK CARBON* PELO MÉTODO DA REFLETÂNCIA

A análise de refletância foi utilizada para determinar a concentração de BC presente nos filtros amostrados, predominando na fração fina do aerossol. A técnica baseia-se na propriedade do composto possuir alta seção de choque de absorção de luz na região do visível. Foi utilizado um refletômetro *Smoke Stain Refletometer, Diffusion System*, modelo M43D figura 4-13 instalado no IAG/USP.

O filtro é iluminado por uma lâmpada de tungstênio, a luz refletida é detectada por um sensor. Quanto menor a intensidade dessa luz, maior é a quantidade de BC presente na amostra, pois este estaria absorvendo uma parcela da luz incidente. A curva de calibração da luz refletida pela quantidade de BC foi obtida empiricamente, e é dada pela equação (4.1) que indica como, a partir da refletância medida, pode-se determinar a massa de BC presente na amostra:

$$\text{Black carbon } [\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}] = \left((81,95 - (71,83 * \log(R))) + 15,43 * (\log(R))^2 * A \right) / (V) \quad (4.1)$$

Onde:

R: refletância [%]

A: área do filtro [cm²]

V: volume de ar amostrado [m³]

A curva foi obtida empiricamente através da análise de filtros de policarbonato com concentrações conhecidas de BC. Os alvos para a calibração do aparelho foram preparados por nebulização ultra-sônica (Clarke et al., 1987) com o Padrão *Monarch 71*. Este padrão foi introduzido por Heintzenberg (1982) como um material de referência para medidas de absorção de luz sendo comercialmente disponível.

Figura 4-13: Refletômetro usado para a quantificação do BC.

4.4.3 ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

A Fluorescência de raios-X é uma técnica analítica instrumental e tem sido utilizada na avaliação quali-quantitativa da composição química em vários tipos de estudo. A técnica é de grande importância na análise multi-elementar, pois pode determinar tanto macro elementos como cálcio e potássio e elementos traços, como cobre e chumbo, ou também elementos não-metálicos como enxofre. Foi utilizado para esta análise o equipamento *Epsilon 5, PANalytical B.V.*

Assim, na análise de FRX têm-se três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios.

Desse modo, ao se considerar as intensidades (número de raios-X detectados por unidade de tempo) dos raios-X característicos emitidos pela amostra, foram obtidas linhas espectrais com energias características de cada elemento, em que a intensidade está relacionada com a concentração do elemento na amostra. A concentração de cada elemento é normalmente expressa em termos de massa desse elemento dividido pela massa total da amostra, sendo habitualmente expressa em mg/g.

A figura 4-14 mostra o equipamento com as amostras já dentro da câmara de vácuo instalado no Instituto de Física (IF) na USP. Os resultados da análise apresentam-se no formato de um espectro de raios-X, figura 4-15. Um software específico é usado para fazer a análise desse espectro. Através da área do pico, da energia característica, volume amostrado, parâmetros de calibração do aparelho é calculada a massa elementar em g/m^3 .

Figura 4-14: Equipamento utilizado na análise de fluorescência de raios-X .

Figura 4-15: Espectro de raios-X.

4.4.4 ANÁLISE MORFOLÓGICA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ACOPLADA A FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

A caracterização morfológica das amostras foi obtida por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com microanálise semi-quantitativa de energia dispersiva de raios-X (EDS). As análises foram realizadas no Instituto de Geociências na Universidade de São Paulo utilizando um aparelho da marca LEO, modelo 440. A figura 4-16 ilustra o equipamento.

Figura 4-16: Microscópio Eletrônico de Varredura instalado no Instituto de Geociências, USP.

De acordo com Casuccio (1983), a técnica permite que um feixe de elétrons focalizado varra toda a amostra. A interação do feixe de elétrons com a amostra produz efeitos que podem ser monitorados por meio de detectores apropriados. Os sinais resultantes que incluem, entre outros, secundários e de elétrons retroespalhados juntamente com raios-X característicos, podem ser coletados em sincronia com a posição do feixe fornecendo informações com alta resolução da morfologia e composição química da amostra. A figura 4-17 apresenta a estrutura de funcionamento do aparelho.

Figura 4-17: Funcionamento do Microscópio Eletrônico de Varredura.
Fonte: Rosasco, (2011).

Dada a impossibilidade de analisar todos os filtros amostrados, foram selecionadas amostras do ambiente interno e externo, apenas da queima da lenha, da queima do briquete, e queima da lenha mais a pizza no forno. Foram escolhidos sete filtros, dois da pizzaria 1, dois da pizzaria 2, dois da pizzaria 3 e um filtro branco (sem amostra). A escolha do filtro branco se deu no intuito de verificar possível interferência da composição do filtro sobre as análises, bem como eventual contaminação da amostra durante o seu transporte, servindo, portanto, como referência.

Aproximadamente 1cm^2 do filtro foi cortado e fixado em uma base de alumínio (*stub*). Dada a propriedade do material particulado não ser condutor, se faz necessário recobrir o pedaço do filtro com uma cobertura metálica, geralmente ouro ou carbono, além de evitar o fenômeno de carregamento da amostra, que consiste no acúmulo de cargas negativas em amostras não condutoras e que causam a distorção da imagem. Para este estudo o filtro foi recoberto com carbono. Após esse processo inicial, a amostra foi transferida para a câmara do microscópio eletrônico, sendo então bombardeado por um feixe de elétrons primários, para em seguida fornecer os resultados, como a variação da composição elementar presente na amostra e a morfologia da partícula. Vale ressaltar que a técnica de MEV-EDS não consegue fornecer com precisão a concentração de carbono presente na amostra, já que o filtro de polycarbonato contém carbono na sua composição, além do carbono que foi utilizado para recobrir a amostra, não sendo possível informar se o carbono é proveniente da coleta no ambiente, composição do filtro ou recobrimento da amostra.

O protocolo utilizado para obtenção das imagens foi um feixe de energia de 20 keV e distância de trabalho de 18 mm do detector em relação a amostra. Para observar a distribuição das partículas sobre o filtro, foi realizada uma varredura prévia usando um aumento de 55 vezes (elétron secundário e elétron retroespalhado) e então selecionado de quatro a cinco áreas em cada filtro com aumento de 500, 5.000, 15.000, 20.000 e 25.000 vezes dependendo da amostra. A figura 4-18, (a), (b), (c) e (d) apresentam os passos metodológicos para a realização da técnica do MEV-EDS.

(a)

(b)

Figura 4-18: Passos metodológicos para a realização da técnica do MEV, resultados para morfologia e espectro elementar por EDS. (a) *stub* de alumínio pronto para receber o pedaço do filtro (b) pedaço do filtro recoberto com carbono antes de ser transferido para a câmara do microscópio eletrônico (c) exemplo de caracterização morfológica (d) exemplo de resultado para EDS.

4.5 ESTIMATIVA DAS EMISSÕES DE $MP_{2,5}$ E BC

4.5.1 Cálculo da velocidade e vazão de saída dos gases

Figura 4-19: Ilustração do forno e chaminé de uma pizzaria.

A fim de se estimar as emissões das pizzarias, será necessário também estimar o fator de emissão para o período de amostragem. Para esse parâmetro, é necessário o valor da velocidade e vazão do ar que flui pela chaminé. Para isso, pode-se considerar a equação de Bernoulli (Halliday et al., 2012). Considerando que os gases saem pela chaminé de altura h e área de seção A , figura 4-19, e são emitidos para a atmosfera na temperatura T_{ar} . A lenha é queimada no forno à temperatura T_{fum} (temperatura da fumaça).

Assumindo que:

- a velocidade dos gases dentro do forno é pequena e pode ser desprezada;
- a densidade dos gases (fumaça) não difere da do ar à mesma temperatura e pressão e podem ser considerados ideais;
- a pressão do ar muda com a altura de acordo com a lei da hidrostática;
- a variação da densidade do ar com a altura pode ser desprezada;
- a variação da densidade do gás através da chaminé pode ser desprezada. O fluxo de gases, de acordo com a Equação de Bernoulli (4.2) é conservado em todos os pontos e pode-se escrever:

$$\rho_g v^2(z) + p(z) = \rho_g v^2(0) + p(0) - \rho_g g z \quad (4.2)$$

Onde ρ_g é a densidade do gás, $v(z)$ a velocidade, $p(z) = p(0) - \rho_g g z$ a pressão e z a altura. Através da chaminé, aplicando a Equação de Bernoulli, pode-se escrever:

$$\rho_{fum} v^2(z) + p_{fum}(z) = \rho_{fum} v^2(0) + p_{fum}(0) - \rho_{fum} g z \quad (4.3)$$

Onde $p_{fum}(z)$ é a pressão da fumaça na altura z , ρ_{fum} é a densidade e $v(z)$ sua velocidade (a densidade da fumaça não varia através da chaminé). Aplicando a equação em dois pontos: no forno, num ponto genérico $z=-y$, com y sendo um número positivo de valor muito pequeno e negligível, no topo da chaminé onde $z=h$:

$$\rho_{fum} v^2(h) + p_{fum}(h) = \rho_{fum} v^2(-y) + p_{fum}(-y) - \rho_{fum} g y \quad (4.4)$$

Onde considera-se que a velocidade dos gases no forno é negligível e que $\rho_{fum} g y \approx 0$.

Fazendo $p_{fum}(h) \approx p(h)$ e dentro do forno $p_{fum}(-y) \approx p(0)$:

$$p_{fum}(h) \approx p(0) - \rho_{fum} g h \quad (4.5)$$

Lembrando que $p(h) = p(0) - \rho gh$ e rearranjando a equação tem-se:

$$\dots \quad (4.6)$$

Então:

$$\dots \quad \text{ou} \quad (4.7)$$

$$\dots \quad (4.8)$$

Considerando os gases do forno como ideais e estando na temperatura T_{furn} pode-se escrever:

$$\dots \quad (4.9)$$

Assim, a velocidade dos gases na chaminé pode ser escrita como:

$$\dots \quad (4.10)$$

Textos técnicos com cálculos de ventilação natural em grandes chaminés industriais consideram ainda um fator multiplicado pela área A da seção, que varia conforme o ângulo de curvatura da chaminé (*Whole Building Design Guide* - <http://www.wbdg.org/resources/naturalventilation.php>), entretanto considera-se que não há necessidade da aplicação dessa constante devido às dimensões da chaminé desse estudo e ainda por serem chaminés sem curva.

4.5.2 Verificação da aplicabilidade da Equação de Bernoulli

Resultados de cálculo de vazão obtidos em estudos controlados, quando comparados com a aplicação da equação de Bernoulli, apresentam resultados parecidos. Um estudo realizado em laboratório, (Calvo et al. 2014), sob condições controladas de vazão, com medidas de temperatura, vazão, entre outras, mostrou que a temperatura dentro do forno tem um pico depois de ~15 minutos, quando a vazão fica estabilizada. A figura 4-20 ilustra o experimento por eles realizado.

Figura 4-21: Variação do fluxo dos gases, quantidade de madeira queimada e temperatura para o experimento de Calvo et al. (2014). Destaque para a velocidade calculada a partir da vazão e área da seção.

Como pode ser observado, depois de 15 minutos, a temperatura dentro do forno atinge os maiores valores ($\sim 600^{\circ}\text{C}$). Na saída da chaminé a temperatura não tem grande variação ao longo do tempo, bem como a vazão. Neste experimento a chaminé tinha 20 cm de diâmetro e 2,7 metros de altura, com exaustão.

Em outro estudo, semelhante ao aqui realizado, sem exaustão, com forno aberto, Dasch (1982) mediu a velocidade da fumaça, temperatura e massa de lenha queimada (eucalipto), figura 4-22. A chaminé tinha 20 cm de diâmetro e 2 metros de altura. Neste segundo estudo, sem exaustão, a velocidade de saída da fumaça foi ligeiramente maior que o anterior depois de 10 minutos ($\sim 6,1 \text{ m/s} = 900 \text{ ft/min}$ e $690 \text{ m}^3/\text{h}$).

Figura 4-22: Variação da velocidade dos gases, quantidade de madeira queimada e temperatura para o experimento de Dasch, (1982).

Comparando estes dois trabalhos, com fornos abertos e de tamanhos semelhantes, observa-se que a temperatura na saída da chaminé atingiu maiores valores (pico) no experimento sem exaustão, mas depois ambas caem para $\sim 150^{\circ}\text{C}$.

Aplicando a equação anteriormente demonstrada (equação 4-10) considerando uma chaminé com 2,7 metros de altura (usada no trabalho de Calvo et al., 2104), 20 cm de diâmetro, temperatura do ambiente de 25°C e temperatura da fumaça de 150°C , a velocidade de saída da fumaça calculada é de 4,7 m/s. A 200°C de temperatura da fumaça, tem-se 5,6 m/s de velocidade (valor comparável ao estudo de Dasch (1982)). Observa-se que a equação anteriormente deduzida, quando aplicada nas condições controladas dos estudos, apresentou valores semelhantes aos medidos experimentalmente.

A figura 4-23 mostra como varia a velocidade de saída da fumaça em função de sua temperatura e diâmetro da chaminé aplicando a equação (4.10) deduzida anteriormente, para uma chaminé de 8 metros de altura. Como esperado, maiores alturas geram velocidades mais altas.

Figura 4-23: Variação da velocidade de saída da fumaça em função da temperatura para uma chaminé de 45 cm de diâmetro e diferentes alturas.

Pelos dois estudos anteriores, a temperatura de saída dos gases fica em torno de 150°C , figura 4-21. Para esse valor de temperatura, e aplicando a equação 4.10, a velocidade de saída da fumaça é 8,1 m/s para uma chaminé de 8 metros de

altura e de 14,3 m/s para uma chaminé de 25 metros de altura. Considerando o diâmetro de 45 cm, as vazões são obtidas multiplicando-se a velocidade pela área da secção.

Os fatores de emissão foram calculados usando a equação descrita por Calvo et al., (2014):

$$\text{---} \quad (4.11)$$

Onde:

$EF_{MP2.5}$, t é o fator de emissão (g/kg) do MP_{2.5} no intervalo de tempo t

$C_{MP2.5}$ é a concentração de MP_{2.5} no intervalo (g/m^3)

Qt é a vazão dos gases na saída da chaminé (m^3/s)

t é o intervalo de tempo para cada filtro (15 minutos)

m é a massa de combustível consumida no intervalo (kg)

O valor utilizado para a vazão foi de 1,29 m^3/s (chaminé de 8 metros), obtido por meio da aplicação da equação de Bernoulli, conforme exposto anteriormente.

4.5.3 Estimativa das emissões de MP_{2.5} e BC

Pode-se fazer uma estimativa das emissões de MP_{2.5} e BC para as pizzarias da cidade de São Paulo considerando-se a quantidade de combustível vendido por ano (lenha e briquete). Baseando-se na teoria usada por Majumdar et al., (2013), onde foram calculadas as emissões de restaurantes para uma cidade da Índia, conforme ilustra a equação (4.12).

$$(4.12)$$

Depois de calculado os FE para $MP_{2,5}$ e BC seguindo os passos metodológicos descritos na sessão anterior, foi possível estimar as contribuições anuais dos referidos poluentes provenientes da queima da lenha e do briquete para as pizzarias na cidade de São Paulo

As emissões de $MP_{2,5}$ e BC foram estimadas de acordo com algumas considerações e mediante informações obtidas com fornecedores da lenha/briquete e proprietários de pizzarias, logo:

8.000 é o número de pizzarias na cidade de São Paulo, sendo que 80% faz uso do forno à lenha, portanto, 6.400 pizzarias.

O consumo médio de lenha por pizzeria é de $8m^3/mês$, ao ano são $96m^3$.

A literatura aponta que $1m^3$ de lenha equivale a aproximadamente 500kg considerando a umidade da lenha de 30%. Sendo assim, $96m^3$ de lenha (consumo anual) equivale a 48.000kg ou 48t/ano de lenha utilizada em cada pizzeria na cidade de São Paulo.

2% das 6.400 pizzarias utilizam o briquete, portanto, 128 pizzarias.

O consumo médio do briquete é de 600kg/mês, ao ano são 7.200kg ou 7,2 t/ano de briquete utilizado em cada pizzeria na cidade de São Paulo.

5- RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 GRAVIMETRIA E REFLETÂNCIA

A tabela 5-1 apresenta as médias e os desvios padrões obtidos para o material particulado e BC nas três pizzarias, na área interna e externa. A coluna MP_{2,5} (g/m³), refere-se a média da massa depositada sobre o filtro em cada pizzaria, a coluna BC (g/m³) é referente a concentração média de BC presente nos filtros amostrados. Desvios altos são devido à grande variação nos valores das concentrações, sobretudo no ambiente externo. É importante lembrar que a pizzaria 1 foi amostrada por quatro dias, e as demais por três dias. Por conta do diferente tipo de biomassa utilizada, inicialmente é feita a análise entre as pizzarias 1 e 2 que fazem uso da lenha de eucalipto, já que a pizzaria 3 faz uso do briquete. O conjunto total de dados pode ser encontrado no apêndice A.

