

Djacinto Aparecido Monteiro dos Santos Junior

Análise dos processos de formação de aerossóis orgânicos secundários na macrorregião metropolitana de São Paulo

Tese apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Ambiental
Orientador: Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto

Banca Examinadora:

Prof(a). Dr(a). Paulo Eduardo Artaxo Netto (Orientador) - IFUSP

Prof(a). Dr(a). Alexandre Lima Correia - IFUSP

Prof(a). Dr(a). Maria de Fátima Andrade - IAG USP

Prof(a). Dr(a). Judith Johanna Hoelzemann - UFRN

Prof(a). Dr(a). Eduardo Landulfo - IPEN



São Paulo

2021

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Santos Junior, Djacinto Aparecido Monteiro dos

Análise dos processos de formação de aerossóis orgânicos secundários na macrorregião metropolitana de São Paulo. São Paulo, 2021.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Eduardo Artaxo Netto
Área de Concentração: Física Ambiental.

Unitermos: 1. Química atmosférica; 2. Poluição atmosférica; 3. Espectrometria de massas; 4. Análise fatorial; 5. Big Data.

USP/IF/SBI-054/2021

University of São Paulo
Physics Institute

Analysis of the secondary organic aerosol
formation processes in the São Paulo
Macrometropolis

Djacinto Aparecido Monteiro dos Santos Junior

Supervisor: Prof(a). Dr(a). Paulo Eduardo Artaxo Netto

Thesis submitted to the Physics Institute of the
University of São Paulo in partial fulfillment of the
requirements for the degree of Doctor of Science.

Examining Committee:

Prof(a). Dr(a). Paulo Eduardo Artaxo Netto (Supervisor) - IFUSP
Prof(a). Dr(a). Alexandre Lima Correia - IFUSP
Prof(a). Dr(a). Maria de Fátima Andrade - IAG USP
Prof(a). Dr(a). Judith Johanna Hoelzemann - UFRN
Prof(a). Dr(a). Eduardo Landulfo - IPEN

São Paulo
2021

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Paulo Artaxo, pela dedicação e apoio ao longo de todos esses anos de orientação, pela confiança, por sempre me incentivar a fazer o meu melhor e por ser um dos grandes defensores da ciência no Brasil.

À Profa. Dra. Luciana Rizzo, ao Prof. Dr. Joel Brito, à Profa. Dra. Samara Carbone, ao Prof. Dr. Henrique Barbosa, ao Prof. Dr. Theotônio Pauliquevis e ao Dr. Patrick Schlag pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho, pelas conversas e pelo apoio.

Aos amigos e amigas, colegas de pesquisa do LFA, Alex Araújo, André Burguer, André Cezar, Bruno Meller, Danilo Lessa, Delano Campos, Diego Gouveia, Fábio Jorge, Fernando Morais, Giovanni Souza, Janaína Nascimento, Marco Franco, Matheus Tolentino, Milena Ponczeck, Rafael Palácios e Simara Moraes pelas contribuições para este trabalho, pelos momentos de descontração e por seguirem acreditando na ciência.

Aos funcionários e funcionárias do Instituto de Física da USP, em especial à Comissão de Pós Graduação (CPG-IFUSP), à Secretaria do Departamento de Física Aplicada e aos motoristas do IFUSP, dentre eles ao Sr. João Carlos Esteves (em memória), por tornar as viagens de campo para Diadema e Campinas ainda mais divertidas.

Aos amigos e amigas do CRUSP, moradia estudantil e espaço de resistência dentro da Universidade de São Paulo, pelas trocas, aprendizados, experiências e vivências que levarei comigo para sempre.

Aos amigos e amigas, guerreirinhos, que a vida me presentou e que fizeram questão de se manter por perto nesses anos tão difíceis.

À Aline Bispo pelo carinho, pelo apoio, pelas risadas, pelas conversas e por ajudar a colorir os meus dias.

Aos meus pais, Djacinto e Graça, pela dedicação, pelo cuidado, pelo amor, por entendem minha ausência nesses últimos anos e por me apoiarem sempre.

Ao meu irmão e melhor amigo Gustavo pela parceria e por estar ao meu lado todo o tempo.

