

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
DEPARTAMENTO DE METEOROLOGIA

LUÍS HENRIQUE MENDES DOS SANTOS

O Impacto das Fontes de Poluição na Distribuição de Tamanho em Número
e Massa do Material Particulado Atmosférico em São Paulo

São Paulo

2018

1

LUÍS HENRIQUE MENDES DOS SANTOS

O Impacto das Fontes de Poluição na Distribuição de Tamanho em Número
e Massa do Material Particulado Atmosférico em São Paulo

Versão Corrigida. O original encontra-se disponível na Unidade.

Dissertação apresentada ao Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Versão Original

Área de concentração: Meteorologia

Orientadora: Profa. Dra. Maria de Fátima Andrade

São Paulo

2018

À minha família

Agradecimentos

À professora Maria de Fátima, pela orientação, pelo grande apoio pessoal e acadêmico e por ser uma pessoa muito compreensiva e positiva.

Ao professor Américo Kerr, por me incentivar a continuar na vida acadêmica, apoiar na minha preparação ao ingresso do mestrado e em diversas questões pessoais e acadêmicas, além de ser um grande exemplo de ser humano.

À minha família, em especial meus pais, Edely & João, meus irmãos, Flávia, Giovana e Victor, e minhas tias Alice e Claudía, por estarem sempre presentes e dispostos a ajudar.

Aos amigos do grupo LaPAT, em especial à Rosana e todos os bolsistas, por fornecerem um grande apoio com os experimentos.

Aos amigos do IAG, em especial Ana, Andrea, Aline, Angel, Cris, Daniel, Dayana, Gabriel, João, Jorge, Luan, Luana, Mario, Natália, Sameh, Veronika e Yann por me auxiliarem em todas as minhas dificuldades com as disciplinas e com as teorias estatísticas e meteorológicas.

Aos meus amigos da USP, em especial André, Clístones, Fábio, Murilo, Talita e Thiago por me acompanharem e pelos incentivos durante o mestrado.

À Marina, pelos incentivos e por ser presente.

À Vivi & Hackerott por me abrigarem em sua casa e por serem amigos.

Aos meus amigos de São Bernardo do Campo, em especial Rafael, Nely e Wellington por me motivarem em momentos difíceis.

Aos treinadores de remo e preparação física Acácio, Márcio, Marcos e Neto, pelos ensinamentos sobre o limite do corpo humano e me tornarem mais forte, física e psicologicamente.

Aos amigos do Olympus cheerleading e do Remo, por compartilharmos os bons momentos.

“Contos de fadas são mais que verdade:
Não porque nos dizem que dragões existem,
mas porque eles nos dizem que dragões podem ser derrotados.”

Neil Gaiman

RESUMO

Diversos estudos tiveram como objetivo determinar e caracterizar o aerossol atmosférico na cidade de São Paulo, quanto a seu tamanho e composição química, bem como encontrar as suas fontes emissoras e contribuições em massa para a região estudada. A coleta dos constituintes atmosféricos foi realizada na estação de amostragem do Laboratório de Análises dos Processos Atmosféricos (LAPAt) do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) da Universidade de São Paulo (USP), localizada na zona oeste da cidade de São Paulo, geograficamente em 23°33'34" S e 46°44'00" O. O experimento foi realizado de 15 de agosto a 16 de setembro de 2016. Foram realizadas coletas de material particulado para análise da concentração em massa de sua fração fina inalável e composição química. A distribuição de tamanho para massa de material particulado foi determinada através da coleta com um impactador em cascata. A distribuição de tamanho para número foi obtida a partir de medidas com um Scanning Mobility Particle Sampler (SMPS) com o cálculo da concentração número de partículas (PNC) para o intervalo de 9 a 450 nm de diâmetro. Para estudar as relações entre os gases presentes na região amostrada com a radiação ultravioleta e com o PNC utilizamos os valores horários de concentrações dos gases (O₃, NO, NO₂ e NO_x) e UV medidos na Rede Telemétrica da CETESB (Companhia de Tecnologia Ambiental do Estado de São Paulo). Os filtros coletados foram analisados pela técnica de Fluorescência de Raios-X dispersivo em energia (EDX). As concentrações de Black Carbon (BC) foram obtidas por refletância. Para a determinação das fontes de material particulado fino (MP_{2,5}) foram utilizados os seguintes modelos receptores: Análise de Componentes Principais (ACP) e Fatoração de Matriz Positiva (FMP). Para análise de dispersão do poluente, utilizamos dados meteorológicos da estação climatológica do IAG situada no Parque do Estado. A concentração média de MP_{2,5} foi de 18,6 (±12,5) µg/m³ e a concentração média de BC foi de 1,9 (±1,5) µg/m³. As principais fontes encontradas, por ambos modelos receptores ACP e FMP, foram: veículos pesados (a diesel), veículos leves, queima de biomassa, ressuspensão de poeira de solo, pavimentos e construção, processos secundários e misturas de fontes. Os elementos-traço foram definidos em diferentes modas de tamanho: Al, Ca, Si e Ti com picos nas modas de acumulação, traçadores de ressuspensão de pavimento; Fe, Mn, P, K e Cr com picos na fração mais grossa da moda de acumulação, traçadores de emissões veiculares e queima de biomassa. Cu, Zn, Br, Pb, S e BC apresentam picos na fração mais fina da moda de acumulação, traçadores de emissões veiculares e queima de biomassa.

Palavras-Chave: MP_{2,5}, Black Carbon, Modelos Receptores, Análise de Componentes Principais, Positive Matrix Factorization, Fatoração de Matriz Positiva, Emissões veiculares, Poluição, São Paulo.

ABSTRACT

Several studies aimed to determine and characterize the atmospheric aerosol in the city of São Paulo, not only to its size and chemical composition, but as well as to find its emitting sources and mass contributions in the studied area. The atmospheric constituents were collected at the “Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos” (LAPAt) of the Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences (IAG) of the University of São Paulo (USP), located in the western zone of the city of São Paulo, geographically at 23°33'34"S and 46°44'00" W. The experiment was conducted from August 15 to September 16 of 2016. Samples of particulate matter were collected to analyze the mass concentration and chemical composition of its inhalable fine fraction. The particulate mass size distribution was determined through the collection with a cascade impactor. The number size distribution was obtained from measurements with a Scanning Mobility Particle Sampler (SMPS) with the calculated number of particle concentration (PNC) for the range of 9 to 450 nm of the diameter. In order to study the relationships among the compounds present in the region and the PNC, we used the hourly values of the gaseous concentrations (O₃, NO, NO₂ and NO_x) and UV measured in CETESB's Air Quality Telemetric Network in the State of São Paulo. The sampled filters were analyzed by the energy dispersive X-ray Fluorescence (EDX) technique to determine the elemental composition. The concentrations of Black Carbon (BC) were obtained by reflectance analysis. In order to determine the sources of fine particulate matter (PM_{2.5}), the following Receptors Models were used: Principal Component Analysis (PCA) and Positive Matrix Factorization (PMF). For air pollution dispersion analysis, we used meteorological data from the IAG climatological station located in the Southeast of the city. The mean MP_{2.5} concentration was 18.6 (± 12.5) µg/m³ and the mean concentration of BC was 1.9 (± 1.5) µg/m³ for the sampling period. The main sources found by both ACP and PMF models were heavy-duty vehicles (diesel), light-duty vehicles, biomass burning, resuspension of soil dust, pavements and construction, secondary processes and mixed sources. The trace elements were defined at different size distributions: Al, Ca, Si and Ti with peaks in accumulation fraction (related to pavement resuspension tracers); Fe, Mn, P, K and Cr with peaks in the largest fraction of accumulation mode, characteristic of vehicular emissions tracer and biomass burning. Cu, Zn, Br, Pb, S and BC presented peaks in the finer fraction of the accumulation mode, related to vehicle emissions tracer and biomass burning.

Keywords: MP2.5, Black Carbon, Receiver Models, Principal Component Analysis, Positive Matrix Factorization, Positive Matrix Factoring, Vehicle Emissions, Pollution, São Paulo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da distribuição dos tamanhos dos aerossóis e de seus processos de formação e deposição. As linhas sólidas representam uma hipótese, que as partículas se enquadravam em três modas principais, proposta por WHITBY (1978). As linhas tracejadas são adaptações, feitas por SVERDRUP (1980), que representam mais um pico das partículas ultrafinas e dois picos que representam uma divisão da moda de acumulação.	25
Figura 2. Localização geográfica da região de estudo mostrando o ponto de amostragem (triângulo no centro do mapa) e algumas possíveis fontes de emissão de poluentes, como pizzarias, churrascarias e a Indústria de produtos cosméticos e de higiene pessoal, representados conforme legenda da figura.	30
Figura 3. Amostrador Partisol da Thermo Scientific.....	32
Figura 4. Impactador em Cascata MOUDI. Um esquema do funcionamento do equipamento distribuindo as partículas, dependendo da velocidade de arraste, em cada Estágio. As partículas maiores ficam depositadas no primeiro estágio e as menores se distribuem pelos diferentes estágios ao longo da trajetória.	33
Figura 5. SMPS modelo 3936 da TSI Inc (Imagem da TSI Inc.). A direita um esquema do seu funcionamento interno. Imagem extraída do artigo de HOGREFE (2006).	35
Figura 6. Da esquerda para a direita: Balança de precisão utilizada na pesagem. Eliminador de cargas eletromagnéticas. Filtros carregados de Material Particulado.....	36
Figura 7. O espectrômetro de fluorescência de raios-X dispersivo de energia (EDX) da Shimadzu modelo 720HS do LAPAt. Na figura à direita observa-se o equipamento aberto contendo as amostras e seus suportes de fixação.	36
Figura 8. Esquema do princípio de excitação e emissão por fluorescência de Raio X do átomo. Figura encontrada no manual da Shimadzu para o equipamento EDX 700.....	37
Figura 9. Níveis de energia para os elétrons e espécies características dos fótons emitidos.	39
Figura 10. Espectro de uma das amostras extraído do EDX ajustada pelo programa WinQXAS.	40
Figura 11. Refletômetro <i>Smoke Stain Reflectometer – model EEL43D</i> da Diffusion System Ltd. A frente do equipamento temos um filtro carregado, à esquerda, e um filtro padrão branco para calibração, à direita.	42
Figura 12. Curva obtida por intercalibração entre Refletância e TOT para calcular a concentração de BC ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) com relação a refletância (%).	43
Figura 13. Cromatógrafo de Íons, modelo 850 Professional IC da Metrohm	43
Figura 14. Local de amostragem, localizado na região oeste da cidade de São Paulo. No ponto marcado IAG-USP ($23^{\circ}33'33.67''\text{S}$; $46^{\circ}44'0.32''\text{O}$, a 730m de altitude em relação ao nível do mar) localiza-se a estação amostradora, no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. Os triângulos indicam as Estações de monitoramento de qualidade do ar da CETESB de onde foram considerados os dados de monitoramento de poluentes regulamentados. Vias expressas e rodovias principais estão em amarelo.	51

Figura 15. Médias mensais de número de dias de chuva, precipitação acumulada total, temperatura máxima, média e mínima, e umidade relativa (UR), para o período de 1981 a 2015 e o ano de 2016.	52
Figura 16. Variação da Concentração de MP _{2,5} e BC, para os períodos Diurno (Linha sólida) e Noturno (Linha tracejada).	54
Figura 17. Acima, variação da precipitação acumulada diária (em mm) e variação da UR (em %); abaixo, variação da temperatura média (em °C). Ambos os gráficos apresentam dados para os períodos diurno e noturno.	54
Figura 18. Gráfico de dispersão entre o MP _{2,5} e o BC coletados pelo partisol e pelo MOUDI. Nos gráficos foram incluídas também as retas de correlação.	56
Figura 19. De cima para baixo: Evolução da concentração de NO, NO ₂ , O ₃ e CO; Variação da Média da Concentração do Número de Partículas (PNC); Variação Horária da Radiação Ultravioleta (UV) e Umidade Relativa (UR). Os gráficos referem-se aos valores médios horários durante todo período de amostragem.	59
Figura 20. Distribuição de tamanho para algumas das espécies presentes no MP coletado com o MOUDI. Cada gráfico mostra a concentração para cada espécie pelos Estágios do MOUDI, de I (Inlet) até o AF (After Filter).	64
Figura 21. Correlação entre os elementos medidos com os dois métodos, EDX e Cromatografia Iônica (CI).	68
Figura 22. Distribuição da concentração de elementos traçadores, medidos pelo Partisol, nas direções médias do vento, em 12 h durante o período de amostragem. Também é apresentada a distribuição de velocidade dos ventos para as mesmas condições de tempo e período.	71
Figura 23. Perfil das 5 fontes determinadas pelo FMP, para 43 amostras do Partisol e 19 espécies, indicando a porcentagem em massa das espécies em cada fator: Veículos Pesados (VP), Queima de Biomassa (QB), Poeira de Solo (PS), Veículos Leves 1 (VL1) e Veículos Leves 2 (VL2).	78
Figura 24. Perfil das 5 fontes determinadas pelo FMP, para os dados do MOUDI fração fina de S5 a S7, indicando a porcentagem em massa das espécies em cada fator: Veículos Pesados (VP), Queima de Biomassa (QB), Poeira de Solo (PS), Processos Secundários 1 (SE1) e Processos Secundários 2 (SE2).	80
Figura 25. Perfil das 4 fontes, para os dados do MOUDI fração fina de S8 a S10, indicando a porcentagem em massa das espécies em cada fator: Veículos Pesados (VP), Queima de Biomassa (QB), Processos Secundários 1 (SE1) e Processos Secundários 2 (SE2).	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Padrões Estaduais de Qualidade do Ar (Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013). MI1 são os padrões vigentes. MMA – Média Aritmética Anual; MGA – Média Geométrica Anual; MM – Média Móvel.....	27
Tabela 2. Equipamentos utilizados na campanha de amostragem, parâmetros medidos e resoluções e respectivas resoluções temporais.	31
Tabela 3. Datas e horários para obtenção das amostras coletadas pelo Amostrador Dicotômico Partisol, contendo volume de ar total amostrado calculado para cada uma.	32
Tabela 4. Datas e horários para obtenção das amostras do MOUDI, contendo volume de ar calculado para cada uma.....	34
Tabela 5. Estágios do MOUDI do <i>Inlet</i> (I) ao <i>After Filter</i> (AF) contendo os diâmetros de corte (D_{50}), para cada estágio, em μm	33
Tabela 6 Métodos analíticos e parâmetros medidos.....	44
Tabela 7. Concentração média, obtida pelo MOUDI e pelo Partisol, para comparação entre os dois tipos de amostragem. A concentração média de $\text{MP}_{2,5}$, para o MOUDI, foi considerada a soma dos estágios de S5 até AF.....	55
Tabela 8. Concentração Média (Conc.) e Desvio Padrão (Desv.) para os elementos químicos medidos por EDX, ânions e cátions medidos por CI, além das concentrações de BC e $\text{MP}_{2,5}$, e da fração fina das amostras MOUDI, de estágios S10 a S5. As espécies sem média e desvio padrão, são as que tinham mais de 25% de dados faltantes.....	57
Tabela 9. Concentração Média (Conc.) e Desvio Padrão (Desv.) para os elementos químicos, BC e $\text{MP}_{2,5}$, do Partisol. As espécies sem Conc. e Desv., são as que tinham mais de 25% de dados faltantes.....	58
Tabela 10. Limite de Detecção (LD), em $\mu\text{g}/\text{amostra}$, para cada espécie determinada pelo EDX. Porcentagem de dados faltantes para o MOUDI e Partisol determinados pelo EDX. Para o MOUDI são apresentados os dados faltantes obtidos pela CI.	62
Tabela 11. Equações de balanço para calcular o FQM segundo procedimento descrito por SILLANPÄÄ (2006). As concentrações elementares das espécies químicas foram obtidas pelo EDX.	65
Tabela 12 Concentração média (Conc.) e Desvio padrão (Desv.), para cada um dos estágios e o Total (S5 a S10), medidos pelo MOUDI e a porcentagem estimativa da concentração de $\text{MP}_{2,5}$ explicada pelo balanço de massa.....	66
Tabela 13. Balanço de Massa e Concentração média (Conc.) e Desvio padrão (Desv.), para os períodos Diurno, Noturno e Total, medidos pelo Partisol. Apresenta-se também as porcentagens do $\text{MP}_{2,5}$ explicado.	67
Tabela 14. ACP com 5 fatores principais para os dados do Partisol: Queima de Biomassa (QB) (A fonte QB também apresenta elementos provenientes de emissões veiculares como o Br e o Cu), Poeira de Solo (PS), Veículos Leves 1 (VL1), Veículos Leves 2 (VL2) e Veículos Pesados (VP), explicaram 87,5 % da variância total do banco de dados. Em negrito e itálico estão os loadings para cada espécie de cada fator.	73

Tabela 15. ACP com 5 fatores principais para os dados do MOUDI de estágios entre S5 e S7: Veículos Pesados (VP), Processos Secundários (SE), Queima de Biomassa (QB), Veículos Leves (VL) e Poeira de Solo (PS). Os 5 fatores explicaram 80,3 % da variância total do banco de dados. Em negrito e itálico, estão os <i>loadings</i> com valores maiores que 0,7 para cada espécie de cada fator.	75
Tabela 16. ACP com 4 fatores principais para os dados do MOUDI de estágios entre S8 e S10: Veículos Leves (VL), Queima de Biomassa (QB), Processos Secundários (SE) e Veículos Pesados (VP). Os 4 fatores explicaram 75,2 % da variância total do banco de dados. Em negrito e itálico estão os <i>loadings</i> acima de 0,6 para cada espécie de cada fator.....	76
Tabela 17. Resultado da análise BS para os grupos analisados, Partisol, MOUDI S5 a S7 e MOUDI S8 a S10, contendo os Fatores e suas correlações com o banco de dados gerados pelo BS (Fator BS).	83
Tabela 18. Perfil de fatores absolutos (em porcentagem), para os dados do Partisol, para os fatores identificados em comum aos métodos ACP e FMP, em porcentagem (%) da espécie em massa de cada fator	85
Tabela 19. Perfil de fatores absolutos, dos dados do MOUDI, fração de S5 a S7, para os fatores em comum aos métodos ACP e FMP, em porcentagem (%) da espécie em massa de cada fator.....	86
Tabela 20 Perfil de fatores absolutos, dos dados do MOUDI, fração de S8 a S10, para os fatores em comum aos métodos ACP e FMP, em porcentagem (%) da espécie em massa de cada fator.....	86
Tabela 21. Contribuição (Contr.) dos fatores (fontes), em porcentagem, para o MOUDI, de S5 a S7 e de S8 a S10, e para o Partisol, MP _{2,5} . Veículos Pesados (VP), Poeira de Solo (PS), Queima de Biomassa (QB), Processos Secundários (SE), Veículos Leves (VL), Fontes Veiculares (V).	88

1.	INTRODUÇÃO	22
1.1	A cidade de São Paulo e as fontes de poluição	22
1.2	Poluição do ar	23
1.3	Aerossóis atmosféricos	24
1.4	Aerossol atmosférico em São Paulo	27
1.5	Objetivos	29
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	29
2.1	Local de Estudo.....	29
2.2	Descrição dos Equipamentos utilizados na Campanha de Amostragem	31
2.2.1	Coleta de material particulado com o Partisol da Thermo Scientific	31
2.2.2	Coleta de material particulado separado por tamanho com o Micro-Orifice Uniform Deposit Impactors (MOUDI).....	32
2.2.3	Determinação da distribuição de número do aerossol com o Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS	34
2.3	Métodos Analíticos	35
2.3.1	Análise Gravimétrica.....	35
2.3.2	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF)	36
2.3.3	Análise de Black Carbon por Refletância	41
2.3.4	Cromatografia de Íons (CI)	43
2.4	Modelos Receptores.....	45
2.4.1	Fatoração de Matriz Positiva (FMP)	45
2.4.2	Análise de Componentes Principais (ACP)	48
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
3.1	Caracterização das condições meteorológicas	51
3.2	Concentrações do MP _{2,5} , do BC e Elementos-traço.....	53
3.3	Caracterização dos compostos gasosos medidos no período e distribuição de tamanho em número de partículas	59
3.4	Fechamento Químico de Massa	65
3.5	Correlações entre os compostos medidos por EDX e por CI.....	67
3.6	Identificação das fontes.....	69
3.6.1	Análise do transporte de poluentes pelo vento.....	69
3.6.2	Análise de Componentes Principais (ACP)	72
3.6.3	Fatoração de Matriz Positiva (FMP)	76
3.6.4	Comparação entre os modelos FMP e ACP	84
4.	CONCLUSÃO	89
5.	RECOMENDAÇÕES	92
6.	REFERÊNCIAS.....	93

1. INTRODUÇÃO

1.1 A cidade de São Paulo e as fontes de poluição

A cidade de São Paulo é a 7ª cidade mais populosa do mundo, o principal centro financeiro e mercantil da América do Sul, a oitava maior aglomeração urbana do mundo e, em 2013 a cidade representou 10,7% do PIB brasileiro (IBGE, 2018). Possui uma população estimada para 2017 de mais de 12 milhões habitantes (IBGE, 2018) e uma frota veicular de mais de 8,5 milhões de veículos (DETRAN, 2018), que consiste na maior fonte de poluentes da região (ANDRADE et al., 2017; CETESB, 2018). São Paulo é uma metrópole que tem várias características geográficas, dinâmica climática, parâmetros econômicos e sociais, que dificultam a distinção de cada um desses fatores e da poluição do ar na influência na saúde humana. Isso torna as grandes vias e rodovias, que circundam a cidade, com seus veículos e a intensa atividade industrial e comercial, fontes de alto impacto ambiental, produzindo altas quantidades de poluentes. Contudo, os maiores danos na qualidade do ar, são causados pelo sistema de transporte individual em si. Segundo o último relatório da Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico (CETESB) de 2018, referente ao ano de 2017 (este relatório possuía os mesmos resultados que em 2016), foram emitidas no Estado de São Paulo, 133 mil t/ano de monóxido de carbono (CO), 39 mil t/ano de hidrocarbonetos (HC), 78 mil t/ano de óxidos de nitrogênio (NO_x), 5 mil t/ano de material particulado (MP) e 7 mil t/ano de óxidos de enxofre (SO_x). Ainda segundo a CETESB (2018), destes poluentes totais, os veículos são responsáveis por 97% das emissões de CO, 76% de HC, 67% de NO_x, 17% de SO_x e 40% de MP. Estes poluentes são muito reativos e podem influenciar negativamente a saúde humana, penetrando como gases ou partículas em nosso trato respiratório e alterando o funcionamento do mesmo (POPE; DOCKERY, 2006; BRAGA et al., 2001).

A cidade de São Paulo apresenta graves problemas políticos e sociais, algo que pode ser notado pela quantidade de pessoas desocupadas (mais de 50% de sua população em 2015) e dos 31,6% com rendimento nominal mensal per capita de até meio salário mínimo (IBGE, 2018). Segundo o censo demográfico de 2010, aproximadamente 11% da população da região metropolitana de São Paulo (RMSP) mora em aglomerados subnormais (CENSO, 2010), popularmente conhecidos como favelas, que é o conjunto constituído por 51 ou mais residências caracterizadas por ausência de título de

propriedade e pelo menos uma das características a seguir: irregularidade das vias de circulação, irregularidade do tamanho da forma dos lotes e carência de serviços públicos essenciais (coleta de lixo, rede de esgoto, rede de água, energia elétrica e iluminação pública). Esse fator pode agravar ainda mais a concentração de poluentes advindos de queima de biomassa, pois populações pobres tendem a queimar matéria orgânica para próprio aquecimento ou cocção de alimentos (BRAUER et al., 2012; VERÍSSIMO, 2016) emitindo aerossóis orgânicos e inorgânicos.

No interior do Estado de São Paulo, temos outro fator que amplifica a produção de aerossóis provenientes de queima de biomassa, que é a elevada produção de cana-de-açúcar com objetivo de produzir combustíveis para veículos automotores. Devido à queima de palha de cana-de-açúcar ser, ainda, considerada uma prática importante para o plantio da mesma, mais de 70% dos municípios do Estado de São Paulo, sofrem com tais emissões (PARAISO, 2013). Pela lei N. 11.241, de 19 de setembro de 2002, decretada pela Assembleia Legislativa do Estado de São Paulo, que propõe a eliminação gradativa da queima de palha da cana-de-açúcar, estaria previsto para 2016 que em 80% das queimas deveriam ser eliminadas do processo de pré-colheita.

As queimadas ocorrem anualmente e coincidem com os períodos de clima frio e seco, criando uma relação mais forte com problemas respiratórios, pois a dispersão do poluente, em períodos com tal característica climática, é favorável ao aumento da concentração e ao transporte do aerossol (LOPES, 2010).

A biomassa é uma mistura de celulose, hemicelulose, lignina e matéria inorgânica. Também faz parte dos constituintes da biomassa os oxalato de cálcio (CaC_2O_4), silicatos, oxi-hidróxidos, sulfatos, fosfatos, carbonatos, cloretos e nitratos. Se a biomassa é queimada, por decomposição térmica, compostos orgânicos e inorgânicos são volatilizados, condensam-se e aglutinam-se, formando aerossóis. Quando essa matéria entra em combustão, em altas temperaturas, é produzida uma fumaça composta por anéis aromáticos provenientes do carbono degradado. Também é gerado nesse processo o Black Carbon (BC) que é uma fuligem de diferentes cores, clara ou escura, composta de carbonos elementares, similares aos gerados por combustão de combustíveis fósseis. Essa matéria degradada é altamente tóxica (POPOVICHEVA, 2015; VERÍSSIMO, 2016).

1.2 Poluição do ar

Segundo a definição dada pela Organização Mundial de Saúde (OMS, em inglês World Health Organization) (WHO, 2005), poluição do ar é uma contaminação por algum contaminante físico, químico ou biológico presente em um ambiente aberto ou fechado que modifica as características naturais da atmosfera, emitidas, comumente, por combustão de veículos, indústrias e queimadas. A OMS também indica os poluentes que mais afetam a população: o material particulado, ozônio, monóxido de carbono, dióxido de nitrogênio e dióxido de enxofre, são contaminantes que podem causar problemas respiratórios simples ou até fatais.

Desde 1750, com a revolução industrial, a poluição atmosférica tem interferido negativamente nos grandes centros comerciais, industriais, com a grande produção de aerossóis e gases tóxicos, e em ambientes rurais, com as queimadas e pesticidas, aumentando as fontes poluidoras (BRAGA et al., 2001).

1.3 Aerossóis atmosféricos

Aerossóis atmosféricos são conjuntos de partículas sólidas, líquidas ou mistura destas fases, suspensas no ar, com diâmetros aerodinâmicos equivalentes que variam entre dezenas de angstroms a centenas de micrômetros (JACOBSON, 2002).

Partículas finas diferenciam-se das grossas em vários aspectos, como origem, transformação, remoção, composição química, propriedades ópticas e padrões de deposição no trato respiratório. As distribuições das partículas podem, grosseiramente, ser divididas em modas. A moda de partículas ultrafinas está compreendida entre os diâmetros de 0,001 e 0,01 μm . A moda de Nucleação ou de Aitken, entre 0,01 e 0,1 μm . Estas duas modas contam com a predominância por número de partículas quando comparadas com a distribuição em massa. Por causa de seu tamanho pequeno, estas raramente contam com mais de poucos por cento da massa total de partículas transportadas pelo ar. A moda de acumulação, de 0,1 a 2,5 μm de diâmetro, representa a maior parte da área de superfície do aerossol e uma parte substancial da massa do aerossol. Essas partículas tendem a acumular-se na atmosfera devido as formas de remoção para essa moda serem pouco eficientes. As partículas grossas, maiores que 2,5 μm , são formadas por processos mecânicos, poeira de solo, aerossóis marinhos, pólenes, e algumas partículas antrópicas. Sedimentam-se rapidamente em um tempo razoavelmente curto (SEINFELD; PANDIS, 2006). Podemos ver um esquema dessas

distribuições de tamanho e dos processos de remoção da atmosfera na figura 1, extraída do livro texto de FINLAYSON-PITTS e PITTS JR (2000).