Tabela 5-1: Média e desvio padrão das concentrações obtidas em cada pizzaria para o ambiente interno e externo (junto à saída da chaminé) expressas em (g/m³) em todo o período de amostragem.

Interno						
Concentrações (µg/m ³)						
	MP _{2,5}			BC		
(P1)	111,14	±	46,94	55,48	±	72,63
(P2)	40,89	±	4,00	7,76	±	1,93
(P3)	52,71	±	21,11	12,51	±	3,94
Externo						
Concentrações (µg/m ³)						
	MP _{2,5}			BC		
(P1)	3424,46	±	6401,47	2068,04	±	2969,39
(P2)	13660,44	±	9704,37	1505,67	±	2180,91
(P3)	1428,53	±	987,92	498,67	±	671,95

A figura 5-1 apresenta a porcentagem de BC na composição do MP_{2,5} para o ambiente interno e externo nas três pizzarias em todo o período de amostragem. O percentual de BC na composição do MP_{2,5} na P1, P2 e P3 é parecido com os resultados obtidos por autores como, Gonçalves et al. (2010). Os autores quantificaram de 11-37,1% de carbono elementar na composição do MP₁₀ para a queima de diferentes tipos de lenha. Fine et al. (2004) concluíram que a variação de 2-23% foi a contribuição de carbono elementar na composição do MP_{2,5} proveniente da queima da lenha, e para a fração MP₁ Nordin et al. (2014) quantificaram de 33,3-76,0% de carbono elementar na composição do MP₁.

Comparando as pizzarias 1, 2 e 3, pode-se afirmar que a pizzaria 1 emitiu para o ambiente maiores concentrações de BC, e a pizzaria 2 liberou menores concentrações em massa para BC e maiores concentrações dos demais elementos químicos, já que proporcionalmente 50% do material particulado na pizzaria 1 é constituído por BC, enquanto na pizzaria 2 o material particulado é constituído por aproximadamente 20% de BC. Essa afirmação será refutada ou corroborada quando os resultados para fluorescência de raios-X forem apresentados já que a técnica fornece a composição química elementar do material particulado. Outra possível explicação reside no menor tamanho das partículas de BC. Partículas menores podem ter maior dificuldade em ascender pela chaminé, e como consequência, menor concentração de BC foi quantificada na saída da chaminé. Como mostrado anteriormente, a chaminé da pizzaria 1 tem 8 metros de altura, e a da pizzaria 2 tem 25 metros.

Figura 5-1: Percentual de BC na composição do MP_{2,5} no ambiente interno e externo das três pizzarias, considerando todo o período de amostragem.

Os resultados gravimétricos apresentaram altas concentrações de material particulado e BC quando comparado com outros estudos que quantificaram a queima de biomassa em ambientes internos. Para o ambiente externo somente foram encontrados estudos com coleta em chaminés de fornos fechados e lareiras, porém a maior parte em ensaios de laboratório. A tabela 5-2 apresenta a quantidade de lenha/briquete queimado na P1, P2 e P3 e as concentrações obtidas de MP_{2,5} e BC. Pela literatura, depois de 1 hora de forno aceso, a quantidade de lenha restante é quase zero. A partir da quantidade inicial colocada no início da hora, considerando-se que restavam 5% do peso inicial, foi calculada uma “taxa de queima” para cada intervalo, ou seja, considerando a quantidade inicial e 5% final, foi traçada uma reta cuja inclinação foi a “taxa de queima” do combustível.

Tabela 5-2: Relação entre a quantidade de lenha/briquete queimado ao longo do primeiro período de amostragem na P1, P2 e P3, e as concentrações de MP_{2,5} e BC.

Tempo (minutos)	Pizzaria	Data	Lenhae briquete utilizado (g)	MP _{2,5} (mg/m ³)	BC (mg/m ³)
0-15	P1	11/10/2013	18560	67,22	55,30
15-30	P1	11/10/2013	14150	31,17	23,99
30-45	P1	11/10/2013	9740	14,50	9,78
45-60	P1	11/10/2013	5330	7,89	4,67
0-15	P1	12/10/2013	21120	38,67	14,47
15-30	P1	12/10/2013	16110	356,67	115,16
30-45	P1	12/10/2013	11100	17,92	12,34
45-60	P1	12/10/2013	6090	98,83	
0-15	P1	13/10/2013	11120	33,28	48,43
15-30	P1	13/10/2013	8480	39,17	43,26
30-45	P1	13/10/2013	5840	33,42	6,01
45-60	P1	13/10/2013	3200	30,33	3,97
0-15	P1	14/10/2013	12640	27,00	23,11
15-30	P1	14/10/2013	9640	38,17	35,64
30-45	P1	14/10/2013	6640	7,67	6,83
45-60	P1	14/10/2013	3640	2,50	1,44
0-15	P2	18/10/2013	41565	168,17	81,23
15-30	P2	18/10/2013	39105	49,50	4,79
30-45	P2	18/10/2013	36645	80,57	
45-60	P2	18/10/2013	34185	184,33	4,46
0-15	P2	19/10/2013	11860	17,88	0,26
15-30	P2	19/10/2013	7116	14,95	0,13
30-45	P2	19/10/2013	5693	9,22	
45-60	P2	19/10/2013	8800	7,70	0,16
0-15	P2	20/10/2013	41567	143,11	63,17
15-30	P2	20/10/2013	37097	55,08	47,00
30-45	P2	20/10/2013	32627	39,75	3,89
45-60	P2	20/10/2013	28157	30,17	1,43
0-15	P3	02/11/2013	3000	4,83	3,30
15-30	P3	02/11/2013	2280	18,58	1,46
30-45	P3	02/11/2013	1560	12,39	24,51
45-60	P3	02/11/2013	840	25,67	2,88
0-15	P3	03/11/2013	3600	13,83	0,10
15-30	P3	03/11/2013	2730	27,89	0,42
30-45	P3	03/11/2013	3660	28,06	20,97
45-60	P3	03/11/2013	2790	4,33	1,36
0-15	P3	04/10/2013	1800	32,25	0,37
15-30	P3	04/10/2013	1080	17,00	
30-45	P3	04/10/2013	720	27,00	14,83
45-60	P3	04/10/2013	1290	9,42	4,15

Nos estudos de Sexton et al. (1985) e Molnár et al. (2005), as concentrações médias de MP_{2,5} encontradas em residências que fazem uso da queima da lenha foi de 19 g/m³ e 10,3 g/m³ para 24 horas. Na Lituânia, as concentrações médias obtidas em residências foram de 13,4 g/m³ e 33,7 g/m³ para diferentes regiões, Kliucininkas et al. (2014). Na Alemanha, Salthammer et al. (2013) compararam as emissões de sete tipos de biomassa em fornos residenciais e consideraram muito elevadas as concentrações de 55 g/m³ (maior valor encontrado no estudo). Finalmente, Buonanno et al. (2010) quantificaram concentrações de MP_{2,5} que variaram de 22 g/m³ a 368 g/m³ no interior de 15 pizzarias na Itália e média de 95 g/m³. Dentre as 15 pizzarias, somente uma comercializava apenas pizzas e apresentou concentração média de 74 g/m³ para MP_{2,5}.

O ambiente externo aqui analisado apresentou concentrações superiores em relação ao ambiente interno, certamente por conta do duto acoplado a chaminé, já que normalmente as medições realizadas na fonte emissora, sem diluição ou exaustão, apresentam valores mais elevados. O material particulado ao sofrer ascensão foi direcionado através do duto para um único ponto, o amostrador Mini Vol, o que ocasionou deposição acentuada de material particulado. No ambiente interno, a parcela de ar que não ascendeu pela chaminé, foi direcionada para o ambiente interno através da abertura do forno, só que agora o material particulado se espalha em todo o ambiente diluindo-se no ar presente na pizzaria, logo, menores concentrações chegam ao amostrador de partículas.

Conforme esperado, mesmo tendo feito menor uso da lenha em relação à pizzaria 1, a concentração em massa para a pizzaria 2 no ambiente externo foi mais acentuada. A pizzaria 2 apresenta o diferencial de possuir a chaminé mais alta, e por isso, realiza maior sucção do ar interno, aumentando assim a concentração do material particulado coletado junto à chaminé.

Em relação a pizzaria 3, a concentração em massa para o ambiente externo se mostrou mais baixa quando comparado com as pizzarias 1 e 2. Para o ambiente interno a concentração em massa foi menor quando comparado com a pizzaria 1, mas superior em relação à pizzaria 2. Possíveis respostas podem ser apresentadas. Diferente das demais pizzarias estudadas que comercializam apenas pizzas, a pizzaria 3 também comercializa lanches, refeições e porções, o que pode contribuir para concentrações mais elevadas do material particulado, além disso, a pizzaria 3

está localizada em uma avenida de intenso tráfego de automóveis e ônibus, a queima do combustível libera material particulado que pode ter sofrido transporte e adentrado no ambiente interno e contribuído para concentrações mais acentuadas, e ainda, o sistema de exaustão mais eficiente da pizzaria 2 (chaminé mais elevada) fez com que uma menor parcela do ar contendo material particulado esteja presente no ambiente *indoor* da pizzaria 2.

Embora o valor apresentado seja para BC, é possível que estejam embutido valores que na realidade sejam para *brown carbon*, já que comumente não existe a diferenciação na hora de medir os dois tipos de partículas. Vale lembrar que as duas partículas possuem mecanismos diferentes, enquanto o BC está associado a processos realizados em altas temperaturas, o *Brown carbon* é característico de processos com temperaturas mais brandas, o chamado estado de *flaming*. Segundo Buonnano et al. (2010), durante a queima da lenha em forno de pizzaria, a menor temperatura medida foi de 300°C.

Para melhor visualização dos resultados, são ilustradas as figuras 5-2, 5-3 e 5-4 com as concentrações do material particulado e BC em dois momentos diferentes. Das 17:30 às 18:30 hs (momento em que o forno é aceso) e das 21:00 às 22:00 hs (forno já aceso, representa a queima da biomassa mais a cocção da pizza) para as três pizzarias. É importante lembrar que as pizzarias 1 e 2 fazem uso da lenha de eucalipto, e a pizzaria 3 utiliza o briquete. A média diária de pizzas produzidas para as três pizzarias são respectivamente: 30, 26 e 38 pizzas.

A figura 5-2 apresenta as concentrações de MP_{2,5} e BC e o percentual de BC na composição do MP_{2,5} na P1. Atenção para as diferentes concentrações, portanto, diferentes escalas para as três pizzarias. No segundo dia de amostragem na P1, as concentrações atingem aproximadamente 40000µg/m³, resultado diferente dos outros dias devido a menor queima da lenha. Comparativamente, em relação a P2 não houve uma variação tão significativa. Para a P3, as concentrações foram bem mais baixas, pois é a pizzaria que faz uso do briquete, atingindo máximos de aproximadamente 3200µg/m³ no terceiro dia de amostragem.

Figura 5-2: continuação

Figura 5-2: Concentrações mássicas expressas em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de $\text{MP}_{2.5}$ e BC para os quatro dias de amostragem na P1. Evolução das concentrações para os diferentes momentos da amostragem. Percentual de BC na composição do $\text{MP}_{2.5}$.

A figura 5-2 ilustra a variação na concentração mássica para o $\text{MP}_{2.5}$ e BC junto a saída da chaminé da pizzaria 1. De maneira geral, as concentrações se mostraram mais elevadas no primeiro período da amostragem, ou seja, na faixa de horário que corresponde das 17:30 às 18:30, período em que o forno é aceso e requer maior quantidade de energia para atingir a temperatura ideal para a cocção

da pizza. Os maiores valores foram obtidos no dia 12/10, um sábado, normalmente o dia com maior volume de vendas sendo necessário maior quantidade de biomassa, atingindo o pico de aproximadamente 38.000 g/m^3 as 18:00 hs .

Já o dia 14/10, segunda feira, apresentou as concentrações mais baixas. Normalmente é o dia com menor volume de vendas e por consequência menor queima da lenha. O maior pico ocorreu as 18:00 hs e apresentou concentração em torno de 3.800 g/m^3 . Ao comparar com a concentração obtida no dia 12/10 sábado, percebe-se que em determinados momentos da segunda feira, houve a redução na emissão de material particulado na ordem de aproximadamente 10 vezes as 18:00 hs e as 18:30 a redução foi de aproximadamente 100 vezes.

No segundo horário de amostragem, das 21 às 22:00 hs, as concentrações se apresentaram mais baixas quando comparadas com o primeiro horário. No segundo horário o forno já estava quente, sendo requerida menor quantidade de lenha, apenas o suficiente para manter a temperatura do forno adequada para a cocção da pizza. O dia 14 (segunda feira) também se constituiu como o de menor concentração, no entanto, a maior concentração foi quantificada no dia 13/10 (domingo) com um pico de aproximadamente 7.000 g/m^3 as 22:00 hs.

As concentrações para BC e material particulado, exceto para o dia 13/10, são parecidas. Tal fato indica que nos dias em que as concentrações foram próximas, parte significativa da biomassa queimada liberou BC. Do ponto de vista da saúde humana, se constitui como mais perigoso, já que partículas de BC tendem a causar maiores danos, seja pelo menor tamanho ou pela natureza química. Devido a sua alta porosidade, o BC atua como superfície ativa para algumas reações químicas, como a oxidação de SO_2 para SO_4^{2-} , ou ainda, pode ser saturada com outros produtos da combustão. Essas espécies podem ser tóxicas ou carcinogênicas e assim causar maiores danos no organismo (FINLAYSON-PITTS,1986). A figura 5-3 apresenta as concentrações em g/m^3 de $\text{MP}_{2,5}$ e BC, e o percentual de BC na composição do $\text{MP}_{2,5}$ na P2. Atenção para a escala de % de BC na composição do $\text{MP}_{2,5}$, no dia 19/10/2013. Optou-se em considerar o percentual, em uma escala até 20%, tendo em vista as baixas concentrações, para melhor visualização do resultado.

Figura 5-3: continuação

Figura 5-3: Concentrações mássicas expressas em g/m^3 de MP_{2,5} e BC para os três dias de amostragem na (P2). Evolução das concentrações para os diferentes momentos da amostragem. Percentual de BC na composição do MP_{2,5}.

A figura 5-3 apresenta as concentrações em massa para a pizzaria 2 nos três dias de amostragem. As concentrações para o ambiente externo se mostraram mais elevadas quando comparadas com a pizzaria 1. Tal fato já era esperado, mesmo tendo havido menor consumo da lenha, no entanto, o fato da pizzaria 2 possuir a chaminé com maior altura, permite maior sucção do ar no interior da pizzaria, e consequentemente maiores valores são encontrados na saída da chaminé da pizzaria 2.

Similar a pizzaria 1, as maiores concentrações foram encontradas em um dia de sábado 19/10. O pico máximo apresentado foi de $38.000 \text{ g}/\text{m}^3$ das 21:00 às 21:15. As menores concentrações foram quantificadas no domingo, com valores próximos de $3.000 \text{ g}/\text{m}^3$ para os dois momentos da amostragem.

Em relação ao BC, para a pizzaria 2 as concentrações se mostraram bem diferentes quando comparadas com a pizzaria 1. Enquanto na pizzaria 1 as concentrações para material particulado e BC se mostraram praticamente equiparadas durante toda a amostragem, na pizzaria 2 o comportamento foi diferente. Na maior parte do tempo as concentrações de BC se mostraram bem

inferiores aos valores de material particulado. As concentrações de BC atingiram o valor máximo de aproximadamente 7.000 g/m^3 das 17:30 às 17:45 no dia 18/10.

Em alguns momentos, maiores concentrações de material particulado foram obtidos no segundo período da amostragem, ou seja, quando existe a presença de pizza no forno e a cocção do alimento funciona como fonte de material particulado, além do acréscimo de lenha, ocasionando aumento nas concentrações. A grande maioria dos sabores de pizzas acompanha mussarela como cobertura, sendo esperado que elementos associados á desidratação do queijo, como o cálcio, sódio e fósforo estejam presentes em concentrações expressivas, já que são elementos majoritários na composição química da mussarela.

A figuras 5-4 apresenta as concentrações em g/m^3 de $\text{MP}_{2,5}$ e BC, e o percentual de BC na composição do $\text{MP}_{2,5}$ na P3.

Figura 5-4: continuação

Figura 5-4: Concentrações mássicas expressas em g/m^3 de $\text{MP}_{2,5}$ e BC para os três dias de amostragem na P3-queima do briquete. Evolução das concentrações para os diferentes momentos da amostragem. Percentual de BC na composição do $\text{MP}_{2,5}$.

A figura 5-4 apresenta as concentrações em massa de $\text{MP}_{2,5}$ e BC para a queima do briquete de madeira na pizzaria 3. Em um quadro comparativo com as pizzarias 1 e 2, a pizzaria 3 apresentou uma queda brusca em concentrações mássicas.

A concentração máxima de material particulado na pizzaria 3 teve o pico de aproximadamente $3.200 \text{ g}/\text{m}^3$ na primeira parte da amostragem, ou seja, quando o

forno foi aceso, característica similar as outras duas pizzarias. No entanto, muito aquém dos valores máximos apresentados para as outras duas pizzarias, em torno de 38.000 g/m^3 , uma proporção de mais de 10 vezes em relação às concentrações obtidas na pizzaria 3 .