À CETESB pela concessão de dados das estações de monitoramento da qualidade do ar, ao CEPAGRI e ao Instituto de Astronomia Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP pela concessão dos dados meteorológicos.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro, sob o projeto nº: 162649/2015-0;

*"Cresci sob um teto sossegado,
meu sonho era um pequenino sonho meu.
Na ciência dos cuidados fui treinado.
Agora, entre o meu ser e o ser alheio
a linha de fronteira se rompeu."*

Waly Salomão

*"Eu me refaço, fato, descarto
de pé no chão, homem comum.
Se a benção vem a mim, reparto.
Invado cela, sala, quarto.
Rodei o globo, hoje tô certo
de que todo mundo é um.
E tudo, tudo, tudo, tudo que nós tem é nós.*

Emicida

Resumo

A macrometrópole Paulista (MMP), conjunto de metrópoles incluindo a Região Metropolitana de São Paulo, com população superior a 33 milhões de habitantes, é uma região crítica do ponto de vista da poluição atmosférica. Foram estudadas propriedades físicas e químicas de aerossóis urbanos na MMP, bem como os processos de formação de aerossóis orgânicos secundários (SOA) por meio de experimentos realizados nos municípios de Diadema, Campinas e São Paulo. Foram utilizadas técnicas como espectrometria de massas de aerossóis e fatoração de matriz positiva. A concentração média de partículas submicrométricas (PM_{1}) foi de $11,3 \mu g m^{-3}$ em Diadema, $12,0 \mu g m^{-3}$ em Cerqueira César e $13,4 \mu g m^{-3}$ em Campinas, sendo predominantemente aerossóis orgânicos (OA) (43% - 58%) e Black Carbon (BC) (14% a 24%). Os sítios de São Paulo (Cerqueira César) e Diadema foram caracterizados pelo impacto de emissões veiculares, enquanto em Campinas verificou-se maior influência de poluição regional e emissões de queimadas. Processos secundários foram responsáveis por 56% da massa total de PM_{1} em Campinas, 54% em Diadema e 46% em Cerqueira César. Aerossóis da moda de Aitken apresentaram contribuição majoritária de espécies inorgânicas, enquanto a moda de acumulação foi dominada por partículas de BC e SOA. Entre as componentes químicas do aerossol, aerossóis inorgânicos de sulfato e nitrato apresentaram a maior eficiência de espalhamento em massa do PM_{1} . Com relação aos coeficientes de absorção, a contribuição de OA foi quantificada em 23% da absorção total na faixa entre 370 e 880 nm, amplificando a absorção de radiação associada ao BC.

Palavras-Chave: Química Atmosférica; Poluição Atmosférica; Espectrometria de Massas de Aerossóis; Análise Fatorial; Big Data;

Abstract

The São Paulo macrometropolis (MMP), a group of municipalities around the Metropolitan Region of São Paulo, with a population of more than 33 million inhabitants, is a critical region concerning atmospheric pollution. In this work, physicochemical properties of urban aerosols in MMP were studied, focusing on the mechanisms of production and processing of secondary organic aerosols (SOA), through aerosol mass spectrometry (AMS) and Positive Matrix Factorization (PMF) analysis. The average concentrations of PM1 were $11.3 \mu\text{gm}^{-3}$ in Diadema, $12.0 \mu\text{gm}^{-3}$ in Cerqueira César and $13.4 \mu\text{gm}^{-3}$ in Campinas, dominated by organic aerosol (OA) (43% - 58%) and Black Carbon (BC) (14% to 24%). Diadema and Cerqueira César sampling sites were characterized by a high impact of vehicular emissions. The Campinas site presents more processed aerosols, regional transport, and the impact of biomass burning. The secondary formation was responsible for 54%, 56%, and 46% of the total mass of total PM1 in Diadema, Campinas, and Cerqueira César, respectively. The Aitken mode showed a major contribution from secondary inorganic species of the aerosol. On the other hand, the accumulation mode presented a significant contribution from eBC and OA, mainly from SOA. Among aerosol species, sulfate and nitrate presented the highest mass scattering efficiency. In terms of absorption, the contribution of OA was 23% for absorption coefficients in the 370-880 nm range, which amplifies BC absorption.