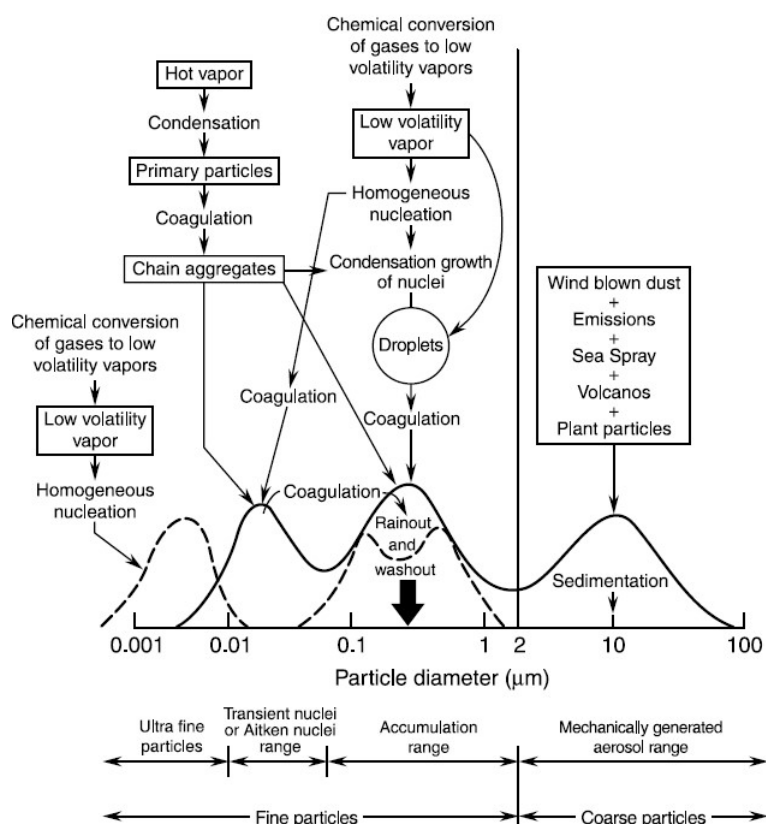


Figura 1. Esquema da distribuição dos tamanhos dos aerossóis e de seus processos de formação e deposição. As linhas sólidas representam uma hipótese, que as partículas se enquadravam em três modas principais, proposta por WHITBY (1978). As linhas tracejadas são adaptações, feitas por SVERDRUP (1980), que representam mais um pico das partículas ultrafinas e dois picos que representam uma divisão da moda de acumulação.

Outro papel importante dos aerossóis é seu impacto no clima, com efeitos radiativos diretos, indiretos e semi-diretos (ZHANG et al., 2014). O papel das partículas como núcleo de condensação é objeto de vários estudos em função de grandes questões ainda sem resposta, como a importância da composição química e da forma das partículas (ALMEIDA et al., 2014; ANDREA; ROSENFELD, 2008).

O Material Particulado (MP) constituinte do aerossol atmosférico possui várias classificações baseadas em seu diâmetro. Segundo a classificação de WHITBY (1978), material particulado fino ($MP_{2,5}$) é a concentração em massa de partículas com diâmetro menor que 2,5 μm , que se comportam como gás, enquanto $MP_{2,5-10}$ é a concentração em

massa de partículas com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 μm . A soma dessas duas frações compõe o MP_{10} , material particulado inalável.

As partículas mais grossas tendem a ficar retidas na parte superior do sistema respiratório (os maiores que 10 μm têm dificuldade em penetrar no sistema respiratório porque seu arraste pelo ar inalado não vence a força da gravidade), enquanto o $\text{MP}_{2,5}$ tem maior facilidade para penetrar e atingir os alvéolos pulmonares, podendo comprometer significativamente a saúde humana. O MP pode ser emitido por diferentes fontes antropogênicas ou naturais e, também, pode ser gerado secundariamente na atmosfera por reações químicas. Fontes potenciais como queimadas, indústrias e os veículos automotivos, particularmente, costumam ser responsáveis pela maior parte do MP e outros poluentes urbanos industriais.

O MP exerce um papel importante na saúde da população, por exemplo, na exacerbação de doenças respiratórias, incluindo enfisema pulmonar e asma (LANKI et al., 2006; POPE; DOCKERY, 2006; SALDIVA et al., 1994; STÖLZEL et al., 2007). Vários estudos indicam que a mortalidade e a morbidade podem ser bem correlacionadas com as concentrações de $\text{MP}_{2,5}$. No entanto, não é simples fazer esse tipo de avaliação, porque existem vários outros fatores, especialmente aqueles relacionados aos hábitos pessoais e condições urbanas, e emissões de outros poluentes atmosféricos, que também podem causar prejuízos para a saúde humana. Contudo, o que os estudos indicam é que o MP e outros poluentes precisam ter suas concentrações, na atmosfera, controladas. Para tanto, a OMS criou diretrizes contendo padrões de controle para os principais e mais nocivos poluentes. No Brasil, existe os padrões de qualidade do ar definidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) havendo em São Paulo critérios mais restritivos estabelecidos pela CETESB (Tabela 1). De acordo com o decreto estadual nº 59113 de 23/04/2013, a meta final de qualidade do ar é atingir as diretrizes da OMS e as metas intermediárias foram denominadas MI1, MI2 e MI3. Atualmente está em vigência os valores da MI1.

Tabela 1. Padrões Estaduais de Qualidade do Ar (Decreto Estadual nº 59113 de 23/04/2013). MI1 são os padrões vigentes. MMA – Média Aritmética Anual; MGA – Média Geométrica Anual; MM – Média Móvel.

Poluente	Tempo de Amostragem	MI1 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MI2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	MI3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Padrões Finais ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Método de Medição
Partículas inaláveis (MP_{10})	24 horas	120	100	75	50	Separação inercial/filtração
	MAA	40	35	30	20	
Partículas inaláveis finas ($\text{MP}_{2,5}$)	24 horas	60	50	37	25	Separação inercial/filtração
	MAA	20	17	15	10	
Dióxido de enxofre (SO_2)	24 horas	60	40	30	20	Pararosanilina
	MAA	40	30	20	-	
Dióxido de nitrogênio (NO_2)	1 hora	260	240	220	200	Quimiluminescência
	MAA	60	50	45	40	
Ozônio (O_3)	1 hora	-	-	-	160	Quimiluminescência
	MM 8 horas	140	130	120	100	
Monóxido de carbono (CO)	-	-	-	-	40000 (35 ppm)	Infravermelho não dispersivo
	MM 8 horas	-	-	-	10000 (9 ppm)	
Fumaça (FMC)	24 horas	120	100	75	50	Refletância
	MAA	40	35	30	20	
Partículas totais em suspensão (PTS)	24 horas	-	-	-	240	Amostrador de grandes volumes
	MGA	-	-	-	80	

1.4 Aerossol atmosférico em São Paulo

Diversos trabalhos de caracterização e identificação de fontes poluidoras foram realizados na cidade de São Paulo. Dentre eles o de CASTANHO (1999), que coletou material particulado fino e grosso, mediu a massa total por análise gravimétrica, black carbon a partir dos métodos de refletância e aetalômetro, e análise de Emissão de Raio-x Induzido por Partículas (PIXE) para determinar a concentração elementar. Também foram feitas coletas utilizando o impactador em cascata de 8 estágios de tamanho. Foi utilizado o modelo receptor de Análise de Componentes Principais (ACP) para identificar as fontes emissoras a partir das concentrações de poluentes medidas. As fontes identificadas, e seus respectivos perfis, foram: ressuspensão de solo (Al, Si, Ti, Ca, Fe, K e Mn), com contribuição em massa entre 20 e 30 %, emissões veiculares (Cu, BC e $\text{MP}_{2,5}$), entre 24 e 28 %, sulfatos (S, K e $\text{MP}_{2,5}$), entre 17 e 23 %, queima de óleo combustível (Ni e V), entre 18 e 21 %, e emissões industriais (Zn, Mn e Pb), entre 5 e 6%.

No trabalho de SÁNCHEZ-CCOYLLO (2002), determinou-se a influência das condições meteorológicas nas concentrações dos poluentes. Coletou-se material particulado fino e grosso, mediu-se a massa total por análise gravimétrica, black carbon pelo método de refletância e análise de PIXE para determinar as concentrações elementares. As fontes poluidoras determinadas por ACP foram: emissões veiculares

(Mn, Zn, Pb e Cu), queima de óleo combustível e vegetação (V, Ni, S e P), emissões veiculares e vegetação (Br, K, BC e $PM_{2,5}$), ressuspensão de solo (Al, Si, Ca, Ti e Fe) e queima de óleo combustível (V e Ni).

Em OYAMA (2010) coletou-se material particulado fino para identificação de fontes de $MP_{2,5}$. Mediu-se a massa total por análise gravimétrica, black carbon pelo método de refletância, concentração química elementar por análise de Fluorescência de Raio-X e concentração iônica por Cromatografia Iônica. Para determinação das fontes foram utilizados dois métodos estatísticos, ACP e Fatoração de Matriz Positiva (FMP). As fontes determinadas por ACP foram: solo (Al, Si, Ca, Ti e Fe), veículo 1 (P, Mn, Ni e Cu), óleo combustível (S, V e Pb) e veículo 2 (Cl, K, Br, Cr, $PM_{2,5}$ e BC), e suas respectivas contribuições: 22,8 %, 3,4 %, 36,5 % e 31,5 %. As fontes determinadas por FMP foram: veículos leves (Cl, Cu e Br), veículos pesados 1 (Ti, Cr, Mn, Fe, Ni e Cu), veículos pesados 2 (V, Mn, Cu, Zn, Pb e BC), queima de biomassa (Al, Si, Br e K), solo (Al, Si, Ca e Ti) e queima de óleo combustível/aerossol secundário (S, P, V, Ni e Pb), suas respectivas contribuições foram: 4,3 %, 18,5 %, 13,4 %, 23,7 %, 4,2 % e 35,9 %.

Em HETEM (2014) buscou-se caracterizar o $MP_{2,5}$, e para tanto foram coletadas amostras de solo e atmosféricas. Mediu-se a massa total por análise gravimétrica, black carbon pelo método de refletância e concentração química elementar por análise de Fluorescência de Raio-X. Para determinação das fontes foi utilizada a ACP e estas foram: veículos leves (BC, Zn, K e Cu), processos industriais (S, P, Pb, V e Fe), veículos pesados (BC, S e Si) e solo (ressuspensão), suas respectivas contribuições foram: 33,2 %, 32,47 %, 22,41 %, e 7,1 %.

Em MARIEN (2018) coletou-se material particulado fino e grosso para quantificação das fontes locais de $MP_{2,5}$ para o período de 2012 a 2014. Mediu-se a massa total por análise gravimétrica, black carbon pelo método de refletância e concentração química elementar por análise de Fluorescência de Raio-X. Para determinação das fontes foram utilizados dois métodos estatísticos, ACP e FMP. As fontes determinadas por ACP foram: veicular/queima de biomassa ($MP_{2,5}$, BC, K, Cu, Zn e Pb), veicular 1 (P, S e Pb), veicular 2 (Si, Ca, Ti, Mn, Fe e Ni) e marinha (Na e Cl), suas respectivas contribuições foram: 40,6 %, 27,3 %, 19,0 % e 10,4 %. As fontes determinadas por FMP foram: veicular 1 ($MP_{2,5}$, P, S e Pb), veicular/biomassa ($MP_{2,5}$, BC, Cl, K, Cu, Zn e Pb), marinha/industrial (Na, Cl, Ca, Mn e Ni) e veicular 2 ($MP_{2,5}$, BC, Ca, Ti, Mn, Fe e Cu), suas respectivas contribuições foram: 34 %, 27 %, 9,9 % e 29,1 %.

1.5 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho foi o de determinar o perfil de distribuição de tamanho para massa e número do material particulado presente na região amostrada, durante o período de inverno, o qual apresenta maiores concentrações de poluentes em comparação com as demais estações do ano, bem como suas fontes de emissão, além de compreender o papel das variáveis meteorológicas na dispersão e condicionamento desse poluente. Para tanto, buscou-se:

- Avaliar a qualidade do ar na região, tendo como parâmetro as concentrações em massa do $MP_{2,5}$;
- Determinar a composição química elementar do $MP_{2,5}$ e do MP de diferentes modas de distribuição de tamanho;
- Avaliar a distribuição de tamanho por número do material particulado;
- Compreender a dinâmica meteorológica local para estimar seu impacto nas concentrações e trajetórias do poluente;
- Identificar, qualificar e quantificar as fontes poluidoras majoritárias para a região amostrada, utilizando métodos estatísticos: Fatoração Positiva de Matriz (FMP) e Análises de Componentes Principais (ACP);
- Comparar os resultados de identificação de fontes obtidas com o FMP com os do ACP.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Local de Estudo

A coleta dos constituintes atmosféricos foi realizada na estação de amostragem do Laboratório de Análises dos Processos Atmosféricos (LAPAt) do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) da Universidade de São Paulo (USP), localizada na zona oeste da cidade de São Paulo no terraço do edifício principal do IAG a 15 metros de altura, geograficamente em $23^{\circ}33'34''$ S e $46^{\circ}44'00''$ O, a aproximadamente 740 m de altitude em relação ao nível do mar (Figura 2). Imediatamente ao redor do ponto de amostragem há uma região com muita vegetação e

tráfego de veículos pouco intenso. No raio entre 600 e 1500 m do ponto de amostragem, há avenidas e vias expressas de tráfego muito intenso com congestionamentos frequentes, como a Marginal Pinheiros, Avenida Corifeu de Azevedo Marques, Rua Alvarenga, Avenida do Rio Pequeno, Av. Jaguaré e Av. Escola Politécnica. Próximo a essa região também temos um Aglomerado Subnormal chamado de Jardim São Remo. Ainda nessa faixa de distância encontraremos algumas fontes de queima de biomassa, como muitas pizzarias e churrascarias, e fontes de evaporação de combustíveis fósseis e biocombustíveis como postos de gasolina, diesel, gás e etanol. Há ainda o impacto de fontes remotas que contribuem para a concentração de aerossóis medidos na região.

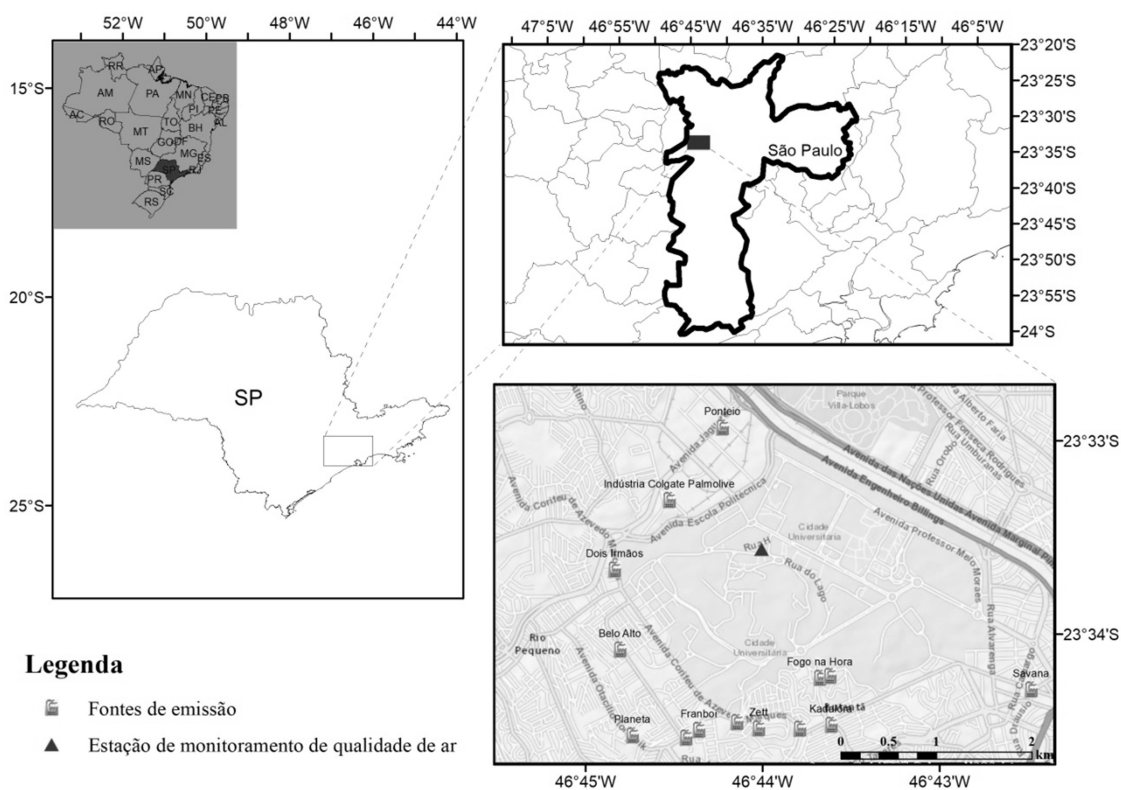


Figura 2. Localização geográfica da região de estudo mostrando o ponto de amostragem (triângulo no centro do mapa) e algumas possíveis fontes de emissão de poluentes, como pizzarias, churrascarias e a Indústria de cosméticos e produtos de higiene pessoal, representados conforme legenda da figura.

O período de amostragem iniciou no dia 15 de agosto e terminou dia 16 de setembro de 2016. Foram realizadas coletas diárias de amostras de 12 horas, dividindo o período diurno e noturno, das 07:00 às 19:00 horas, com coleta de Material Particulado Fino ($MP_{2,5}$) e também a distribuição de tamanho para massa. Foram utilizados dados de

monitoramento da Rede Telemétrica da CETESB. Também foram realizadas análises de distribuição de tamanho para número de partículas, conforme enumerado na tabela 2.

Tabela 2. Equipamentos utilizados na campanha de amostragem, parâmetros medidos e resoluções e respectivas resoluções temporais.

Parâmetro	Resolução	Equipamento	Período de amostragem
MP _{2,5}	12 h	Partisol (filtros de PTFE)	Agosto a Setembro
Distribuição de tamanho para massa D ₅₀ de I até AF em µm: > 18; 18; 10; 5,6; 3,2; 1,8; 1; 0,56; 0,32; 0,18; 0,1, < 0,056	12 h	MOUDI (filtros de policarbonato)	2016
PNC 9,82 nm - 450 nm	5 min	SMPS modelo 3936	Junho a Novembro 2016

2.2 Descrição dos Equipamentos utilizados na Campanha de Amostragem

2.2.1 Coleta de material particulado com o Partisol da Thermo Scientific

O material particulado foi coletado em filtros de Teflon, de área de deposição de 11,94 cm². Foram coletadas 43 amostras válidas de MP_{2,5}, com o amostrador Partisol (Figura 3), operando com fluxo de 16.7 L/min. O tempo de operação foi de 15 de agosto a 06 de setembro (Tabela 3). O Partisol é um amostrador sequencial que utiliza como coletor o impactador virtual dicotômico.

Tabela 3. Datas e horários para obtenção das amostras coletadas pelo Amostrador Dicotômico Partisol, contendo volume de ar total amostrado calculado para cada uma.

Amostras	Data hora (Início)	Data hora (final)	volume (m ³)	Amostras	Data hora (Início)	Data hora (final)	volume (m ³)
PS1	15/08/16 19:00	16/08/16 07:00	12,0	PS23	26/08/16 19:00	27/08/16 07:00	12,0
PS2	16/08/16 07:00	16/08/16 19:00	12,0	PS24	27/08/16 07:00	27/08/16 19:00	12,0
PS3	16/08/16 19:00	17/08/16 07:00	12,0	PS25	27/08/16 19:00	28/08/16 07:00	12,0
PS4	17/08/16 07:00	17/08/16 19:00	12,0	PS26	28/08/16 07:00	28/08/16 19:00	12,0
PS5	17/08/16 19:00	18/08/16 07:00	12,0	PS27	28/08/16 19:00	29/08/16 07:00	12,0
PS6	18/08/16 07:00	18/08/16 19:00	12,0	PS28	29/08/16 07:00	29/08/16 19:00	12,0
PS7	18/08/16 19:00	19/08/16 07:00	12,0	PS29	29/08/16 19:00	30/08/16 07:00	12,0
PS8	19/08/16 07:00	19/08/16 19:00	12,0	PS30	30/08/16 07:00	30/08/16 19:00	12,0
PS9	19/08/16 19:00	20/08/16 07:00	12,0	PS31	30/08/16 19:00	31/08/16 07:00	12,0
PS10	20/08/16 07:00	20/08/16 19:00	12,0	PS32	31/08/16 07:00	31/08/16 19:00	12,0
PS11	20/08/16 19:00	21/08/16 07:00	12,0	PS33	01/09/16 07:00	01/09/16 19:00	12,0
PS12	21/08/16 07:00	21/08/16 19:00	12,0	PS34	01/09/16 19:00	02/09/16 07:00	12,0
PS13	21/08/16 19:00	22/08/16 07:00	12,0	PS35	02/09/16 07:00	02/09/16 19:00	12,0
PS14	22/08/16 07:00	22/08/16 19:00	12,0	PS36	02/09/16 19:00	03/09/16 07:00	12,0
PS15	22/08/16 19:00	23/08/16 07:00	12,0	PS37	03/09/16 07:00	03/09/16 19:00	12,0
PS16	23/08/16 07:00	23/08/16 19:00	12,0	PS38	03/09/16 19:00	04/09/16 07:00	12,0
PS17	23/08/16 19:00	24/08/16 07:00	12,0	PS39	04/09/16 07:00	04/09/16 19:00	12,0
PS18	24/08/16 07:00	24/08/16 19:00	12,0	PS40	04/09/16 19:00	05/09/16 07:00	12,0
PS19	24/08/16 19:00	25/08/16 07:00	12,0	PS41	05/09/16 07:00	05/09/16 19:00	12,0
PS20	25/08/16 07:00	25/08/16 19:00	12,0	PS42	05/09/16 19:00	06/09/16 07:00	12,0
PS21	25/08/16 19:00	26/08/16 07:00	12,0	PS43	06/09/16 07:00	06/09/16 11:27	4,5
PS22	26/08/16 07:00	26/08/16 19:00	12,0				



Figura 3. Amostrador Partisol da Thermo Scientific.

2.2.2 Coleta de material particulado separado por tamanho com o Micro-Orifice Uniform Deposit Impactors (MOUDI)

O MOUDI (Figura 4), da MSP, é um impactador em cascata em que as partículas são coletadas em diferentes estágios. Seu princípio básico é coletar por impactação, através da velocidade de arraste para cada tamanho das partículas. O funcionamento básico do

MOUDI é levar um fluxo de ar, contendo as partículas a serem estudadas, para a primeira placa de impactação, contendo o primeiro filtro, o *inlet*, e as partículas maiores ou iguais ao diâmetro de corte do primeiro estágio são coletadas. As partículas menores vão para o próximo estágio, passam por orifícios menores e suas velocidades de arraste são aumentadas, assim impactando no estágio de diâmetro de corte menor. Esse processo segue até o último estágio, chamado de *After Filter*, onde as menores partículas são coletadas (MAENHAUT et al., 1993). A separação das partículas por cada estágio depende diretamente da densidade e da velocidade, do diâmetro de corte e da taxa de fluxo da partícula, e inversamente proporcional à viscosidade do ar e diâmetro do bocal do equipamento (MARPLE, 1991).

Os estágios são classificados de acordo com o diâmetro aerodinâmico das partículas que ficam impactadas nos filtros em cada placa de impactação, conforme especificações da MSP Corporation. A tabela 5 contém as informações sobre as faixas de diâmetros aerodinâmicos de corte para cada Estágio:

Tabela 4. Estágios do MOUDI do *Inlet* (I) ao *After Filter* (AF) contendo os diâmetros de corte (D_{50}), para cada estágio, em μm .

I	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	AF
maiores que 18	18	10	5,6	3,2	1,8	1	0,56	0,32	0,18	0,1	menores que 0,056

A nomenclatura “ D_{50} ” refere-se aos diâmetros de corte que representam 50% de chance das partículas, deste diâmetro, estarem no filtro do estágio especificado. Do estágio S5 ao AF, consideramos equivalente à moda fina, por serem menores que $2,5 \mu\text{m}$.

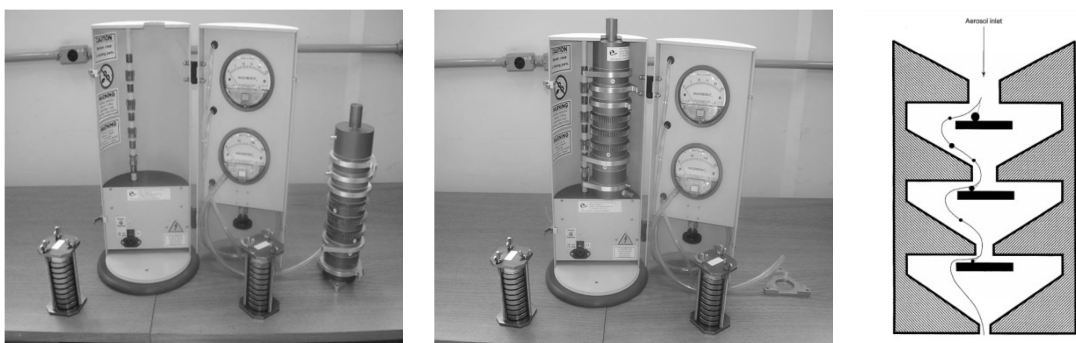


Figura 4. Impactador em Cascata MOUDI. Um esquema do funcionamento do equipamento distribuindo as partículas, dependendo da velocidade de arraste, em cada Estágio. As partículas maiores ficam depositadas no primeiro estágio e as menores se distribuem pelos diferentes estágios ao longo da trajetória.

As amostras de cada estágio foram coletadas em filtros de policarbonato, de 47 mm de diâmetro e orifícios de 8 µm de diâmetro, para os 11 primeiros estágios, e um filtro de PTFE, de 37 mm de diâmetro, para o último estágio, que permite coletar partículas menores que 0,1 µm. Foram obtidas 20 amostras válidas para cada um dos 12 estágios do Impactador em Cascata (MOUDI), com fluxo de ar entre 21 e 23 l/min. O equipamento operou de 23 de agosto a 16 de setembro de 2016. Na tabela 4 tem-se as datas e horários em que cada amostra foi coletada, sendo que para cada uma delas obtivemos 12 filtros, um para cada estágio, totalizando 240 amostras:

Tabela 5. Datas e horários para obtenção das amostras do MOUDI, contendo volume de ar amostrado em cada uma.

Amostras	Data hora (Início)	Data hora (Final)	Volume de ar (m³)
MD 1	23/08/2016 19:00	24/08/2016 06:37	19,55
MD 2	24/08/2016 06:58	24/08/2016 18:30	19,14
MD 3	24/08/2016 19:10	25/08/2016 07:30	15,99
MD 4	25/08/2016 07:55	25/08/2016 14:40	13,20
MD 5	25/08/2016 19:13	26/08/2016 06:38	18,92
MD 6	26/08/2016 06:58	26/08/2016 18:36	24,48
MD 7	26/08/2016 19:00	27/08/2016 07:00	19,29
MD 8	29/08/2016 07:40	29/08/2016 18:40	18,17
MD 9	29/08/2016 19:05	30/08/2016 07:26	20,94
MD 10	30/08/2016 07:48	30/08/2016 18:55	18,54
MD 11	01/09/2016 07:00	01/09/2016 18:35	19,21
MD 12	01/09/2016 18:55	02/09/2016 07:30	20,51
MD 13	02/09/2016 09:40	02/09/2016 19:00	15,35
MD 14	12/09/2016 19:00	13/09/2016 07:30	17,73
MD 15	13/09/2016 07:50	13/09/2016 19:32	18,42
MD 16	13/09/2016 19:00	14/09/2016 07:25	17,34
MD 17	14/09/2016 07:45	14/09/2016 18:40	16,95
MD 18	14/09/2016 19:02	15/09/2016 07:35	19,34
MD 19	15/09/2016 08:30	15/09/2016 18:40	16,95
MD 20	15/09/2016 19:02	16/09/2016 06:32	17,99
MD 21	16/09/2016 06:52	16/09/2016 18:35	17,66

2.2.3 Determinação da distribuição de número do aerossol com o Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS

Foi medida a concentração em número das partículas de aerossóis utilizando o Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), o modelo 3936 da TSI Inc. O equipamento operou de 16 de agosto a 18 de setembro de 2016. A concentração em número das partículas foi contabilizada de 5 em 5 minutos, durante todo o período de operação. A faixa de tamanho medida pelo SMPS foi de 9 a 450 nm, que corresponde à moda de distribuição das partículas ultrafinas.