As concentrações mínimas para material particulado na pizzaria 3 foram de aproximadamente 300 g/m^3 encontradas no dia 04/11(domingo) na segunda parte da amostragem, comportamento muito diferente das outras duas pizzarias, já que apresentaram concentrações que superaram por vezes a casa dos 10, 20 e 30 mil g/m^3 . Autores como Johansson et al.(2004) também consideraram as emissões provenientes da queima do briquete baixas quando comparadas com as emissões advindas da queima da lenha. Roy e Coscadden (2012) complementam a afirmação anterior, ao concluírem que emissões mais baixas dependem do tipo do briquete. Os autores testaram quinze tipos de briquetes, e as emissões de gases e material particulado se mostraram muito diferente para cada tipo de briquete.

Na P3 as concentrações de BC foram muito inferiores as concentrações de $\text{MP}_{2,5}$, tal fato se assemelha com a pizzaria 2, e difere da pizzaria 1. Já que na pizzaria 1 as concentrações de BC são da ordem de 50% da composição do $\text{MP}_{2,5}$. Na P2 e P3 as concentrações de BC são da ordem de 20% da composição do $\text{MP}_{2,5}$ e sugere, portanto, maior eficiência na queima da lenha/briquete na P2 e P3.

5.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO $\text{MP}_{2,5}$

O resultado para a fluorescência apresentou uma gama de elementos químicos com diferentes características. Elementos metálicos, não metálicos, e metais pesados estão presentes em diferentes concentrações na caracterização do material particulado. Os resultados aqui obtidos são parecidos com outros estudos sobre queima de biomassa em que o potássio, cloro, enxofre, silício e sódio foram os elementos majoritários (SEXTON et al., 1985; FINE et al., 2004; MOLNAR et al., 2005; CARDOSO, 2011; HAYKIRI-ACMA et al., 2012; SALAM et al., 2013; TANER et al., 2013). A tabela 5-3 apresenta as concentrações médias e o desvio padrão dos principais elementos para a composição química elementar obtida nas três pizzarias

no ambiente interno e externo. As concentrações estão expressas em g/m^3 . O conjunto total de dados pode ser encontrado no apêndice B.

Tabela 5-3: Caracterização da composição química elementar obtida nas três pizzarias para o ambiente interno e externo (junto à chaminé).

	Concentração elementar ($\mu\text{g/m}^3$)											
	Pizzaria1				Pizzaria 2				Pizzaria 3			
	Interno		Externo		Interno		Externo		Interno		Externo	
	Média	D.P	Média	D.P	Média	D.P	Média	D.P	Média	D.P	Média	D.P
Na	0,650	0,107	8,780	10,709	0,230	0,205	15,040	11,453	0,270	0,126	1,250	1,795
Mg	0,060	0,027	0,430	0,780	0,060	0,046	1,140	1,374	0,180	0,235	0,720	1,387
Al	0,190	0,007	5,070	0,496	0,105	0,017	7,360	0,867	0,150	0,025	6,820	0,192
Si	0,370	0,309	4,810	7,937	0,190	0,579	4,390	17,443	0,250	0,820	1,790	1,946
P	0,040	1,521	0,270	259,074	0,020	1,461	0,660	159,301	0,040	0,018	0,150	10,242
S	1,210	3,118	5,520	231,549	0,810	1,461	16,960	171,397	1,550	0,314	3,110	19,952
Cl	1,080	0,054	149,990	3,583	0,940	1,461	175,720	1,289	0,010	0,067	7,900	1,093
K	3,320	0,016	159,880	0,634	1,890	1,461	226,360	0,314	0,740	0,017	21,700	0,255
Ca	0,130	0,080	1,450	9,701	0,090	1,461	1,040	8,116	0,110	0,139	0,960	1,165
Ti	0,009	0,002	0,250	0,060	0,008	1,461	0,180	0,051	0,030	0,002	0,300	0,025
V	0,001	0,008	0,030	0,483	0,001	1,461	0,020	0,889	0,001	0,017	0,007	0,111
Mn	0,010	0,097	0,200	0,571	0,006	1,461	0,390	0,720	0,010	0,246	0,200	0,501
Fe	0,400	0,097	0,300	7,830	0,250	0,079	0,310	6,427	0,470	0,099	0,490	7,428
Ni	0,004	0,002	0,080	0,076	0,004	0,002	0,080	0,081	0,001	0,001	0,090	0,088
Cu	0,030	0,012	0,220	0,208	0,030	0,031	0,200	0,219	0,020	0,013	0,160	0,128
Zn	0,130	0,031	1,060	1,719	0,070	0,044	2,190	2,158	0,070	0,051	0,260	0,249
Br	0,050	0,066	2,680	4,129	0,010	0,011	3,650	5,176	0,100	0,056	9,230	11,294
Cd	0,070	0,061	1,230	1,249	0,030	0,026	1,120	1,735	0,010	0,026	0,950	0,987
Pb	0,040	0,028	0,110	0,203	0,020	0,022	0,520	0,735	0,030	0,009	0,200	0,293

A figura 5-5 apresenta o percentual da massa total explicada pelos elementos detectados através das técnicas de análise utilizadas, nos ambientes interno e externo, em todo o período de amostragem. Para a queima da lenha, o potássio e o cloro são os elementos majoritários, mas para a queima do briquete o cloro é menos expressivo quando comparado com a queima da lenha, sobretudo para o ambiente interno. Por outro lado, o enxofre no ambiente interno e o bromo no ambiente externo, apresentam significativas contribuições na composição do $\text{MP}_{2,5}$ emitido na P3. Além da porcentagem de inorgânicos medidos pela técnica de FRX, e do BC medido pela refletância, existe a fração orgânica, água, entre outros elementos que contribuem para o total da massa, todavia, estes últimos não são detectados pelos tipos de técnicas aqui utilizadas. A “mini pizza” da figura 5-5 refere-se à fatia “outra”, e corresponde aos elementos em concentrações minoritárias.

Figura 5-5: continuação

Figura 5-5: Percentual relativo de cada elemento para a composição elementar no ambiente interno e externo na P1, P2 e P3.

De maneira mais detalhada a figura 5-6 apresenta as concentrações em cada momento da amostragem na P1, P2 e P3, sendo possível visualizar a evolução no tempo das concentrações elementares para cada intervalo de tempo no ambiente externo. Para facilitar a leitura, foram plotadas as concentrações dos elementos químicos com concentrações majoritárias. Os elementos com concentrações minoritárias são analisados na seção de efeitos na saúde, onde é feita a comparação das concentrações desses elementos obtidos no ambiente interno, com padrões norte americanos estabelecidos para ambientes de trabalho. Atenção para as diferentes escalas. A P1 e P2 possuem comportamento parecido, por outro lado, a P3 apresenta concentrações muito inferiores em relação a P1 e P2. Optou-se pela escala linear, pois a escala logarítmica não permitiria visualizar o comportamento dos elementos em cada intervalo de tempo.

Figura 5-6: continuação

Figura 5-6: continuação

Figura 5-6: continuação

Figura 5-6: continuação

Figura 5-6: Evolução temporal de elementos com concentrações majoritárias quantificados no ambiente externo na P1, P2 e P3.

De maneira geral as menores concentrações foram quantificados na pizzaria 3, com uma exceção que será mostrada adiante. Dependendo do elemento químico, as pizzarias 1 e 2 apresentaram maiores e menores concentrações.

Na pizzaria 1 as maiores concentrações elementares foram respectivamente: potássio, enxofre, cloro e sódio. O potássio está associado à queima de biomassa (elemento marcador), sendo encontrado em altas concentrações em processos que

envolvem a queima de biomassa, como a combustão da lenha em fornos de pizzaria. Já o enxofre é um dos componentes da lenha, o que justifica as altas concentrações, além de possível contribuição da queima de combustível como o diesel e gasolina que liberam enxofre nas suas emissões. O cloro e o sódio também apresentaram elevadas concentrações. O sódio geralmente está associado ao cloro para formar o cloreto de sódio (NaCl), conhecido como “sal de cozinha”, ingrediente básico para muitos recheios usados em pizzarias como queijos e calabresa, salame e peperone. Em geral o cloro é caracterizado como um elemento marcador de emissão veicular e do sal marinho, Vianna et al.(2008), mas estudos também apresentam a relação entre cloro e processos realizados em altas temperaturas como a sinterização (procedimento industrial) e queima de biomassa (SANTOS e REIS, 2011). No ambiente externo há o predomínio dos elementos potássio e cloro.

Além disso, provavelmente deva ter havido a formação de ácidos. No estudo de Allen e Miguel (1995), os autores quantificaram elevadas concentrações de ácidos orgânicos e inorgânicos no interior da pizzaria estudada, sobretudo dos ácidos acético ($1119\mu\text{g}/\text{m}^3$), fórmico ($29,7\mu\text{g}/\text{m}^3$), nitroso ($17,2\mu\text{g}/\text{m}^3$) e menores contribuições do ácido clorídrico ($0,85\mu\text{g}/\text{m}^3$). Por outro lado, não foram encontrados outros estudos sobre medições de ácidos no interior de pizzarias. Além das contribuições elementares, as emissões dos óxidos, de enxofre e nitrogênio, também podem contribuir para a formação dos ácidos, já que são gases característicos da queima da lenha. A presença de benzopireno, substância cancerígena, e por isso assunto de muitos estudos, também pode ser encontrada. Gianelle et al. (2013) inventariaram as concentrações do composto em treze regiões da Itália, e concluíram que a queima da lenha em fornos de pizzaria responde por 2,9% das emissões totais de benzopireno. Outras fontes significativas foram a queima da lenha em lareiras, forno residenciais e a queima da lenha na indústria.

Para a P2, os elementos com concentração majoritária, quantificados no ambiente interno e externo foram similares aos obtidos na pizzaria 1, com concentrações mais baixas para a pizzaria 2 no ambiente interno e mais altas no ambiente externo. Devido a maior altura da chaminé na P2, o ar interior possui sucção mais eficiente, o que ocasiona concentrações mais acentuadas de elementos na parte externa. Tal fato comprova a hipótese levantada na análise dos resultados gravimétricos, ou seja, durante as emissões de material particulado

emitidas pela pizzaria 1, há o predomínio de emissões de BC, enquanto para a pizzaria 2 predomina as emissões dos diversos elementos como potássio, cloro, enxofre, ferro e cálcio, mesmo a pizzaria 2 tendo feito menor consumo da lenha.

O uso do briquete na pizzaria 3 apresenta diferenças quando comparado com as concentrações elementares obtidas nas pizzarias 1 e 2 que utilizam a lenha. Na pizzaria 3, as concentrações para o ambiente interno e externo são muito inferiores para os elementos detectados, e diretamente associados a queima da biomassa, potássio e cloro. No entanto, cumpre destacar que maiores concentrações de bromo foram encontradas no ambiente externo da P3. Elementos como o chumbo, cádmio, zinco, cromo, cobre e concentrações menores de vanádio, arsênio e níquel foram quantificados, muito embora, para elementos como o selênio, níquel e titânio as maiores concentrações foram quantificadas na P3, ver tabela 5-3. Os resultados obtidos na caracterização elementar da queima de biomassa realizada por Taner et al. (2013) também apresentaram metais pesados na sua composição. Os resultados de Alves et al. (2011) e Salam et al. (2013) apresentaram o chumbo, zinco e cobre como os metais pesados mais representativos em termos de concentração.

Outra possível explicação para as concentrações de selênio, níquel e titânio é que ambos são elementos marcadores de emissão veicular (Oyama, 2010) sendo pouco provável que estes elementos sejam oriundos em sua maioria, ou total parte, em virtude do uso do briquete. Mas também precisa ser destacado, que o titânio e o níquel também são constituintes químicos minoritários da biomassa (Jacobson, 2002) e podem contribuir para as emissões aqui encontradas. Os resultados para fluorescência obtidos na queima do briquete produzido a partir de algas na Turquia, não apresentou bromo na sua caracterização (Haykiri-Acma, 2012), mas revelou semelhança quanto à composição elementar e os resultados aqui obtidos, com maiores contribuições do potássio, cálcio, cloro, sódio e silício. Mas também fica a incógnita já que os demais elementos químicos associados às emissões veiculares não tenham apresentado concentrações mais expressivas quando comparado com as concentrações de bromo.

As três pizzarias apresentaram concentrações medianas para os elementos alumínio, silício, ferro e cálcio. No estudo conduzido por Gonçalves et al. (2010) sobre a caracterização da queima de quatro tipos de biomassa, inclusive o eucalipto, os autores atribuíram as concentrações desses elementos como sendo

característica do tipo de ecossistema, já que as árvores conseguem absorver nutrientes presentes na água e no solo.

Outra importante fonte de alumínio e cálcio pode ser a composição de alguns produtos. A farinha de trigo e o fermento, são de marcas tradicionais e muito utilizadas em pizzarias e contém na sua composição maiores concentrações de alumínio (SILVA et al., 2001). Já o cálcio é um importante constituinte da mussarela, produto utilizado em larga escala em pizzarias.

5.3 MORFOLOGIA DO MP_{2,5}

A caracterização morfológica do material particulado apresentou diferentes tipos de imagens. Desde aspecto esponjoso, morfologia esférica individual, conglomerados de pequenas partículas esféricas formando “cachos de uva”, morfologia achatada e sobreposição de camadas. Os resultados para EDS apresentaram um amplo espectro elementar com predomínio dos elementos potássio, ferro, cálcio, cloro, silício, alumínio e menores contribuições de manganês, enxofre, cromo, titânio e cobre. Comparando com os resultados para fluorescência de raios-X, a composição elementar se mostrou similar. Os filtros analisados são provenientes de diferentes contextos; ambiente interno, ambiente externo, apenas a queima da lenha e do briquete e queima da biomassa mais a pizza no forno.

Inicialmente são apresentados os resultados obtidos para a análise do filtro branco (sem amostragem). A figura 5.7 nos fornece a ideia da composição química e possível sujidade presente no filtro.

Figura 5-7: (a) Visualização do filtro branco, pouca ou nenhuma deposição de MP (b) o resultado para EDS revela altas concentrações de carbono (recobrimento da amostra e composição do filtro).

Para o ambiente interno, o filtro analisado foi amostrado na P1-queima da lenha. Através da figura 5-8 (a) é possível perceber a ampla variação no tamanho das partículas depositadas sobre o filtro. De maneira mais detalhada, a figura 5-8 (b) revela, por exemplo, o formato suavemente esférico e com pequenos aglomerados sobre a partícula maior. Os elementos predominantes na amostra foram o cloro, alumínio, silício e potássio e menores contribuições de cálcio, ferro e titânio.

Figura 5-8: Micrografia obtida em amostra coletada no ambiente interno P1. (a) Diversidade no tamanho das partículas, aumento de 500 vezes (b) Formato suavemente esférica com alguns aglomerados de outros elementos químicos, aumento de 6.500 vezes.

Comparando com a figura 5-9 extraída dos estudos de Ferreira et al. (2011) e Micic et al. (2003) apud Rosasco, (2009) ambas revelam semelhanças com a micrografia aqui obtida, figura 5-8.

Figura 5-9: Micrografias obtidas em estudos sobre queima de biomassa (a) aumento de 7.500 vezes, fonte: Ferreira et al., (2011) (b) aumento de 11.500 vezes, fonte: Micic, 2003 apud Rosasco,(2009). Pequenos aglomerados sobre a partícula maior.

Em relação ao ambiente externo, a figura 5-10 ilustra a morfologia das partículas emitidas nas pizzarias P1 (queima da lenha) e P3 (queima do briquete) quando o forno é aceso, momento caracterizado por maiores temperaturas e corresponde apenas a queima da biomassa. Normalmente menores tamanhos de partículas são encontrados nessa fase, com predomínio de partículas de BC formando um aspecto esponjoso. As concentrações de $MP_{2,5}$ e BC para a queima da lenha e do briquete são da ordem de: $6722,22\mu\text{g}/\text{m}^3$, $5530,46\mu\text{g}/\text{m}^3$ e $3225,00\mu\text{g}/\text{m}^3$, $36,25\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivamente nesses filtros analisados. Os elementos majoritários são o potássio e cálcio e menores contribuições de alumínio, cloro e ferro. Para o briquete, os elementos químicos mais expressivos em termos de concentração são o silício, alumínio, cálcio, e ferro.

(a)-P1

(b)-P1

(c)-P3

(d)-Sola et al.(2011)

Figura 5-10: Micrografias obtidas em amostras coletadas no ambiente externo no momento em que o forno é aceso. (a) filtro carregado com partículas de BC, P1 (b) morfologia de aspecto esponjoso, P1 (c) filtro pouco carregado com partículas menores que $2\mu\text{m}$ e morfologia com sobreposição de camadas, queima do briquete, P3. (d) micrografia obtida na literatura sobre a queima do briquete para título de comparação, Sola et al. (2011).