Keywords: Atmospheric Chemistry; Air Pollution; Aerosol Mass Spectrometry; Positive Matrix Factorization; Big Data;

Lista de Figuras

1.1	Mapa da Macrometrópole Paulista.	3
1.2	Emissões atmosféricas relativas de poluentes por tipo de fonte na RMSP.	5
1.3	Consumo anual de etanol hidratado no estado de São Paulo e demais estados brasileiros entre os anos de 1990 e 2020.	7
1.4	Diagrama esquemático da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico e seus mecanismos de formação.	11
1.5	Evolução do estado de mistura de aerossóis na atmosfera.	13
1.6	Representação de processos relacionados à formação de SOA, suas propriedades e seu papel no sistema climático global.	15
1.7	Resultados de medidas com AMS em diferentes localidades no hemisfério norte.	16
1.8	Ilustração da absorção de radiação atribuída a aerossóis de <i>Black Carbon</i> e <i>Brown Carbon</i>	19
3.1	Mapa do sítio experimental em Diadema, na região sudeste da RMSP.	25
3.2	Série temporal da temperatura do ar e precipitação diária acumulada durante o experimento em Diadema	26
3.3	Localização do sítio experimental na Região Metropolitana de Campinas, distante aproximadamente 100 km da Região Metropolitana de São Paulo .	27
3.4	Série temporal da temperatura do ar e precipitação diária acumulada durante o experimento em Campinas	28
3.5	Esquema de funcionamento do sistema SMPS para medida da distribuição de tamanho de partículas.	30

3.6	Esquema de funcionamento do MAAP para a medida em tempo real de <i>Black Carbon</i>	31
3.7	Esquema de funcionamento do AE33 para medida do coeficiente de absorção.	33
3.8	Diagrama interno do nefelômetro TSI-3563 empregado para a medida em tempo real do espalhamento ótico de partículas finas.	34
3.9	Esquema de funcionamento do Q-ACSM para determinação da composição química de partículas submicrométricas.	35
3.10	Princípio de funcionamento do analisador de O ₃ Thermo 49i.	38
3.11	Princípio de funcionamento do analisador de SO ₂ Thermo 43i.	40
3.12	Princípio de funcionamento do monitor de NO ₂ CAPS.	41
3.13	Representação esquemática do modelo PMF utilizado para identificação de fatores de OA com medidas de AMS.	45
4.1	Séries temporais das concentrações das componentes químicas de partículas submicrométricas em Diadema, Campinas e Cerqueira César	50
4.2	Distribuição das frações de m/z 44 (f ₄₄) e m/z 43 (f ₄₃) em relação ao espectro de massas de OA medido por AMS.	52
5.1	Estimativas das componentes de Carbono Orgânico Primário (POC) e Secundário (SOC) utilizando o método baseado nas análises de OC e EC.	56
5.2	Espectro de massas dos fatores obtidos por PMF relacionados a HOA nos sítios de Diadema, Campinas e Cerqueira César	60
5.3	Perfil diurno dos fatores relacionados a HOA obtidos através da técnica PMF nos sítios de Diadema, Campinas e Cerqueira César.	61
5.4	Espectro de massas dos fatores obtidos por PMF relacionados a BBOA nos sítios de Diadema e Campinas.	63
5.5	Perfil diurno dos fatores obtidos por PMF relacionados a BBOA nos sítios de Diadema e Campinas.	64
5.6	Número de focos de queimadas calculados ao longo das trajetórias de massas de ar no sítio de Campinas.	65
5.7	Espectro de massas dos fatores obtidos por PMF relacionados a SOA nos sítios de Diadema, Campinas e Cerqueira César.	67