O SMPS (Figura 5) é um equipamento composto por um carregador de difusão bipolar, um Analisador de Mobilidade Diferencial (AMD), que separa partículas de acordo com a sua mobilidade elétrica, e por um Contador de Partículas (CPC). Um jato de ar injeta as partículas no equipamento, passando por um impactador que retém as partículas maiores. Elas são levadas para o carregador de difusão bipolar e suas cargas são neutralizadas. Quando uma partícula carregada passa pelo AMD, elas produzem diferentes tensões. A mobilidade das partículas eletrizadas depende diretamente da carga e inversamente do diâmetro, ou seja, quanto menor o diâmetro das partículas e maior o número de cargas, maior será sua mobilidade elétrica, então a concentração do número de partículas pode ser medida. A concentração em número de partículas pode ser calculada a partir da corrente se o número de cargas em cada partícula e a taxa de fluxo de aerossol forem conhecidos (HOGREFE et al., 2006; WIEDENSOHLER et al., 2012).

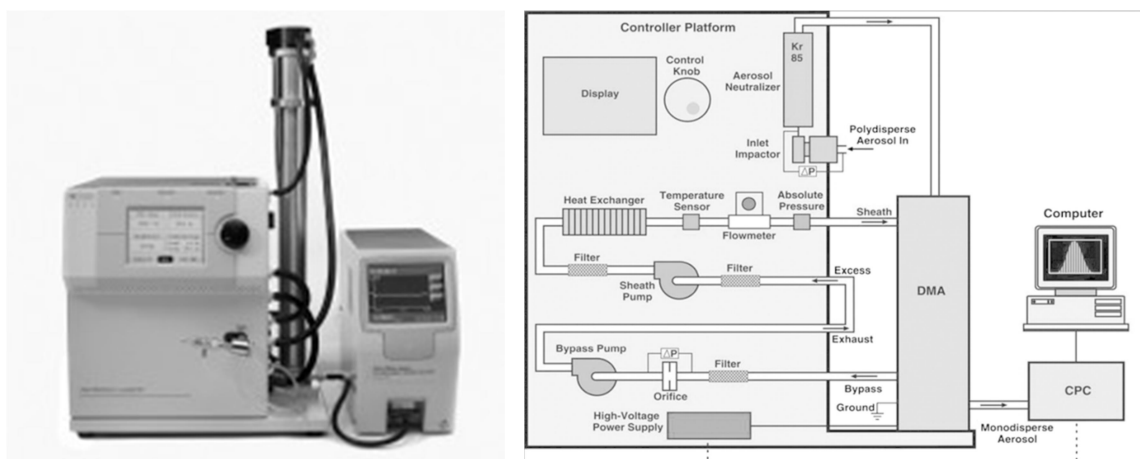


Figura 5. SMPS modelo 3936 da TSI Inc (Imagem da TSI Inc.). A direita um esquema do seu funcionamento interno. Imagem extraída do artigo de HOGREFE (2006).

2.3 Métodos Analíticos

2.3.1 Análise Gravimétrica

Os filtros (Figura 6) foram pesados antes e depois da coleta, usando uma balança com precisão de 1 μg , depois de permanecerem, por pelo menos, 24 h no interior de uma sala com umidade e temperatura controladas, e passar por um sistema para eliminar eletricidade estática (KERR, 2008). Os volumes amostrados, tanto para a coleta com

Partisol, quanto para o MOUDI, foram dados por um integrador de volume e as concentrações calculadas através da razão entre a massa pesada e o volume.



Figura 6. Da esquerda para a direita: Balança de precisão utilizada na pesagem. Eliminador de cargas eletromagnéticas. Filtros carregados de Material Particulado.

2.3.2 Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (ED-XRF)

Todos os filtros coletados foram analisados pela técnica ED-XRF, permitindo a determinação das concentrações dos elementos químicos com número atômico (Z) igual ou superior a 11 (Na). O equipamento utilizado neste projeto foi um Shimadzu EDX-720HS (Figura 7), que possui como fonte de excitação um tubo de raios-X com alvo de ródio (Rh) e um detector semi-condutor de Si(Li), capaz de diferenciar raios X de energias próximas.



Figura 7. O espectrômetro de fluorescência de raios-X dispersivo de energia (EDX) da Shimadzu modelo 720HS do LAPAt. Na figura à direita observa-se o equipamento aberto contendo as amostras e seus suportes de fixação.

A técnica analítica instrumental de EDX é muito utilizada em avaliações qualitativas e quantitativas da composição química em amostras de interesse agropecuário, agroindustrial, geológico e ambiental (NASCIMENTO FILHO, 1999). A técnica de

análise química por Fluorescência de Raio X (XRF) se baseia na medida das energias dos fótons emitidos pelos elementos químicos, presentes na amostra, quando excitados. O tubo de Rh, submetido a uma tensão 50 KV, emite raios X que incidem na amostra. Quando os elétrons dos elementos químicos da amostra são ejetados das camadas mais internas (K, L e M), os elétrons das camadas mais externas ocupam esta vacância, realizando assim um “salto” quântico (SHINDŌ; OIKAWA, 2002). Um fóton, com energia característica do elemento excitado, é emitido e o átomo se estabiliza. O fóton é detectado e contabilizado para linha espectral característica. Um esquema deste processo pode ser visto na figura 8. A relação entre a contagem de cada fóton com a massa da amostra irradiada é dada pela expressão [1]:

$$N(Z) = R(Z) \cdot I \cdot \Delta t \cdot \frac{m(Z)}{A} [1]$$

Onde $N(Z)$ é a contagem dos fótons do elemento de número atômico Z , $R(Z)$ o fator de resposta do elemento Z , I é a corrente de excitação do tubo de Rh, Δt é o tempo vivo de irradiação, $m(Z)/A$ é a massa por unidade de área do elemento Z da amostra irradiada, considerando que a massa é distribuída uniformemente pelo filtro.

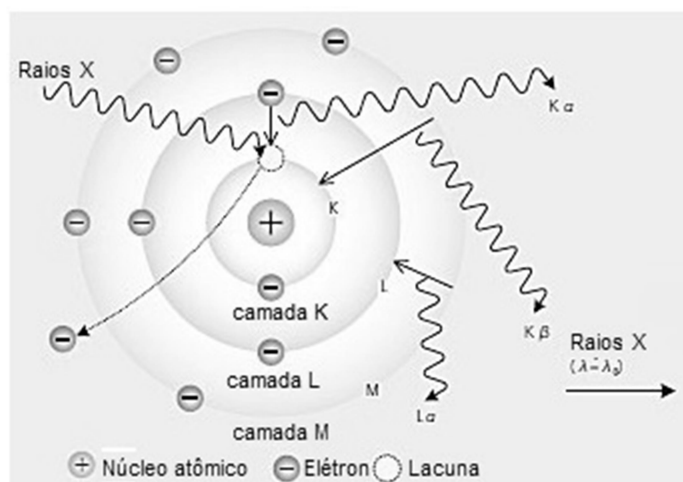


Figura 8. Esquema do princípio de excitação e emissão por fluorescência de Raio X do átomo. Figura encontrada no manual da Shimadzu para o equipamento EDX 700.

Um detector semiconductor de Si(Li), capaz de detectar energias superiores à transição da linha K do sódio até cerca de 20 KeV, que gera um pulso eletrônico, que é contabilizado por um sistema eletrônico de 2048 canais, compondo a intensidade do

pico proporcional à concentração do elemento (eq. [1]). Foram seguidos os mesmos procedimentos de operação que no trabalho de Veríssimo, 2016.

Para que um elétron seja arrancado das camadas mais internas, os raios emitidos para excitação devem ter energia mínima superior a energia de ligação do elétron desta camada, conforme equação [2] abaixo:

$$E = \frac{me^4(Z - b)^2}{8\varepsilon_0^2h^2n^2} [2]$$

Onde:

E = Energia de ligação do elétron em Joule

m = massa de repouso do elétron ($9,11 \times 10^{-31}$ kg)

e = carga elétrica do elétron ($1,6 \times 10^{-19}$ Coulombs)

Z = número atômico do elemento emissor

b = constante de Moseley (b = 1 para camada K e b = 7,4 para camada L)

ε_0 = permissividade do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ Coulomb. Newton⁻¹.m⁻²)

h = constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34}$ Js)

n = número quântico do nível em que o elétron se encontra (n = 1, para camada K e n = 2, para camada L)

Simplificando a equação [2], adicionando os valores constantes e convertendo E de Joule (J) para eletrônvolt (eV), para o nível x de energia, teremos a equação [3]:

$$E_x = 13,65 \frac{(Z - b)^2}{n_x^2} [3]$$

A energia do fóton emitido, quando o átomo se estabiliza, é igual a diferença de energia entre os níveis de energia inicial (i) e final (f) do elétron, conforme equação [4] abaixo:

$$E_{fóton} = E_i - E_f [4]$$

As transições eletrônicas mais prováveis para nosso tipo de análise, na faixa de raio X, ocorrem entre as camadas K, L e M. Porém, essas camadas apresentam subníveis de

energia, sendo difíceis de serem identificadas pelo nosso método de análise (VERÍSSIMO, 2016). Esses subníveis podem ser observados na figura 9:

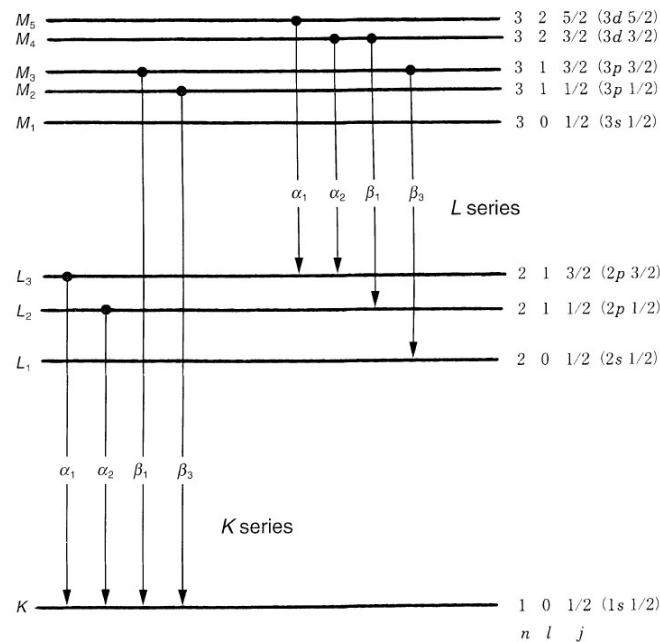


Figura 9. Níveis de energia para os elétrons e espécies características dos fótons emitidos.

Os níveis de energia analisados foram os relacionados com as linhas K dos elementos de número atômico entre 11 (Na) e 44 (Ru), e os relacionados com a linha L, entre 46 (Pd) e 82 (Pb). As contagens dos fótons são processadas eletronicamente, fornecendo o espectro de Raios-X dos elementos químicos presentes nas amostras. A partir da calibração do sistema e do processamento dos picos observados nos espectros, pode-se determinar a composição química elementar das amostras.

Foi utilizado o programa Quantitative X-Ray Analysis System for Windows (WinQXAS), disponibilizado pela International Atomic Energy Agency (IAEA), para integração dos espectros. A equação [5] é utilizada pelo programa para encontrar picos menores e menos intensos do espectro obtido na análise do EDX:

$$FWHM^2 = NOISE^2 + 2,35 \cdot FANO \cdot E \quad [5]$$

Onde FWHM é a largura do pico à meia altura, NOISE é o ruído eletrônico e FANO é o fator de correção da distribuição de Poisson. Devido detectores semicondutores

perderem energia durante o processo de absorção dos fótons, o fator FANO deve ser acrescentado na equação para corrigir a distribuição de Poisson dos picos característicos (SEIBERSDORF, 2009). Os canais são calibrados de acordo com energias já conhecidos do $K\alpha$ do Ferro e/ou do Cálcio. A partir da equação [6] (em keV):

$$E = 0,0101 \cdot Canal - 0,1335 \quad [6]$$

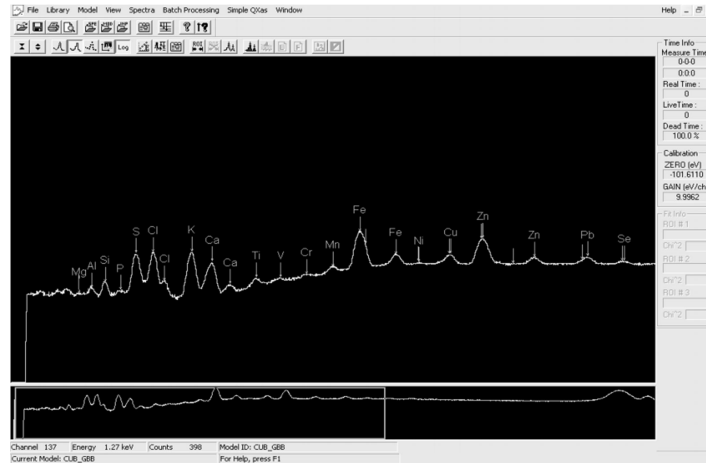


Figura 10. Espectro de uma das amostras extraído do EDX ajustada pelo programa WinQXAS.

Foram analisados alguns filtros chamados “brancos”, que ficaram no laboratório e também foram para campo passando por todos os processos menos a amostragem. Esses filtros são utilizados para medir as possíveis contaminações e utilizados para subtração das concentrações em massa dos filtros amostrados.

Nos espectros de raio X (Figura 10), podemos observar uma linha contínua abaixo dos picos, chamada de Background (BG). Esse BG deve-se às interações entre as radiações espalhadas durante o processo de excitação da amostra, das emitidas nas interações entre a amostra e o equipamento, e da reflexão do bremsstrahlung do tubo de raio X, como se fosse uma assinatura do fundo do espectro emitida por cada elemento da amostra e do filtro amostrado (policarbonato e PTFE).

O Limite de Detecção (LD) é a menor intensidade detectada pelo EDX, para cada elemento medido pelo equipamento. Quando analisamos filtros brancos, teremos as contagens para o $BG(Z)$, o fundo abaixo do pico do elemento Z, que é representado por uma distribuição de Poisson e sua incerteza é $\sqrt{N(Z)}$. Portanto, como adotado pelas

metodologias estatísticas, LD estará relacionado com a intensidade do BG da seguinte forma:

$$N_{LD} = 3 \cdot \sqrt{N_{BG}} \text{ [6]}$$

Onde N_{LD} é a contagem do Limite de Detecção e N_{BG} é a contagem do fundo abaixo do pico do elemento (BG).

O LD para a técnica EDX simples é um pouco mais alto do que outras técnicas de Fluorescência de Raio X, devido alta intensidade do BG, o fluxo da radiação primária menos efetivo e a proximidade da amostra com o detector, que diminui a eficiência de detecção. Para elementos de número atômico menores que 13 (Al), como Na, Mg e o próprio Al, a detecção de suas radiações primárias é pouco efetiva, devido à baixa energia desses picos e outras interações dessas radiações com o equipamento.

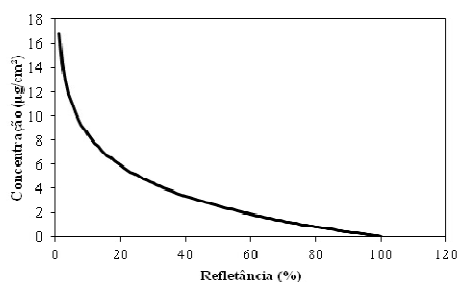
2.3.3 Análise de Black Carbon por Refletância

Todos os filtros foram analisados pela técnica de Refletância para determinar a concentração de BC presente nas amostras. Na figura 11 podemos ver o equipamento utilizado, o Refletômetro *Smoke Stain Reflectometer – model EEL43D* da Diffusion System Ltd. Este refletômetro usa uma lâmpada de tungstênio para emitir radiação eletromagnética, na faixa do visível, na amostra. Seu funcionamento básico consiste na emissão de luz, por uma área determinada, na amostra. A porcentagem da luz refletida é medida por uma fotocélula. O procedimento para diminuir a incerteza nas medições foi de, a cada 3 medições, o sensor ser calibrado com uma amostra branca (filtro sem ter sido amostrado) para determinar a refletância em 100 por cento.



Figura 11. Refletômetro *Smoke Stain Reflectometer* – model *EEL43D* da Diffusion System Ltd. A frente do equipamento temos um filtro carregado, à esquerda, e um filtro padrão branco para calibração, à direita.

A técnica de Refletância ($R(\%)$) é baseada na razão entre a radiação refletida pela amostra “branca” com a refletida pela amostra carregada de material particulado (DAVY et al., 2017). Como já comentado, o BC é constituído de partículas absorvedoras de radiação visível, portanto, $R(\%)$ possui uma relação inversamente proporcional a concentração de BC, ou seja, quanto maior for a refletância, menor será a concentração de BC e vice-versa. A curva de calibração foi obtida experimentalmente e ajustada através da comparação com o método Thermal/Optical Transmittance (TOT), que é um método absoluto que mede Organic Carbon (OC) e Elemental Carbon (EC) (SANTOS et al., 2014; VERÍSSIMO, 2016). A curva obtida por intercalibração (Figura 12) relaciona a concentração de BC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) com $R(\%)$ e está corrigida para apresentar somente a parte de EC contida na amostra e para os 100 % de refletância representar massa zero de EC:



$$BC = (16,90 - 8,45 \cdot \log R) \cdot \frac{A}{V} \quad [7]$$

Figura 12. Curva obtida por intercalibração entre Refletância e TOT para calcular a concentração de BC ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) com relação a refletância (%).

Onde BC é a concentração em $\mu\text{g}/\text{m}^3$, R a refletância em %, A é a área do filtro (sendo de policarbonato para o Partisol e para o MOUDI, de I até S10, e de teflon para o MOUDI AF) em cm^2 , V é o volume de ar para cada amostragem em m^3 .

As partículas de BC podem ter tamanhos e coeficiente de absorção diferentes, além de se agruparem no filtro de forma aleatória e distorcerem a real concentração do BC presente na amostra. O período de 12h de amostragem resultou em refletâncias altas, com a mediana dos valores de refletância em 92,4 % para os filtros do MOUDI, considerando todos os estágios, de I até o AF.

2.3.4 Cromatografia de Íons (CI)

Todos os filtros, de S5 ao AF, do MOUDI, também foram analisados pela técnica de Cromatografia Iônica (CI). O equipamento utilizado foi o Cromatógrafo de Íons, modelo 850 Professional IC da Metrohm (Figura 13):



Figura 13. Cromatógrafo de Íons, modelo 850 Professional IC da Metrohm

A CI é uma técnica que separa os íons, do material solubilizado em água, e quantifica sua concentração. O filtro carregado de material particulado (parte estacionária da mistura) é mergulhado em 10mL de água deionizada (eluente ou parte móvel da mistura) em um agitador mecânico por 1 hora. Após este processo, o líquido contendo íons das partículas solúveis em água é inserido no cromatógrafo (JUNIOR, 2015). No cromatógrafo, a interação entre a amostra e o eluente promove a separação dos componentes, quando arrastado pelas colunas sob alta pressão. Antes deste processo de eluição ocorrer, as fases móveis devem possuir alto grau de pureza, filtradas e degaseificadas. As concentrações em $\mu\text{mol/L}$ são detectadas, integradas e registradas. Para cada elemento químico encontrado, calculamos a partir da sua massa molar (g/mol), a massa (μg) do mesmo. A concentração em $\mu\text{g}/\text{m}^3$ é obtida com a razão entre a massa obtida e o volume (m^3) de ar total para a coleta desta amostra.

Foram obtidas, por CI, as concentrações para os sais cátions e ânions de (Sódio) Na^+ , (Amônio) NH_4^+ , (Potássio) K^+ , (Magnésio) Mg^{2+} , (Cálcio) Ca^{2+} , (Cloro) Cl^- , (Nitrato) NO_3^- , (Sulfato) SO_4^{2-} e oxalato ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Estas espécies foram importantes para completar o banco de dados elementar do EDX, já que alguns elementos não são muito bem medidos e alguns não são detectados, por este método, como discutido na seção 2.4.2.

Em resumo, são apresentadas na tabela 6 as espécies que determinamos com cada método analítico.

Tabela 6 Métodos analíticos e parâmetros medidos.

Métodos analíticos	Espécies determinadas
Gravimetria	MP _{2,5}
EDX	Elementos: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Br, Pb
CI	Íons solúveis em água: Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
Refletância	BC

Além das variáveis listadas na Tabela 6, acrescentamos ao banco de dados que analisamos as medidas das distribuições de tamanho por número, a concentração dos poluentes monitorados pela CETESB e as variáveis meteorológicas medidas na Estação

do INMET. Apresenta-se a seguir a metodologia para a identificação das fontes e tratamento estatístico dos dados.

2.4 Modelos Receptores

Os Modelos Receptores têm como objetivo principal identificar e estimar a contribuição das fontes poluidoras, a partir das amostras coletadas em um ponto (Receptor) entre tais fontes. Com exceção do Modelo de Balanço Químico de Massa, os modelos receptores não necessitam do conhecimento prévio de inventários de fontes e dados meteorológicos para a identificação das fontes, apesar dessas informações serem necessárias posteriormente para interpretação física dos resultados. Para aplicação desses modelos, é necessário um banco de dados de concentração química do material coletado. São bem utilizados em casos de locais que possuem fontes fixas e móveis (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Teoricamente, os modelos receptores baseiam-se no princípio da conservação de massa, em que a concentração das espécies coletadas na amostragem é uma combinação linear entre as contribuições dessas espécies pelas fontes, conforme equação [8] (HOPKE; COHEN, 2011).

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad [8]$$

Onde x_{ij} é a concentração medida da espécie (j) na amostra (i), g_{ik} é a contribuição em massa da fonte (k) para a amostra (i), f_{kj} é a participação em massa de cada espécie (j) na fonte (k), conhecida como assinatura da fonte, e e_{ij} é o erro aleatório do modelo.

2.4.1 Fatoração de Matriz Positiva (FMP)

Fatoração de Matriz Positiva (FMP em inglês Positive Matrix Factorization – PMF) é uma ferramenta de análise de fatores multivariada, desenvolvida pela Environmental Protection Agency (EPA) (PAATERO; TAPPER, 1994). O programa utilizado foi o EPA PMF 5.0. O FMP consiste em um modelo receptor que permite quantificar a contribuição das fontes a partir de uma matriz de dados da composição química das

amostras para a região estudada e suas respectivas incertezas. Esta matriz de dados é necessária para resolver a equação [8].

A função principal do FMP é compor a matriz de dados X, a partir da determinação interativa da contribuição da fonte (G) e de perfil da fonte (F). O modelo impõe uma restrição de não obter contribuições negativas para fontes e ele opera minimizando a função Q abaixo:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{u_{ij}} \right]^2 \quad [9]$$

com $g_{ik} \geq 0$ e $f_{kj} \geq 0$

Onde U é a matriz das incertezas para cada amostra (i) da espécie química (j). Essa incerteza depende da metodologia para obtenção da concentração, da incerteza do equipamento de amostragem e do limite de detecção dos equipamentos utilizados. Como a matriz Q permite acrescentar incertezas individuais, é possível diminuir a influência de espécies difíceis de detectar nas definições das matrizes G e F (CIANI, 2016).

Para identificar o número de fatores (fontes) no FMP, é necessário fazer testes, diminuindo ou aumentando este número, até encontrar uma combinação de fontes prováveis na região amostrada que tenham um sentido físico e com os Q robusto (Qr) e Q verdadeiros (Qv) próximos. Qv é um parâmetro de adequação do ajuste calculado incluindo todos os pontos. Qr é um parâmetro de adequação do ajuste calculado excluindo pontos não ajustados pelo modelo, definidos como amostras com incerteza maior que 4. A diferença entre Qv e Qr é uma medida do impacto de dados com altos resíduos que estão associados a medidas não confiáveis. Além disso, se as incertezas forem muito altas, resultará em valores de Qv e Qr semelhantes, dado que os resíduos são ponderados pela incerteza. A melhor solução é normalmente identificada pelo menor valor Qr ao longo do caminho (Q mínimo) e pode ser representado como o fundo de um vale no espaço multidimensional, mas devido a aleatoriedade deste caminho, partindo de diferentes pontos de partida, será encontrado um mínimo local. Para maximizar a chance de alcançar o mínimo global, o modelo deve ser executado, pelo menos, 20 vezes para desenvolver uma solução e 100 vezes para uma solução final, cada vez com um ponto de partida diferente (NORRIS et al., 2014).

Como descrito por CIANI (2016), existem alguns procedimentos que devem ser seguidos, desde a preparação dos dados, para se obter uma boa fatoração com o FMP, como identificar espécies que apresentam alta correlação entre si no banco de dados (grande colinearidade) e evitar duplicatas de mesmos compostos químicos presentes em diferentes formas (como por exemplo S ou íon sulfato). Também se faz necessário seguir alguns procedimentos propostos por (POLISSAR et al., 1998) para tratar dados faltantes e abaixo do Limite de Detecção (LD). Os dados faltantes foram substituídos por metade do LD e as incertezas estabelecidas como 4 vezes a mediana da concentração do elemento. As espécies com concentração abaixo do LD, receberam a incerteza de 5/6 do LD. As espécies acima do LD, receberam a incerteza analítica somada a 1/2 do LD. Em função do banco de dados neste projeto conter poucas amostras, optamos por seguir estes procedimentos para espécies com menos de 30 % de dados faltantes. Apenas elementos que são traçadores importantes, com mais de 30 % de dados faltantes, foram mantidos na análise. Estas considerações serão melhores explicadas na seção 3.4.2.

$$Incerteza = \begin{cases} (5/6).LD_j & se\ x_{ij} \leq LD_j \\ \sqrt{u_{ij}^2 + ((1/2).LD_j)^2} & se\ x_{ij} > LD_j \\ 4.LD_j & se\ x_{ij} = 0 \end{cases} \quad [10]$$

Outros procedimentos foram adotados antes de rodar o FMP. Quando os dados são inseridos, é importante avaliar o quanto de ruído existe nos dados das espécies químicas. Então, segundo Norris et al. (2014) temos que avaliar o parâmetro razão sinal/ruído (*Signal-to-Noise*, S/N) para cada espécie. Esse parâmetro avalia o quanto a concentração da espécie para cada amostra é maior ou menor que a respectiva incerteza. Temos que, se S/N for menor que 0,5, a espécie é eliminada e caracterizada como “Bad”, entre 0,5 e 1, a incerteza relativa da espécie é triplicada e a espécie caracterizada como “weak”, se maior do que 1, ela é caracterizada como “Strong” e não ocorrem alterações (NORRIS et al., 2014).