Os resultados morfológicos obtidos por Ferreira et al. (2011) e Rosasco (2009), figura 5-11 sobre queima de biomassa apresentam semelhanças com os resultados aqui obtidos, figura 5-10, ao revelar pequenas partículas formando um aspecto de esponja. São partículas emitidas em condições de altas temperaturas, em que há o predomínio de partículas com tamanho menor que 1 μm e composição química predominante de BC, seguidas por potássio e cloro elementos marcadores da queima de biomassa. Para o briquete, provavelmente a diferença quanto a morfologia aqui obtida e a micrografia encontrada na literatura, Sola et al. (2011), deve-se as diferentes substâncias que compõem o briquete, sobretudo no Brasil, uma vez que ainda não existe padronização na produção do briquete.

(a)-Ferreira et al.(2011)

(b)- Rosasco et al. (2009)

Figura 5-11: Aglomerado de partículas com morfologia de aspecto esponjoso e predomínio de partículas de BC na sua composição. (a) aglomerado de partículas com morfologia de aspecto esponjoso, aumento de 20.000 vezes, fonte: Ferreira et al. (2011), (b) Partículas aglomeradas em formato de esponja. Aumento de 15.000 vezes, fonte: Rosasco et al. (2009). Revelam semelhança com as micrografias apresentadas na figura 5-10, (a) e (b).

Para o momento que corresponde á queima da biomassa, mais a presença de pizza no forno, a figura 5-12 apresenta as micrografias que melhor caracterizam a morfologia das partículas, obtidas na P1 e P2. Foram obtidos três tipos principais de morfologia; as de aspecto esférico e com alguns aglomerados, semelhante a morfologia encontrada para o ambiente interno e já exposto anteriormente, ver figura 5-8. Um outro tipo de morfologia obtido, são partículas semelhante a fibras alongadas e achatadas, enredadas umas as outras formando uma grande estrutura com textura suave (POOLEY & MILLE, 1999; JACOBSON, 2002; SACHDEVA &

ATTRI, 2008). E ainda, a presença de micro esferas juntas, esse conglomerado foi chamado por Pooley e Mille (1999) de “cachos de uva”.

(a)-P1

(b)-P1

(c)-P2

Figura 5-12: micrografias correspondentes a queima da biomassa mais a presença da pizza no forno. (a) similar á morfologia encontrada no ambiente interno, aumento de 500 vezes (b) partícula com morfologia semelhante a fibras alongadas e achatadas, aumento de 2.000 vezes, P1 (c) conglomerado de pequenas esferas lembra “cachos de uvas”, aumento de 25.000 vezes, P2.

As micrografias a seguir, figura 5-13, revelam a morfologia obtida para a combustão da lenha na P2 e do briquete na P3 para o ambiente externo, e corresponde ao momento em que o forno já está aceso e com pizza no forno. A característica mais marcante quanto á morfologia encontrada na amostra, são

partículas com sobreposição de camadas conforme também apresentadas por Jacobson (2002).

Os resultados para EDS, P2, apresentaram os elementos potássio, cálcio, oxigênio, cloro e ferro como os mais abundantes, e menores contribuições de fósforo, enxofre, cobre e titânio. Para o briquete P3, a morfologia característica foi a de sobreposição de camadas, além de uma morfologia que não pôde ser classificada, dada a ausência de micrografia semelhante disponível na literatura. O resultado para EDS P3 revelou semelhança na composição elementar quando comparado com as outras duas pizzarias, no entanto, os elementos majoritários potássio e cloro encontrados nas pizzarias 1 e 2 deram lugar para concentrações mais expressivas de silício, oxigênio, enxofre, cálcio e ferro quantificados na P3.

(a)-P2

(b)-P2

(c)-P3

(d)-P3

Figura 5-13: Morfologias correspondentes a queima da lenha P2 e queima do briquete P3 quando o forno já está aceso e com pizza no forno, em amostras coletadas no ambiente externo (junto a chaminé). (a) micrografia sob a perspectiva de elétron secundário P2, (b) micrografia sob a perspectiva de elétron retroespalhado, P2 (c) partículas formando sobreposição de camadas P3 com aumento de 20.000 vezes, (d) partículas com formato esférico e tamanho inferior a $1\mu\text{m}$ obtidas na P2 com aumento de 25.000 vezes, (e) e (f) micrografias referente a queima do briquete P3 sem morfologia definida mas com aspecto pontiagudo.

5.4 INFERÊNCIA NA SAÚDE QUANTO A EXPOSIÇÃO AO $\text{MP}_{2,5}$

No intuito de estabelecer relação entre as concentrações médias obtidas no ambiente interno das três pizzarias, com os valores encontrados em demais pesquisas desenvolvidas em ambientes internos, é feito um comparativo entre diversas situações, envolvendo residências, restaurantes e pizzarias quanto à exposição ao material particulado e seus efeitos na saúde.

Conforme já dito em outro momento, uma das maiores preocupações em relação ao material particulado é o seu efeito adverso na saúde. E que a relação entre o menor tamanho da partícula e maior poder nocivo no organismo já é bem conhecida. No entanto, muitos trabalhos não deixam explícitos a partir de quais concentrações e natureza química da partícula essa relação de impacto acontece mais consistentemente.

A criação de padrões para exposição é um importante parâmetro para saber se a exposição ocorre de maneira segura, já que o seu estabelecimento é baseado entre outras coisas, em testes clínicos que atestam os efeitos da poluição na saúde. Em São Paulo, desde abril de 2013 existe padrão para o $\text{MP}_{2,5}$, porém são valores para o ambiente externo.

Os primeiros padrões de exposição foram criados na década de 70, porém, apenas para o ambiente externo e para alguns compostos. Atualmente existem padrões mais restritivos para um maior número de compostos. Por outro lado, não existem padrões para o ambiente interno, como residências e espaços públicos, apesar de reconhecida a importância em muitos estudos (JACOBSON, 2002; GODISH, 2003; SALTHAMMER, 2011; SALTHAMMER et al., 2013). Em alguns países existem padrões internos para áreas de trabalho, sobretudo para áreas industriais, sendo o *National Institute for Occupational Safety and Health* (NIOSH) agência dos Estados Unidos que por meio da *Occupational Safety and Health Administration* (OSHA) a pioneira no estabelecimento desses padrões.

Na Alemanha, Salthammer (2011) discute acerca da criação de padrões de exposição em ambientes internos, inclusive para MP_{2,5}. Por meio de análise estatística em que são considerados fatores como: ventilação, concentração e critérios toxicológicos e epidemiológicos, o autor apresenta padrões para alguns compostos, entre eles o valor de 25 g/m³ para MP_{2,5} em 24 horas, sendo este estabelecido pela *German Federal Environment Agency*. Sendo assim, dada a inexistência de padrões estabelecidos para a exposição de MP_{2,5} em ambientes internos no Brasil, as concentrações aqui quantificadas foram comparadas com a concentração proposta pela agência ambiental da Alemanha no intuito de verificar a qualidade do ar em pizzarias. Os valores médios para concentração de material particulado fino obtido no ambiente interno das três pizzarias estão apresentados na figura 5-14. As concentrações estão expressas em g/m³.

Figura 5-14: Concentração média de MP_{2,5} obtida na parte interna das três pizzarias e comparação com o padrão de 25 g/m³ estabelecido pela agência ambiental da Alemanha.

As concentrações médias de material particulado fino foram de: 111,14 g/m³, 40,89 g/m³ e 52,7 g/m³ na P1, P2 e P3 e desvio padrão de 46,94 g/m³, 4,00 g/m³ e 21,11 g/m³ respectivamente. E média de 68,24 g/m³ para as três pizzarias.

Em uma análise comparativa dos resultados aqui obtidos, com o valor proposto pela agência ambiental da Alemanha, as três pizzarias extrapolam os 25 g/m³ estabelecido. Mesmo tendo utilizado quantidades parecidas de lenha, a P2 apresenta concentrações muito aquém em relação a P1, provavelmente em virtude da altura mais elevada da chaminé. A concentração na P3 é ligeiramente superior a P2. Vale lembrar que na P3, além da pizza são comercializados lanches, refeições e porções, o que pode influenciar nas concentrações. Além disso, os tamanhos da P1 e P2 são parecidos, e ocupam o volume de 76 e 73,5m³ respectivamente, com igual número de portas, uma. A P3 é maior, e ocupa o volume de 105m³, além de possuir maior abertura para o meio externo, duas portas.

Comparando com os resultados apresentados por Buonanno et al. (2010), ambos são relativamente parecidos. Buonanno et al.(2010) desenvolveram um estudo na área interna de quinze pizzarias na Itália e consideraram elevadas as concentrações de PM₁, PM_{2,5} e PM₁₀ obtidas. Entre as quinze pizzarias, as médias para PM_{2,5} variaram de 12 g/m³-368 g/m³ e média de 95 g/m³ quando considerada as quinze pizzarias, superior a concentração média 68,24 g/m³ obtida nas três pizzarias aqui estudadas. A variação na concentração do material particulado exerce influência na taxa de mortalidade. O aumento de 10 g/m³ na concentração de MP₁₀, resulta no aumento aproximado de 0,5% na taxa de mortalidade (SAMET et al., 2000). O aumento de 10 g/m³ na concentração de MP_{2,5} aumenta a taxa de mortalidade em aproximadamente 8 -18% (POLICHETTI et al., 2009).

No estudo de Buonanno et al. (2010) a inferência na saúde foi feita por meio do modelo de aparelho 3550 *nanoparticle surface area monitor* (TSI incorporated, St Paul, MN USA) que mensurou a deposição de MP₁ nos brônquios e alvéolos pulmonares. O modelo 3550 é adequado para monitorar a exposição de nanopartículas em ambientes de trabalho, de larga utilização em estudos epidemiológicos.

Embora para este estudo não tenha sido quantificada a concentração para MP₁, algumas relações podem ser estabelecidas. As concentrações médias aqui obtidas, e as concentrações médias nas quinze pizzarias para MP_{2,5} são

relativamente próximas, $68,24\mu\text{g}/\text{m}^3$ e $95\text{ g}/\text{m}^3$ respectivamente. Sendo assim, possivelmente as concentrações de MP_1 , caso viesse a ser medido neste estudo, teria a possibilidade de ser próxima ao valor médio obtido para MP_1 de $77\text{ g}/\text{m}^3$ obtido nas quinze pizzarias. Como consequência, a deposição média de MP_1 no pulmão dos funcionários presentes nas três pizzarias seria entorno de $1,7 \cdot 10^5 \text{ part. cm}^{-3}$ e estaria concentrado em uma região do pulmão equivalente a $2,0 \cdot 10^4 \text{ g}^2\text{cm}^{-3}$ usando como referência os valores encontrados nas 15 pizzarias (BUOANANNO et al., 2010).

Existem outros estudos, agora em restaurantes que também fazem uso da lenha e destaca o potencial perigo em causar danos à saúde. Em Praga (República Tcheca), dos ambientes internos analisados, a queima da lenha em restaurantes foi apontada como o de maior impacto na saúde, com concentração média anual de $294,4\text{ g}/\text{m}^3$ e representa 25% de toda a massa coletada em todos os ambientes internos analisados. No mesmo estudo também foi avaliada a exposição individual ao material particulado fino, a concentração média obtida foi de $14,9\text{ g}/\text{m}^3$ no período de 10 meses (BRANIS e KOLOMAZNÍKOVÁ, 2010). E finalmente em pizzarias, com média de $95\text{ g}/\text{m}^3$ (BUOANANNO et al., 2010).

Além de ambientes comerciais, residências foram o objeto de estudos realizados nas cidades de Xuanwei e Fuyuan (China), motivados em virtude do alto consumo de combustíveis sólidos, e da alta incidência de câncer de pulmão nas duas cidades. Entre outros combustíveis sólidos, a queima da lenha foi quantificada em oito residências, com valores médios para material particulado fino de $339\text{ g}/\text{m}^3$ para 24 horas (HU et al., 2014). em residências na cidade de Braunschweig (Alemanha), $55\text{ g}/\text{m}^3$ (SALTHAMMER et al., 2013).

Outro importante fator de impacto na saúde humana é qual partícula estamos inalando. No estudo desenvolvido por Taner et al. (2013) em Kocaely (Turquia), foram estimados os riscos para a saúde que os elementos químicos emitidos pela queima de combustível sólido, entre eles a lenha, em restaurantes podem causar aos funcionários. Dos elementos quantificados, o arsênio, cádmio, cromo, níquel e chumbo foram considerados os mais nocivos, sobretudo para a fração $\text{MP}_{0,5-1,0}$ com especial poder carcinogênico para o arsênio e cromo. Quando comparado com as concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ aqui obtidas, os resultados revelam semelhança. Com exceção do As e Ni, em que as concentrações foram muito superiores ($0,111$ e

0,046 g/m³ em restaurantes e 0,004 e 0,004 g/m³ na pizzaria1) para os demais elementos temos: Pb (0,043 em restaurantes e 0,041 g/m³ na pizzaria 1), para o Cd (0,005 em restaurantes e 0,031 g/m³ na pizzaria 2) e concentração para o Cr (0,017 em restaurantes e 0,012 g/m³ na pizzaria 1).

Além desses elementos, o zinco também é alvo de estudos toxicológicos. Esses estudos têm feito associação entre mortalidade e material particulado contendo zinco na sua composição. Em seus estudos, Uski et al. (2015) considera o zinco como metal de transição, sendo o metal de transição mais abundante emitido pela combustão da biomassa. Durante a queima da biomassa, a partícula de zinco emitida pode ser oxidada e formar nanopartículas de óxido de zinco (ZnO) e afetar a função cardiopulmonar. A concentração média do zinco obtida no ambiente interno na (P1, P2 e P3) foi de 0,13 g/m³; 0,07 g/m³ e 0,07 g/m³ em 7,5 horas de amostragem, enquanto a concentração média de zinco obtida em restaurantes foi de 0,003 g/m³ para um período de 24 horas (TANER et al., 2013).

Em virtude de o potencial risco que algumas atividades de trabalho podem causar a saúde do trabalhador, foram criados padrões de exposição estabelecidos pela OSHA que legisla sobre mais de 150 compostos, sobretudo em áreas industriais (GODISH, 2003). A figura 5-15 apresenta a comparação dos padrões de exposição elementar para 8 horas, estabelecidos pela OSHA, com as concentrações médias de elementos obtidas na área interna das três pizzarias durante 7,5 horas e meia. Foram escolhidos para comparação, elementos que normalmente são apontados na literatura, como os mais prejudiciais à saúde.

Figura 5-15: comparação dos padrões estabelecidos pela OSHA, com as concentrações médias elementares obtidas no ambiente interno das três pizzarias.

As concentrações elementares quantificadas no ambiente interno das três pizzarias superam em todos os casos os valores estabelecidos pela OSHA. Com maior destaque para as concentrações de zinco e cobre, já que para estes elementos as concentrações são demasiadamente altas, quando comparadas com os valores de referência. Elevadas concentrações de zinco também foram quantificadas por Nordin et al. (2014). A concentração de zinco foi vinte vezes maior do que as concentrações de chumbo, cádmio, níquel e cobalto, oriundos da queima da biomassa.

Por outro lado, o chumbo e o arsênio apresentaram concentrações abaixo do valor estabelecido pela OSHA. As suas concentrações não estão plotadas na figura 5-15, porque apresentam escalas muito diferentes dos demais elementos, o que dificultaria a leitura do gráfico.

É claro que para estabelecer relações mais precisas sobre o impacto do poluente na saúde do trabalhador, outros parâmetros, além de testes toxicológicos precisam ser considerados como: identificação do risco, caracterização do risco, avaliação da dose resposta e avaliação da exposição (TANER et al., 2013), mas cumpre deixar o alerta para o potencial causador de efeitos adversos que a prática de cocção em pizzarias pode trazer para a saúde dos ocupantes. Por outro lado, também merece destacar que a comercialização de pizzas exerce importante papel econômico no setor alimentício, gera empregos, e se configura como um hábito alimentar na vida de muitas pessoas, sobretudo os paulistas. Sendo assim, é interessante pensar em medidas para tornar a prática de cocção de pizza uma atividade com menos impacto no meio ambiente e na saúde humana. Novas possibilidades são, por exemplo, a utilização dos fornos ecológicos que despontam como ótima alternativa para diminuir a poluição em ambientes fechados. Outro ponto é o estabelecimento da altura mínima para as chaminés. Conforme já exposto antes, a altura mais elevada da chaminé na pizzaria 2 resultou em menores concentrações no ambiente interno. Além de se pensar em fontes de energia alternativa, como a elétrica, gás e o uso de briquetes de qualidade.

No Brasil e no mundo, existe a tendência na redução do consumo de combustíveis sólidos, porém, para atividades alimentícias, como pizzarias, conforme o estudo de Sgarbin et al. (2013) é pouco provável que o uso da lenha entre em declínio. Logo, se faz necessário padronizar o processo de briquetagem no Brasil de

modo a garantir maior eficiência do ponto energético, já que a variação nas características do briquete pode gerar produtos de baixa qualidade.