5.8	Perfil diurno dos fatores obtidos por PMF e relacionados a OOA em Diadema, Campinas e Cerqueira César.	69
5.9	Caracterização química de partículas submicrométricas na MMP, incluindo aerossóis de sulfato, nitrato, amônio, cloreto, eBC e as diferentes frações do OA.	73
6.1	Resultados do ajuste lognormal de 3 modas (nucleação, Aitken e acumulação) das distribuições de tamanho do aerossol em Diadema e Campinas.	75
6.2	Ciclo diurno médio das concentrações em número de partículas nas modas de nucleação, Aitken e acumulação.	76
6.3	Contribuição relativa das modas de Aitken e acumulação para a concentração em massa das diferentes espécies do PM ₁ , incluindo as classes químicas de OA identificadas por PMF.	79
6.4	Composição química do aerossol nas modas de Aitken e acumulação reconstruída a partir dos modelos de MLR em Diadema e Campinas.	81
7.1	Resultados da atribuição dos coeficientes de espalhamento às componentes orgânicas e inorgânicas do aerossol através do modelo de MLR.	86
7.2	Resultados da atribuição dos coeficientes de espalhamento às componentes orgânicas e inorgânicas do aerossol através do modelo de MLR, incluindo as componentes de OA obtidas por análise PMF.	88
7.3	(a) Boxplot dos coeficientes de absorção (σ_{abs}) em diferentes comprimentos de onda e (b) Regressão entre σ_{abs} e diâmetro geométrico médio (Dgm) do aerossol em 470 nm e 880 nm em Campinas.	89
7.4	Distribuições médias de tamanho em número de partículas do aerossol divididas em diferentes intervalos de valores de AAE no sítio em Campinas.	91
7.5	Resultados da atribuição dos coeficientes de absorção às componentes absorveras do aerossol (BC e OA).	92
7.6	Resultados da regressão linear entre o coeficiente de absorção atribuído ao OA e o coeficiente de espalhamento atribuído ao BrC (ambos em 470 nm) .	92
7.7	Ciclo diurno dos coeficientes de absorção atribuídos às componentes de BC e OA em Campinas.	93

7.8	Resultados da análise de sensibilidade para a escolha dos valores de AAE_{WB} e AAE_{FF} para o cálculo de BC_{WB} e BC_{FF}	96
7.9	Ciclo diurno das concentrações de eBC atribuídas a queima de combustíveis fósseis e queima de madeira.	96

Lista de Tabelas

1.1	Padrões de qualidade do ar vigentes em 2021 no estado de São Paulo, nos Estados Unidos e na União Europeia, e os valores recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) para cada poluente regulado.	4
3.1	Relação dos instrumentos em operação e disponibilidade de medidas nos experimentos realizados em Diadema, Campinas e São Paulo.	43
4.1	Resumo estatístico da razão de mistura de gases traço em Diadema, Campinas e em diferentes localidades na cidade de São Paulo.	49
5.1	Resumo dos resultados obtidos através da análise PMF aplicada ao espectro de massas de OA	58
5.2	Concentração média e desvio padrão de diferentes espécies químicas durante o Período de Queimadas em Campinas.	66
5.3	Resultados das estimativas para o estado de oxidação das componentes primárias e secundárias de OA nos sítios em Diadema, Campinas e Cerqueira César.	71
6.1	Resultados dos ajustes lognormais das distribuições de tamanho do aerossol nas modas de nucleação, Aitken e acumulação.	74
6.2	Resultados dos modelos de MLR entre a composição química e os parâmetros das distribuições de tamanho do aerossol nos sítios em Diadema e Campinas.	78
7.1	Propriedades ópticas de aerossóis urbanos em Diadema e Campinas.	82

7.2	Parâmetros do ajuste do modelo de MLR entre o coeficiente de espalhamento medido em 635 nm e as componentes de OA, sulfato de amônio e nitrato de amônio.	86
7.3	Parâmetros do ajuste do modelo de MLR entre o coeficiente de espalhamento medido em 635 nm e as diferentes componentes orgânicas e inorgânicas do aerossol, incluindo os fatores PMF.	86
7.4	Descrição estatística dos valores de AAE observados durante o período de queimadas no sítio em Campinas.	90

Lista de Abreviaturas e Siglas

σ_{abs}	Coeficiente de absorção
σ_{scat}	Coeficiente de espalhamento
AAE	Expoente Ångström de absorção
ACSM	Aerosol Chemical Speciation Monitor
AMS	Espectrometria de massas de aerossóis
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BBOA	Aerossol orgânico de queima de biomassa
BC	Black Carbon
BC _{FF}	Black Carbon emitido da queima de combustíveis fósseis
BC _{WB}	Black Carbon emitido da queima de madeira
BrC	Brown Carbon
CCN	Núcleos de condensação de nuvens
CEPAGRI	Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CO	Monóxido de Carbono