Conforme proposto (NORRIS et al., 2009), utilizamos dois métodos de estimativa dos erros para análise de soluções do FMP: Bootstrap (BS) e Displacement (DISP) dos elementos fatoriais. Estes métodos determinam as incertezas de erros aleatórios e de ambiguidades rotacionais nas análises do FMP. BS é um método utilizado para avaliar a variabilidade da solução do FMP. O procedimento básico do BS é selecionar

aleatoriamente blocos não sobrepostos de amostras consecutivas do banco de dados original, e criar um novo banco de dados repetindo algumas observações e descartando outras, mantendo as dimensões da matriz original. O objetivo do BS é verificar o grau de reprodutibilidade da amostragem, ou seja, se mesmo com esta “reamostragem” de dados o perfil da fonte se mantiver o mesmo, isso significa que a fonte possui assinatura confiável e os resultados são robustos. O DISP verifica a variabilidade das soluções suavizando os valores da função Q, explorando as possíveis ambiguidades da solução (BROWN et al., 2015).

2.4.2 Análise de Componentes Principais (ACP)

A Análise de Componentes Principais (ACP) é um método de análise multivariada que tem como objetivo principal a redução de dimensionalidade, ou seja, reduzir o número de variáveis na análise. Com menos variáveis, os padrões que podem existir nos dados são detectados mais facilmente.

A ACP descreve a variação de um conjunto de variáveis (x_1, x_2, \dots, x_q), em termos de um novo conjunto de variáveis não correlacionadas (y_1, y_2, \dots, y_q), sendo que cada nova variável y_i é uma combinação linear das variáveis (x_1, x_2, \dots, x_q) originais. As novas variáveis são derivadas de tal forma que a primeira componente (y_1) é responsável pela explicação da maior parcela da variação dos dados originais, a segunda componente (y_2) é responsável pela segunda maior parcela da explicação da variação dos dados originais e assim por diante. A ideia é que as primeiras componentes irão manter grande parte da variabilidade dos dados originais e dessa forma podemos utilizá-las como representantes do comportamento dos dados originais.

Em geral, a solução apresentada pela ACP é eficiente na descrição dos dados, mas raramente é fácil de interpretar. Desse modo, é muito comum rotacionar a solução encontrada na tentativa de melhorar a interpretação das componentes encontradas. Vale lembrar que o procedimento de rotação não melhora os aspectos básicos da análise, como a proporção de variabilidade explicada pela solução original.

O procedimento de rotação pode ser ortogonal ou oblíquo. Na rotação ortogonal, os fatores são mantidos ortogonais entre si e na rotação oblíqua, por outro lado, os fatores podem se correlacionar. Os procedimentos de rotação ortogonal mais comuns são o *Varimax*, *Quartimax* e *Equamax*, sendo o *Varimax* o mais utilizado. O objetivo da rotação *Varimax* é maximizar a variância das cargas para cada componente por meio do

aumento das cargas altas e a diminuição das cargas baixas. Quanto aos procedimentos de rotação oblíqua o *Direct Oblimin*, *Quartimin* e *Promax* são os mais utilizados. Mais detalhes sobre a ACP podem ser encontrados em EVERITT e HOTHORN (2011) ou JOHNSON e WICHERN (1982).

Em nosso estudo estamos trabalhando com concentrações de material particulado que são quantidades não negativas. A solução apresentada na ACP pode gerar combinações lineares com pesos negativos, o que não faz muito sentido na nossa aplicação.

A ACP necessita de uma condição mínima para obtermos resultados que possuam significado físico. Segundo HENRY (1984), o número total de amostras (N) deve satisfazer a seguinte equação [11]:

$$N > 30 + \frac{V + 3}{2} \quad [11]$$

Onde, V é o número de variáveis.

Para obtermos a contribuição das fontes pelo método ACP, extraímos os componentes principais absolutos (ACPA) a partir da matriz de loading dos fatores principais encontrados. Esse procedimento consiste em operações matriciais afim de obter-se uma matriz de *Loadings Absolutos* (L_{ik}), conforme CASTANHO (1999), em $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A equação [12] mostra estas operações:

$$L = (B' \cdot B)^{-1} \cdot B' \cdot Z \quad [12]$$

Onde B_{jk} é a matriz de *Factor Loading*, B'_{kj} é a matriz transposta de B_{jk} e Z_{ji} é a matriz de dados de concentração total normalizada pelo desvio padrão.

A partir de uma análise de regressão da matriz L, obtêm-se os coeficientes da reta (β) para cada fator. Assim, para se obter a contribuição (C) para cada fonte encontrada, basta resolver a equação [13]:

$$C_k = \frac{\bar{L}_k \cdot \beta_k}{\sum_{k=1}^p \bar{L}_k \cdot \beta_k + \beta_{const}} \quad [13]$$

Onde \bar{L}_k é a média do *factor loading* absoluto para cada fator, β_k é o coeficiente para cada fator e β_{const} é o coeficiente constante da reta para a regressão linear da matriz L.

Para a determinação dos perfis elementares absolutos aos fatores encontrados na ACP, utilizou-se o método aplicado por (KEIDING; JENSEN; HEIDAM, 1986), representado pela equação [14]:

$$a_{ik} = \frac{b_{ik} \cdot \sigma_i}{b_{(MP)k} \cdot \sigma_{(MP)}} \quad [14]$$

Onde a_{ik} é a contribuição da espécie (i) para cada fonte (k) em porcentagem da massa total para cada fonte, b_{ik} é o factor loading da espécie (i) para cada fator (k), σ_i é o desvio padrão de cada espécie (i), $b_{(MP)}$ é o factor loading da massa total do material particulado (MP) para cada fonte (k) e $\sigma_{(MP)}$ é o desvio padrão do MP.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todo o banco de dados foi considerado para a análise pelos métodos de identificação das fontes e para o estudo da influência das condições meteorológicas sobre o comportamento dos poluentes. Para análise de dispersão do poluente, utilizamos dados meteorológicos da estação IAG (2016). Para Caracterização das condições meteorológicas utilizou-se os dados de temperatura (Média, Máxima e Mínima), Umidade Relativa (UR) e Precipitação, do Banco de Dados Meteorológicos para Ensino e Pesquisa (BDMEP), desde o ano de 1981, pertencente ao Instituto Nacional de Meteorologia (INMET). A estação do INMET utilizada para obtenção dos dados meteorológicos foi a do Mirante de Santana, em São Paulo, Latitude 23,5° Sul e 46,62° Oeste, a 792 metros de altitude em relação ao nível do mar. Para estudar as relações entre os gases presentes na região amostrada com a radiação ultravioleta e com o PNC (Particle Number Concentration, número total de partículas na faixa de 9 a 450 nm), utilizamos os valores horários de concentrações dos gases (O_3 , NO, NO_2 e NO_x) e UV medidos pela CETESB. Os dados de concentração destes gases foram obtidos da estação de Qualidade do ar da CETESB USP que se encontra na USP, a 500m do ponto de amostragem do material particulado (no terraço do IAG). Os dados de radiação UV foram obtidos na estação próxima à Ponte dos Remédios (CETESB R) a aproximadamente 7 Km ao Norte do ponto de amostragem. As estações foram escolhidas pela proximidade e por terem dados relevantes para o estudo dos poluentes.

Abaixo segue um mapa (Figura 14) do ponto de amostragem e das estações de qualidade do ar:

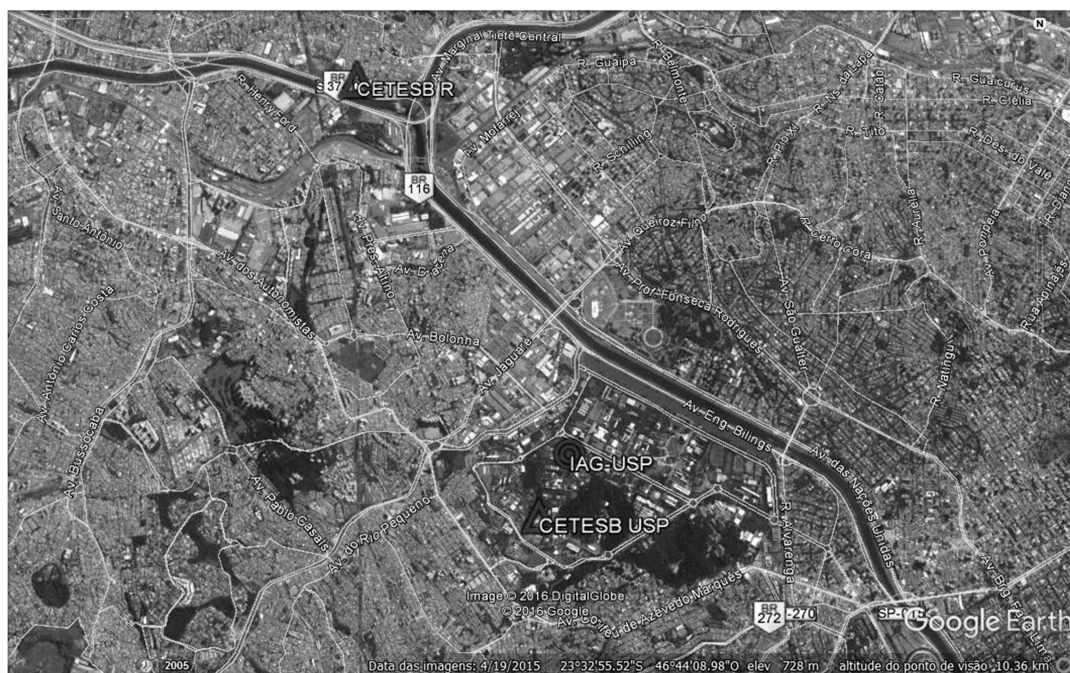


Figura 14. Local de amostragem, localizado na região oeste da cidade de São Paulo. No ponto marcado IAG-USP ($23^{\circ}33'33.67''S$; $46^{\circ}44'0.32''O$, a 730m de altitude em relação ao nível do mar) localiza-se a estação amostradora, no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas. Os triângulos indicam as Estações de monitoramento de qualidade do ar da CETESB de onde foram considerados os dados de monitoramento de poluentes regulamentados. Vias expressas e rodovias principais estão em amarelo.

3.1 Caracterização das condições meteorológicas

As condições meteorológicas da região estudada foram determinadas a partir de algumas variáveis climáticas, como precipitação (mm), temperatura ($^{\circ}C$) e umidade relativa (%). Na figura 15 pode-se observar as médias mensais da cidade de São Paulo, entre o período de 1981 e 2015, e para o ano de 2016, que contém os meses de agosto e setembro, representativos do período de amostragem. Para o mês de agosto de 2016, a precipitação acumulada total, em 6 dias de chuva, foi de 82 mm (46 mm foi somente no dia 21/08/2016), 2,4 vezes maior que a média de precipitação total acumulada, para este mês, dos últimos 35 anos, de 5 dias de chuva e 34 mm. Apesar disso, pode-se considerar que foi um mês seco em comparação com os meses das estações chuvosas. As temperaturas média, máxima e mínima, em 2016, foram, respectivamente, de $18,1 (\pm$

3,3) °C, 24,3 (\pm 4,4) °C e 13,0 (\pm 2,4) °C, portanto, mantendo-se próximas às temperaturas média, máxima e mínima climatológicas.

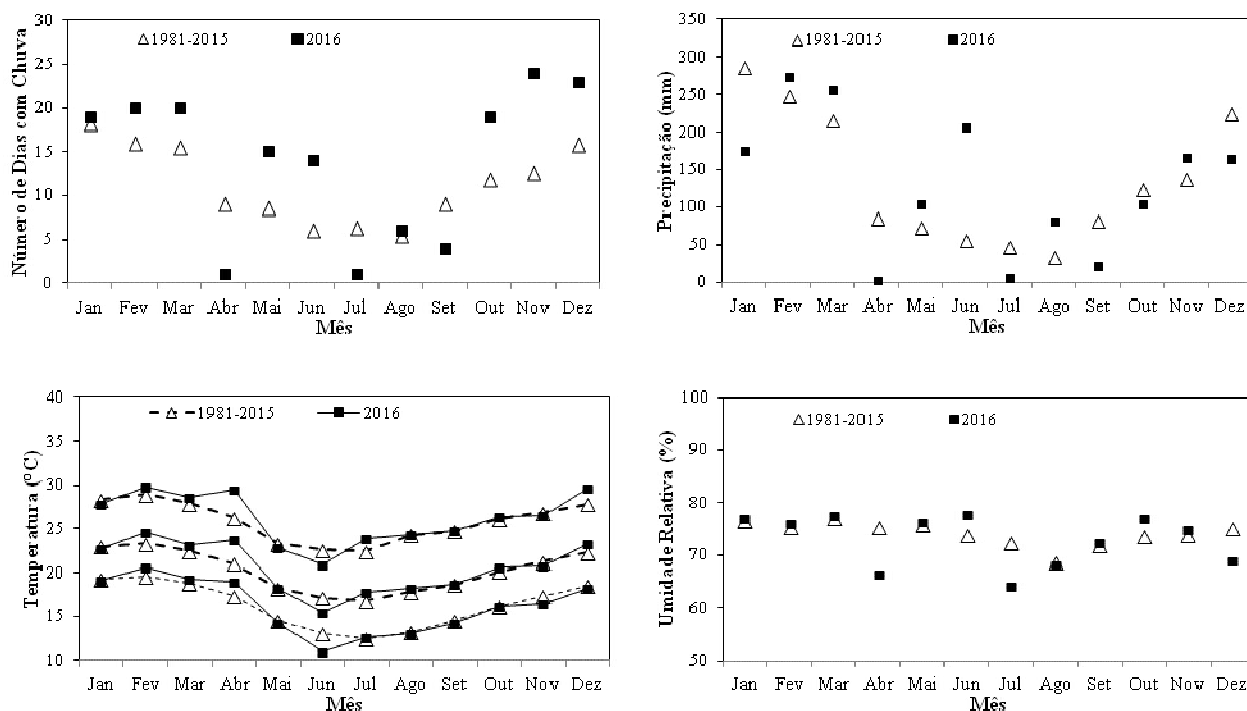


Figura 15. Médias mensais de número de dias de chuva, precipitação acumulada total, temperatura máxima, média e mínima, e umidade relativa (UR), para o período de 1981 a 2015 e o ano de 2016.

A UR, em agosto de 2016, foi de 68 (\pm 15) %, abaixo da média de UR nos últimos anos. Somente o mês de julho foi menos úmido, o que também indica um período seco.

Para o mês de setembro, a precipitação acumulada total em 2016, em 4 dias com chuva, foi de 22 mm, 3,7 vezes menor que a média de precipitação acumulada total nos últimos anos, em 9 dias de chuva totalizando 83 mm. O mês de setembro de 2016 foi o terceiro mês mais seco deste ano, em comparação com todos os meses do ano. As temperaturas média, máxima e mínima, foram, respectivamente, de 18,6 (\pm 2,8) °C, 24,7 (\pm 4,2) °C e 13,3 (\pm 2,4) °C, que também se mantiveram próximas das médias dos últimos anos. A UR, em 2016, foi de 72 (\pm 12) %, muito próxima da média de UR nos últimos anos, o que também caracteriza um período seco, em comparação com os meses das estações chuvosas.

Estas condições meteorológicas favorecem potencialmente o aumento da concentração de poluentes, consequência da baixa temperatura e UR, e pouca precipitação, que

indicam menor atividade convectiva e baixa remoção de poluentes por formação de nuvens e por chuva.

3.2 Concentrações do MP_{2,5}, do BC e Elementos-traço

A concentração média de MP_{2,5} foi de 18,6 ($\pm 12,5$) $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e a concentração média de BC foi de 1,9 ($\pm 1,5$) $\mu\text{g}/\text{m}^3$. A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda que a concentração média anual de MP_{2,5} não ultrapasse 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (OMS 2005). Para o período amostrado, se fosse uma média anual, teríamos ultrapassado esta recomendação. Outra recomendação é que a concentração não ultrapasse 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em mais que 1% das amostragens. Considerando o período de 1 ano (365 dias), 4 dias desta ultrapassagem seria considerado fora desta recomendação. No nosso caso, em 43 dias de amostragens, houve ultrapassagens desta em 9 dias em apenas 1 mês, significando que neste quesito ficamos fora da diretriz recomendada pela OMS. Isto evidencia que o período de inverno apresenta um estado crítico para a poluição atmosférica.

Ainda não temos padrões nacionais para regulamentação do MP_{2,5}, mas no Estado de São Paulo, ele foi definido e determina atualmente que a concentração média anual não ultrapasse 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e que a concentração não ultrapasse 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ em 24h (CETESB, 2017). No nosso caso não houve ultrapassagem desta média anual, mas em 1 dos 43 dias amostrados, dia 28 de agosto de 2016, houve ultrapassagem do padrão de 24h, quando a concentração foi de 63,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Na figura 16, apresentamos os gráficos de variação temporal da concentração do MP_{2,5} e do BC, e na figura 17, precipitação, UR e temperatura. Ambas as figuras possuem dois períodos de análise, Diurno e Noturno, para avaliar as diferenças entre períodos com maior processos fotoquímicos e períodos noturnos. O período diurno está contido entre as 7h-19h e o noturno das 19h-7h. Nota-se, nos gráficos de concentração do MP_{2,5} e do BC, a influência da altura da Camada Limite Planetária (CLP), compreendida como uma região de acúmulo de poluentes (JACOBSON, 2002). No período noturno por apresentar condições de atmosfera mais estável em comparação com o período diurno, tende a ocorrer um aumento da concentração destes poluentes. Outro fator que podemos adicionar a esta análise, são os dias que apresentaram alguma precipitação, quando nota-se uma redução na concentração dos poluentes, devido ao efeito de deposição úmida (SEINFELD; PANDIS, 2006) pela interação das gotas de chuva com estes poluentes e pela diminuição da atividade de ressuspensão do solo e pavimento.

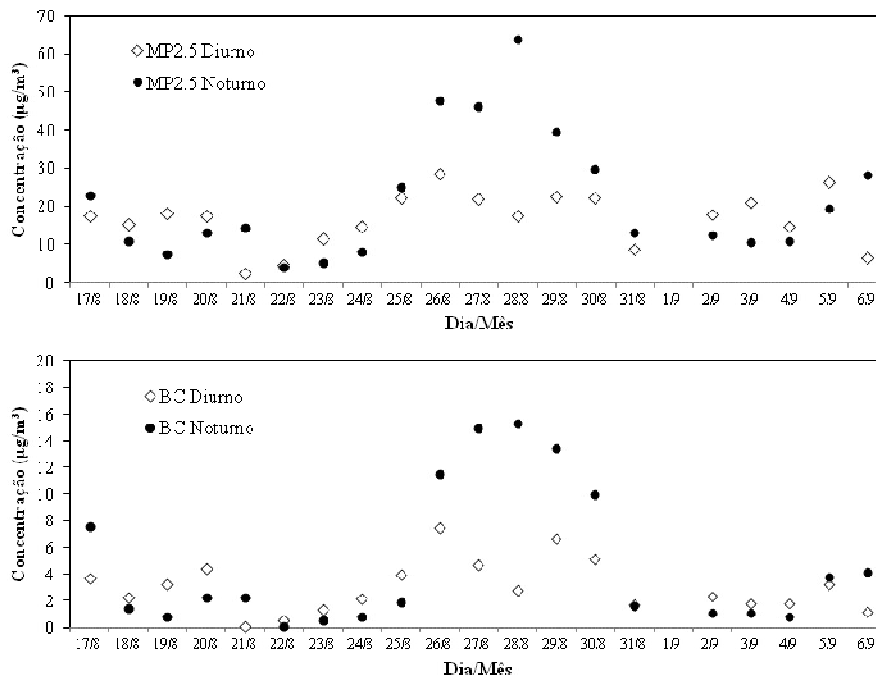


Figura 16. Variação da Concentração de $MP_{2.5}$ e BC, para os períodos Diurno (Linha sólida) e Noturno (Linha tracejada).

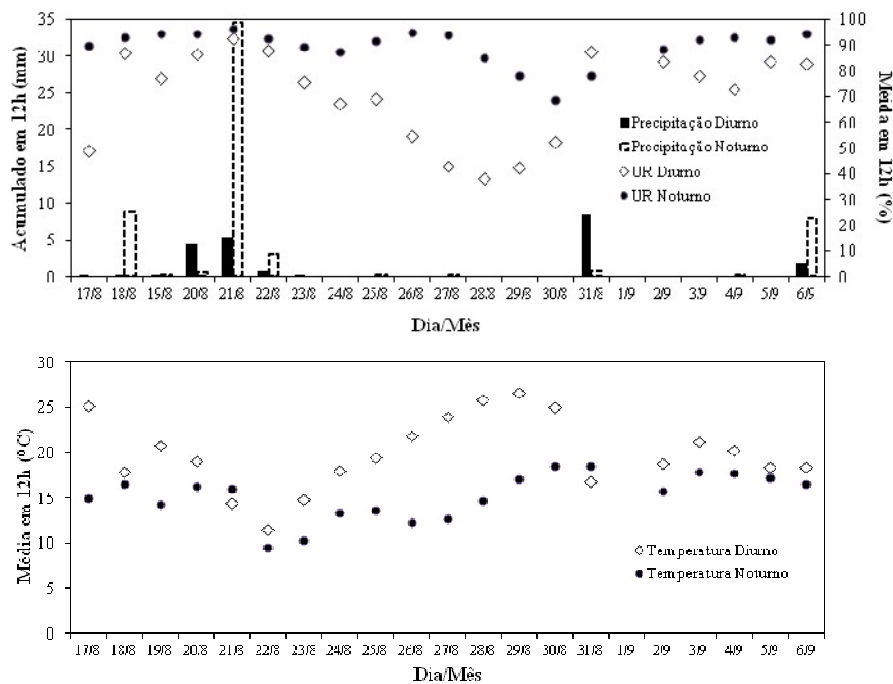


Figura 17. Acima, variação da precipitação acumulada diária (em mm) e variação da UR (em %); abaixo, variação da temperatura média (em $^{\circ}C$). Ambos os gráficos apresentam dados para os períodos diurno e noturno.

Para comparação entre as medidas do MOUDI e do Partisol, somou-se os estágios do MOUDI que representam a fração de $MP_{2,5}$. Na tabela 7 pode-se observar as concentrações de $MP_{2,5}$ e BC para as datas e horários comuns. Somamos as concentrações dos estágios S5 ao AF, representando as partículas de diâmetro aerodinâmico menores que $1,8 \mu\text{m}$ e que consideramos neste trabalho como a fração fina das concentrações obtidas pelo MOUDI (Tabela 5). Isso porque não existe o diâmetro de corte para o MOUDI equivalente à fração de $2,5 \mu\text{m}$, e se o estágio S4, de $3,2 \mu\text{m}$, fosse acrescentado, estaríamos somando partículas da fração de aerossol de tamanhos maiores.

Tabela 7. Concentração média, obtida pelo MOUDI e pelo Partisol, para comparação entre os dois tipos de amostragem. A concentração média de $MP_{2,5}$, para o MOUDI, foi considerada a soma dos estágios de S5 até AF.

Data Hora	MOUDI ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		Partisol ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
	$MP_{2,5}$	BC	$MP_{2,5}$	BC
24/08/2016 07:00	24	0,58	7,8	0,60
24/08/2016 19:00	33	1,1	14	1,4
25/08/2016 07:00	39	1,6	25	1,2
25/08/2016 19:00	48	2,3	22	2,2
26/08/2016 07:00	46	3,1	48	4,8
26/08/2016 19:00	29	1,8	28	3,5
27/08/2016 07:00	40	3,5	46	5,6
29/08/2016 19:00	36	2,0	22	3,2
30/08/2016 19:00	29	1,4	22	2,7
01/09/2016 19:00	22	1,0	9,7	1,3
02/09/2016 07:00	20	0,60	12	0,78
02/09/2016 19:00	24	1,1	18	1,5

Pode-se observar que as concentrações de $MP_{2,5}$ do MOUDI estão, na maioria das vezes, maiores que as do Partisol. Já as concentrações de BC estão menores, devido a distribuição do material no filtro não ser homogênea, o que leva a sobreposição de partículas de BC e maior refletância dos espaços do filtro sem o material. Provavelmente os filtros para cada estágio do MOUDI estejam coletando um pouco mais de material particulado do que o esperado de acordo com o D50 do equipamento. Deve-se salientar que não há condições para a realização de uma verificação e calibração do MOUDI. A correlação entre as medidas de $MP_{2,5}$ é moderada e a de BC é alta (Figura 18), nos dois equipamentos, mas para ambos existem diferenças nas concentrações, o que pode ser devido a diferença entre os filtros utilizados no MOUDI e no Partisol (policarbonato e teflon) e o diâmetro de corte.

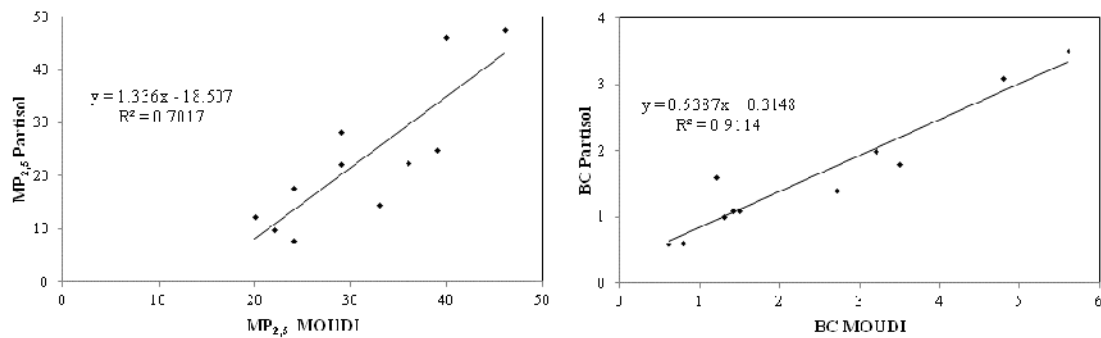


Figura 18. Gráfico de dispersão entre o MP_{2,5} e o BC coletados pelo partisol e pelo MOUDI. Nos gráficos foram incluídas também as retas de correlação.

Na tabela 8, tem-se as concentrações de MP_{2,5}, BC e Elementos-traço para os estágios considerados como a fração fina do MOUDI. As concentrações dos compostos foram obtidas pelas técnicas EDX e Cromatografia iônica.

Tabela 8. Concentração Média (Conc.) e Desvio Padrão (Desv.) para os elementos químicos medidos por EDX, ânions e cátions medidos por CI, além das concentrações de BC e MP_{2,5}, e da fração fina das amostras MOUDI, de estágios S10 a S5. As espécies sem média e desvio padrão, são as que tinham mais de 25% de dados faltantes.