5.5 CÁLCULO DA ESTIMATIVA DAS EMISSÕES

5.5.1 Cálculo dos fatores de emissão

Antes de apresentar as estimativas das emissões de $MP_{2,5}$ e BC é necessário apresentar os resultados dos FE. Os fatores de emissões foram calculados em condições reais de funcionamento de uma pizzeria, ou seja, sem ventilação forçada, consumindo-se a lenha/briquete como no cotidiano, à medida que era necessário, sem levar em consideração que as medições estavam sendo realizadas.

Aplicando-se a equação 4-11, os FE foram calculados na primeira hora de uso do forno (17:30 às 18:30 hs), pois o peso total de combustível (lenha/briquete) colocado no forno era conhecido. Na segunda parte das medidas (21:00 às 22:00 hs) não se conhecia o peso da lenha que restava no forno das horas anteriores, somente o que seria acrescentado, e a incerteza neste parâmetro poderia prejudicar os resultados.

Pela literatura, depois de 1 hora de forno aceso, a quantidade de lenha restante é quase zero. A partir da quantidade inicial colocada no início da hora, considerando-se que restavam 5% do peso inicial, foi calculada uma “taxa de queima” para cada intervalo, ou seja, considerando a quantidade inicial e 5% final, foi traçada uma reta cuja inclinação foi a “taxa de queima” do combustível.

A tabela 5-4 apresenta os fatores de emissão calculados na primeira hora de amostragem, nas pizzarias 1 e 3, para $MP_{2,5}$ e BC. Alguns dias de amostragem não foram considerados por apresentarem problemas de pesagem e/ou incertezas na lenha queimada.

Tabela 5-4: Fatores de emissão para MP_{2,5} e BC calculados no primeiro horário de amostragem (17:30-18:30) na P1 e P3.

Tempo (minutos)	Pizzaria	Data	Lenha usada (g)	Pizza no forno	MP _{2,5} (g/m ³)	BC (g/m ³)	FE MP _{2,5} (g/kg)	FE BC (g/kg)
0-15	P1	11/10/2013	18560	2	6722,22	5530,46	0,421	0,346
15-30	P1	11/10/2013	14150		3116,67	2399,21	0,256	0,197
30-45	P1	11/10/2013	9740		1450,00	977,67	0,173	0,117
45-60	P1	11/10/2013	5330		788,89	467,30	0,172	0,102
0-15	P1	12/10/2013	21120		3866,67	1446,81	0,213	0,080
15-30	P1	12/10/2013	16110		35666,67	11515,57	2,570	0,830
30-45	P1	12/10/2013	11100		1791,67	1234,10	0,187	0,129
45-60	P1	12/10/2013	6090	2	9883,33		1,884	
0-15	P1	13/10/2013	11120		3327,78		0,347	
15-30	P1	13/10/2013	8480		3916,67		0,536	
30-45	P1	13/10/2013	5840		3341,67	601,38	0,664	0,120
45-60	P1	13/10/2013	3200		3033,33	397,26	1,101	0,144
0-15	P1	14/10/2013	12640		2700,00	2311,03	0,248	0,212
15-30	P1	14/10/2013	9640		3816,67	3563,93	0,460	0,429
30-45	P1	14/10/2013	6640		766,67	682,63	0,134	0,119
45-60	P1	14/10/2013	3640		250,00	144,40	0,080	0,046
			163400					
0-15	P3	02/11/2013	3000		483,33	330,44	0,187	0,118
15-30	P3	02/11/2013	2280		1858,33	145,94	0,946	0,069
30-45	P3	02/11/2013	1560	2	1238,89	2451,42	0,922	1,683
45-60	P3	02/11/2013	840	3	2566,67	288,15	3,548	0,367
0-15	P3	03/11/2013	3600		1383,33	9,51	0,446	0,003
15-30	P3	03/11/2013	2730		2788,89	42,01	1,186	0,018
30-45	P3	03/11/2013	3660	2	2805,56	2096,83	0,890	0,665
45-60	P3	03/11/2013	2790	1	433,33	135,58	0,180	0,056

Quando não se acrescenta mais lenha no forno durante o intervalo de 1 hora, os FE diminuem (dia 11/10/2013). Para os outros dias da P1, mais lenha foi adicionada com 45 minutos de amostragem, e 30 minutos para a P3. Para o briquete os FE para o MP_{2,5} foram mais altos. A figura 5-16 mostra a média para os dias considerados, com a evolução no tempo de amostragem. Desvios altos são devido à grande variação nos valores dos FE, porém observa-se que os FE aumentam na primeira meia hora, decaem e voltam a aumentar devido ao acréscimo de combustível no forno. As pizzas no forno não influenciaram os FE. É interessante observar que para o briquete, este sendo uma mistura de vários materiais, provavelmente há uma parte consumida mais rapidamente, que emite menos BC,

restando outra parte que emite mais BC, por isso o fator de emissão do BC aumenta muito após 30 minutos.

Os valores médios, para 1 hora de amostragem, foram $FEMP_{2.5} = 0,38 \pm 0,10$ g/kg e $FEBC = 0,23 \pm 0,14$ g/kg. Para a Pizzaria 3, tem-se $FEMP_{2.5} = 1,04 \pm 0,64$ g/kg e $FEBC = 0,37 \pm 0,54$ g/kg. De acordo com os valores obtidos para os FE, o briquete seria menos eficiente que a lenha comum, é necessário colocar mais toras de briquete para se conseguir a mesma eficiência da lenha, apesar de emitir concentrações menores de $MP_{2.5}$ e BC. Provavelmente o poder calorífico desse briquete utilizado na P3 não era alto, este varia conforme o tipo de matéria prima usada na briquetagem. Guofeng et al. (2012) mostram que madeiras com densidade mais baixa têm fatores de emissão maiores. Roy e Corscadden (2012) mostram que diferentes tipos de briquete emitem gases e partículas em diferentes quantidades e podem ter eficiências variadas. A figura 5-16 apresenta os FE do $MP_{2.5}$ e BC obtidos na queima da lenha de eucalipto e do briquete na P1 e P3.

Figura 5-16: Comparação dos fatores de emissão para $MP_{2.5}$ e BC obtidos na queima da lenha e do briquete na P1 e P3.

Fatores de emissão para MP₁₀ e MP_{2,5} são encontrados na literatura (Guofeng et al., 2012; Gonçalves et al., 2010; Zhang et al., 2012) e são comparáveis aos aqui encontrados. Guofeng et al. (2012) calcularam os FE para MP e carbono elementar para 17 diferentes tipos de madeira, concluindo que ~75% das emissões são de partículas com diâmetro menor que 2,4 µm, pois fez ensaios utilizando um

impactador em cascata e apresentou valores médios para FE de 2,2g/kg e 0,83g/kg para MP e carbono elementar. Já Gonçalves et al. (2012) calcularam os FE para MP₁₀ proveniente da queima de cinco tipos de biomassa, entre eles a lenha de eucalipto, o valor médio do FE foi de 2,0g/kg, próximo ao valor encontrado por Guofeng et al. (2012) ambos estudos controlados. E finalmente Zhang et al. (2012) através de estudos controlado, calcularam os FE para MP_{2,5}, e carbono elementar provenientes da queima de seis tipos de biomassa mais utilizada na China em diferentes tipos de forno. Os resultados apresentaram valores médios de 2,82g/kg e 1,33g/kg para MP_{2,5} e carbono elementar emitidos na q.

Alguns estudos também calcularam os FE para a queima do briquete, porém, são briquetes com composição e características muito diferentes do briquete produzido no Brasil, são briquetes feitos de resíduos do carvão mineral (SHEN et al., 2013; SHEN et al., 2014).

A literatura nacional informa que os denominados *pellets* utilizados em outros países são similares ao briquete produzido no Brasil, sendo o menor tamanho dos *pellets* a principal diferença (BEZZON, 1994; GENTIL, 2008). Ozgen et al. (2014) calcularam os FE em laboratório para sete tecnologias de forno, cinco tipos de lenha e dois tipos de *pellets* (um de alta qualidade, com certificação, e outro de baixa qualidade e sem certificação). Embora os *pellets* não tenham sido queimados no forno a lenha, mas sim no *pellet stove*, os dois tipos de combustível apresentaram FE muito diferentes. Para todos os compostos analisados o *pellet* de baixa qualidade apresentou maior FE. Para o material particulado o FE foi de 150g/Gj e 70g/Gj na queima do pellet de baixa e alta qualidade respectivamente.

Certamente é a mesma situação do briquete aqui estudado. O briquete utilizado na P3 não é de boa qualidade. Outro indicativo é o elevado percentual de enxofre na composição do MP_{2,5} quantificado no ambiente interno da P3 (ver figura 5-5). Soma-se a isso o fato do processo de briquetagem no Brasil não possuir padronização, o que dificulta assegurar a qualidade e eficiência energética do combustível. De acordo com Sola et al.(2011), o tipo de ligante utilizado na produção do briquete, granulometria, temperatura e pressão, exercem enorme influência na característica do briquete.

Na pesquisa de Roy e Corscadden (2012), embora não se tenha calculado os FE para a queima do briquete, os autores compararam as concentrações

provenientes da queima de quinze tipos de briquetes. Os resultados foram os mais diversos. As concentrações de $MP_{2,5}$ variaram de $20\text{mg}/\text{Nm}^3$ a $850\text{mg}/\text{Nm}^3$ e certamente essa variação se refletiria no cálculo dos fatores de emissão, já que o cálculo depende, entre outros parâmetros, do valor da concentração.

5.5.2 Cálculo da estimativa das emissões de $MP_{2,5}$ e BC

Foram estimadas as emissões anuais de $MP_{2,5}$ e BC para a cidade de São Paulo. Com base nas considerações levantadas na seção de metodologia 4.5.3 e nos FE calculados na seção anterior, são apresentadas as emissões de $MP_{2,5}$ e BC provenientes da queima da lenha e briquete em fornos das pizzarias.

8.000 é o número de pizzarias na cidade de São Paulo, sendo que 80% faz uso do forno à lenha, portanto, 6.400 pizzarias. O consumo médio de lenha por pizzaria é de $8\text{m}^3/\text{mês}$, ao ano são 96m^3 . A literatura aponta que 1m^3 de lenha equivale a aproximadamente 500Kg considerando a umidade da lenha de 30%. Sendo assim, 96m^3 de lenha (consumo anual) equivale a 48.000kg ou 48t/ano de lenha utilizada em cada pizzaria na cidade de São Paulo. 2% das 6.400 pizzarias utilizam o briquete, portanto, 128 pizzarias. O consumo médio do briquete é de $600\text{kg}/\text{mês}$, ao ano são 7.200kg ou 7,2 t/ano de briquete utilizado em cada pizzaria na cidade de São Paulo.

A tabela 5-5 relaciona os FE do $MP_{2,5}$ e BC, considera a quantidade de combustível utilizado e estima as emissões anuais dos referidos compostos.

Tabela 5-5: Relação entre os fatores de emissão, taxa de atividade e as emissões anuais de $MP_{2,5}$ e BC.

		FE (g/kg)	Atividade(kg/ano)	Emissão total (t/ano)
Lenha	$MP_{2,5}$	0,38	307 200 000	116,736
	BC	0,23	307 200 000	70,656
Briquete	$MP_{2,5}$	1,04	921 600	0,958
	BC	0,37	921 600	0,340

Como esperado, as emissões oriundas da queima da lenha são altamente superiores as emissões provenientes da queima do briquete. Mesmo tendo apresentado maiores FE para o briquete, a quantidade de lenha utilizada nas pizzarias é muito superior ao consumo de briquetes, sobretudo por conta do baixo número de pizzarias adeptas ao briquete.

As emissões aqui obtidas são passíveis de comparação com outros estudos. Os estudos de Bhattacharya et al. (2000) estimaram as emissões da queima de biomassa para algumas atividades poluidoras em regiões da Ásia, entre elas, China, Índia e Nepal. Cada país fez uso de 6700kt, 3500kt e 51kt de lenha. As emissões anuais de PTS provenientes do uso da lenha no comércio foram de: 50kt, 15kt e 0,77kt de PTS respectivamente. Na Índia, Majumdar et al. (2013) estimaram as emissões de PTS e BC em duas cidades, Nagpur e Raipur, oriundas da queima da lenha em restaurantes. O consumo de lenha para cada cidade foi de 8,1t e 23t. Em Nagpur as emissões de PTS e BC foram de: 17.039kg/ano e 333kg/ano, em Raipur, as emissões foram de 48.397kg/ano e 945kg/ano respectivamente. Finalmente, Gianelle et al. (2013) inventariaram as emissões de benzopireno e MP₁₀ em treze regiões da Itália. Os autores concluíram que na região de Milano- via Pascal as principais fontes dos referidos poluentes são as emissões veiculares, o uso da lenha em lareira e a queima da lenha em pizzarias. A emissão total de MP₁₀ foi de 850t, no entanto, não especificaram as emissões apenas por pizzarias.

As emissões de MP_{2,5} e BC por pizzeria são significativas, e não devem ser negligenciadas em inventários sobre qualidade do ar na cidade de São Paulo. Talvez, agrupar as atividades alimentícias que mais utilizam a lenha, pizzarias, padarias e restaurante, e estabelecer a contribuição desse ramo de atividade para as emissões de material particulado. Além disso, esses resultados reforçam a ideia de que atividades tidas como de menor porte e menos poluidora, possui potencial impacto em causar danos ao ambiente.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho estudou a quantificação e caracterização físico-química do material particulado fino (MP_{2,5}), proveniente da queima da biomassa em fornos de pizzaria. A prática de queima da lenha em pizzarias representa uma potencial fonte de poluição do ar na cidade de São Paulo, uma vez que a cidade concentra um grande número de pizzarias que fazem uso do forno a lenha, sendo a sua combustão um processo que emite elevada quantidade de partículas, sobretudo as finas, para o ambiente interno e externo.

No ambiente interno as altas concentrações podem representar danos à saúde dos ocupantes, já que a mistura de elementos químicos que compõem o material particulado pode afetar de maneira diferente a saúde. Todas as pizzarias aqui estudadas ultrapassaram o padrão de 25 g/m³ estabelecidos na Alemanha para exposição ao MP_{2,5} em ambientes internos. Além disso, as concentrações de elementos traços, como o cromo, manganês, níquel, selênio e principalmente o cobre e o zinco ultrapassaram os valores estabelecidos pela OSHA, agência ambiental que legisla exclusivamente em ambientes de trabalho. Para o ambiente externo, existe o potencial de o material particulado causar impactos no clima seja em escala local ou global. Sendo a prática de queima da lenha em pizzarias um agravante para a boa qualidade do ar e um possível contribuinte (mesmo em menor escala) para as mudanças no clima.

A análise gravimétrica revelou altas concentrações de MP_{2,5} e BC. Mesmo a pizzaria 1 tendo feito maior consumo da lenha, as maiores concentrações foram quantificadas no ambiente externo da pizzaria 2, 13660,44 g/m³. Uma provável justificativa é a altura elevada da chaminé. A altura elevada possibilitou maior eficiência no processo de exaustão, resultando em uma maior velocidade de arraste, portanto, maiores concentrações de MP_{2,5} foram quantificadas na saída da chaminé da pizzaria 2. No ambiente interno, as maiores concentrações médias foram obtidas na pizzaria 1, 111,14 g/m³, e as mais baixas na pizzaria 2, 40,89 g/m³. É importante pensar em algum estudo prévio para a construção de chaminés em pizzaria, de modo a facilitar o processo de exaustão e melhorar a qualidade do ar no interior das pizzarias. A combustão do briquete na pizzaria 3 apresentou menores concentrações média de MP_{2,5} para o ambiente externo, 1428,53 g/m³. No ambiente

interno a concentração foi de 52,70 g/m³. Certamente o desenvolvimento de filtros para chaminés de menor porte, e mais viável economicamente, é uma importante medida para minimizar as emissões para o meio externo.

Os resultados para fluorescência de raios-X apresentaram uma gama de elementos químicos. Os elementos mais significativos em termos de concentrações foram o potássio, cloro, enxofre, sódio, alumínio, silício, magnésio, cálcio e ferro, normalmente mais elevados na P1 e P2. Por outro lado, as concentrações de elementos traços como o titânio, níquel, selênio, cádmio e estrôncio foram ligeiramente superiores na P3 (ambiente externo) e destaque para as altas concentrações de bromo, 9,23 g/m³. Cumpre destacar que não foi realizada a análise de orgânicos. A fração orgânica é um importante campo de estudos, já que é formada por um grande número de substâncias, algumas delas carcinogênicas. Sendo de grande relevância a realização de estudos posteriores para a fração orgânica, bem como a medição de gases e da fração ultrafina do material particulado provenientes da queima da lenha em pizzarias.

De maneira geral os elementos potássio, cloro e enxofre foram os mais representativos em termos de concentração na primeira parte da amostragem, certamente porque estão associados à queima da lenha. Na segunda parte da amostragem, com menos queima da lenha, estes elementos continuaram a ser majoritários, porém em concentrações mais baixas. Para os demais elementos, não há uma relação linear, pois dependendo do dia de amostragem e da pizzaria, as concentrações são maiores ou menores no primeiro ou segundo horário da amostragem. Tal fato sugere que a principal fonte de elementos é a queima da lenha, o sabor da pizza exerce muito menos influência.