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPC	Condensation Particle Counter
Dpg	Diâmetro geométrico médio
eBC	Black carbon equivalente
EC	Carbono Elementar
EMPLASA	Empresa Paulista de Planejamento Metropolitano
HC	Hidrocarbonetos
HDV	Veículos automotores pesados
HOA	Aerossol orgânico com a presença de hidrocarbonetos
HYSPPLIT	Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory
IAG	Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPCC	Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas
LabMóvel	Laboratório móvel de medidas de poluentes atmosféricos
LDV	Veículos automotores leves
LO-OOA	Aerossol orgânico oxigenado menos oxidado
LV-OOA	Aerossol orgânico oxigenado semi-volátil
MAAP	Multi-Angle Absorption Photometer
MLR	Ressessão linear múltipla
MMP	Macrometrópole Paulista
MO-OOA	Aerossol orgânico oxigenado mais oxidado
MSE	Eficiência de espalhamento em massa de aerossol

NO	Monóxido de nitrogênio
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
NO _X	Óxidos de nitrogênio
NR-PM ₁	Material particulado submicrométrico não refratário
O ₃	Ozônio
O:C	Razão atômica entre oxigênio e carbono
OC	Carbono Orgânico
OH	Radical hidroxila
OMS	Organização Mundial da Saúde
OOA	Aerossol orgânico oxigenado
PCA	Análise de Componentes Principais
PIXE	Emissão de raios X induzida por partículas
PM ₁	Material particulado submicrométrico
PM ₁₀	Material particulado menor que 10 μ m
PM _{2,5}	Material particulado fino (menor que 2,5 μ m)
PMF	Fatoração de Matriz Positiva
PNPB	Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel
PNSD	Distribuição de tamanho em número de partículas
POA	Aerossol orgânico primário
POC	Carbono orgânico primário
PROCONVE	Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores
PROMOT	Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares

Proálcool	Programa Nacional do Álcool
RMC	Região Metropolitana de Campinas
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
SAE	Expoente Ångström de espalhamento
SLCP	Poluentes de meia vida curta
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO _X	Óxidos de enxofre
SOA	Aerossol orgânico secundário
SOC	Carbono orgânico secundário
SSA	Albedo de espalhamento simples
SV-OOA	Aerossol orgânico oxigenado de baixa volatilidade
VOC	Compostos Orgânicos Voláteis
XRF	Fluorescência de raios X

Sumário

1. <i>Introdução</i>	1
1.1 A Macrometrópole Paulista e a questão da poluição do ar em megacidades	2
1.2 Aerossóis urbanos em São Paulo: estudos realizados nas últimas décadas .	8
1.3 Propriedades físicas e químicas de aerossóis atmosféricos	10
1.4 Evolução de aerossóis orgânicos na atmosfera	14
1.5 Propriedades ópticas de aerossóis orgânicos	17
2. <i>Objetivos</i>	21
3. <i>Metodologia</i>	23
3.1 Caracterização dos locais de estudo	23
3.1.1 O experimento no município de Diadema (2016/2017)	24
3.1.2 O experimento no município de Campinas (2017)	26
3.1.3 O Estudo de Aerossóis Atmosféricos do Projeto FONTES (2011 a 2014)	28
3.2 Instrumentação empregada neste estudo	28
3.2.1 Propriedades Físicas: A determinação da distribuição de tamanho e concentração em número de partículas	29
3.2.2 Propriedades ópticas: a determinação dos coeficientes de absorção de aerossóis atmosféricos	30
3.2.3 Propriedades ópticas: a determinação dos coeficientes de espalha- mento de aerossóis atmosféricos	33
3.2.4 Propriedades químicas: espectrometria de massas de aerossóis em tempo real	34