Espécies	S5 (µg/m ³)		S6 (µg/m ³)		S7 (µg/m ³)		S8 (µg/m ³)		S9 (µg/m ³)		S10 (µg/m ³)	
	Média	Desv.Pad	Média	Desv.Pad	Média	Desv.Pad	Média	Desv.Pad	Média	Desv.Pad	Média	Desv.Pad
PM2.5	3,7	1,8	4,7	2,9	5,8	2,1	4,7	1,9	3,6	1,6	3,0	1,4
BC	0,040	0,040	0,093	0,089	0,27	0,17	0,31	0,21	0,31	0,19	0,26	0,14
Na	0,071	0,041	0,056	0,049	0,049	0,033	-	-	0,056	0,034	0,035	0,022
Al	0,011	0,010	0,0066	0,0041	-	-	-	-	-	-	-	-
Si	0,054	0,021	0,042	0,018	0,030	0,018	0,023	0,010	0,0138	0,0062	0,014	0,010
P	0,0015	0,0014	0,0083	0,0104	0,0082	0,0074	0,0035	0,0038	0,0017	0,0017	0,0012	0,0015
S	0,062	0,056	0,38	0,40	0,49	0,31	0,24	0,12	0,100	0,038	0,049	0,016
Cl	0,015	0,022	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K	0,0130	0,0050	0,029	0,019	0,078	0,064	0,063	0,055	0,040	0,034	0,017	0,016
Ca	0,0186	0,0076	0,0099	0,0065	0,0047	0,0029	-	-	-	-	-	-
Ti	0,0024	0,0014	0,00151	0,00093	0,00073	0,00056	0,00023	0,00018	-	-	-	-
Mn	0,00110	0,00090	0,0011	0,0011	0,00089	0,00115	0,00045	0,00026	0,00083	0,00170	0,00089	0,00162
Fe	0,046	0,047	0,039	0,053	0,027	0,058	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	0,0041	0,0068	0,0023	0,0025	-	-	-	-
Zn	0,019	0,037	0,017	0,030	0,0086	0,0097	0,0048	0,0037	0,0030	0,0022	0,00134	0,00086
Br	-	-	-	-	0,00106	0,00087	0,00077	0,00084	-	-	-	-
Pb	-	-	0,0013	0,0022	0,0014	0,0018	0,0010	0,0011	0,00058	0,00065	0,00022	0,00017
Na⁺	0,116	0,059	0,081	0,057	0,067	0,091	0,039	0,018	0,038	0,021	0,071	0,058
NH₄⁺	0,11	0,18	0,36	0,39	0,40	0,39	0,20	0,19	0,13	0,16	0,11	0,17
K⁺	0,042	0,036	0,071	0,047	0,105	0,067	0,098	0,055	0,066	0,035	0,070	0,065
Mg²⁺	0,066	0,031	0,057	0,024	0,048	0,018	0,042	0,016	0,041	0,015	0,038	0,013
Ca²⁺	0,22	0,10	0,22	0,12	0,209	0,087	0,172	0,071	0,145	0,063	0,121	0,047
F⁻	0,0045	0,0035	0,0057	0,0093	0,012	0,023	0,0038	0,0021	0,0032	0,0010	0,0067	0,0095
Cl⁻	0,068	0,023	0,061	0,019	0,054	0,016	0,055	0,018	0,056	0,018	0,070	0,041
NO₃⁻	0,181	0,076	0,128	0,048	-	-	-	-	-	-	-	-
SO₄²⁻	0,25	0,13	0,85	0,84	0,85	0,56	0,49	0,25	0,28	0,12	0,217	0,081
C₂O₄²⁻	0,058	0,026	0,063	0,038	0,058	0,029	0,055	0,023	0,054	0,022	0,054	0,024

Na tabela 9, tem-se as concentrações de MP_{2,5}, BC e Elementares para as concentrações obtidas pelo Partisol. As concentrações Elementares foram obtidas por EDX.

Tabela 9. Concentração Média (Conc.) e Desvio Padrão (Desv.) para os elementos químicos, BC e MP_{2,5}, do Partisol. As espécies sem Conc. e Desv., são as que tinham mais de 25% de dados faltantes.

Espécie	Média (µg/m ³)		Noturno (µg/m ³)		Diurno (µg/m ³)	
	Conc.	Desv.	Conc.	Desv.	Conc.	Desv.
MP _{2,5}	18,6	12,4	21,3	16,0	16,0	7,0
BC	1,9	1,5	2,2	1,9	1,69	0,85
Na	0,27	0,24	0,26	0,15	0,28	0,30
Al	0,074	0,065	0,072	0,064	0,076	0,068
Si	0,18	0,15	0,17	0,16	0,19	0,14
P	0,040	0,036	0,040	0,038	0,039	0,033
S	1,9	1,3	2,0	1,4	1,8	1,3
Cl	0,14	0,22	0,20	0,24	0,079	0,176
K	0,34	0,30	0,38	0,38	0,30	0,21
Ca	0,061	0,039	0,059	0,048	0,064	0,030
Ti	0,0088	0,0064	0,0088	0,0070	0,0089	0,0060
V	0,00126	0,00069	-	-	0,00114	0,00056
Mn	0,0051	0,0053	0,0034	0,0026	0,0067	0,0067
Fe	0,21	0,23	0,18	0,15	0,24	0,29
Ni	0,0025	0,0055	0,0014	0,0021	0,0037	0,0076
Cu	0,021	0,028	0,025	0,036	0,018	0,020
Zn	0,076	0,145	0,063	0,058	0,089	0,196
Br	0,0069	0,0091	0,0095	0,0117	0,0042	0,0039
Pb	0,0069	0,0104	0,0072	0,0087	0,0066	0,0119

Pode-se notar a diferença nas concentrações do MP_{2,5}, do BC e de alguns elementos traçadores, entre os períodos diurnos e noturnos. O MP_{2,5}, BC apresentam maiores concentrações no período noturno, devido às condições meteorológicas, neste período, não favorecerem a dispersão do poluente, como a temperatura mais baixa e ventos menos intensos. A CLP é mais baixa no período noturno e apresenta menor turbulência, resultando no aumento da concentração do poluente a partir da emissão do pico noturno de trânsito. A concentração da maioria dos elementos traçadores, de fonte de combustão, aumentam no período noturno pelo mesmo motivo discutido, como o S, K, P, Br e etc. Alguns elementos aumentam sua concentração no período diurno por constituírem parte da composição de fontes de poeira de solo e pavimento como o Al, Ti, Ca, Fe e etc., pois no período diurno há o aumento da emissão pelo vento mais turbulento e intenso, e pela maior circulação de veículos. Tem-se elementos que também são traçadores de fontes veiculares além da exaustão, como aqueles associados ao desgaste mecânico das próprias peças que os constituem e desgaste de freios e pneus. Alguns dos elementos emitidos por essas fontes veiculares também estão presentes na

fonte solo, e por isso, acabam tendo uma correlação com o efeito diurno de ressuspensão e, assim, tem-se o aumento de sua concentração neste período. Esses efeitos serão discutidos na seção 3.6 (Identificação das Fontes).

3.3 Caracterização dos compostos gasosos medidos no período e distribuição de tamanho em número de partículas

Na figura 19, podemos observar a evolução horária de alguns precursores do O_3 , como o NO , o NO_2 , o CO e do próprio O_3 .

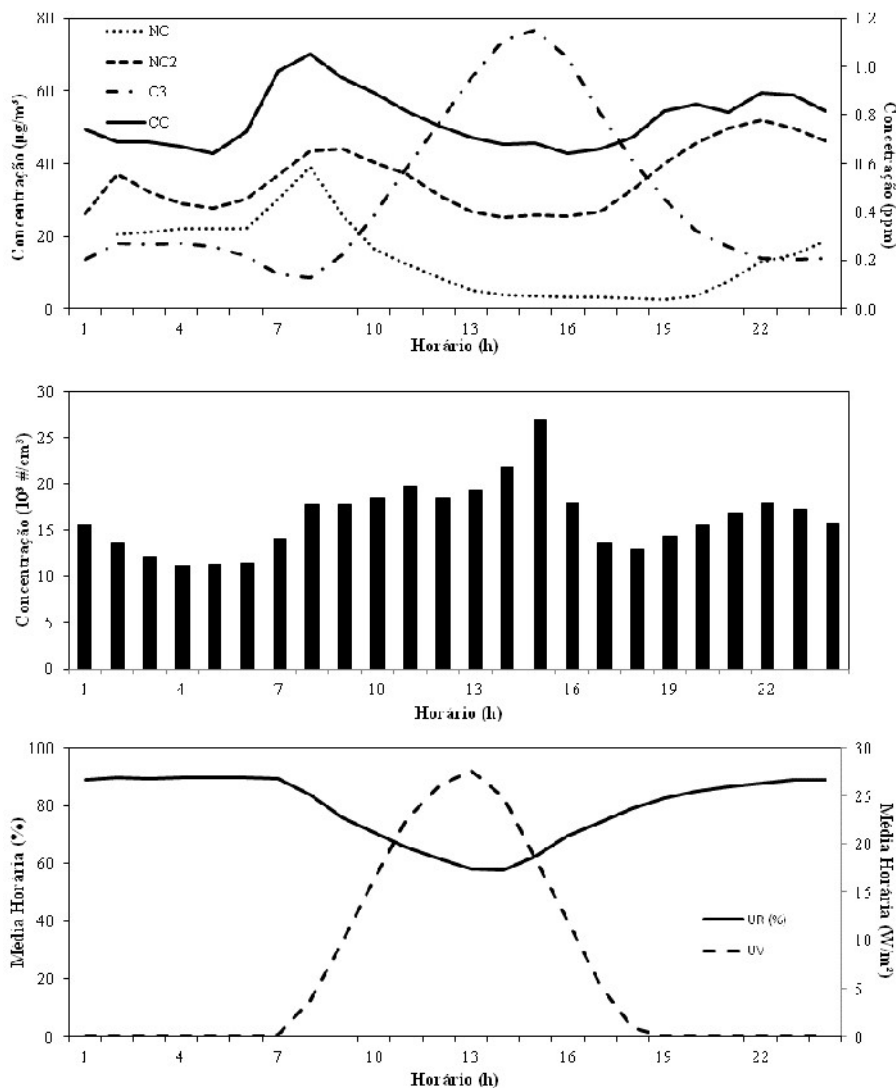


Figura 19. De cima para baixo: Evolução da concentração de NO , NO_2 , O_3 e CO ; Variação da Média da Concentração do Número de Partículas (PNC); Variação Horária da Radiação Ultravioleta (UV) e Umidade Relativa (UR). Os gráficos referem-se aos valores médios horários durante todo período de amostragem.

O monóxido de carbono (CO) é um traçador de queima de combustíveis e de biomassa (FINLAYSON-PITTS; PITTS JR, 2000), e por ser menos reativo, também pode ser utilizado para representar a influência dos parâmetros meteorológicos na dispersão dos poluentes. Os óxidos de nitrogênio (NO_x) e o CO são emitidos em São Paulo por atividades humanas e por veículos automotores. Em áreas urbanas, sob condições meteorológicas estáveis (pouca turbulência vertical), estes poluentes tendem a acumular na CLP, e com a ação da radiação solar (UV), eles sofrem reações fotoquímicas.

No começo da manhã, inicia-se a queima de combustíveis pelo setor de transporte para deslocamento de mercadorias e de pessoas ao trabalho, mostrando um pico em torno das 7-9h da manhã. A medida que a radiação solar torna-se mais intensa, parte do NO, NO₂ e Compostos orgânicos voláteis (COV) reagem produzindo O₃ e outros poluentes, com a máxima do ozônio ocorrendo em torno das 14-15h na maioria das estações da Rede Telemétrica da CETESB localizadas na Cidade de São Paulo; no interior do Estado o comportamento é diferente. Há uma diferença no horário de máximo de ocorrência do ozônio em função da emissão local dos precursores e também do transporte de outros locais. Durante este intervalo de tempo, também são produzidas muitas partículas na moda de nucleação, que são formadas pela condensação de vapores quentes emitidos durante o processo de combustão e por nucleação de espécies químicas presentes no ar, que formam partículas novas. Por causa de seu tamanho pequeno, estas raramente contam com mais de poucos por cento da massa total de partículas transportadas pelo ar. A redução da quantidade de partículas na moda de nucleação é devido principalmente ao processo de coagulação com partículas maiores e pela redução na emissão pela queima de combustíveis, por diminuir a densidade de veículos após a hora do rush. No gráfico da variação do PNC (figura 19), temos a contagem de partículas totais na moda de nucleação e Aitken, onde observa-se que o número de partículas continua aumentando mesmo com a coagulação e condensação. No segundo horário do rush (à tarde), se reinicia a produção de partículas da moda de nucleação e Aitken. Acredita-se que a formação de partículas secundárias esteja relacionada com a grande concentração de COV que torna a atmosfera de São Paulo NO_x dependente nos horários de grande circulação de veículos. Esses COV competem para a formação de ozônio e de aerossóis orgânicos secundários (AOS).

Para conferir maior robustez ao banco de dados de concentrações elementares e iônicas, foi necessário criar um protocolo para tratar os dados faltantes. Para tanto, espécies com

mais de 20 % de dados faltantes foram eliminadas das análises estatísticas. Apesar disso, alguns elementos que são bons traçadores, com mais de 20 % de dados faltantes, não foram excluídos da análise antes de observar seu comportamento na ACP e no FMP. Contudo, devido à escassez de dados e para que as metodologias ACP e FMP apresentassem resultados mais precisos, optamos por não excluir as amostras com alguma espécie faltante, mas substituir estes dados por metade do Limite de Detecção (LD) (POLISSAR et al., 1998).

O MOUDI foi dividido em três grupos, um de S5 a S10, todos os estágios da fração fina com exceção do AF, um de S8 a S10, de 0,1 a 0,32 μm , e um de S5 a S7, de 0,56 a 1,8 μm . O AF foi retirado das análises, pois, as concentrações de algumas espécies que não apresentam altas concentrações na fração ultrafina (Figura 20 – Al, Ca, Si, Ti e Fe), foram altas, o que não pode ser explicado em termos das fontes de emissão. Esta separação em grupos foi feita, pois, as fontes poluidoras emitem partículas com perfis de tamanhos característicos, além destas também sofrerem transformações na atmosfera e, por consequência, alteram-se seus tamanhos (SOUTO-OLIVEIRA et al., 2016). Estes dois grupos apresentaram melhor explicação aos perfis das fontes por englobar elementos com frações de tamanhos similares.

Na tabela 10 tem-se o Limite de Detecção (LD) e a porcentagem dos dados faltantes, para cada espécie e para cada equipamento. Para o grupo MOUDI S8 a S10, as espécies Al, Cl, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Se, Br, NO_3^- , foram excluídas das análises, por terem mais de 20 % de dados faltantes. Para o MOUDI S5 a S7, as espécies Al, Cl, V, Cr, Ni, Cu, Se, Br, NO_3^- , também foram excluídos. Para os dados do Partisol, somente o Cr tem mais de 20 % de dados faltantes e sendo excluído das análises.

Tabela 10. Limite de Detecção (LD), em µg/amostra, para cada espécie determinada pelo EDX. Porcentagem de dados faltantes para o MOUDI e Partisol determinados pelo EDX. Para o MOUDI são apresentados os dados faltantes obtidos pela CI.

Espécies	LD	Dados Faltantes			Partisol
		MOUDI S5 a S10	MOUDI S8 a S10	MOUDI S5 a S7	
Na	2,3	20%	22%	10%	5%
Al	0,34	42%	80%	35%	12%
Si	0,15	0%	0%	0%	0%
P	0,082	17%	13%	5%	2%
S	0,054	1%	0%	0%	0%
Cl	0,037	43%	80%	50%	9%
K	0,022	0%	0%	0%	0%
Ca	0,019	15%	58%	0%	0%
Ti	0,016	11%	37%	2%	0%
V	0,016	67%	55%	53%	9%
Cr	0,016	86%	87%	82%	40%
Mn	0,017	13%	18%	2%	2%
Fe	0,017	26%	73%	10%	0%
Ni	0,019	75%	73%	67%	9%
Cu	0,019	49%	35%	52%	0%
Zn	0,019	2%	0%	0%	0%
Se	0,022	87%	82%	82%	12%
Br	0,023	60%	40%	42%	5%
Pb	0,053	40%	17%	22%	0%
Na ⁺	0,0031	1%	2%	0%	-
NH ₄ ⁺	0,0013	1%	2%	0%	-
K ⁺	0,00012	1%	2%	0%	-
Mg ²⁺	0,0031	1%	2%	0%	-
Ca ²⁺	0,0031	1%	2%	0%	-
F ⁻	0,00060	16%	18%	12%	-
Cl ⁻	0,016	5%	12%	2%	-
NO ₃ ⁻	0,034	33%	62%	20%	-
SO ₄ ²⁻	0,0031	1%	2%	0%	-
C ₂ O ₄ ²⁻	0,0031	1%	2%	0%	-

Na figura 20 tem-se a distribuição de tamanho para algumas das espécies presentes no MP coletado pelo MOUDI. Nota-se a correlação entre os perfis dos elementos químicos que são traçadores das mesmas fontes, como os traçadores da fonte de poeira de solo e ressuspensão de pavimentos: Al, Ca, Si e Ti. Eles apresentam picos nas modas de partículas grossas, correspondendo às frações grossas entre S1 e S4. Alguns elementos possuem dois ou mais picos por, provavelmente, serem emitidos por várias fontes e/ou por atuação de processos secundários (PEREIRA et al., 2017). Fe, Mn, P, K e Cr podem ser emitidos por fontes veiculares e queima de biomassa em tamanhos diversos, mas também podem sofrer processos secundários, de aglutinação e/ou condensação de gás-partícula e modificar seus tamanhos e suas estruturas moleculares. Cu, Zn, Br, Pb, S e BC apresentam picos na moda de acumulação, são gerados por processos de combustão e conversão gás-partícula, o que as leva à frações mais finas, destacando-se que o BC é

emitido de forma primária majoritariamente e pode servir de substrato para a condensação de outros compostos.

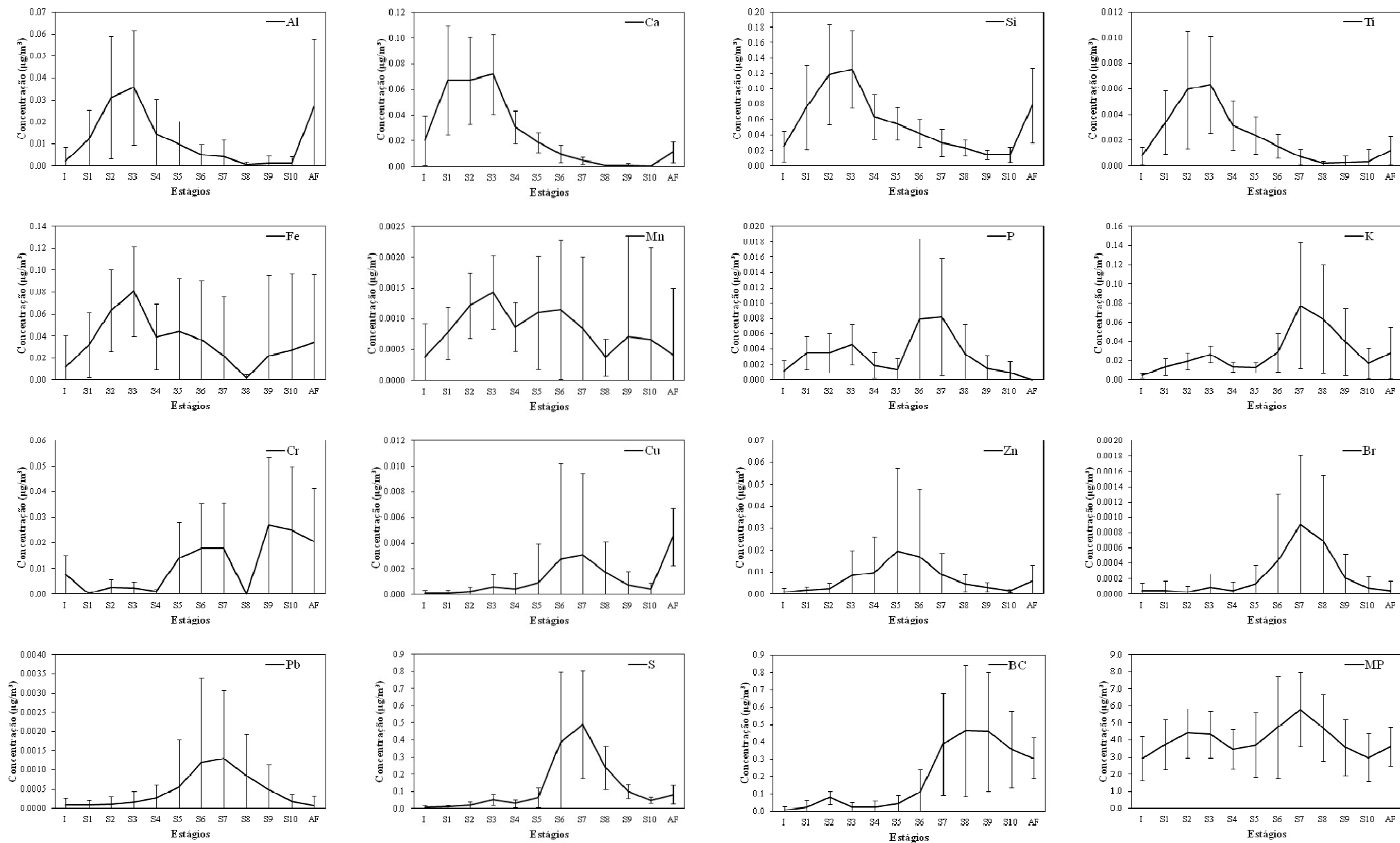


Figura 20. Distribuição de tamanho para algumas das espécies presentes no MP coletado com o MOUDI. Cada gráfico mostra a concentração para cada espécie pelos Estágios do MOUDI, de I (Inlet) até o AF (After Filter).

3.4 Fechamento Químico de Massa

Foi feito o Fechamento Químico de Massa (FQM) para as concentrações elementares, BC e MP_{2,5}, seguindo o procedimento indicado por (SILLANPÄÄ et al., 2006). Essa técnica avalia se as concentrações medidas explicam a concentração da massa total do material particulado coletado e as fontes relativas. A soma das estimativas das concentrações elementares não deve ultrapassar a concentração da massa total. Na tabela 11, pode-se ver as equações de balanço para cada componente na sua forma molecular. Grande parte dos elementos medidos faz parte de uma molécula oxidada. Fizemos uma adaptação para essa metodologia, que foi considerar o *Elemental Carbon* (EC) como Black Carbon (BC) por não termos medidas de EC. O Material Particulado Orgânico (MPO), que equivale a 1,4 vezes do *Organic Carbon* (OC) também não foi medido. A estimativa de concentração molar dos compostos foi obtida com a relação entre as Massas Molares dos óxidos e a Massa Elementar medida por EDX.

Tabela 11. Equações de balanço para calcular o FQM segundo procedimento descrito por SILLANPÄÄ (2006). As concentrações elementares das espécies químicas foram obtidas pelo EDX.

Componente	Abreviação	Fórmula
Sulfato não marinho	Nss-SO ₄ ²⁻	[Nss-SO ₄ ²⁻] = [SO ₄ ²⁻] - 0.246 x [Na ⁺]
Nitrato	NO ₃	
Amônio	NH ₄ ⁺	
Sal Marinho	*SM	[SM] = 3.248 x [Na ⁺]
Solo solúvel em água	SSA	[SSA] = [Fe ₂ O ₃]+[Al ₂ O ₃]+[CaO]+[K ₂ O]
Solo insolúvel em água	SIA	[SAI] = [Fe ₂ O ₃]+[SiO ₂] + [Al ₂ O ₃]+[CaO]+[CaCO ₃]+[K ₂ O]-[SSA]
Outros elementos	OE	[OE] = [P] + [Ti] + [Mn] + [V] + [Cu] + [Zn] + [Br] + [Pb] + [Cr]
Black Carbon	BC	
Material particulado orgânico	MPO	[MPO] = 1.4 x [OC]
Material indefinido	MI	[MI] = [MP _{2,5}] - [Σ componentes identificados do MP _{2,5}]

*SM foi utilizado Na⁺ obtido pelo método de Cl.

Na tabela 12, apresentam-se os compostos medidos na forma oxidada e ainda o Balanço de Massa, com seus respectivos desvios padrões, para os estágios da moda fina do MOUDI. Considerando a fração fina, as concentrações medidas explicaram, em média, 47% da massa coletada, o que significa que mais de 50 % da massa pode conter Compostos orgânicos (Corg), íons e água, o que está em acordo com outros trabalhos como em (JUNIOR, 2015; PEREIRA et al., 2017).

Tabela 12 Concentração média (Conc.) e Desvio padrão (Desv.), para cada um dos estágios e o Total (S5 a S10), medidos pelo MOUDI e a porcentagem estimativa da concentração de MP_{2,5} explicada pelo balanço de massa.

Componente	S5 (µ/m ³)		S6 (µ/m ³)		S7 (µ/m ³)		S8 (µ/m ³)		S9 (µ/m ³)		S10 (µ/m ³)		Total (µ/m ³)	
	Conc.	Desv.	Conc.	Desv.	Conc.	Desv.	Conc.	Desv.	Conc.	Desv.	Conc.	Desv.	Conc.	Desv.
MP_{2,5} medido	3,7	1,9	4,7	3,0	5,8	2,2	4,7	2,0	3,6	1,6	3,0	1,4	4,2	2,2
NSS SO₄²⁻	0,17	0,17	1,1	1,2	1,5	0,9	0,71	0,38	0,29	0,12	0,14	0,05	0,65	0,82
NO₃	0,16	0,09	0,10	0,07	0,082	0,071	0,062	0,098	0,041	0,068	0,061	0,089	0,085	0,090
NH₄⁺	0,11	0,19	0,36	0,40	0,40	0,40	0,19	0,19	0,13	0,16	0,11	0,18	0,22	0,29
SM*	0,38	0,20	0,26	0,19	0,22	0,30	0,12	0,07	0,12	0,07	0,23	0,19	0,22	0,20
Fe₂O₃	0,13	0,14	0,10	0,15	0,062	0,155	0,0041	0,0093	0,062	0,210	0,078	0,199	0,073	0,159
Al₂O₃	0,034	0,004	0,031	0,011	0,028	0,015	0,022	0,017	0,030	0,011	0,027	0,014	0,029	0,013
CaO	0,026	0,011	0,014	0,009	0,0066	0,0041	0,00094	0,00114	0,0012	0,0020	0,00045	0,00098	0,0082	0,0111
K₂O	0,031	0,012	0,069	0,048	0,19	0,16	0,15	0,14	0,10	0,08	0,042	0,039	0,096	0,109
SSA	0,22	0,15	0,22	0,17	0,28	0,24	0,18	0,13	0,19	0,27	0,15	0,21	0,21	0,20
SiO₂	0,12	0,05	0,090	0,039	0,064	0,039	0,049	0,023	0,030	0,014	0,030	0,022	0,063	0,045
CaCO₃	0,047	0,019	0,025	0,017	0,012	0,007	0,0017	0,0020	0,0022	0,0036	0,00080	0,00174	0,015	0,020
SIA	0,16	0,06	0,11	0,05	0,076	0,044	0,051	0,024	0,032	0,015	0,031	0,022	0,078	0,061
OE	0,060	0,100	0,052	0,077	0,034	0,029	0,017	0,014	0,013	0,016	0,0055	0,0033	0,030	0,056
BC	0,040	0,040	0,093	0,089	0,27	0,17	0,31	0,21	0,31	0,19	0,26	0,14	0,21	0,18
MP_{2,5} estimado no														
Balanço de Massa	1,7		2,7		3,2		1,9		1,3		1,2		2,0	
MI + (MPO)	2,0		2,1		2,6		2,8		2,2		1,8		2,3	
Porcentagem do														
MP_{2,5} explicado	45%		57%		55%		40%		38%		39%		47%	

Como será discutido em mais detalhes na seção 3.6, as fontes veiculares e de queima de biomassa, apresentam as maiores contribuições para a concentração de poluentes, na região estudada. Além disso, os poluentes emitidos por estas fontes, contribuem com a massa nos menores tamanhos na fração fina, ou seja, os estágios S8 a S10. Contudo, a massa explicada para a fração fina de S5 a S7, foram, em média, 52%, enquanto que a fração fina de S8 a S10 foi de 39%. Isto pode significar que, as frações mais finas (S8 a S10), apresentariam maiores concentrações de Corg, o que é esperado em função dos processos de formação por conversão gás-partículas dos COV.

Na tabela 13, tem-se as concentrações médias, com seus respectivos desvios padrões, para os períodos diurno e noturno do Partisol. O balanço de massa explicou, em média, 68% da massa coletada, para os dois períodos, o que pode significar que 30 % não identificado poderia conter Corg e H₂O.

Tabela 13. Balanço de Massa e Concentração média (Conc.) e Desvio padrão (Desv.), para os períodos Diurno, Noturno e Total, medidos pelo Partisol. Apresenta-se também as porcentagens do MP_{2,5} explicado.