A análise microscópica acoplada com EDS apresentou diferentes morfologias e composição química elementar. As micrografias revelaram partículas com morfologia esférica individual, conglomerado de partículas esféricas, partículas achatadas com o formato de fibras, sobreposição de camadas e aglomerados de partículas com aspecto esponjoso. Os resultados para EDS corroboraram com a análise por fluorescência de raios-X já que a composição das partículas foi muito similar aos resultados obtidos por fluorescência de raios-X. As micrografias da queima do briquete revelaram em sua morfologia aspecto mais pontiagudo. De acordo com a literatura, formas pontiagudas possuem maiores chances de lesionar o

trato respiratório. Por outro lado, o pequeno número de análises para a técnica do MEV-EDS impossibilita conclusões mais apuradas, pois não se pode afirmar se a morfologia das partículas presentes nos filtros não analisados apresentaria as mesmas características.

Os FE mais elevados para a queima do briquete, revelaram que o tipo de briquete utilizado na pizzaria 3 emite maiores concentrações de MP_{2,5} e BC por unidade de massa, quando comparado com a queima da lenha de eucalipto. Tal fato nos leva a acreditar que este briquete não seja de boa qualidade. Características como o tipo de material, granulometria, umidade e densidade, além de diferentes pressões e temperaturas utilizadas no processo de briquetagem afetam drasticamente a qualidade do briquete. Todavia, é interessante incentivar a produção de briquetes, já que a mesma é baseada no preceito de utilização de resíduos madeireiros e florestais, não necessita da supressão da vegetação e desponta como uma das alternativas aos combustíveis fósseis. Essa importância reforça a necessidade da padronização no processo de briquetagem no Brasil na busca por caminhos mais eficientes na produção de briquetes de melhor qualidade.

Além da padronização na produção de briquetes, fica como desafio desenvolver novas tecnologias de forno ou readaptá-las, como é o caso do *rocket stove*, idealizado inicialmente para residências, mas ao longo do tempo vem sendo adaptado para o comércio. O forno esteira é o modelo mais atual para a cocção da pizza, porém, o elevado custo e a burocracia para a acomodação do botijão, são apontados como os maiores entraves. O forno elétrico e o forno a gás (cozinha) também são opções viáveis e já utilizados em pizzarias, no entanto, ainda existe resistência por parte considerável de clientes que preferem o forno a lenha.

As emissões provenientes da queima da lenha em pizzarias na cidade de São Paulo foram de 117,73t/ano de MP_{2,5} e 70,65t/ano de BC. Para o briquete as emissões estimadas foram de 0,95t/ano de MP_{2,5} e 0,34t/ano de BC. Estes valores dão a dimensão de o potencial poluidor que as pizzarias representam para o ar da cidade, e sinaliza para a necessidade de se pensar em meios alternativos para a produção mais limpa em pizzarias. A formação da tríade (chaminé mais elevada, briquete de qualidade e novas tecnologias de forno, com destaque para o *rocket stove*) se constitui como importante meio para a produção mais sustentável em pizzarias.

7- REFERÊNCIAS

AIRMETRICS. **MiniVol Operation Manual**. Eugene, OR, United States, 2011. Disponível em <<http://www.airmetrics.com>>.

ALLEN & MIGUEL. Indoor organic and inorganic pollutants: in situ formation and dry deposition in southeaster Brazil. **Atmospheric Environment**, v.29, n.23, p.3519-3526, 1995.

ANDREAE, M. O., C. D. Jones, and P.M. Strong present-day aerosol cooling implies a hot future. **Nature**, v. 435, p.1187-1190, 2005.

ARTAXO, P.; ANDREAE, M.; CORREIA, A.; HOLBEN, B.; LARA, L.; LUCCA, S.; WIEDEMAN, K.; OLIVEIRA, P.; PAULIQUEVIS, T.; RIZZO, L.; SCHAFER, J. Partículas de aerossóis na Amazônia: composição, papel no balanço de radiação, formação de nuvem e ciclos de nutrientes. **Geophysical Monograph**, série 186, 2009.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). RESOLUÇÃO-RE/ANVISA Nº9 de 16 de janeiro de 2003. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em 13/02/2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA (ANVISA). PORTARIA Nº 3.523 de 28 de agosto de 1998. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br>. Acesso em 13/02/2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE PRODUTORES DE FLORESTAS PLANTADAS - ABRAF. 2012. **Anuário estatístico da ABRAF**: ano base 2011. Brasília, p. 150, (2011).

BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BELL ML, Peng RD, Dominici F. The exposure–response curve for ozone and risk of mortality and the adequacy of current ozone regulations. **Environ. Health Perspect**, v.114, n.4, p.532-536, 2006.

BERSTEIN, J.A. Health effects of air pollution. **Clin.immunol**, v. 14, n. 5, p.1116-1123, 2004.

BEZZON, G. Síntese de novos combustíveis sólidos a partir de resíduos agroflorestais e possíveis contribuições no cenário energético brasileiro. Campinas-SP, 1994. Dissertação de mestrado, Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP.

BHATTACHARYA, S.C.; ABDUL SALAM, P.; MAHEN SHARMA. Emissions from biomass energy use in some selected Asian countries. **Energy**, v. 25, p.169-188, 2000.

BORLINI, M.C.; CONTE, D.G.; MONTEIRO, S.N.; PINATTI, S.N.; SALES, H.F.; VIEIRA, C.M.F. Cinza da lenha para aplicação em cerâmica vermelha: características da cinza. *Cerâmica*, v. 51, p.192-196, 2005.

BRANIS, M e KOLMAZNÍKOVÁ, J. Monitoring of long-term personal exposure to fine particulate matter (PM_{2,5}). *Air Quality Atmospheric Health*, v. 3, p.235-243, 2010.

BRASIL. Ministério da Saúde, **LEI N° 12.546** de. Proíbe o consumo de cigarros, cigarilhas, charutos, cachimbos ou de qualquer outro produto fumígeno, derivado ou não do tabaco em locais fechados de uso coletivo, públicos ou privados. Brasília, 2014.

BREED, C. A. Possible sources of PM₁₀ in Prince George (Canada) as revealed by morphology and in situ chemical composition of particulate. *Atmospheric Environment*, v. 36, p. 1721–1731, 2002.

BRITO, J.O. O uso energético da madeira. *Estudos Avançados*. São Paulo, v.21, n. 59, 2007.

CALVO, A.L.; ALVES, C.A.; DUARTE, M.; NUNES, T.; TARELHO, L.A.C. Characterization of operating conditions of two residential wood combustion appliances. *Fuel Processing Technology*, v. 126, p. 222–232, 2014.

CAMPELO, F.C.B. Análise do consumo específico de lenha nas indústrias gesseiras-a questão florestal e sua contribuição para o desenvolvimento sustentável na região do Araripe-PE. , Recife, 2011. Dissertação de mestrado, Departamento de Ciências Florestais Universidade Federal Rural de Pernambuco.

CLAEYS, 2004. Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene. *Science*, v. 303, p. 1173-1176, 2004.

CLARKE A.D., NOONE K.J., HEINTZENBERG. J., WARREN, S. G., COVERT, D. S. Aerosol light-absorption measurement techniques – analysis and intercomparisons. *Atmospheric Environment*, v. 21, n.6, p. 1455-1465, 1987.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). São Paulo. Padrões estaduais de qualidade do ar da CETESB no estado de São Paulo, 2013.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). São Paulo. Classificação da representatividade espacial das estações de monitoramento da qualidade do ar da CETESB no estado de São Paulo, 2014.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). **RESOLUÇÃO-CONAMA N°3** de 28 de junho de 1990. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama>. Acesso em 13 de março de 2014.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (CONAMA). **RESOLUÇÃO-CONAMA N°5** de 15 de junho de 1989. Disponível em <http://www.mma.gov.br/port/conama>. Acesso em 13 de março de 2014.

CONGRONG, H.E.; DALE, G.; JANE, H.; LIDIA, M.; Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses. ***Atmospheric Environment***, v.38, p.3405–3415, 2004.

DOMINGUES, R.M.A.; FREIRE, C.S.R.; SILVA, C.M.; SILVESTRE, A.J.D.; SOUSA, G.D.A.; PASCOAL NETO C. High value triterpenic compounds from the outer barks of several Eucalyptus species cultivated in Brazil and in Portugal. Portugal: University of Aveiro, 2010.

FERREIRA, M. C.; FERNANDES, P. S.; SARAIVA FILHO, J. C. Variação na umidade da madeira de eucalipto, estocada em pátio industriais. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 4., 1982, Belo Horizonte. Anais, Belo Horizonte: SBS/IBDF/CNPq/FINEP, p. 779-78, 1983.

FERNANDES, P. S.; SARAIVA FILHO, J. C.; FERREIRA, M. C.. Contração volumétrica da madeira roliça de Eucalyptus saligna Smith em estoque. In: CONGRESSO FLORESTAL BRASILEIRO, 4., 1982, Belo Horizonte. Anais, Belo Horizonte: SBS/IBDF/CNPq/FINEP, 1983. p. 774-775.

FINE, M.; CASS, R.; SIMONEIT, T. Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species. ***Environmental Engineering Science***, v. 21, p. 705-721, 2004.

FINLAYSON-PITTS, B.J. **Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques**. New York, NY: John Wiley and Sons, 1986.

FINLAYSON-PITTS, B.J., PITTS, JR., J.N: **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications**. Academic Press; 2000.

GONÇALVES, C.; ALEXANDRE, C.; CASIMIRO, P.; CÉLIA, A.; CHRISTOPH, S.; FÁTIMA, M.; FERNANDO, C.; MARGARITA, E. Characterisation of PM₁₀ emissions from woodstove combustion of common woods grown in Portugal. ***Atmospheric Environment***, v.44, p. 4474-4480, 2010.

GHASEMKHANI e NASERI. Comparison of indoor air quality in restaurant kitchens in Tehran with ambient air quality. ***Health Science***. V, 5, n,1, p. 59-64, 2007.

GIODA e AQUINO NETO. Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil. ***Química nova***, v. 26, n. 3, p. 359-365, 2003.

GENTIL, L. V. B. Tecnologia e economia do briquete de madeira. Brasília, 2008. Tese de Doutorado em Ciências Florestais - Universidade de Brasília.

GODISH, T. **Air quality**. Boca Raton: CRC Press, LLC, 3 ed, 2003.

GUENTHER, A. Global model of natural volatile organic compound emissions. ***Geophys. Res.*** v,100, p.8873-8892,1995.

HAYKIRI-ACMA, H; KUCUKBAYRAK, S; YAMAN, S. Production of biobriquettes from carbonized brown seaweed. ***Fuel Processing Technology***, v. 106, p. 33-40, 2012.

HOBBS, P. V. **Aerosol –Cloud – Climate Interactions**. USA: California: Academic press, Inc., 1993.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, (INMET). Disponível em: <http://www.inmet.gov.br>. Acesso em 07/03/2015.

JACOBSON, M. Z. **Atmospheric Pollution – History, Science and Regulation**, Cambridge University Press, 2002.

JOHANSSON, L.S.; LECKNER, B.; S Tullin, C.; Sjoval, P., 2003. Particle emissions from biomass combustion in small combustors. **Biomass and Bioenergy**, v.25, p.435–446, 2003.

KOLLMANN, F.F.P.; CÔTÉ Jr, W. A.; Principles of wood science and technology: I. solid wood. New York: Springer Velang, 1968.

KOMULAINEN, P *et al.* 2007. Carotid intima-media thickness and cognitive function in elderly women: a population-based study. **Neuroepidemiology**, v. 28, n.4, p.207–213, 2007.

KONDRATYEV, K. Y.; IVLEV, L. S.; KRAPIVIN, V. F.; VAROTSOS, C. A. **Atmospheric Aerosol Properties: formation, process and impacts**. New York: Springer, 2006.

LOPES, P.R.C. Estudo de compostos orgânicos voláteis biogênicos nas florestas tropicais da Amazônia, da Guiana Francesa e da mata atlântica. São Paulo, 2014. Tese de Doutorado em Ciências- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

MAIOLI, B.G. Quantificação e caracterização do material particulado fino (MP_{2,5}) na região metropolitana da grande Vitória-ES. Espírito Santo, 2011. Dissertação de Mestrado-Departamento de Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Espírito Santo.

MAJUMDAR, D.; CHINTADA, J.; SAHU, J.; CHAPATI RAO, C.V. Emissions of greenhouse and non-greenhouse air pollutants from fuel combustion in restaurant industry. **Int. J. Environ. Sci. Technol**, v. 10, p.995-1006, 2013.

MARTINS, M. A. G. Variação da composição e toxicidade do material particulado ao longo do dia na cidade de São Paulo. São Paulo, 2010. Tese de Doutorado. Faculdade de Medicina de São Paulo, Universidade de São Paulo.

MICIC, M.; LEBLANC, R.M.; MARKOVIC, D.; STAMATOVIC, A.; VUKELIC, N.; POLIC, P. Atlas of the tropospheric aerosols from Belgrade troposphere. **Fresenius Environmental Bulletin**, v. 12, n. 9, 2003.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE (MMA). *Programa Nacional de Floresta-PNF*. Gráfica e Editora Ipiranga, Brasília, 2000.

MIRANDA, R.M. Caracterização físico-química e propriedades ópticas do aerossol urbano na Região Metropolitana de São Paulo. São Paulo, 2001. Tese de Doutorado- Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo.

MIRANDA, R. M.; ANDRADE, M. F.; WOROBIEC, A.; GRIEKEN, R. V. Characterisation of aerosol particles in the São Paulo Metropolitan Area. ***Atmospheric Environment***, v. 36, p. 345-352, 2002.

MOLNÁR, P.; BARREGARD, L.; BOMAN, J.; GUSTAFSON, P.; JOHANNESSON, S. Chemical characterization of biomass burning deposits from cooking stoves in Bangladesh. ***Atmospheric Environment***, v. 52, p.122-130, 2013.

NALI e LORENZINI. Air Quality Survey Carried Out by Schoolchildren: An Innovative Tool for Urban Planning. ***Environ Monit Assess*** v. 131, p.201–210, 2006.

NASCIMENTO, G. C. Avaliação da qualidade do ar em ambiente internos: biblioteca pública. São Carlos-SP, 2011. Dissertação de Mestrado- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.

NOCK, H. P.; BURGER, L. M.; RICHTER, H. G. Tecnologia da madeira. Curitiba: UFPR- Setor de Ciências Agrárias, Departamento de Engenharia e Tecnologias Rurais, p. 200, 1975.

NORDIN, E.; BERGVALL, C.; BOMAN, C.; ERIKSSON, A; GENBERG, J.; HIRVONEN, M.; WESTERHOLM, R.; JALAVI, P.; JOKINIEMI, J.; NYSTRON, R.; PAGELS, J.; ROLDIN, P.; USKI, O. Influence of ozone initiated processing on the toxicity of aerosol particles from small scale wood combustion. ***Atmospheric Environment***, v. 102, p.282-289, 2014.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DE SAÚDE (OMS). Guia de qualidade do ar para material particulado, ozônio, dióxido de nitrogênio e enxofre. Atualização global de 2005. Acesso em 09/02/2014

Disponível: http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.2_eng.pdf.

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

OZGEN, M.; ALESSANDRO, M.; CARMEN, M.; ELISABETTA, A.; FRANCESCA, H.; GABRIELE, M.; MICHELE, G.; SILVIA, G.; STEFANO, C. Emission factors from small scale appliances burning wood and pellets. ***Environmental Science & Technology*** v. 94, p. 144-153, 2014.

POLICHETTI, G.; COCCO, S.; NUNZIATA, A.; SPINALI, A.; TRIMARCO, V. Effects of particulate matter(PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁) on the cardiovascular system. ***Toxicology***, v. 261, p. 1- 8, 2009.

POOLEY, F. D.; MILLE, M. Composition of Air Pollution Particles. In: HOLGATE, S. T.; SAMET, J. M.; KOREN, H. S.; MAYNARD, R .L. (Ed.) Air Pollution and Health. London: ***Academic Press***, cap. 28, p. 619-624, 1999.

ROSASCO, F. V. Estudo Sazonal e caracterização do aerosol Black Carbon medido no INPE de São José dos Campos. São Paulo, 2009. Dissertação de mestrado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

ROSENFELD, D.; ANDREAE, O. M.; FUZZI, S.; KULMALA, M.; LOHMANN, U.; O'Dowd, D.C.; REISSELL, A.; RAGA, G.B. Flood or drought: How do aerosols affect precipitation?, **Science**, in press, 2008.

RUZER, L. S.; HARLEY, N. H. **Aerosols Handbook: measurement, dosimetry and health effects**. USA: CRS Press, 2005.

SACHDEVA, K.; ATTRI, A.K. Morphological characterization of carbonaceous aggregates in soot and free fall aerosol samples. **Atmospheric Environment**, v.42, p.1025-1034, 2008.