3.2.5	O monitoramento de gases NO ₂ , O ₃ e SO ₂	37
3.2.6	Caracterização do material particulado coletado em filtros	41
3.3	Metodologia analítica	42
3.3.1	Ajustes Gaussianos para separação de diferentes modas de tamanho do aerossol	43
3.3.2	O uso da técnica de fatoração de matriz positiva (PMF) para identificação de classes químicas de OA com medidas de AMS	44
3.3.3	O uso de modelos de regressão linear múltipla para análise das relações entre propriedades físicas e químicas de aerossóis urbanos .	46
4.	<i>Caracterização Geral de Aerossóis e Gases na Macrometrópole Paulista</i>	48
5.	<i>Análise dos Processos de Formação de SOA na Macrometrópole Paulista</i>	54
5.1	Aerossóis Orgânicos Primários e Secundários: Estimativas Utilizando Análises de OC e EC	55
5.2	As Diferentes Classes Químicas de OA na MMP	57
5.2.1	Aerossóis Orgânicos Primários de Origem Antrópica: A Componente de HOA	59
5.2.2	Aerossóis Orgânicos da Queima de Biomassa: A Componente de BBOA	63
5.2.3	Aerossóis Orgânicos Oxidados: A Componente de OOA	66
6.	<i>Relações entre composição química e distribuição de tamanho de partículas submicrométricas</i>	74
6.1	Classificação das diferentes modas de tamanho do aerossol	74
6.2	As relações entre tamanho e composição química do aerossol	77
7.	<i>Propriedades ópticas e associação com a composição química do aerossol</i>	82
7.1	Eficiência de Espalhamento de Aerossóis Orgânicos e Inorgânicos	83
7.2	Absorção de Radiação por OA e Estimativas de <i>Brown Carbon</i>	88
7.3	Quantificando o Impacto da Queima de Combustíveis Fósseis e Emissões de Queimadas	94
8.	<i>Conclusões e considerações finais</i>	97

Referências	104
Apêndice	126
A. Artigos científicos publicados/em processo de submissão	128
B. Participação em eventos científicos	129
C. Artigo 1 - <i>Physical and chemical properties of urban aerosols in São Paulo, Brazil: Links between composition and size distribution of submicron particles (2021)</i> . . .	131
D. Artigo 2 - <i>Disentangling vehicular emission impact on urban air pollution using ethanol as a tracer (2018)</i>	153
E. Artigo 3 - <i>Ambient concentrations and insights on organic and elemental carbon dynamics in São Paulo, Brazil (2016)</i>	168
F. Artigo 4 - <i>Organic aerosol association with particle size, absorption, and scattering properties in the São Paulo Macrometropolis (2021)</i>	177

Capítulo 1

Introdução

A questão da poluição do ar afeta todos os grandes centros urbanos, em particular as megacidades com população superior a 10 milhões de habitantes (Fuzzi et al., 2015; Marlier et al., 2016). Nestas regiões, a significativa emissão de poluentes atmosféricos está associada a atividades antrópicas como a geração e distribuição de energia, atividades industriais, gestão de resíduos e, principalmente, ao setor de transportes (Zhu et al., 2012; EEA, 2020). De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) (WHO, 2020), a exposição à poluição do ar contribui para o desenvolvimento de doenças cardiovasculares, diversos tipos de câncer e doenças respiratórias crônicas. Estimativas do Global *Burden of Disease Study 2019* (Murray et al., 2020) apontam que a poluição do ar tenha sido responsável por 6,7 milhões de mortes prematuras em 2019 em todo o mundo. Além disso, emissões urbanas afetam o clima global, uma vez que os poluentes de meia vida curta (SLCP, do inglês *Short Lived Climate Pollutants*), tais como o material particulado fino ($PM_{2.5}$), black carbon (BC) e precursores de ozônio (O_3), têm papel importante na forçante radiativa global (IPCC, 2019).

As altas taxas de mortalidade e redução da expectativa de vida da população associadas à poluição do ar, bem como seus impactos no clima, colocam a questão como um dos principais desafios a serem enfrentados em megacidades, o que exige esforços científicos integrados e que possam guiar políticas públicas que visem minorar as emissões nestas regiões (Manosalidis et al., 2020). Tais esforços incluem a identificação e a quantificação de fontes poluidoras e a compreensão dos principais processos físico-químicos que regulam o ciclo de vida destes compostos na atmosfera, em particular, os mecanismos de produção e processamento de aerossóis orgânicos secundários (SOA).

1.1 A Macrometrópole Paulista e a questão da poluição do ar em megacidades

A Região Metropolitana de São Paulo (RMSP), com população da ordem de 21 milhões de habitantes (IBGE, 2020) é a maior megacidade da América do Sul e está entre as 6 maiores aglomerações urbanas do planeta, ao lado de Tokyo, Delhi, Shanghai, Cidade do México e Cairo (UN, 2018). A região ocupa uma área de 7947km², abrigando 39 municípios e possui uma frota veicular superior a 7 milhões (CETESB, 2020a).