Componente	Diurno (µ/m ³)		Noturno (µ/m ³)		Total (µ/m ³)	
	Conc.	Desv.	Conc.	Desv.	Conc.	Desv.
PM _{2,5}	16,0	6,9	21,3	16,0	18,6	12,4
NSS SO4-2	4,9	3,5	5,5	3,9	5,2	3,7
SM	0,84	0,98	0,73	0,55	0,79	0,79
Fe2O3	0,68	0,82	0,48	0,44	0,58	0,66
Al2O3	0,22	0,25	0,21	0,24	0,22	0,24
CaO	0,089	0,042	0,082	0,067	0,086	0,055
K2O	0,71	0,51	0,92	0,91	0,81	0,73
SSA	1,7	1,4	1,7	1,5	1,7	1,5
SiO2	0,41	0,30	0,34	0,33	0,38	0,31
CaCO3	0,16	0,08	0,15	0,12	0,15	0,10
SIA	0,57	0,35	0,48	0,41	0,53	0,38
OE	0,27	0,40	0,35	0,32	0,31	0,36
BC	1,69	0,85	2,2	1,9	1,9	1,5
MP_{2,5} estimado no						
Balanço de Massa			12,3	13,1		12,6
MI+(MPO+NO3+NH4+)			5,9	11,2		8,5
Porcentagem da massa						
De MP_{2,5} explicada			77%	62%		68%

3.5 Correlações entre os compostos medidos por EDX e por CI

Alguns compostos foram medidos tanto por Cromatografia de íons quanto por Fluorescência de Raio-X. Nesta seção serão analisadas as correlações entre os compostos medidos pelos dois métodos. Na figura 21 observa-se que algumas das mesmas espécies analisadas por EDX e por Cromatografia, em suas formas elementares

e iônicas, respectivamente, não apresentam correlação. No caso do Ca, Cl e K, pode ser que parte de suas massas não sejam solúveis em água. No caso do Na elementar, o mesmo não possui uma boa medição para análises no EDX devido ao elemento estar próximo do limite da faixa espectral de número atômico igual a 11 (que é o limite da metodologia).

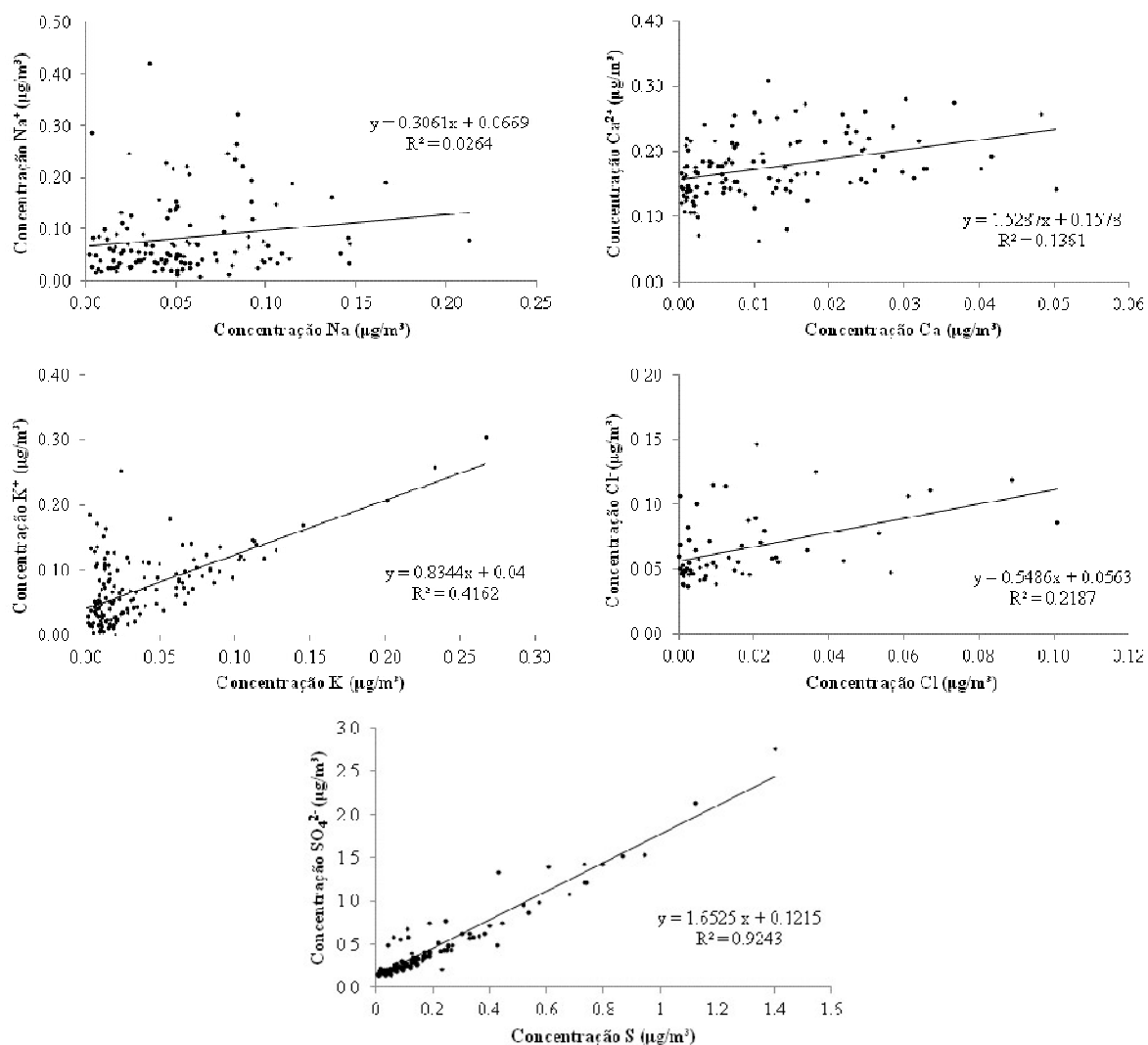


Figura 21. Correlação entre os elementos medidos com os dois métodos, EDX e Cromatografia Iônica (CI).

Dentre todas estas comparações, somente o SO₄²⁻ (da CI) com o S (do EDX) apresentaram boa correlação. Isso porque praticamente todo o SO₄²⁻ é bastante solúvel em água. Essa correlação fortalece a utilização dos dados obtidos por CI. Porém, devido os outros elementos não apresentarem boa correlação, optamos por utilizar as concentrações elementares obtidas por EDX, para os elementos S, K, Ca e Cl, nos

cálculos estatísticos com FMP e ACP. Com exceção do Na⁺, obtido por Cl, que foi utilizado nas análises estatísticas, ao invés do Na do EDX.

Nas análises de correlação observou-se que Na e Cl não apresentaram uma boa correlação, o que pode ser explicado pelo fato do Cl ser mais volátil e pelas reações entre os sais de NaCl com ácidos orgânicos, inorgânicos (HNO₃, H₂SO₄ e CH₃SO₃H) e outros gases (OH, HO₂, O₃, NO₂, N₂O₅ e ClONO₂), presentes na atmosfera, levando a redução do Cl no gás de ácido clorídrico (LASKIN, 2012). As concentrações de S e P apresentam uma boa correlação ($\rho \sim 0,92$), provavelmente por derivarem da mesma fonte emissora, os veículos pesados (MARIEN, 2018).

3.6 Identificação das fontes

3.6.1 Análise do transporte de poluentes pelo vento

A velocidade média dos ventos, durante o período de amostragem, foi de 5,6 ($\pm 2,5$) km/h. Se levarmos em consideração o tempo de amostragem de 12 horas, teremos um raio de influência de 67 km para que o poluente atinja os aparelhos receptores. Obviamente a direção do vento muda aleatoriamente ao longo do tempo, mas considerando o tempo de amostragem de 12 h, fez-se uma análise qualitativa para determinar a possível trajetória dos poluentes a partir das possíveis fontes existentes na região amostrada. Cada fonte possui traçadores, que são elementos químicos principais que compõem o perfil desta fonte, então conhecer a direção de onde tais elementos estão chegando, pode nos indicar a possível origem das emissões. Na figura 22 é apresentada a distribuição de concentração (em $\mu\text{g}/\text{m}^3$) de alguns poluentes traçadores para cada direção do vento, durante o período de amostragem (Rosa de Concentração de Poluentes). Estes gráficos são correlações entre as médias diárias (12h) de direções dos ventos e as concentrações de PM_{2,5} obtidas pelo Partisol. Nota-se nestas distribuições um comportamento similar, da origem da emissão, para espécies que são provenientes da mesma fonte. BC e K são traçadores de queima de biomassa (DUAN et al., 2004; YAMASOE et al., 2000), o Br traçador de emissões veiculares (HUANG et al., 1994), as maiores concentrações de ambos são encontradas quando a circulação de ventos é da mesma região. Isso pode apontar possíveis posições de algumas das principais fontes locais ou de transporte. O mesmo acontece para os elementos traçadores dos veículos leves, como Cu, Zn e Pb (PEREIRA et al., 2017), com origens similares. Por fim, são

apresentados dois elementos que estão muito bem correlacionados, P e S, também traçadores de emissões veiculares, mas devido a presença do S, provavelmente seria proveniente de veículos pesados, com origem de sudeste bem acentuada. Também é apresentada nesta figura, a distribuição das intensidades dos ventos (em m/s) para o período.

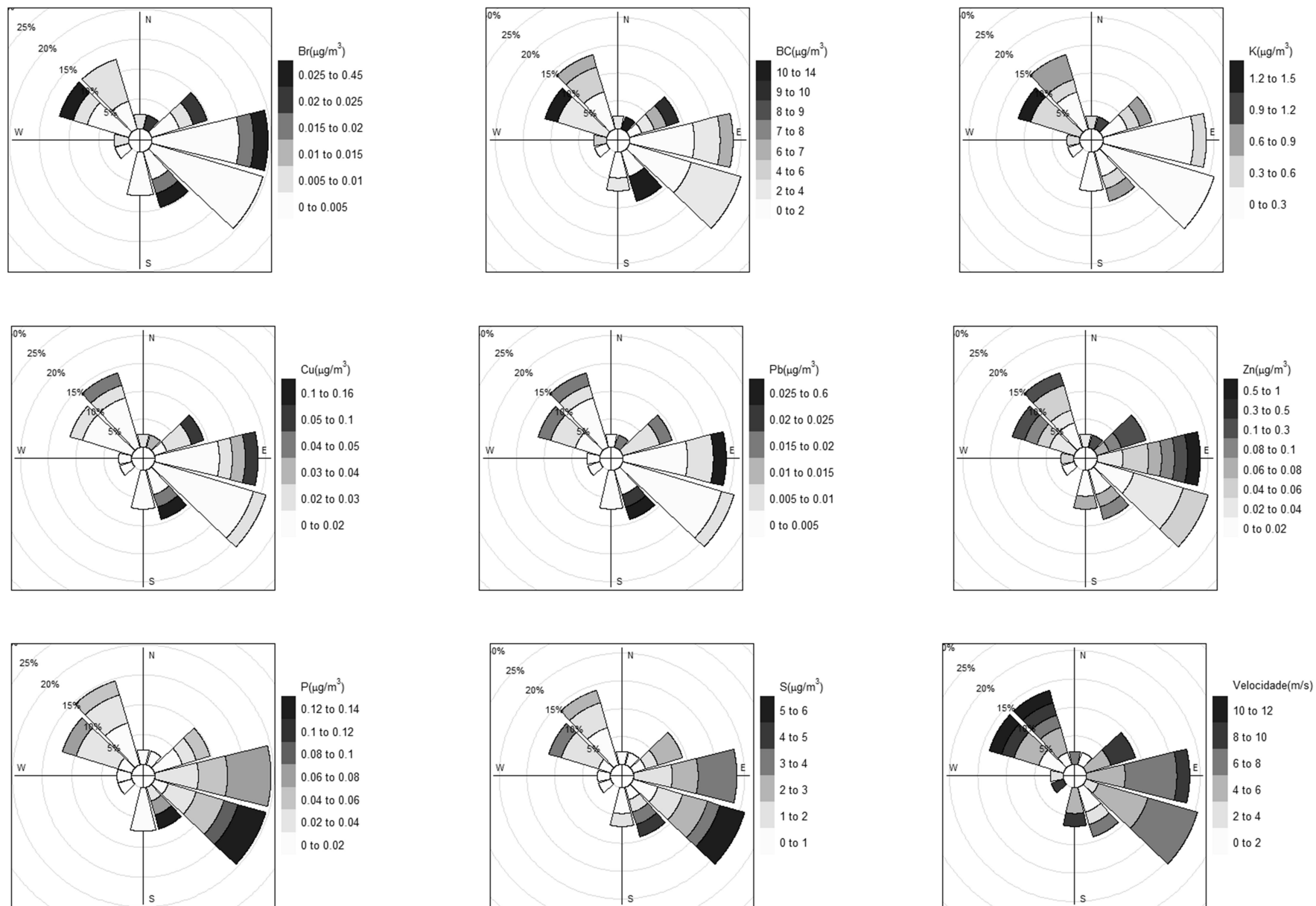


Figura 22. Distribuição da concentração de elementos traçadores, medidos pelo Partisol, nas direções médias do vento, em 12 h durante o período de amostragem. Também é apresentada a distribuição de velocidade dos ventos para as mesmas condições de tempo e período.

3.6.2 Análise de Componentes Principais (ACP)

O procedimento inicial, para identificação dos perfis e contribuições das fontes para o $MP_{2,5}$, foi rodar a Análise de Fatores, utilizando o software SPSS (SPSS Statistics Base 17.0 user's guide, 2007), para as amostras coletadas com o MOUDI e com o Partisol. Foi utilizado o método de exclusão *pairwise* para os dados faltantes, pois necessitamos do maior número possível de amostras para obter uma análise mais robusta, devido a escassez de dados.

Os 3 grupos de dados foram analisados pela ACP, são eles o $PM_{2,5}$ do Partisol, a fração mais grossa do $PM_{2,5}$ do MOUDI, de S5 ao S7, e a fração mais fina do $PM_{2,5}$ do MOUDI, de S8 a S10. Os loadings de cada fator são identificados nas tabelas 14, 15 e 16 em negrito e itálico.

Na tabela 14 têm-se o resultado da ACP para os dados do Partisol. A matriz principal de dados tinha 43 amostras, com 19 espécies e 5 fatores (fontes) foram encontrados: Queima de Biomassa (QB), Poeira de Solo (PS), Veículos Leves 1 (VL1), Veículos Leves 2 (VL2) e Veículos Pesados (VP). Esses fatores explicaram 87,5 % da variância total do banco de dados. A fonte QB foi assim determinada por conter como elementos traçadores principais, dentre os medidos por EDX, o BC, Cl e K (LOBERT et al., 2000; POPOVICHEVA, 2015). Esta fonte está misturada com elementos provenientes de emissões veiculares como o Br, presente nos combustíveis (QIN, 1997), e o Cu, do desgastes dos freios (STERNBECK; SJÖDIN; ANDRÉASSON, 2002). Esta mistura ocorre devido a região estar cercada por fontes veiculares e por tráfego intenso de veículos, que emitem partículas a todo instante. A coleta de material por 12 horas facilita que tais emissões se misturem por variação do vento e turbulência. A fonte PS foi bem determinada, apesar da emissão por ressuspensão gerar em geral partículas de tamanhos maiores que $2,5 \mu m$ (SEINFELD; PANDIS, 2006), uma parte delas é encontrada na fração $MP_{2,5}$. Além disso, os elementos Al, Ca, Si e Ti, são traçadores de partículas provenientes do solo, por fazerem parte da composição da crosta terrestre (ZHANG X. Y. et al., 2003). VL1 e VL2 são fontes veiculares por conterem Zn, Pb, Ni, Fe e Mn. Zn e Fe são provenientes do desgaste das peças dos veículos (HJORTENKRANS, 2006; STERNBECK; SJÖDIN; ANDRÉASSON, 2002), Mn tem sido usado como aditivo de gasolina desde 2004, Ni é encontrado em óleo de motor e Pb, que durante muito tempo foi usado para aumentar a taxa de compressão da gasolina, mas foi eliminado da composição do combustível, quando houve a adição de etanol à

gasolina. Apesar disso, o Pb se correlaciona bem com a fonte VL1, por ter origem geológica, ser elemento encontrado no processamento de óleos e podendo estar presente no solo e por ressuspensão se conecta com as emissões veiculares (ATIEMO et al., 2011; SAINT'PIERRE et al., 2002). Porém essas duas fontes apresentam os elementos Na e Fe, que também são encontradas no solo, mas que podem ter sido emitidas por veículos e por brisa marinha, respectivamente, e processos secundários as levaram para o solo e, posteriormente, foram ressuspendidas pela ação do vento. A fonte VP foi determinada em função o S ser elemento traçador de diesel (ZHANG et al., 2018) e de veículos à gasolina e o V ser traçador de combustão de óleo residual (GAO et al., 2002; GHOLAMPOUR et al., 2016; SAFFARI et al., 2013). O P aparece nessa fonte por apresentar boa correlação com o S ($\rho = 0,91$). Provavelmente seja emissão de uma mesma fonte (CHENG et al., 2015), como já discutido da queima de diesel. VP também tem boa correlação com o a massa total de PM_{2,5}, indicando uma fonte de poluentes em potencial.

Tabela 14. ACP com 5 fatores principais para os dados do Partisol: Queima de Biomassa (QB) (A fonte QB também apresenta elementos provenientes de emissões veiculares como o Br e o Cu), Poeira de Solo (PS), Veículos Leves 1 (VL1), Veículos Leves 2 (VL2) e Veículos Pesados (VP), explicaram 87,5 % da variância total do banco de dados. Em negrito e itálico estão os loadings para cada espécie de cada fator.

Espécie	Fatores Partisol					Comunalidade
	<i>QB</i>	PS	VL1	VL2	VP	
Br	0.85	0.25	0.25	-0.01	0.10	0.86
Cl	0.77	0.02	0.46	-0.03	0.11	0.82
BC	0.77	0.47	0.21	0.12	0.23	0.92
MP_{2,5}	0.75	0.38	0.15	0.07	0.48	0.96
K	0.72	0.60	0.02	0.23	-0.03	0.93
Cu	0.57	0.08	0.56	-0.06	0.10	0.66
Si	0.12	0.91	0.05	0.05	-0.07	0.86
Ti	0.34	0.89	0.10	0.14	0.04	0.94
Al	0.30	0.80	-0.03	0.34	-0.25	0.92
Ca	0.09	0.75	0.35	0.12	0.14	0.72
Zn	0.14	0.13	0.93	0.04	0.02	0.90
Na	0.16	0.06	0.89	-0.03	0.00	0.83
Pb	0.49	0.17	0.82	0.04	0.14	0.96
Ni	-0.10	-0.04	-0.06	0.98	-0.03	0.97
Mn	0.03	0.26	0.05	0.94	0.01	0.95
Fe	0.20	0.29	0.02	0.93	0.00	0.99
P	0.06	-0.04	0.10	-0.10	0.95	0.93
S	0.11	-0.03	0.14	-0.11	0.95	0.95
V	0.19	-0.02	-0.09	0.15	0.68	0.54
Variância Explicada (%)	20,7	20,2	16,6	15,6	14,2	87,5

Na tabela 15 são apresentados os resultados da ACP para a fração de S5 a S7 do MOUDI. A matriz principal de dados era constituída por 60 amostras, com 19 espécies, elementares e iônicas, e 5 fatores (fontes) foram encontrados: Veículos Pesados (VP), Processos Secundários (SE), Queima de Biomassa (QB), Veículos Leves (VL) e Poeira de Solo (PS). Esses fatores explicaram 80,3 % da variância total do banco de dados. A fonte VP possui os mesmos traçadores determinados na análise anterior, com acréscimo do íon NH_4^+ , que tem boa correlação com SO_4^{2-} ($\rho = 0,81$) o que indica provável processo de formação gás-partícula, em altas temperaturas, no momento que o gás é emitido dos escapamentos dos veículos, sofre nucleação e formação da espécie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (PEREIRA et al., 2017). A fonte SE apresenta espécies que podem ser provenientes de aerossol marinho (mas que também podem ser emitidos da queima de biomassa) como Cl^- , Na^+ e Mg^{2+} (AA; CAR, 2016; GREGORY R. et al., 1997) e espécies que são provenientes da queima de biomassa (queima de cana-de-açúcar ou combustão de etanol) e/ou processos de formação de aerossóis secundários, como o Cl^- , NO_3^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. Cl^- tem uma correlação moderada com o Na^+ ($\rho = 0,63$) o que levaria a uma provável origem nos aerossóis marinhos trazidos pelas brisas marítima, do litoral para o centro de São Paulo. Mas como a fração do aerossol é a fina, provavelmente uma parte pode ser um resquício de aerossol marinho como também pode ter sido emitido por outra fonte como a queima de biomassa. NO_3^- pode ser proveniente da conversão gás-partícula, que o ocorre durante a combustão, ou emissão de queima de biomassa. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ pode ser emitido de evaporações de oxalatos de cálcio ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) a baixas temperaturas, já que sua correlação com Ca^{2+} é boa ($\rho = 0,71$) (POPOVICHEVA, 2015). VL agrupou os principais traçadores de emissões por queima de combustíveis veiculares e por desgastes da parte mecânica dos mesmos, assim como discutido anteriormente. PS e QB, tiveram os mesmos traçadores que na discussão para os resultados do Partisol.

Tabela 15. ACP com 5 fatores principais para os dados do MOUDI de estágios entre S5 e S7: Veículos Pesados (VP), Processos Secundários (SE), Queima de Biomassa (QB), Veículos Leves (VL) e Poeira de Solo (PS). Os 5 fatores explicaram 80,3 % da variância total do banco de dados. Em negrito e itálico, estão os *loadings* com valores maiores que 0,7 para cada espécie de cada fator.

Espécie	Fatores MOUDI S5 a S7					Comunalidade
	VP	SE	QB	VL	PS	
P	<i>0,93</i>	-0,10	0,11	0,02	0,02	0,90
S	<i>0,91</i>	-0,05	0,20	-0,05	-0,12	0,89
NH ₄ ⁺	<i>0,87</i>	0,30	0,24	0,06	-0,06	0,90
MP _{2,5}	<i>0,69</i>	0,13	0,59	0,10	0,18	0,89
Mg ²⁺	0,09	<i>0,89</i>	-0,01	-0,07	0,25	0,86
Na ⁺	-0,05	<i>0,84</i>	-0,11	0,06	-0,07	0,72
Cl ⁻	-0,04	<i>0,79</i>	-0,16	0,06	-0,06	0,66
C ₂ O ₄ ²⁻	0,44	<i>0,71</i>	0,05	0,17	0,00	0,73
NO ₃ ⁻	-0,10	<i>0,70</i>	0,00	-0,05	0,40	0,66
K	0,03	-0,09	<i>0,93</i>	-0,02	-0,04	0,87
BC	0,33	-0,07	<i>0,91</i>	0,04	-0,12	0,95
Br	0,38	-0,18	<i>0,72</i>	0,12	0,13	0,73
Mn	-0,14	0,12	0,08	<i>0,86</i>	0,07	0,78
Fe	-0,15	0,03	0,07	<i>0,85</i>	0,19	0,79
Zn	0,16	0,07	-0,15	<i>0,77</i>	0,00	0,64
Pb	0,35	-0,14	0,20	<i>0,71</i>	0,06	0,69
Ti	0,05	-0,01	-0,07	0,08	<i>0,93</i>	0,88
Si	-0,14	0,02	0,13	0,04	<i>0,88</i>	0,81
Ca	0,06	0,33	-0,09	0,25	<i>0,83</i>	0,88
Variância						
Explicada (%)	19,1	18,0	14,8	14,2	14,2	80,3

Na tabela 16 são apresentados os resultados da ACP para a fração de S8 a S10 do MOUDI. A matriz principal de dados continha 60 amostras, com 14 espécies, elementares e iônicas, e 4 fatores (fontes) foram encontrados: Veículos Leves (VL), Queima de Biomassa (QB), Processos Secundários (SE) e Veículos Pesados (VP). Esses fatores explicaram 75,2 % da variância total do banco de dados. Esta fração do MOUDI tem menos espécies, pois como discutido na seção 3.3, alguns elementos medidos são pertencentes a modas mais finas. A fonte SE possui os mesmos elementos traçadores da fração S5 a S7, com exceção do Na⁺, por ser um elemento característico de modas mais grossas, e com acréscimo do íon de NH₄⁺. VL foi determinado pelos elementos Cu, Pb, Br e Zn, provenientes de emissões veiculares e desgastes mecânicos durante a frenagem. QB foi determinado pela espécie K e pelo BC. VP teve os elementos P e S como principais traçadores, como já discutido nas análises anteriores.

Tabela 16. ACP com 4 fatores principais para os dados do MOUDI de estágios entre S8 e S10: Veículos Leves (VL), Queima de Biomassa (QB), Processos Secundários (SE) e Veículos Pesados (VP). Os 4 fatores explicaram 75,2 % da variância total do banco de dados. Em negrito e itálico estão os *loadings* acima de 0,6 para cada espécie de cada fator.

Espécie	Fatores MOUDI S8 a S10				Comunalidade
	VL	QB	SE	VP	
Pb	0,87	0,00	0,03	0,28	0,83
Cu	0,87	0,24	0,04	0,11	0,82
Br	0,76	0,23	-0,11	0,15	0,67
Zn	0,64	0,54	0,00	0,24	0,75
K	0,18	0,88	-0,14	0,00	0,83
Si	0,09	0,76	0,11	0,00	0,60
MP _{2,5}	0,19	0,72	0,23	0,41	0,77
BC	0,48	0,61	0,10	0,27	0,69
C ₂ O ₄ ²⁻	-0,06	0,16	0,92	0,03	0,87
Mg ²⁺	-0,03	0,12	0,91	-0,14	0,87
NH ₄ ⁺	0,17	-0,08	0,76	0,32	0,72
Cl	-0,20	-0,12	0,55	-0,51	0,61
P	0,23	0,07	-0,11	0,81	0,74
S	0,26	0,19	0,24	0,78	0,76
Variância Explicada (%)	21,2	19,6	19,6	14,7	75,2

3.6.3 Fatoração de Matriz Positiva (FMP)

O procedimento de análise dos resultados da aplicação da FMP foi similar ao feito na ACP, mas os perfis são determinados de forma diferente. Foi considerado como espécie característica de cada fator aquela que apresentava mais que 30 % da sua massa total explicada por esse fator, isso porque o FMP distribui a média da massa total de cada elemento em cada perfil e a soma destes devem totalizar 100 %. O número de fatores escolhidos para o FMP foi baseado no número de fatores determinados pela ACP. As figuras 19, 20 e 21 contém a porcentagem das espécies em cada fator, a soma de cada espécie totalizam 100% de sua massa.

Na figura 23, tem-se as 5 fontes determinadas pelo FMP para os dados do Partisol, com 43 amostras e 19 espécies: Veículos Pesados (VP), Queima de Biomassa (QB), Poeira de Solo (PS), Veículos Leves 1 (VL1) e Veículos Leves 2 (VL2). A fonte VP foi determinada pela presença majoritária das espécies P, S, V, Ni e PM_{2,5}. Este resultado se mostrou similar ao obtido pela ACP, com adição do Ni, que por ser componente de óleo de motor, pode também ser relacionado a veículos pesados. A fonte QB agrupou as espécies Al, K, Fe, Br, BC e PM_{2,5}. Como já discutido na seção anterior, K e BC são traçadores de queima de biomassa e as demais espécies são conhecidas por serem

provenientes de poeira de solo e apresentam tamanhos típicos de moda grossa. Porém, como estamos avaliando a fração mais fina do $MP_{2,5}$, estes elementos podem ter sido emitidos por queima de biomassa ou queima de combustíveis fósseis, segundo Gholampour (2016). A fonte PS foi caracterizada pelas espécies Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe e Ni. Estes elementos são encontrados no solo, ou seja, são partículas de moda grossa, mas também podem apresentar modas ultrafinas, emitidas com tamanhos a entre 0,015 e 0,70 μm , durante o atrito dos pneus com o solo, que dependem mais da velocidade do veículo do que dos tipos de pavimento e pneu (DAHL et al., 2006; SAFFARI et al., 2013). VL1 foi caracterizado pelos elementos Na, Zn e Pb. Com exceção do Na, todos já foram mencionados como traçadores de emissões veiculares. A fonte VL2 foi caracterizada pelos elementos Cl, Cu, Br e Pb, traçadores de emissões veiculares. Apesar do Cl estar presente em fontes de queima de biomassa e de aerossol marinho, alguma mistura deve ter ocorrido durante as emissões veiculares, que são o plano de fundo das emissões em regiões metropolitanas de tráfego intenso de veículos.