SALAM, A.; BEGUM, A. B.; BEGUM, M.; BISWAS, K. S.; HASAM, M. Chemical characterization of biomass burning deposits from cooking stoves in Bangladesh. **Biomass and Bioenergy**, v.52, p. 122-130, 2012.

SALTHAMER, T. Critical evaluation of approaches in setting indoor air quality guidelines and reference values. **Chemosphere**, n. 82, p.1507–1517, 2011.

SALTHAMER, T.; SCHRIPP, T.; WIENTZEK, S.; WENSING, M. Impact of operating wood-burning fireplace ovens on indoor air quality. **Chemosphere**, v. 103, p. 205-211, 2014.

SAMET, M.; DANIELS, M.; DOMINICI, F.; ZEGER, S. Estimating Particulate Matter-Mortality Dose-Response Curves and Threshold Levels: An Analysis of Daily Time-Series for the 20 Largest US Cities. **American Journal of Epidemiology**, v.152, n. 5, p. 397-406, 2000.

SANCHEZ-CCOYOLLO, O.; ANDRADE, M. F. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollution concentration in São Paulo, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 116, p. 257-263, 2002.

SANTOS, J. M.; REIS, N.C; Caracterização e quantificação de partículas sedimentadas na Região da Grande Vitória. Relatório Técnico. Fundação Espírito-Santense de Tecnologia, Vitória, 2011.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto Nº 59.113** de 23 de abril de 2013. Dispõe sobre novos padrões de qualidade do ar e dá providências correlatas. Lex- Coletânea de Legislação e Jurisprudência, São Paulo, 2013.

SÃO PAULO (Estado). **Lei Nº 13.541** de 7 de maio de 2009. Proíbe o consumo de cigarros, cigarrilhas, charutos, cachimbos ou de qualquer outro produto fumígeno, derivado ou não do tabaco, em locais fechados de uso coletivo, públicos ou privados na forma que especifica. São Paulo, 2009.

SALDIVA, P. Air pollution and our long disease patients. **Bras Pneumol**, v. 34, n.1, 2008.

SALDIVA, P.; CAMARGO, C.; CAVALCANTE, J.; COSTA, R.; MIRANDA, M.; RODRIGUES, C.; VORMITTAG, E. Avaliação do impacto da poluição atmosférica no estado de São Paulo sob a visão da saúde. Instituto saúde e sustentabilidade, 2013.

SANDER K, BICKEL, H.; BRIESENICK,C.; ETGEN,T.; FORSTL,H, POPPERT, H. Carotid-intima media thickness is independently associated with cognitive decline. The Invade Study. Int J **Geriatr Psychiatry**, v. 25, n.4, p. 389–394, 2010.

SCHIMIDL, C.; BAUER, H.; BERNER, A.; CASEIRO, A.; GIEBL, A.K.; KOTIANOVÁ, P.; MARR, I.L.; PUXBAUM, H. Chemical characterisation of fine particle emissions from wood stove combustion of common woods growing in mid-European Alpine regions. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 126-141, 2008.

SEBRAE. *Ideias de Negócios – manual para pizzaria*, São Paulo, 2009.

SEINFELD, J.H.; PANDIS, S.N. **Atmospheric chemistry and physics**: from air pollution to climate change. New York :John Wiley and Sons, 1998.

SEXTON, K.; HAYWARD, S.B.; LIU, K.S.; SPENGLER, J.D.; Characterization and source apportionment of wintertime aerosol in a wood burning community. **Atmospheric Environment**. v.19, n. 8, p. 1225-1236, 1985.

SGARBIN, F.A.; SALINAS, D.T.P.; SANTOS, E. M.; SIMÕES, A. F. fuelwood as na energy source for the commercial cooking sector- An overview analysis focused in the city of São Paulo, Brazil. **Biomass e Bioenergy**, v. 58, p.313-321, 2013.

SHEN, G; SHEN,H; CHEN, Y; DING, A; HUANG, Y; LI, W; SHEN, H; WU, H; TAO,S; YAG, C; XUE, M; ZHANG,Y; ZHU,Y. Comparison of carbonaceous particulate matter emission factors among different solid fuels burned in residential stoves. **Atmospheric Environment**, v.89, p.337-345, 2014.

SHEN, G; SHEN,H; DUAN, Y; LI, W; LV, Y; HUANG, Y; LIAO, Y; PEI, L; SHEN, H; TAO,S; WANG, B; WANG, H; WANG,R; WANG, X; WEI, S; YUAN, C; ZHANG,Y; ZHENG, X; ZHU, D. Field measurement of emission factors of PM, EC, OC, Parent, Nitro and Oxy-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Residential Briquette, Coal, Cake, and Wood in Rural Shanxi, China. **Environmental Science & Technology**. v. 47, p. 2998- 3005, 2013.

SOLA, C.; ATIS, D.; SAYIN, B.; YAYALA, M. The Effects of Different Types of Fly Ash on the Compressive Strength Properties of Briquettes. **Advances in Materials Science and Engineering**, p. 1-6, 2011.

TANER, S.; PEKEY, B.; PEKEY, H. Fine particulate matter in the indoor air of barbeque restaurants: elemental compositions, sources and health risks. **Science of the Total Environment**, v. 454, n. 455, p. 79-87, 2013.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Particulate Matter (PM) Standards - Review Completed in 2006, United States, 2006. Disponível em: http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/pm/s_pm_cr.html. Acesso em 20 de novembro de 2013.

VALLERO, D. **Fundamentals of Air pollution**. 4, ed. London, Academic Press, 2008.

VIANA, M.; ALASTUEYA, A.; CELADES, I.; MINGUILLON, M. C.; MONFORTB, E.; PANDOLFI, M.; QUEROLA, X. Inter-comparison of receptor models for PM source apportionment: Case study in an industrial area. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 3820-3832, 2008.

VIDAL, J.S.; DUCROS, V.; DUFOUIL, C.; TZOURIO, C. Homocysteine, folate and cognition in a large community-based sample of elderly people—the 3C Dijon study. **Neuroepidemiology**, v.30, n.4, p.207–214, 2008.

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

WEINSTEIN, J. P.; HEDGES, S. R.; KIMBROUGH, S. Characterization and aerosol mass balance of PM_{2.5} and PM₁₀ collected in Conakry, Guinea during the 2004 Harmattan period. **Chemosphere**, v. 78, p. 980-988, 2010.

WEUVE, J.; GRODSTEIN, F.; LADEN, F.; ROBIN, C.; SCHWARTZ, J.; YANOSKY. Exposure to particulate air pollution and cognitive decline in older women, **Arch Intern med**, v.12, n.3, p. 219-227, 2012.

8- APÊNDICE

APÊNDICE A- Concentrações mássicas para todos os dias de amostragem.

Pizzaria 1

Concentrações ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
Dia	Horário		MP _{2,5}	BC
11/10/2013	17:30	17:45	6722,22	5530,46
11/10/2013	17:45	18:00	3116,67	2399,21
11/10/2013	18:00	18:15	1450,00	977,67
11/10/2013	18:15	18:30	788,89	467,30
11/10/2013	21:00	21:15	408,33	276,06
11/10/2013	21:15	21:30	294,44	168,12
11/10/2013	21:30	21:45	683,33	484,31
11/10/2013	21:45	22:00	400,00	223,24
12/10/2013	17:30	17:45	3866,67	1446,81
12/10/2013	17:45	18:00	35666,67	11515,57
12/10/2013	18:00	18:15	1791,67	1234,10
12/10/2013	18:15	18:30	9883,33	
12/10/2013	21:00	21:15	10960,00	4453,00
12/10/2013	21:15	21:30	672,22	270,73
12/10/2013	21:30	21:45	3075,00	2598,19
12/10/2013	21:45	22:00	1700,00	283,42
13/10/2013	17:30	17:45	3327,78	
13/10/2013	17:45	18:00	3916,67	
13/10/2013	18:00	18:15	3341,67	601,38
13/10/2013	18:15	18:30	3033,33	397,26
13/10/2013	21:00	21:15	688,89	510,55
13/10/2013	21:15	21:30	2491,67	1410,25
13/10/2013	21:30	21:45	2083,33	2568,46
13/10/2013	21:45	22:00	7225,00	1910,28
14/10/2013	17:30	17:45	2700,00	2311,03
14/10/2013	17:45	18:00	3816,67	3563,93
14/10/2013	18:00	18:15	766,67	682,63
14/10/2013	18:15	18:30	250,00	144,40
14/10/2013	21:00	21:15	266,67	175,57
14/10/2013	21:15	21:30	772,22	380,94
14/10/2013	21:30	21:45	525,00	310,28
14/10/2013	21:45	22:00	433,33	179,67

Pizzaria 2

Concentrações (µg/m³)				
Dia	Horário		MP2,5	BC
18/10/2013	17:30	17:45	16816,67	8123,12
18/10/2013	17:45	18:00	4950,00	478,83
18/10/2013	18:00	18:15	8057,14	
18/10/2013	18:15	18:30	18433,33	446,48
18/10/2013	21:00	21:15	1186,66	
18/10/2013	21:15	21:30	21366,67	215,86
18/10/2013	21:30	21:45	27550,00	1683,95
18/10/2013	21:45	22:00	5708,33	57,90
19/10/2013	17:30	17:45	17875,00	262,41
19/10/2013	17:45	18:00	14950,00	134,32
19/10/2013	18:00	18:15	37350,00	
19/10/2013	18:15	18:30	7700,00	155,82
19/10/2013	21:00	21:15	36950,00	732,82
19/10/2013	21:15	21:30	23561,11	1207,11
19/10/2013	21:30	21:45	22822,22	703,73
19/10/2013	21:45	22:00	21508,33	1757,99
20/10/2013	17:30	17:45	14311,11	6317,08
20/10/2013	17:45	18:00	5508,33	4699,74
20/10/2013	18:00	18:15	3975,00	389,49
20/10/2013	18:15	18:30	3016,67	143,21
20/10/2013	21:00	21:15	3283,33	649,28
20/10/2013	21:15	21:30	10583,33	271,17
20/10/2013	21:30	21:45	2916,67	1606,29
20/10/2013	21:45	22:00	3083,33	1582,56

Pizzaria 3

Concentrações (µg/m³)				
Dia	Horário		MP _{2,5}	BC
02/11/2013	17:30	17:45	483,33	330,44
02/11/2013	17:45	18:00	1858,33	145,94
02/11/2013	18:00	18:15	1238,89	451,42
02/11/2013	18:15	18:30	2566,67	288,15
02/11/2013	21:00	21:15	1622,22	547,22
02/11/2013	21:15	21:30	2316,67	1303,36
02/11/2013	21:30	21:45	416,67	
02/11/2013	21:45	22:00	494,44	362,46
03/11/2013	17:30	17:45	1383,33	19,51
03/11/2013	17:45	18:00	2788,89	42,01
03/11/2013	18:00	18:15	2805,56	2096,83
03/11/2013	18:15	18:30	433,33	135,58
03/11/2013	21:00	21:15	366,67	131,82
03/11/2013	21:15	21:30	2280,00	
03/11/2013	21:30	21:45	425,00	81,19
03/11/2013	21:45	22:00	2283,33	320,94
04/11/2013	17:30	17:45	3225,00	36,57
04/11/2013	17:45	17:48	1700,00	
04/11/2013	18:00	18:15	2700,00	1483,32
04/11/2013	18:15	18:30	941,67	415,33
04/11/2013	21:00	21:15	294,44	220,85
04/11/2013	21:15	21:30	388,89	104,95
04/11/2013	21:30	21:45	877,78	269,24
04/11/2013	21:45	22:00	1516,67	267,81

APÊNDICE B- Concentrações dos elementos para todo o período de amostragem no ambiente interno. Concentrações em (µg/m³).

Pizzaria 1

		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr	Cd	Sb	Pb
Dia	Horário																									
11/10/2013	17:30-17:45	4,558	0,431	3,170	2,661	0,463	4,045	89,510	67,357	0,498	0,124	0,125	0,018	0,075	0,951	0,056	0,000	1,001	0,049	0,424	4,658	0,177	0,000	0,000	2,528	0,000
	11/10/201317:45-18:00	5,6751	6,890	7,48	2,961	0,469	2,443	33,427	45,826	0,000	0,000	0,053	0,000	0,246	0,593	0,000	0,287	0,445	0,073	0,000	1,519	0,112	0,000	1,734	2,133	0,443
	11/10/201318:00-18:15	5,8770	0,002	0,14	5,403	0,047	2,943	60,905	79,225	1,563	0,000	0,178	0,196	0,377	0,557	0,129	0,200	0,887	0,073	0,000	2,034	0,000	0,879	0,000	2,053	0,000
	11/10/201318:15-18:30	7,8160	0,002	7,14	2,529	0,022	3,563	63,503	78,485	1,264	0,083	0,068	0,065	0,333	0,262	0,097	0,012	0,926	0,049	0,000	1,266	0,386	1,856	2,237	1,313	0,000
	11/10/201321:00-21:15	0,000	0,002	0,10	4,176	0,201	3,247	25,133	36,843	0,898	0,000	0,000	0,135	0,037	0,088	0,202	0,276	0,664	0,073	0,245	0,000	0,368	0,000	0,155	0,860	0,059
	11/10/201321:15-21:30	2,7510	5,840	6,73	2,395	0,000	1,487	32,426	43,794	0,687	0,116	0,000	0,217	0,246	0,015	0,101	0,205	0,094	0,049	0,058	0,729	0,486	0,192	0,000	0,880	0,000
	11/10/201321:30-21:45	1,4600	0,001	4,14	3,308	0,221	2,617	35,809	47,269	11,779	2,109	0,000	0,000	0,166	0,676	0,000	0,418	1,007	0,073	0,530	1,068	0,150	2,512	2,375	0,000	0,000
11/10/2013	21:45-22:00	0,9520	0,000	0,20	2,223	0,122	0,309	0,000	3,128	1,124	0,000	0,227	0,000	0,344	0,319	0,000	0,000	0,000	0,073	0,286	0,100	0,000	2,333	0,071	1,908	0,551
12/10/2013	17:30-17:45	1,979	2,367	5,913	2,695	0,000	5,413	16,117	22,788	0,825	0,938	0,016	1,396	0,068	0,728	0,150	0,625	0,364	0,049	0,090	0,732	0,000	1,340	1,727	0,585	0,000
12/10/201317:45-18:00	3,48720	0,0034	3,60	5,112	0,213	4,795	1122,916	794,565	0,599	0,302	0,000	0,623	0,371	0,000	0,024	0,638	5,121	0,073	0,000	18,403	4,426	0,000	3,092	0,519	0,016	
12/10/201318:00-18:15	15,700	0,000	5,840	1,081	0,890	4,640	191,354	211,495	0,310	0,436	0,000	0,271	0,064	0,000	0,000	0,025	2,361	0,073	0,003	2,357	1,314	0,665	0,000	1,487	0,336	
12/10/201318:15-18:30	4,931	2,813	32,205	5,749	2,679	44,822	1025,796	1100,437	17,489	2,927	0,000	1,671	1,442	3,089	0,109	0,737	8,847	0,073	0,000	16,889	8,109	0,000	1,971	0,943	0,126	
12/10/201321:00-21:15	9,4670	0,0567	1,4357	6,61	0,000	18,476	29,486	95,892	2,467	0,000	0,000	0,512	0,125	0,000	0,208	0,671	0,117	0,147	0,083	1,907	0,471	0,000	0,000	4,671	0,000	
12/10/201321:15-21:30	2,119	0,154	2,395	1,674	0,000	3,494	58,689	74,937	0,057	0,000	0,000	0,000	0,111	0,000	0,032	0,096	0,109	0,049	0,268	0,604	0,864	0,000	0,151	1,013	0,000	
12/10/201321:30-21:45	2,238	0,000	9,589	4,276	0,717	7,828	348,021	382,127	0,886	0,319	0,028	0,617	0,108	0,000	0,000	0,141	1,582	0,073	0,008	4,591	4,963	1,380	1,977	2,618	0,056	
12/10/2013	21:45-22:00	4,5682	2,736	4,22	2,442	0,093	9,095	261,490	314,064	1,450	0,000	0,032	0,313	0,249	0,082	0,234	0,397	0,660	0,073	0,672	2,758	3,918	1,357	2,565	2,972	0,000
13/10/2013	17:30-17:45	7,023	0,000	3,875	2,986	0,000	5,375	81,645	90,094	0,103	0,258	0,101	0,245	0,119	0,000	0,080	0,169	0,459	0,049	0,279	3,270	0,169	1,683	1,973	0,000	0,015
13/10/201317:45-18:00	2,633	0,000	9,768	4,958	0,510	7,901	355,777	358,096	0,570	0,000	0,000	0,074	0,072	0,000	0,000	0,266	1,006	0,073	0,011	3,276	2,250	0,638	3,195	1,903	0,000	
13/10/201318:00-18:15	13,139	0,000	4,777	3,134	0,403	7,055	120,273	192,998	0,000	0,000	0,000	0,000	0,259	0,000	0,149	0,078	0,340	0,073	0,139	1,281	1,299	0,972	0,000	1,593	0,134	
	13/10/201318:15-18:30	7,8300	0,000	9,902	3,739	0,000	1,488	8,382	37,401	0,000	0,000	0,068	0,733	0,452	0,203	0,198	0,000	0,000	0,073	0,000	0,399	0,000	0,000	2,943	0,000	0,502
13/10/201321:00-21:15	3,322	0,322	2,102	2,873	0,299	4,143	56,525	76,099	0,145	0,000	0,000	0,204	0,000	0,478	0,000	0,074	0,632	0,049	0,076	0,736	0,874	0,000	0,000	0,174	0,136	
13/10/201321:15-21:30	12,748	0,000	2,762	2,366	0,000	5,752	107,173	151,358	0,226	0,028	0,000	0,987	0,000	0,224	0,051	0,225	0,762	0,073	0,203	2,773	1,400	2,064	2,303	0,000	0,000	
13/10/201321:30-21:45	5,909	0,441	3,828	3,003	0,413	4,968	109,566	131,940	0,495	0,000	0,122	0,000	0,098	0,042	0,020	0,161	0,614	0,049	0,098	2,523	0,747	0,000	0,144	0,108	0,000	
13/10/2013	21:45-22:00	10,135	0,000	2,851	3,340	0,121	5,199	173,311	214,057	0,000	0,006	0,123	1,548	0,322	0,032	0,000	0,417	2,200	0,073	0,024	3,132	1,137	4,582	0,000	2,787	0,781
14/10/2013	17:30-17:45	1,1380	0,001	1,256	1,750	0,258	2,841	14,377	24,270	0,099	0,092	0,013	0,526	0,000	0,168	0,037	0,000	0,165	0,049	0,125	2,149	0,138	0,000	0,256	0,615	0,000
	14/10/201317:45-18:00	6,1470	7,325	2,51	3,096	0,000	0,391	135,138	141,598	0,000	0,000	0,000	0,270	0,072	0,000	0,183	0,315	1,139	0,073	0,000	3,166	1,251	2,510	0,162	0,000	0,000
	14/10/201318:00-18:15	3,3831	0,663	3,14	3,491	0,000	1,670	71,159	82,241	0,019	0,371	0,000	0,920	0,000	0,268	0,000	0,101	0,863	0,073	0,000	0,827	1,064	1,391	2,699	1,889	0,000
	14/10/201318:15-18:30	2,4150	0,000	0,000	2,490	0,159	1,845	29,520	35,757	0,000	0,000	0,000	0,254	0,050	0,000	0,088	0,066	0,226	0,049	0,000	0,244	0,460	0,000	1,060	0,074	0,142
	14/10/201321:00-21:15	0,8910	0,000	0,552	2,841	0,000	0,638	33,852	42,597	0,116	0,000	0,000	0,000	0,354	0,283	0,050	0,164	0,397	0,073	0,358	0,391	0,766	0,937	0,000	4,044	0,000
14/10/201321:15-21:30	2,236	0,000	1,022	2,162	0,000	1,585	18,664	24,025	0,968	0,000	0,096	0,000	0,110	0,471	0,136	0,238	0,189	0,049	0,000	0,301	0,024	0,000	1,735	2,639	0,000	
14/10/201321:30-21:45	10,846	0,000	3,154	2,819	0,386	3,704	80,480	101,680	1,693	0,000	0,029	0,621	0,152	0,000	0,140	0,095	0,658	0,073	0,622	1,263	0,461	0,000	1,011	1,056	0,000	
14/10/2013	21:45-22:00	2,516	0,885	0,186	2,767	0,000	2,923	9,518	14,009	0,321	0,000	0,000	1,115	0,118	0,266	0,191	0,159	0,172	0,073	0,000	0,564	0,278	2,045	4,003	0,000	0,401