A expansão da área urbana das regiões situadas no entorno da RMSP ao longo das últimas décadas resultou no surgimento da Macrometrópole Paulista (MMP, Figura 1.1), formada pelas Regiões Metropolitanas de Campinas, Sorocaba, São José dos Campos e de Santos, além da própria RMSP, as aglomerações urbanas de Jundiaí, Piracicaba, e a Unidade Regional de Bragança (Campello Torres et al., 2021). Hoje, a MMP possui 174 municípios e uma ampla rede de articulação entre suas metrópoles, representando mais de 70% da população do estado de São Paulo (Pasternak e Bógus, 2019). Emissões atmosféricas das diferentes metrópoles que compõem a MMP interagem devido ao transporte atmosférico de poluentes entre essas regiões (Boian e Andrade, 2012; Squizzato et al., 2021). Tais interações são complexas, dependem da topografia e das condições meteorológicas, com impactos em escala local e regional.

O significativo crescimento econômico da MMP, a intensificação dos processos de urbanização e industrialização, e os movimentos migratórios de outras regiões do país durante a segunda metade do século XX culminaram em expressivo crescimento populacional e consequente aumento do número de fontes poluidoras. Políticas públicas de controle de emissões insuficientes e inadequadas resultaram em uma situação crônica de poluição atmosférica na região desde a década de 1970 (Orsini e Boueres, 1977; CETESB, 1986).

Diversos estudos com foco nos impactos da poluição do ar na saúde humana foram realizados na RMSP ao longo das últimas décadas (Saldiva et al., 1992, 1994, 1995; Pereira et al., 1998; Braga et al., 2001; Martins et al., 2002; Freitas et al., 2004; Cançado et al., 2006; Arbex et al., 2007; Marcilio e Gouveia, 2007; Negrete et al., 2010; Chiarelli et al., 2011; Pamplona et al., 2020; Santana et al., 2020; Carvalho-Oliveira et al., 2021). De um modo geral, estes trabalhos mostram que os grupos etários mais afetados pela poluição do ar em São Paulo são idosos e crianças e que o número de admissões hospitalares e



Figura 1.1: Mapa da Macrometrópole Paulista. Inclui as Regiões Metropolitanas de Campinas, Sorocaba, São José dos Campos e Santos, a própria Região Metropolitana de São Paulo, as aglomerações urbanas de Jundiaí e Piracicaba, e a Unidade Regional de Bragança. Fonte: Empresa Paulista de Planejamento Metropolitano S/A - EMPLASA.

mortes nessas faixas etárias devido a doenças respiratórias está relacionado ao aumento das concentrações de material particulado (Oliveira et al. (2011) e trabalhos citados).

Miranda et al. (2012) estimaram o número esperado de mortes prematuras atribuíveis à exposição da população à poluição do ar em seis capitais brasileiras. Dentre as regiões estudadas, a RMSP apresentou a maior média anual de PM_{2.5}, associada a uma taxa de 9700 mortes em excesso ao ano. Do ponto de vista econômico, o elevado número de hospitalizações por doenças respiratórias na cidade de São Paulo resultou em custos estimados em 111 milhões de dólares, entre os anos de 2008 e 2017, segundo Santana et al. (2020). Além disso, Abe e Miraglia (2016) mostraram que uma redução nas concentrações de PM_{2.5} da ordem de $5\mu\text{gm}^{-3}$ poderia evitar 1724 mortes anualmente, com impacto econômico positivo da ordem de 5 bilhões de dólares ao ano.

Do ponto de vista da regulamentação das emissões atmosféricas, os primeiros padrões de qualidade do ar no Estado de São Paulo foram estabelecidos no final da década de 1970,

enquanto os padrões nacionais entraram em vigor apenas em 1990, através de portaria do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Posteriormente, em 2013, o estado de São Paulo estabeleceu regulação mais restritiva, com a inclusão de padrões para PM_{2.5} e um conjunto de metas progressivas. A tabela 1.1 apresenta os padrões de qualidade do ar atualmente vigentes no Estado de São Paulo, nos Estados Unidos (US-EPA), na União Europeia (EU), e os valores recomendados pela OMS. Os padrões vigentes em São Paulo para PM_{2.5} e PM₁₀ (material particulado menor que 10 μm) são mais que o dobro daqueles considerados adequados pela OMS.