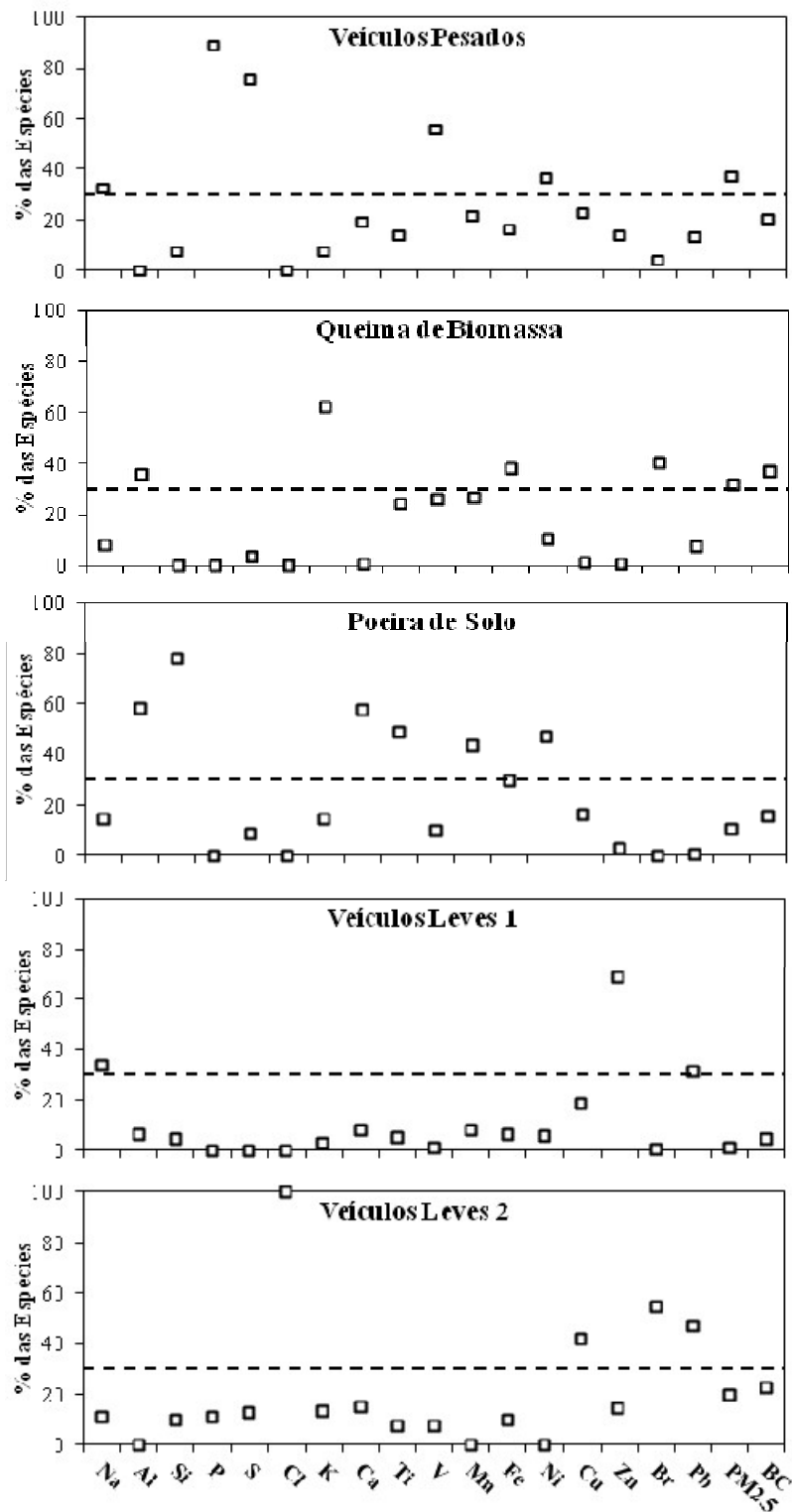


Figura 23. Perfil das 5 fontes determinadas pelo FMP, para 43 amostras do Partisol e 19 espécies, indicando a porcentagem em massa das espécies em cada fator: Veículos Pesados (VP), Queima de Biomassa (QB), Poeira de Solo (PS), Veículos Leves 1 (VL1) e Veículos Leves 2 (VL2).

Na figura 24, tem-se as 5 fontes determinadas pelo FMP para os dados do MOUDI, de S5 a S7 (correspondendo ao intervalo de tamanho entre 0,56 e 1,8 μm), com 60 amostras e 19 espécies: Veículos Pesados (VP), Queima de Biomassa (QB), Poeira de Solo (PS), Processos Secundários 1 (SE1) e Processos Secundários 2 (SE2). A fonte VP obtida pelo FMP manteve o mesmo perfil que o determinado pela ACP, com exceção do $\text{MP}_{2,5}$, que se distribuiu em todas as fontes encontradas. A fonte QB também manteve o mesmo perfil obtido na ACP, com K, Br e BC como elementos característicos. A fonte PS foi determinada pelos elementos Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Br, Na^+ e NO^{3-} . Esta fonte misturou-se com a fonte de veículos leves determinadas pela ACP, devido a presença dos elementos Mn, Fe, Br e NO^{3-} . Como já discutido, provavelmente esses elementos podem ter sido emitidos diretamente ou indiretamente por veículos. A fonte SE1 foi caracterizada pelas espécies Mn, Pb, Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , NO^{3-} e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, demonstrando uma mistura entre partículas emitidas por combustão de veículos e queima de biomassa. A fonte SE2 foi associada às espécies Fe, Zn e Pb, indicando uma possível emissão veicular. As espécies traçadoras de aerossóis marinhos, encontrados na fração fina, dentro da moda de acumulação, podem indicar sua procedência por emissões de queima de biomassa.

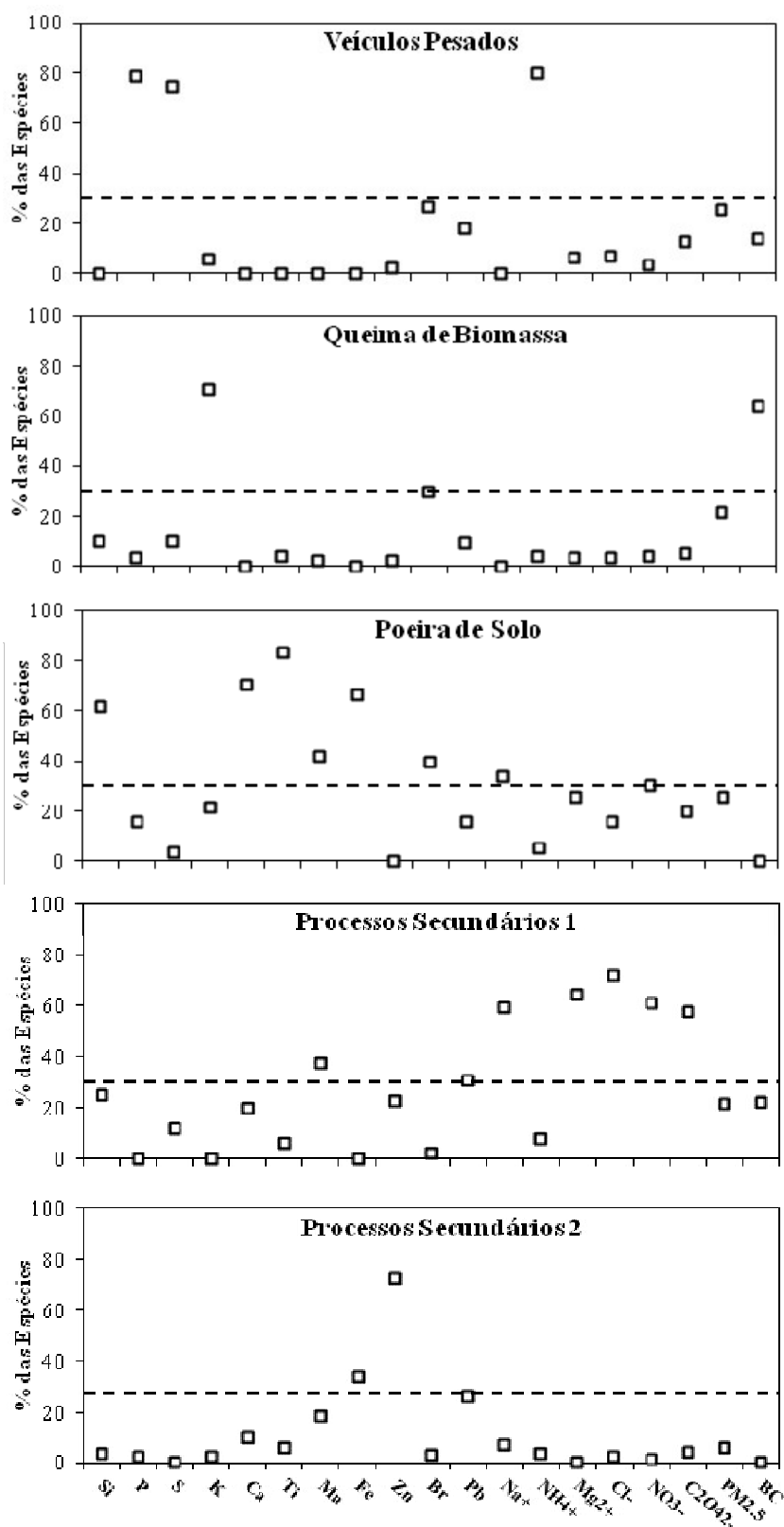


Figura 24. Perfil das 5 fontes determinadas pelo FMP, para os dados do MOUDI fração fina de S5 a S7, indicando a porcentagem em massa das espécies em cada fator: Veículos Pesados (VP), Queima de Biomassa (QB), Poeira de Solo (PS), Processos Secundários 1 (SE1) e Processos Secundários 2 (SE2).

Na figura 25, tem-se as 4 fontes determinadas pelo FMP para os dados do MOUDI, dos estágios S8 a S10 (correspondendo ao intervalo de tamanho entre 0,10 e 0,32 μm), com 60 amostras e 14 espécies: Veículos Pesados (VP), Queima de Biomassa (QB), Processos Secundários 1 (SE1) e Processos Secundários 2 (SE2). Algumas espécies não foram detectadas por EDX ou CI, provavelmente porque as mesmas são formadas em partículas que não estão na faixa de tamanho da moda de Aitken. Outro ponto importante é que não foram medidas espécies orgânicas, que comporiam, de forma mais completa, a moda mais fina, pois, como foi discutido na seção 3.4, mais de 60 % da massa, dos estágios de S8 a S10 poderiam conter Corg, íons e H_2O . A fonte VP foi determinada pelas espécies S e NH_4^+ . Na ACP, o S ficou no mesmo fator que o P e com loadings de 0,4 para NH_4^+ , para o FMP o P foi separado desta fonte. A fonte QB foi assim classificada por conter a maior parte de K medido. O Cu, Zn e Br também compuseram a fonte QB. A fonte SE1 foi caracterizada pelas espécies Si, Pb, Mg^{2+} , Cl^- e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, aparentemente uma mistura entre fontes veiculares e queima de biomassa. A fonte SE2 foi caracterizada pelos elementos P, Cu, Zn, Br, Pb, BC e $\text{MP}_{2,5}$. Pode-se supor que seria uma fonte de emissão veicular pela mistura das emissões de queima de combustível de veículos leves e pesados, já que a maior parte do BC está presente nesse fator.

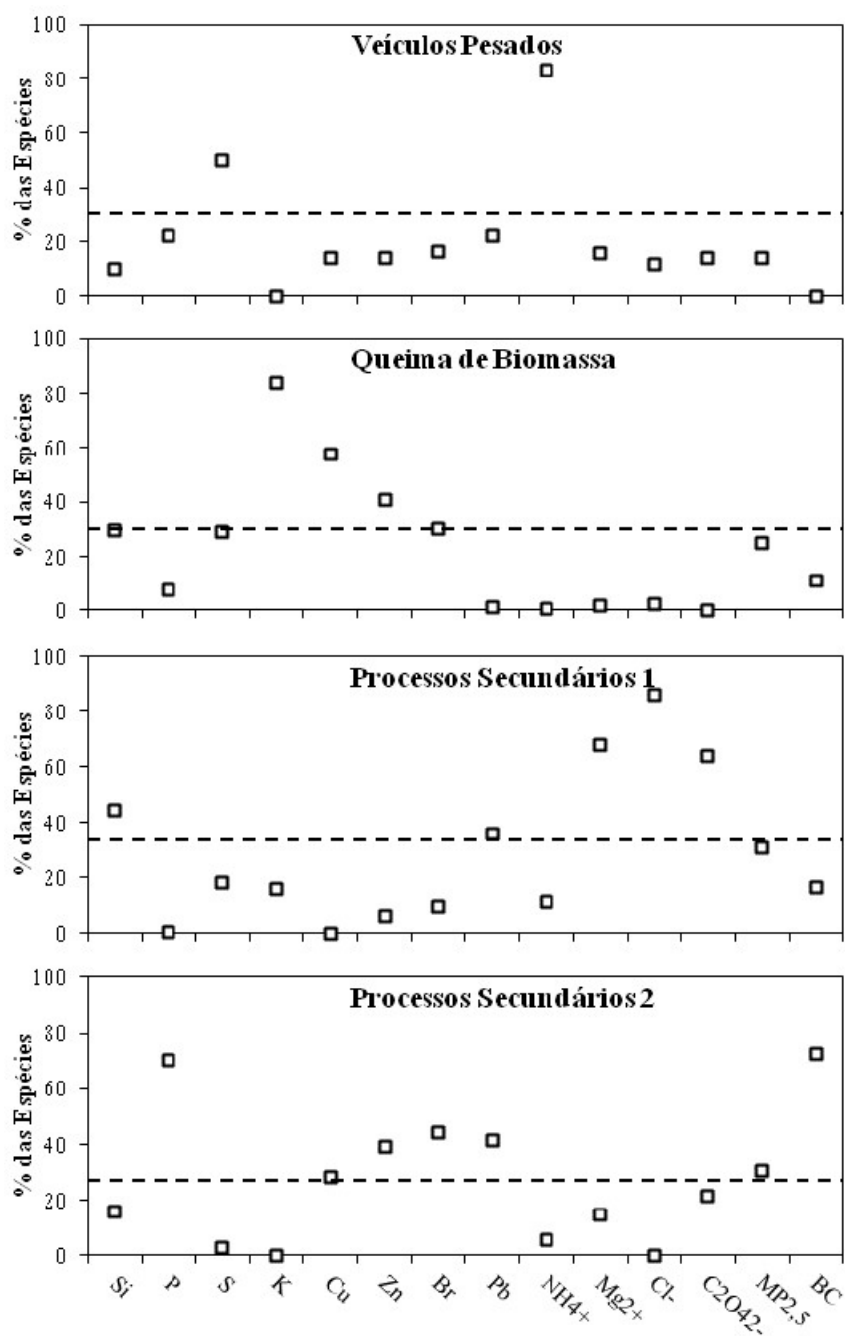


Figura 25. Perfil das 4 fontes, para os dados do MOUDI fração fina de S8 a S10, indicando a porcentagem em massa das espécies em cada fator: Veículos Pesados (VP), Queima de Biomassa (QB), Processos Secundários 1 (SE1) e Processos Secundários 2 (SE2).

Para analisar a consistência dos resultados do FMP, duas ferramentas do próprio método foram utilizadas, o BS (Bootstrap) e o DISP (Displacement). Como já discutido na seção 2.5.2, estes métodos avaliam a robustez dos resultados. Para os 3 grupos analisados, Partisol, S5 a S7 e S8 a S10, o BS identificou poucos resultados com erros de ambiguidade rotacional, ou seja, para os 3 grupos, a variabilidade entre as simulações

resolvidas tiveram mais de 80% das fontes mapeadas, o que é recomendado pela metodologia (BROWN et al., 2015; NORRIS et al., 2014). Na tabela 17 têm-se os resultados do BS para os 3 grupos:

Tabela 17. Resultado da análise BS para os grupos analisados, Partisol, MOUDI S5 a S7 e MOUDI S8 a S10, contendo os Fatores e suas correlações com o banco de dados gerados pelo BS (Fator BS).

Grupos	Fatores					
<i>Partisol</i>	VL1	VP	OS	VL2	QB	Não Mapeadas
Fator BS VL1	94%	0	0	0	0	6%
Fator BS VP	0	100%	0	0	0	0
Fator BS PS	0	0	80%	0	0	20%
Fator BS VL2	0	0	0	94%	2%	4%
Fator BS QB	0	0	0	2%	96%	2%
<i>MOUDIS5 a S7</i>	QB	SE1	VP	OS	SE2	Não Mapeadas
Fator BS QB	100%	0	0	0	0	0
Fator BS SE1	0	100%	0	0	0	0
Fator BS VP	0	0	100%	0	0	0
Fator BS PS	0	2%	0	96%	0	2%
Fator BS SE2	0	38%	0	10%	38%	14%
<i>MOUDIS8 a S10</i>	SE2	VP	SE1	QB	-	Não Mapeadas
Fator BS SE2	74%	18%	8%	0	-	0
Fator BS VP	0	100%	0	0	-	0
Fator BS SE1	0	0	100%	0	-	0
Fator BS QB	0	0	0	100%	-	0

Pode-se verificar as 50 novas matrizes geradas pelo BS (Fator BS) e suas distribuições nos outros Fatores. Para o Partisol, de 2 a 20 % dos fatores não foram mapeados. O Fator BS VL1, não se correlacionou com outras fontes e teve 6 %, dos novos bancos de dados, não mapeados. O Fator BS VP foi 100 % mapeado. O Fator BS PS também não se correlacionou com outros fatores e foi 80 % mapeado. Este fator foi o de pior mapeamento, isso pode ter ocorrido porque o FMP agrupou elementos também presentes em outras fontes, como os provenientes de fontes veiculares, como já discutido. O Fator BS VL2 mostrou uma possível correlação, de 2 %, com o Fator QB, provavelmente devido a fonte QB também apresentar elementos advindos de emissões veiculares. Apenas 4 % deste fator não foi mapeado. O Fator BS QB apresentou 2 % de correlação com a fonte VL2, pelo motivo mencionado acima e, também, pela maior parte do Cl estar na fonte VL2. Como existe a possibilidade deste elemento ser emitido pela fonte QB (POPOVICHEVA, 2015), os Fatores VL2 e QB se correlacionaram. Apenas 2 % desta fonte não foi mapeada.

Para o MOUDI de S5 a S7, os Fatores BS VP, QB e SE1, foram bem explicadas, ou seja, são fatores que não se correlacionam com outros, apresentando o alto grau de

reprodutibilidade, pois dos 50 casos, todos ficaram nos mesmos Fator BS. O Fator BS SE2 se distribuiu nas demais fontes, com 38 % de possível reprodutibilidade. Esta fonte estaria relacionada 10 % com PS e 12 % com SE2. Além disso este fator não foi muito bem mapeado, com 14% de simulações não mapeadas. Ao que parece, esta fonte apresenta elementos provenientes de emissões veiculares, mas pouco MP_{2,5} relacionado, indicando a possibilidade deste fator ter sido forçado a aparecer nas análises de FMP pela imposição do número de fatores da ACP. O Fator BS PS teve 2 % dos fatores não mapeados e poderia estar relacionado 2 % com SE1. Este resultado mostra que a fonte PS possui elementos que estão presentes nas demais fontes, principalmente fontes veiculares.

Para o grupo MOUDI, de S8 a S10, de todos os Fatores BS analisados com o Bootstrap, somente o Fator BS SE2 se dividiu e foi correlacionado com todos os outros fatores. O Fator SE2 poderia ser identificado como a fonte de emissão por veículos leves, por ter em seu perfil traçadores presentes na queima de combustíveis e abrasão de partes que compõe a parte mecânica. Este fator se dividiu por também conter elementos encontrados nas demais fontes. Todos os Fatores obtidos pelo BS foram mapeados, estando de acordo com as recomendações do FMP (Norris, 2014 e Brown, 2015).

3.6.4 Comparação entre os modelos FMP e ACP

Com o objetivo de comparar os resultados dos modelos FMP e ACP, foram determinados os fatores absolutos para cada elemento medido em cada fonte, quando identificado por ambas metodologias. Comparou-se os fatores absolutos das espécies em comum aos dois métodos.

Na tabela 18, tem-se os fatores absolutos dos elementos presentes nas principais fontes encontradas para os dados do Partisol. Os fatores absolutos apresentaram diferenças entre a maioria das espécies traçadoras de cada fonte, com exceção dos elementos da fonte VP. Os elementos traçadores das fontes QB e PS apresentaram diferenças em torno de 60 %. Somente o BC foi bem representado em ambas as fontes.

Tabela 18. Perfil de fatores absolutos (em porcentagem), para os dados do Partisol, para os fatores identificados em comum aos métodos ACP e FMP, em porcentagem (%) da espécie em massa de cada fator

Espécie	QB		VP		PS	
	FMP	ACP	FMP	ACP	FMP	ACP
Na	0.31	0.40	1.1	-	1.6	0.30
Al	0.39	0.20	-	-	1.9	1.1
Si	-	0.19	0.19	-	7.1	2.8
P	-	0.023	0.50	0.57	-	-
S	1.1	1.6	21	21	8.4	-
Cl	-	1.7	-	0.38	-	0.088
K	3.7	2.3	0.39	-	2.5	3.9
Ca	0.0053	0.038	0.16	0.093	1.7	0.63
Ti	0.037	0.023	0.019	0.0043	0.23	0.12
V	0.0040	0.0013	0.0074	0.0075	0.0044	-
Mn	0.019	0.0017	0.013	0.00089	0.095	0.029
Fe	1.1	0.50	0.39	-	2.5	1.4
Ni	0.0018	-	0.0053	-	0.024	-
Cu	0.0031	0.17	0.059	0.048	0.15	0.048
Zn	0.0072	0.22	0.15	0.049	0.11	0.40
Br	0.047	0.082	0.0043	0.015	-	0.047
Pb	0.0096	0.055	0.014	0.024	0.0014	0.037
BC	11	12	5.4	5.6	14	15

Na tabela 19, tem-se a comparação dos fatores absolutos das fontes principais encontradas para os dados do MOUDI, de S5 a S7, com a análise por FMP. Os fatores absolutos apresentaram diferenças para a maioria das espécies comparadas entre os dois métodos. Apenas a fonte VP teve boa comparação de seus fatores absolutos com a solução do FMP.

Tabela 19. Perfil de fatores absolutos, dos dados do MOUDI, fração de S5 a S7, para os fatores em comum aos métodos ACP e FMP, em porcentagem (%) da espécie em massa de cada fator.

Espécie	QB		VP		PS	
	FMP	ACP	FMP	ACP	FMP	ACP
Si	0.46	0.19	-	-	2.4	4.2
P	0.021	0.059	0.40	0.43	0.080	0.035
S	3.1	4.7	19	18	0.96	-
K	2.9	3.0	0.20	0.083	0.73	-
Ca	-	-	-	0.029	0.72	1.5
Ti	0.0076	0.00000	-	0.0036	0.12	0.25
Mn	0.0024	0.0057	-	-	0.037	0.016
Fe	-	0.24	-	-	1.5	2.2
Zn	0.041	-	0.032	0.27	-	-
Br	0.021	0.033	0.016	0.015	0.024	0.020
Pb	0.017	0.023	0.028	0.034	0.024	0.023
Na⁺	-	-	-	-	1.7	-
NH₄⁺	0.95	5.9	16	18	1.0	-
Mg²⁺	0.21	-	0.31	0.14	1.2	1.5
Cl⁻	0.23	-	0.36	-	0.80	-
NO₃⁻	0.53	-	0.38	-	3.3	7.4
C₂O₄²⁻	0.30	0.11	0.59	0.80	0.93	-
BC	7	9.2	1.3	2.8	-	-

Na tabela 20, tem-se a comparação dos fatores absolutos das fontes encontradas para os dados do MOUDI, de S8 a S10. Os fatores absolutos apresentaram diferenças quando comparados com os perfis do FMP, com exceção do S para os VP, com menos de 10% de diferença.

Tabela 20 Perfil de fatores absolutos, dos dados do MOUDI, fração de S8 a S10, para os fatores em comum aos métodos ACP e FMP, em porcentagem (%) da espécie em massa de cada fator.

Espécie	QB		VP	
	FMP	ACP	FMP	ACP
Si	0.70	0.59	0.36	-
P	-	0.014	0.12	0.29
S	4.7	1.6	13	12
K	5.0	2.9	-	-
Cu	0.088	0.028	0.040	0.023
Zn	0.15	0.12	0.11	0.10
Br	0.015	0.0093	0.017	0.011
Pb	-	-	0.052	0.031
NH₄⁺	0.14	-	22	7.7
Mg²⁺	0.19	0.14	1.1	-
Cl⁻	0.12	-	1.1	-
C₂O₄²⁻	0.015	0.30	1.4	0.10
BC	1.8	8.5	-	6.6

Esses resultados serviram para mostrar as diferenças da aplicação dos dois métodos de identificação de fontes através da identificação dos agrupamentos dos elementos traços nos fatores específicos.

Para determinar a contribuição das fontes para o período, foram obtidos os fatores absolutos da ACP para os 3 grupos e feita uma regressão linear entre o $MP_{2,5}$ e os fatores, a fim de obter a contribuição em massa para cada fator. O FMP já apresenta estes resultados automaticamente.

Na tabela 21 tem-se a contribuição em massa para os 3 grupos e para os dois métodos, ACP e FMP. Comparando os resultados dos grupos S5 a S7 e S8 a S10 do MOUDI, identificou-se a influência dos tamanhos das partículas na determinação das fontes. Segundo SVERDRUP (1980), a moda de acumulação pode ser dividida em duas submodas, uma de 0,1 a 0,5 μm e outra de 0,5 a 1 μm , aproximadamente. Estas submodas enquadram, respectivamente, os grupos de S8 a S10 e o de S5 a S7 (tabela 5). A fonte VP, tanto para ACP quanto para FMP, se concentrou mais na fração de S5 a S7, ou seja, na submoda mais grossa da moda de acumulação, como pode ser observado na figura 25 (o que está coerente com observado em outros trabalhos como em SOUTO-OLIVEIRA (2016)). A fonte VL, obtida por ACP, se concentrou mais na submoda mais fina, assim como a fonte QB. As fontes SEs, obtidas por ACP e FMP, representam processos secundários que envolvem formação de partículas por processos de condensação de gases, aglutinação de partículas entre outros. Contudo, os veículos leves e a queima de biomassa poderiam contribuir com estas fontes e como pode-se ver na figura 25, as partículas que envolvem emissões por VL e QB, estariam compreendidas nas faixas de tamanhos da submoda mais fina da moda de acumulação, algo preocupante, pois nossa maior fonte de partículas finas são as veiculares e quanto mais fino o poluente, maior contribuição à disseminação de doenças respiratórias e cardiovasculares (CLIFFORD et al., 2018; MAGALHAES, 2018; TOBIÁS et al., 2018). A fonte PS se concentrou na submoda mais grossa da moda de acumulação. Apesar de PS e VP estarem nas submodas mais grossas da moda de acumulação, elas ainda fazem parte das partículas inaláveis finas ($PM_{2,5}$) o que indica forte contribuição às doenças respiratórias (BRAGA et al., 2001; POPE; DOCKERY, 2006).