Pizzaria 2

		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr	Cd	Sb	Pb
Dia	Horário																									
18/10/2013	17:30 -17:45	14,617	0,000	12,520	41,163	0,184	24,231	125,122	157,184	0,386	0,000	0,000	0,855	0,307	0,000	0,027	0,471	1,833	0,073	0,007	10,786	0,864	2,516	0,000	2,179	0,771
18/10/2013	17:45-18:00	3,920	3,983	2,164	2,542	0,000	5,198	18,092	40,514	0,747	0,000	0,000	0,124	0,005	0,128	0,202	0,000	0,407	0,073	0,042	1,039	0,434	3,413	0,000	0,317	0,000
18/10/2013	18:15-18:30	0,000	4,722	4,295	2,584	0,000	4,270	27,180	37,407	0,000	0,947	0,000	2,101	0,135	0,527	0,000	0,738	0,110	0,147	1,056	0,398	0,182	0,000	3,199	5,908	0,000
18/10/2013	21:00-21:15	1533,870	0,913	8,126	5,993	0,000	6,330	282,022	392,671	1,761	0,000	0,000	3,143	0,054	0,000	0,110	0,031	1,771	0,147	1,435	1,406	6,198	1,098	6,046	0,000	0,902
18/10/2013	21:15-21:30	7,360	0,000	4,778	3,841	0,471	5,308	122,831	171,494	0,373	0,000	0,000	0,196	0,113	0,000	0,000	0,146	0,974	0,073	0,099	0,779	3,352	0,394	0,131	0,000	0,000
18/10/2013	21:30-21:45	527,877	0,527	11,382	3,654	0,179	14,616	335,161	450,061	0,313	0,000	0,000	0,474	0,309	0,000	0,021	0,373	5,409	0,073	0,404	2,536	8,569	0,933	0,000	0,482	0,143
18/10/2013	21:45-22:00	7,703	0,115	2,247	2,072	1,270	51,509	2,321	6,180	0,555	0,144	0,000	0,039	0,095	3,365	0,009	0,011	7,273	0,037	0,582	0,137	0,003	1,183	0,000	1,001	0,293
19/10/2013	17:30-17:45	2,135	2,126	1,934	1,653	0,000	3,460	12,203	35,338	0,000	1,003	0,000	0,312	0,097	0,000	0,086	0,212	0,087	0,073	0,000	0,142	1,055	0,000	4,228	0,000	0,000
19/10/2013	17:45-18:00	2,375	0,722	0,000	1,372	0,085	5,222	11,622	36,991	0,469	0,000	0,019	0,131	0,422	0,508	0,105	0,000	0,100	0,073	0,294	0,062	0,086	0,445	0,630	0,000	0,272
19/10/2013	18:00-18:15	18,826	0,000	10,996	4,224	0,896	11,361	190,651	260,266	2,367	0,000	0,000	3,041	0,266	0,000	0,007	0,600	2,398	0,147	0,038	5,524	2,349	0,414	4,699	2,226	3,140
19/10/2013	18:15-18:30	7,747	0,206	4,246	1,065	0,000	4,204	103,247	139,951	0,972	0,075	0,000	0,072	0,000	0,000	0,016	0,047	0,845	0,049	0,098	0,895	1,600	0,231	0,000	0,000	0,000
19/10/2013	21:00-21:15	1528,036	0,288	12,372	3,073	1,858	38,569	384,002	500,932	1,829	0,000	0,000	0,696	0,899	0,000	0,075	0,135	5,429	0,073	0,450	2,914	6,377	0,000	0,000	1,624	0,715
19/10/2013	21:15-21:30	35,575	0,000	7,744	2,463	1,403	31,096	283,303	323,997	1,878	0,179	0,000	0,074	0,172	0,311	0,000	0,082	6,852	0,049	0,058	2,986	4,476	0,503	1,295	0,000	1,787
19/10/2013	21:30-21:45	16,674	0,000	6,885	1,851	0,636	21,481	220,233	314,173	2,165	0,000	0,040	0,523	0,387	0,000	0,076	0,000	2,904	0,049	0,245	2,519	4,945	1,130	0,667	0,000	0,985
19/10/2013	21:45-22:00	14,704	0,636	3,605	1,655	0,873	20,943	98,980	180,622	0,613	0,000	0,139	0,194	0,176	0,451	0,194	0,020	1,786	0,073	0,249	2,090	2,425	0,000	1,683	1,194	0,941
20/10/2013	17:30-17:45	35,847	3,629	23,603	0,891	3,714	72,218	475,004	493,710	5,860	0,200	0,000	0,217	3,486	0,000	0,178	0,250	3,513	0,049	0,072	20,075	5,040	0,933	0,194	0,342	0,254
20/10/2013	17:45-18:00	31,010	0,930	25,113	4,156	1,570	24,687	609,682	618,549	0,603	0,144	0,000	0,303	0,430	0,791	0,198	0,368	2,654	0,073	0,418	16,346	7,601	0,235	0,000	1,641	0,487
20/10/2013	18:00-18:15	13,518	2,268	8,603	2,548	0,100	9,740	250,533	312,656	0,839	0,036	0,203	0,404	0,379	0,000	0,000	0,255	0,631	0,073	0,790	4,597	4,124	2,107	0,000	0,000	0,896
20/10/2013	18:15-18:30	5,389	1,010	3,910	3,099	0,193	4,069	84,758	130,826	1,695	0,200	0,000	0,022	0,635	0,000	0,022	0,168	0,139	0,073	0,782	1,349	1,645	0,952	1,137	0,906	0,047
20/10/2013	21:00-21:15	8,015	0,000	4,975	1,829	0,114	10,973	122,919	167,800	0,623	0,000	0,000	0,343	0,276	0,000	0,094	0,000	2,283	0,049	0,000	2,838	2,187	1,309	0,000	0,000	0,133
20/10/2013	21:15-21:30	9,153	2,069	2,233	4,973	0,425	5,767	82,095	154,340	0,000	0,763	0,000	0,612	0,000	0,902	0,176	0,577	0,903	0,147	0,797	2,414	1,543	0,974	0,000	4,962	0,000
20/10/2013	21:30-21:45	13,350	1,112	3,765	1,651	0,489	6,440	134,758	164,014	0,000	0,000	0,000	0,530	0,195	0,000	0,106	0,134	1,438	0,049	0,040	1,770	2,324	0,000	0,931	0,000	0,000
20/10/2013	21:45-22:00	8,289	1,029	3,786	2,735	0,833	8,401	64,955	116,723	0,000	0,557	0,075	0,090	0,218	0,147	0,259	0,048	0,807	0,073	0,248	0,402	1,254	0,000	0,991	2,509	0,288

Pizzaria 3

		Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Rb	Sr	Cd	Sb	Pb
Dia	Horário																									
02/11/2013	17:30-17:45	0,000	3,989	7,653	2,197	0,020	3,397	1,126	13,100	1,737	0,812	0,000	0,245	0,289	1,352	0,093	0,188	0,015	0,049	0,074	9,973	0,000	0,000	0,840	0,000	0,000
02/11/2013	17:45-18:00	0,000	2,304	4,344	1,887	0,000	1,200	2,584	13,582	0,443	0,310	0,000	0,192	0,499	0,290	0,000	0,211	0,045	0,073	0,433	6,396	0,000	1,645	2,293	0,515	0,000
02/11/2013	18:00-18:15	1,120	0,000	21,537	1,555	0,000	3,868	15,683	34,849	0,933	0,000	0,016	0,040	0,147	0,000	0,082	0,362	0,042	0,049	0,442	31,756	0,000	1,022	0,000	2,012	0,000
02/11/2013	18:15-18:30	2,277	0,015	7,152	1,172	0,346	2,972	14,480	32,259	0,301	0,803	0,000	0,050	0,118	0,538	0,102	0,144	0,363	0,073	0,000	13,210	0,000	1,943	1,434	1,075	0,013
02/11/2013	21:00-21:15	1,741	0,289	5,629	1,646	0,363	4,948	6,333	22,441	0,852	0,371	0,000	0,121	0,065	0,535	0,029	0,059	0,090	0,049	0,310	8,309	0,000	2,524	1,633	1,319	0,131
02/11/2013	21:15-21:30	1,532	0,000	9,137	1,580	0,140	5,967	13,214	30,025	0,510	0,000	0,021	0,000	0,310	1,368	0,195	0,000	0,500	0,073	1,131	13,239	0,000	0,000	0,000	0,000	0,381
02/11/2013	21:30-21:45	0,000	0,411	7,198	1,647	0,031	5,667	17,190	43,261	1,114	0,000	0,000	0,226	0,213	0,000	0,207	0,182	0,588	0,073	0,238	11,535	0,000	0,000	2,284	2,924	0,968
02/11/2013	21:45-22:00	0,000	0,012	2,929	0,514	0,351	2,783	4,269	17,388	0,916	0,257	0,006	0,000	0,000	0,144	0,074	0,038	0,090	0,049	0,136	4,755	0,000	2,263	0,202	2,028	0,000
03/11/2013	17:30-17:45	0,000	0,000	4,126	2,718	0,348	1,732	7,683	28,069	3,591	0,011	0,126	0,194	0,330	1,311	0,000	0,103	0,000	0,073	0,964	4,194	0,000	3,447	1,373	0,000	0,000
03/11/2013	17:45-18:00	0,000	0,000	1,902	2,780	0,137	0,608	0,000	0,900	1,551	0,532	0,000	0,183	0,377	0,528	0,000	0,230	0,000	0,049	0,389	0,430	0,000	1,233	0,428	0,000	0,628
03/11/2013	18:00-18:15	6,368	0,980	33,610	1,105	0,161	7,147	42,546	84,169	0,164	0,000	0,000	0,349	0,232	0,000	0,089	0,253	0,696	0,049	0,112	48,143	0,000	0,000	0,240	0,000	0,000
03/11/2013	18:15-18:30	0,000	0,483	1,604	2,688	0,149	4,485	1,665	11,596	0,393	0,299	0,000	0,000	0,330	0,000	0,211	0,278	0,258	0,073	0,507	2,112	0,000	2,697	3,608	0,000	0,475
03/11/2013	21:00-21:15	3,086	5,554	3,692	1,855	0,384	4,033	1,703	11,246	1,489	0,083	0,000	0,000	0,335	0,494	0,131	0,441	0,389	0,073	0,905	5,169	0,000	0,000	0,000	0,241	0,451
03/11/2013	21:15-21:30	0,000	0,000	1,470	1,076	0,000	0,623	0,000	0,228	0,564	0,311	0,000	0,050	0,100	0,088	0,131	0,094	0,085	0,049	0,021	0,162	0,000	0,000	1,756	1,255	0,174
03/11/2013	21:30-21:45	0,000	0,000	1,269	0,948	0,000	2,307	0,336	8,750	0,000	0,676	0,000	0,000	0,535	0,000	0,000	0,000	0,391	0,073	0,326	2,292	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
03/11/2013	21:45-22:00	0,496	0,163	5,294	1,078	0,009	3,119	4,866	17,322	0,867	0,000	0,000	0,000	0,236	1,075	0,031	0,249	0,313	0,049	0,068	5,985	0,000	0,717	0,034	0,413	0,299
04/11/2013	17:30-17:45	0,000	0,000	3,484	2,529	0,220	1,271	0,000	1,557	1,173	0,308	0,010	0,135	0,000	1,187	0,270	0,254	0,439	0,073	0,713	0,051	0,000	0,522	1,007	0,000	0,489
04/11/2013	17:45-18:00	0,000	0,000	7,165	6,447	0,000	2,135	0,000	4,284	4,648	0,569	0,000	0,000	0,000	1,291	0,000	0,000	0,000	0,147	0,900	1,270	0,015	1,847	0,000	6,255	0,853
04/11/2013	18:00-18:15	3,575	1,458	15,652	1,117	0,000	3,946	21,934	43,346	0,529	0,608	0,000	0,209	0,096	0,495	0,022	0,224	0,547	0,073	0,000	21,885	0,000	0,000	0,793	0,000	0,000
04/11/2013	18:15-18:30	5,392	0,740	9,495	1,585	0,739	6,770	21,864	56,379	0,184	0,177	0,000	0,261	0,101	0,167	0,000	0,109	0,869	0,073	0,440	17,910	0,000	0,000	1,737	0,000	0,000
04/11/2013	21:00-21:15	1,063	0,715	1,863	1,056	0,000	1,299	2,169	10,749	0,566	0,409	0,000	0,194	0,000	0,438	0,227	0,000	0,000	0,049	0,108	3,983	0,140	0,299	1,661	1,161	0,147
04/11/2013	21:15-21:30	0,801	0,000	2,288	1,151	0,000	0,861	0,896	5,612	0,000	0,246	0,000	0,019	0,254	0,498	0,094	0,363	0,311	0,049	0,336	1,758	0,000	0,176	1,478	4,545	0,000
04/11/2013	21:30-21:45	2,425	0,000	2,209	1,250	0,311	1,257	1,838	8,109	0,591	0,323	0,000	0,253	0,294	0,000	0,110	0,000	0,088	0,049	0,229	2,199	0,000	1,479	0,000	0,980	0,000
04/11/2013	21:45-22:00	0,141	0,190	3,215	1,451	0,000	2,479	7,377	21,681	0,107	0,248	0,000	0,203	0,148	0,000	0,256	0,227	0,303	0,073	0,322	4,881	0,000	0,427	0,000	0,062	0,000