As contribuições obtidas pelo Partisol foram úteis para validar as fontes encontradas por ambos os métodos (ACP e FMP) e comparar com estudos anteriores que foram feitos baseados no $MP_{2,5}$. A fonte VP mostrou-se consistente, pois, manteve o perfil químico

similar em ambos os métodos, com exceções dos elementos Na e Ni, que foram classificados como VP na análise com o FMP. Isso pode estar relacionado a contaminações em plataformas marinhas durante a extração do petróleo. A contribuição em massa para o MP_{2,5} encontrada foi de 49 % na ACP e 37 % no FMP. Isto mostra que VP é uma fonte importante e majoritária de material particulado. A fonte PS contribuiu com 33 % da massa de MP_{2,5} segundo a estimativa por ACP e 10 % por FMP. A fonte QB contribuiu com 10 % por ACP e 32 % por FMP para a massa de MP_{2,5}. Estes dois resultados mostram a grande dificuldade de identificação das fontes. Na ACP a fonte classificada como PS contém as espécies Al, Si, Ca e Ti; enquanto o FMP foi associado com Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe e Ni. Este agrupamento pode ter levado a fonte PS, obtida por FMP, ter menor contribuição do que a obtida por ACP, pois os elementos da moda mais fina contribuem menos em massa. O mesmo aconteceu com a fonte QB, pois o FMP agrupou elementos de frações mais grossas em seu perfil (Al e Fe), o que elevou a contribuição do QB, obtido por FMP, para 34 % da massa em comparação com os 10 % do obtido pela ACP. O mesmo número de fatores obtidos pela ACP foi utilizado na determinação dos fatores por FMP, isso pode ter levado a essa mistura de perfis. A contribuição da fonte VL1 para a ACP foi de 5 % e para FMP 1 %. A contribuição da fonte VL2 para a ACP foi de 3 % e para o FMP 20 %.

Tabela 21. Contribuição (Contr.) dos fatores (fontes), em porcentagem, para o MOUDI, de S5 a S7 e de S8 a S10, e para o Partisol, MP_{2,5}. Veículos Pesados (VP), Poeira de Solo (PS), Queima de Biomassa (QB), Processos Secundários (SE), Veículos Leves (VL), Fontes Veiculares (V).

Grupo	ACP			FMP		
	Fonte	Elementos-traço	Contr. (%)	Fonte	Elementos-traço	Contr. (%)
MOUDI S5S7	VP	P, S, NH ₄ ⁺ , MP _{2,5}	24	VP	P, S, NH ₄ ⁺	26
	PS	Si, Ti, Ca	13	PS/V	Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Br, Na ⁺ , NO ₃ ⁻	26
	QB/V	K, Br, BC	36	QB/V	K, Br, BC	22
	SE	Mg ²⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	14	SE	Mn, Pb, C ₂ O ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , Mg ²⁺ , Na ⁺	21
	V	Mn, Fe, Zn, Pb	3	V	Fe, Zn, Pb	6
	INEXPLICADO		10	INEXPLICADO		0
MOUDI S8S10	VP	P, S	0,4	VP	S, NH ₄ ⁺	14
	QB	K, Si, MP _{2,5} , BC	53	QB/V	K, Cu, Zn, Br	23
	SE	Mg ²⁺ , Cl ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , NH ₄ ⁺	27	SE	Si, Pb, Mg ²⁺ , Cl ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	34
	V	Zn, Br, Cu, Pb	7	QB/V	P, Cu, Zn, Br, Pb, MP _{2,5} , BC	29
	INEXPLICADO		12	INEXPLICADO		0
Partisol	VP	P, S, V	49	VP	Na, P, S, V, Ni, PM _{2,5}	37
	PS	Si, Ti, Al, Ca	33	PS/V	Al, Si, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni	10
	QB/V	Cl, K, Cu, Br, MP _{2,5} , BC	10	QB/PS/V	Al, K, Fe, Br, MP _{2,5} , BC	32
	VL	Na, Zn, Pb	5	VL	Na, Zn, Pb	1
	V	Ni, Mn, Fe	3	V	Cl, Cu, Br, Pb	20
	INEXPLICADO		1	INEXPLICADO		0

A participação das fontes associadas com a emissão veicular é majoritária nas duas metodologias. Pode-se destacar que contribuições de fontes industriais não foram identificadas nas análises diferentemente do que foi observado em estudos mais antigos realizados no século XX (ANDRADE, 1994; YNOUE, 2004). Destaca-se também a dificuldade em encontrar espécies características de uma única fonte.

4. CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi identificar as fontes poluidoras, determinando seus perfis elementares e suas contribuições para o período estudado no inverno de 2016. Também buscou-se identificar o perfil modal das espécies analisadas a partir da coleta de material particulado com um impactador em cascata. O período de amostragem foi curto, o que levou à um banco de dados pequeno, conseqüentemente não foi possível dividir as análises em dois períodos, diurno e noturno, além de não ser possível analisar cada fração do MOUDI individualmente. Apesar disso, os resultados se mostraram condizentes com outros trabalhos com a mesma temática. Também foi possível caracterizar a distribuição modal para cada elemento químico medido.

O fechamento químico de massa mostrou que as espécies medidas explicaram em torno de 50 % da massa total obtida pelo MOUDI e 70 % da massa total obtida pelo Partisol. A soma das espécies dos estágios mais finos do MOUDI (S5 a S7) representaram 52% da massa total dessas modas, enquanto que a fração mais grossa (S8 a S10), 39%. Isto pode significar que as frações mais finas, contêm uma participação maior de compostos orgânicos. Em geral, o restante da massa não explicada pode conter compostos orgânicos e água.

A concentração média de $MP_{2,5}$ foi de $18,6 (\pm 12,5) \mu\text{g}/\text{m}^3$ enquanto a concentração média de BC foi de $1,9 (\pm 1,5) \mu\text{g}/\text{m}^3$. Segundo os índices de qualidade do ar de São Paulo, para o $MP_{2,5}$, nos 43 dias de amostragem, foi classificado em Boa, em 81 %, Moderada, em 16 %, e Ruim em 2 % dos casos. Segundo a OMS, somente considerando o período de inverno estudado, o ano já teria ultrapassado em duas vezes as recomendações anuais de $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. O comportamento das concentrações de $MP_{2,5}$ e BC foram condizentes com as variações meteorológicas, mostrando-se maiores em dias mais frios, secos e com mais períodos de calmaria.

As direções dos ventos mostraram-se influenciadas pelos padrões de brisa noturna, com ventos noroeste (NO) e de ventos de sudeste (SE). Contudo, o amostrador estava imerso em fontes veiculares, implicando assim na grande influência das emissões veiculares como uma das principais fontes poluidoras na região amostrada, sendo difícil a identificação das outras fontes.

As principais fontes determinadas, por ambos os métodos estatísticos aplicados, a ACP (Análise de Componentes Principais) e FMP (Fatoração de Matriz Positiva), foram: Queima de Biomassa (QB), Emissões Veiculares (VP; veículos pesados e VL; veículos leves) e Ressuspensão de Poeira de Solo (PS). Para as análises da fração de S5 a S7 do MOUDI, foram encontrados 5 fatores com a ACP: veículos pesados, contribuindo com 24 % do $MP_{2,5}$; poeira de solo, contribuindo com 13 %; queima de biomassa misturada com emissões veiculares, contribuindo com 36 %; processos secundários, sendo considerada como tal devido transformações físico-químicas entre as partículas e o meio ou misturas de emissões com partículas de brisa marinha, contribuindo com 14 %; emissões veiculares, contribuindo com 3 %. Para a mesma fração e mesmo número de fatores, foram encontradas as seguintes fontes com a aplicação do FMP: veículos pesados, contribuindo com 26 %, similar a análise de ACP, inclusive o perfil elementar; poeira de solo misturada com emissões veiculares, contribuindo com 26 %; queima de biomassa misturada com emissões veiculares, contribuindo com 22 %; processos secundários, com 21 %; emissões veiculares, com 6 %. Ambas as metodologias encontraram as mesmas fontes, porém não apresentaram o mesmo perfil químico elementar, provavelmente devido às metodologias físicas empregadas em cada modelo serem diferentes. A ACP não pondera as concentrações das espécies pelo erro, ou seja, toda variável possui o mesmo peso nos cálculos, assim o perfil das fontes são mais definidos. Já a FMP pondera as concentrações de cada espécie pela incerteza da medida, reduzindo a influência de alguns traçadores importantes, levando a uma mistura de espécies e a fontes não muito definidas. Ponderar as medidas pelos seus erros são de grande importância para melhor detecção dos perfis das fontes, pois, os elementos mal medidos podem contribuir para resultados pouco confiáveis. Mas seria necessário uma quantidade de dados maior para que a análise de FMP desse resultados bem definidos.

Para análises da fração de S8 a S10 do MOUDI, foram encontrados 4 fatores pela ACP: veículos pesados, contribuindo com 0,4 %, contribuição muito baixa em comparação a fração de S5 a S7, mostrando que essa fonte emite partículas na faixa de tamanho entre 0,56 e 1,8 μm , ou houve a transformação por processos de coagulação aumentando seu

tamanho; queima de biomassa, contribuindo com 53 %, indicando que esta fração é dominada por partículas coletadas no momento de sua emissão ou que as emissões de queima de biomassa se encontram na faixa de tamanho entre 0,1 e 0,32 μm ; processos secundários, contribuindo com 27 %; emissão veicular contribuindo com 7 %. Para a mesma fração e mesmo número de fatores, foram encontradas as seguintes fontes pelo FMP: veículos pesados, contribuindo com 14 %, menor do que a mesma fonte nas frações entre S5 e S7, indicando que a fonte de emissão de veículos pesados estão emitindo partículas de tamanhos na faixa entre 0,56 e 1,8 μm , ou que por conter enxofre em sua composição, sofre vários processos de transformação e as partículas aumentam seu tamanho por condensação de gases em sua estrutura ou por aglutinação com outras partículas. Esta mesma fonte teve contribuições diferentes, comparando o resultado por ACP e por FMP, isso porque os perfis ficaram diferentes; queima de biomassa e emissões veiculares, contribuíram com 23 %; processos secundários e emissões veiculares, contribuíram com 34 %; e queima de biomassa e emissões veiculares contribuíram com 29 %.

Para análises dos dados do Partisol, foram encontradas 5 fatores por ACP: veículos pesados, contribuindo com 49 %; poeira de solo, contribuindo com 33 %. Estas fontes tiveram maior peso do que as obtidas pelo MOUDI, pois, o filtro empregado no Partisol coleta faixas de tamanhos maiores, faixa em que se encontram as partículas de poeira de solo; queima de biomassa, contribuindo com 10 %; veículos leves, contribuindo com 5 %; Emissões veiculares, contribuindo com 3 %. Para os mesmos dados e número de fatores, foram encontradas as seguintes fontes pelo FMP: veículos pesados, contribuindo com 37 %; poeira de solo misturada com emissões veiculares, contribuindo com 10 %; queima de biomassa misturada com poeira de solo e emissões veiculares, contribuindo com 32 %; emissões veiculares, contribuindo com 1 %; e emissões veiculares misturada com cloro, contribuindo com 20 %.

Como síntese de contribuição das fontes, pode-se afirmar que a maior parte do $\text{MP}_{2,5}$ é devido às emissões pelos veículos à diesel e que há uma contribuição significativa da ressuspensão do pavimento que muitas vezes está no mesmo fator que a emissão veicular em função da alta correlação entre os dois processos. A queima de biomassa também tem desempenhado um importante papel como fonte de material particulado, explicando em torno de 10% da massa, pois, a região está imersa em emissões provenientes da queima de etanol, das combustões veiculares, e de matéria orgânica, das queimadas.

Foi possível comparar a identificação das fontes com a aplicação dos dois modelos receptores, mostrando que a ACP se mostrou mais consistente do que o FMP na identificação das fontes, tanto para determinar os perfis elementares quanto a contribuição das mesmas para o $MP_{2,5}$. Isso porque o FMP tem como principal característica explicar 100% da massa das espécies, levando os elementos a se distribuírem forçosamente nas fontes. Mas não se pode deixar de mencionar que a base de dados era pequena para esta análise e também a ausência de medida de traçadores específicos para as fontes.

5. RECOMENDAÇÕES

O período de amostragem foi curto, e assim, não foi possível separar os períodos entre diurno e noturno, além de não fornecer uma quantidade de amostras necessária para uma análise estatística mais robusta. Seria importante aumentar o tempo de amostragem para 1 ano ou mais, a fim de conhecer o comportamento do poluente nas diferentes estações do ano.

O curto período de amostragem também influenciou negativamente no estudo das distribuições de tamanho utilizando o MOUDI. Não foi possível realizar análises estatísticas para cada estágio de tamanho. Seria necessário realizar coletas ao longo do ano e em períodos mais curtos de amostragem, no mínimo 6 horas, o que facilitaria na separação das fontes obtidas a partir de análises com a aplicação da ACP e FMP para cada estágio do impactador. Com isso, teríamos uma distribuição de tamanho e características químicas ainda mais precisas.

Observou-se nos resultados da ACP e do FMP que a fonte veicular misturou-se com as demais fontes determinadas. Isso pode ser devido ao tempo de amostragem ser de 12 horas e a falta de medida de traçadores específicos para cada fonte. Devido à topologia e a disposição espacial do equipamento, o material coletado é advindo das diferentes fontes presentes, sendo misturado durante a coleta. Possivelmente se o período de amostragem fosse menor, conseguiríamos isolar alguma fonte com características de emissão próprias, como a fonte de emissões veiculares que apresentam picos em dois períodos específicos durante o dia e a noite.

O número de fatores utilizados no PMF foi obtido na análise por ACP. Seria interessante utilizar o número de fatores determinados pelo ajuste estatístico do método analisando-se o número de fatores que minimiza a função Q.

Como as espécies medidas constituem diferentes fontes necessita-se ampliar o conjunto de espécies medidas, especialmente os compostos orgânicos, que respondem por aproximadamente 50% da massa de material particulado inalável fino.

6. REFERÊNCIAS

AA, S.; CAR, M. Distribution and Source of Trace Elements in Marine Aerosol of Mersing, Johor, Malaysia. **Journal of Oceanography and Marine Research**, v. 4, n. 1, p. 1–11, 29 jul. 2016.

ALMEIDA, G. P. et al. Measured and modelled cloud condensation nuclei (CCN) concentration in São Paulo, Brazil: the importance of aerosol size-resolved chemical composition on CCN concentration prediction. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 14, n. 14, p. 7559–7572, 29 jul. 2014.

ANDRADE, F.; ORSINI, C.; MAENHAUT, W. Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhalable atmospheric particles in Sao Paulo City, Brazil. **Atmospheric Environment, Urban Atmosphere**. v. 28, n. 14, p. 2307–2315, 1 ago. 1994.

ANDRADE, M. DE F. et al. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. **Atmospheric Environment**, v. 159, p. 66–82, 1 jun. 2017.

ANDREAE, M. O.; ROSENFELD, D. Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. **Earth-Science Reviews**, v. 89, n. 1–2, p. 13–41, jul. 2008.

ATIEMO, M. S. et al. Contamination Assessment of Heavy Metals in Road Dust from Selected Roads in Accra, Ghana. p. 9, 2011.

BRAGA, A. et al. Poluição atmosférica e saúde humana. **Revista USP**, n. 51, p. 58–71, 2001.

BRAUER, M. et al. Exposure assessment for estimation of the global burden of disease attributable to outdoor air pollution. **Environmental Science & Technology**, v. 46, n. 2, p. 652–660, 17 jan. 2012.

BROWN, S. G. et al. Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. **Science of The Total Environment**, v. 518–519, p. 626–635, jun. 2015.

CASTANHO, A. D. DE A. **A Determinação Quantitativa de Fontes de Material Particulado na Atmosfera da Cidade de São Paulo**. Universidade de São Paulo, 1 set. 1999.

CENSO, 2010. **IBGE | Biblioteca | Detalhes | Censo demográfico : 2010 : aglomerados subnormais : primeiros resultados**. Disponível em:

<<https://biblioteca.ibge.gov.br/pt/biblioteca-catalogo?view=detalhes&id=792>>. Acesso em: 23 maio. 2018.

CETESB. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 1 mar. 2017.

CHENG, Y. et al. PM2.5 and PM10-2.5 chemical composition and source apportionment near a Hong Kong roadway. **Particuology**, v. 18, p. 96–104, 1 fev. 2015.

CIANI, R. **Um estudo de sensibilidade da fatoração PMF - Positive Matrix Factorization - em relação às medidas de incerteza das variáveis**. Universidade de São Paulo, 21 set. 2016.

CLIFFORD, S. et al. Effects of exposure to ambient ultrafine particles on respiratory health and systemic inflammation in children. **Environment International**, v. 114, p. 167–180, 1 maio 2018.

DAHL, A. et al. Traffic-generated emissions of ultrafine particles from pavement–tire interface. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 7, p. 1314–1323, mar. 2006.

DAVY, P. M. et al. Estimating particulate black carbon concentrations using two offline light absorption methods applied to four types of filter media. **Atmospheric Environment**, v. 152, p. 24–33, 1 mar. 2017.

DUAN, F. et al. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 9, p. 1275–1282, 1 mar. 2004.

EVERITT, B.; HOTHORN, T. **An Introduction to Applied Multivariate Analysis with R**. New York, NY: Springer New York, 2011.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS JR, J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere - ScienceDirect**. Disponível em: <<http://www-sciencedirect-com.ez67.periodicos.capes.gov.br/science/book/9780122570605>>. Acesso em: 7 mar. 2017.

GAO, Y. et al. Characterization of atmospheric trace elements on PM2.5 particulate matter over the New York–New Jersey harbor estuary. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 6, p. 1077–1086, 1 fev. 2002.

GHOLAMPOUR, A. et al. Characterization and source identification of trace elements in airborne particulates at urban and suburban atmospheres of Tabriz, Iran. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 2, p. 1703–1713, 1 jan. 2016.

GREGORY R., C. et al. Aerosol composition at Cheju Island, Korea. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 102, n. D5, p. 6047–6061, 1 mar. 1997.

HENRY, R. C. et al. Review of receptor model fundamentals. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 18, n. 8, p. 1507–1515, 1 jan. 1984.

HETEM, I. G. **Quantificação da Contribuição Veicular para as Concentrações Atmosféricas de Material Particulado Fino e Black Carbon em São Paulo**. Universidade de São Paulo, 2014.

HJORTENKRANS, D. New Metal Emission Patterns in Road Traffic Environments. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 117, n. 1–3, p. 85–98, 1 jun. 2006.

HOGREFE, O. et al. Field Evaluation of a TSI Model 3034 Scanning Mobility Particle Sizer in New York City: Winter 2004 Intensive Campaign. **Aerosol Science and Technology**, v. 40, n. 10, p. 753–762, out. 2006.

HOPKE, P. K.; COHEN, D. D. Application of receptor modeling methods. **Atmospheric Pollution Research**, v. 2, n. 2, p. 122–125, abr. 2011.

HUANG, X. et al. Emissions of trace elements from motor vehicles: Potential marker elements and source composition profile. **Atmospheric Environment**, v. 28, n. 8, p. 1385–1391, 1 maio 1994.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010/sinopse/sinopse_tab_rm_zip.shtm>. Acesso em: 5 jul. 2018.

IBGE. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <<https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/trabalhoerendimento/pme/pmemet2.shtm>>. Acesso em: 23 maio. 2018.

JACOBSON, M. Z. **Atmospheric pollution: history, science, and regulation**. Cambridge, UK; New York: Cambridge University Press, 2002.

JOHNSON, R. A.; WICHERN, D. W. **Applied Multivariate Statistical Analysis**. 2nd edition ed. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall, 1982.

JUNIOR, S. **Emissões veiculares em São Paulo: quantificação de fontes com modelos receptores e caracterização do material carbonáceo**. text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 12 maio 2015.

KEIDING, K.; JENSEN, F. P.; HEIDAM, N. Z. Absolute modelling of urban aerosol elemental composition by factor analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 181, p. 79–85, 1 jan. 1986.

KERR, A. A. F. S. Avaliação da influência de cargas eletrostáticas e humidade na gravimetria de filtros de policarbonato. Paper presented at the XV CBMET Brazilian Congress of Meteorology, São Paulo, SP, Brazil, August, 24-29, 2008. 2008.

LANKI, T. et al. Associations of traffic related air pollutants with hospitalisation for first acute myocardial infarction: the HEAPSS study. **Occupational and Environmental Medicine**, v. 63, n. 12, p. 844–851, dez. 2006.

LASKIN, A. et al. Tropospheric chemistry of internally mixed sea salt and organic particles: Surprising reactivity of NaCl with weak organic acids. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 117, n. D15, 2012.

LOBERT, J. M. et al. Global chlorine emissions from biomass burning: reactive chlorine emissions inventory. **Fuel and Energy Abstracts**, v. 41, n. 4, p. 219, 1 jul. 2000.

LOPES, L. V. a queima da palha da cana-de-açúcar e sua relação com problemas respiratórios the burning of sugar cane straw and its relation with respiratory problems. **Revista de Atenção à Saúde (antiga Rev. Bras. Ciên. Saúde)**, v. 5, n. 14, 29 mar. 2010.

MAENHAUT, W. et al. Evaluation of the applicability of the MOUDI impactor for aerosol collections with subsequent multielement analysis by PIXE. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 75, n. 1, p. 249–256, 3 abr. 1993.

MAGALHAES, S. Impacts of exposure to black carbon, elemental carbon, and ultrafine particles from indoor and outdoor sources on blood pressure in adults: A review of epidemiological evidence. **Environmental Research**, v. 161, p. 345–353, 1 fev. 2018.

MARIEN, Y. **Quantificação das fontes locais de MP2,5 na cidade de São Paulo para o período de 2012 a 2014**. Universidade de São Paulo, 2018.

MARPLE, V. A. A Microorifice Uniform Deposit Impactor (MOUDI): Description, Calibration, and Use. **Aerosol Science and Technology**, v. 14, n. 4, p. 434–446, 1 jan. 1991.

NASCIMENTO FILHO, V. F. Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF). **Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz**, 1999.

NORRIS, G. et al. **Guidance Document for PMF Applications with the Multilinear Engine**, abr. 2009.

NORRIS, G. et al. **EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide**, abr. 2014.

OYAMA, B. S. **Identificação de fontes de partículas finas na atmosfera urbana de São Paulo**. [s.l.] Dissertação de Mestrado—Departamento de Ciências Atmosféricas, Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

PAATERO, P.; TAPPER, U. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. **Environmetrics**, v. 5, n. 2, p. 111–126, 1 jun. 1994.

PARAISO, M. L. DE S. **Avaliação do impacto à saúde causado pela queima prévia de palha de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo**. text—[s.l.] Universidade de São Paulo, 12 dez. 2013.

PEREIRA, G. M. et al. Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 17, n. 19, p. 11943–11969, 9 out. 2017.

- POLISSAR, A. V. et al. Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 103, n. D15, p. 19045–19057, 20 ago. 1998.
- POPE, C. A.; DOCKERY, D. W. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. **Journal of the Air & Waste Management Association (1995)**, v. 56, n. 6, p. 709–742, jun. 2006.
- POPOVICHEVA, O. B. Small-Scale Study of Siberian Biomass Burning: I. Smoke Microstructure. **Aerosol and Air Quality Research**, 2015.
- QIN, Y. Characteristics of chemical compositions of atmospheric aerosols in Hong Kong: spatial and seasonal distributions. **Science of The Total Environment**, v. 206, n. 1, p. 25–37, 27 out. 1997.
- SAFFARI, A. et al. Seasonal and spatial variation of trace elements and metals in quasi-ultrafine (PM_{0.25}) particles in the Los Angeles metropolitan area and characterization of their sources. **Environmental Pollution**, v. 181, p. 14–23, out. 2013.
- SAINT'PIERRE, T. D. et al. Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample introduction. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 7TH RIO SYMPOSIUM ON ATOMIC SPECTROMETRY. v. 57, n. 12, p. 1991–2001, 2 dez. 2002.
- SALDIVA, P. H. N. et al. Association between Air Pollution and Mortality Due to Respiratory Diseases in Children in São Paulo, Brazil: A Preliminary Report. **Environmental Research**, v. 65, n. 2, p. 218–225, maio 1994.
- SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; FÁTIMA ANDRADE M DE. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. **Environmental Pollution (Barking, Essex: 1987)**, v. 116, n. 2, p. 257–263, 2002.
- SANTOS, L. H. M. DOS et al. Analysis of atmospheric aerosol (PM_{2.5}) in Recife city, Brazil. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 64, n. 5, p. 519–528, 4 maio 2014.
- SEIBERSDORF, I. A. E. A. L. Quantitative X ray analysis system. User's manual and guide to X ray fluorescence technique. 1 fev. 2009.
- SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics From Air Pollution to Climate Change**. Second Edition ed. [s.l: s.n.].
- SHINDŌ, D.; OIKAWA, T. **Analytical electron microscopy for materials science**. Tokyo ; Berlin: Springer, 2002.
- SILLANPÄÄ, M. et al. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. **Atmospheric Environment, Particulate Matter Supersites Program and Related Studies**. v. 40, p. 212–223, 1 jan. 2006.

SOUTO-OLIVEIRA, C. E. et al. Effect of vehicular traffic, remote sources and new particle formation on the activation properties of cloud condensation nuclei in the megacity of São Paulo, Brazil. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 16, n. 22, p. 14635–14656, 24 nov. 2016.

SPSS Statistics Base 17.0 user's guide. Chicago: SPSS, Inc., 2007.

STERNBECK, J.; SJÖDIN, Å.; ANDRÉASSON, K. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 30, p. 4735–4744, 1 out. 2002.

STÖLZEL, M. et al. Daily mortality and particulate matter in different size classes in Erfurt, Germany. **Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology**, v. 17, n. 5, p. 458–467, ago. 2007.

SVERDRUP, G. M. The Effect of Changing Relative Humidity on Aerosol Size Distribution Measurements. **Environmental Science & Technology**, p. 527–538, 1980.

TOBIÁS, A. et al. Short-term effects of ultrafine particles on daily mortality by primary vehicle exhaust versus secondary origin in three Spanish cities. **Environment International**, v. 111, p. 144–151, 1 fev. 2018.

VERÍSSIMO, T. G. **Análise do aerossol atmosférico em Acra, capital de Gana.** Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43134/tde-20072016-161023/pt-br.php>>. Acesso em: 8 fev. 2018.

WHITBY, K. T. The physical characteristics of sulfur aerosols. **Atmospheric Environment (1967)**, Proceedings of the International Symposium. v. 12, n. 1, p. 135–159, 1 jan. 1978.

WHO. Disponível em: <<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/en/>>. Acesso em: 1 mar. 2017.

WIEDENSOHLER, A. et al. Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. **Atmospheric Measurement Techniques**, v. 5, n. 3, p. 657–685, 29 mar. 2012.

YAMASOE, M. A. et al. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon Basin: water-soluble species and trace elements. **Atmospheric Environment**, v. 34, n. 10, p. 1641–1653, 1 jan. 2000.

YNOUE, R. Y.; ANDRADE, M. F. Size-Resolved Mass Balance of Aerosol Particles over the São Paulo Metropolitan Area of Brazil. **Aerosol Science and Technology**, v. 38, n. sup2, p. 52–62, 1 jan. 2004.

ZHANG, A. et al. Total reflection X-ray fluorescence as a convenient tool for determination of trace elements in microscale gasoline and diesel. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 141, p. 7–14, 1 mar. 2018.

ZHANG, F. et al. Aerosol hygroscopicity and cloud condensation nuclei activity during the AC3Exp campaign: implications for cloud condensation nuclei parameterization. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 14, n. 24, p. 13423–13437, 16 dez. 2014.

ZHANG X. Y. et al. Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 ACE-Asia: 1. Network observations. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 108, n. D9, 2 maio 2003.