Tabela 1.1 - Padrões de qualidade do ar vigentes em 2021 no estado de São Paulo, nos Estados Unidos e na União Europeia, e os valores recomendados pela Organização Mundial da Saúde (OMS) para cada poluente regulado.

Poluente	Tempo de Amostragem	OMS	São Paulo	US-EPA	EU
PM _{2.5} ($\mu\text{g m}^{-3}$)	24 horas	25	60	35	-
	1 ano	10	20	12	25
PM ₁₀ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	24 horas	50	120	150	50
	1 ano	20	40	-	40
Monóxido de carbono (CO, ppm)	8 horas	-	9	9	9
Ozônio (O_3 , $\mu\text{g m}^{-3}$)	8 horas	100	140	137	120
Dióxido de enxofre (SO_2 , $\mu\text{g m}^{-3}$)	1 hora	500	-	196	350
	24 horas	20	60	-	125
	1 ano	-	40	-	-
Dióxido de nitrogênio (NO_2 , $\mu\text{g m}^{-3}$)	1 hora	200	260	188	200
	1 ano	40	60	100	40

A figura 1.2 apresenta uma estimativa das emissões de diferentes poluentes por tipo de fonte na RMSP (CETESB, 2020a). Emissões veiculares são responsáveis por 97% das emissões de monóxido de carbono (CO), 74% das emissões de hidrocarbonetos (HC), 62%

dos óxidos de nitrogênio ($\text{NO}_X = \text{NO} + \text{NO}_2$), 16% para óxidos de enxofre ($\text{SO}_X = \text{SO}_2 + \text{SO}_3$) e cerca de 40% das emissões de material particulado. Veículos leves são as principais fontes de emissão de HC e CO, enquanto veículos pesados respondem por 44% do total de emissões de NO_X . Destaca-se ainda a participação de processos industriais nas emissões de NO_X e SO_X , equivalentes a 38% e 84%, respectivamente. No caso de partículas finas ($\text{PM}_{2.5}$), mais de 50% da concentração é atribuída à formação de aerossóis secundários.

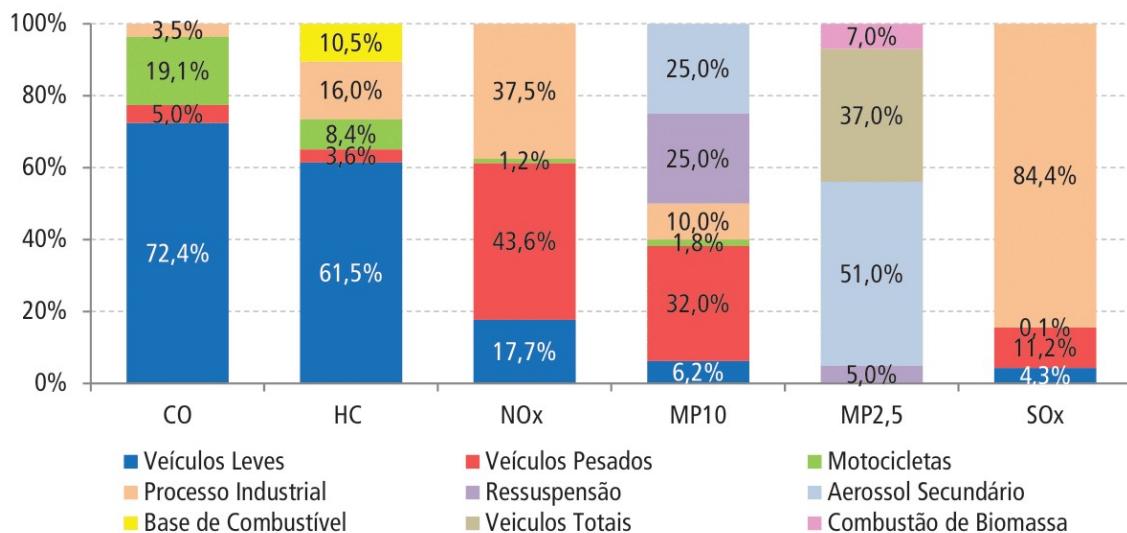


Figura 1.2: Emissões atmosféricas relativas de poluentes por tipo de fonte na RMSP. Fonte: CETESB (2020a).

Ao longo dos últimos anos, alguns avanços do ponto de vista da melhoria da qualidade do ar foram alcançados no estado de São Paulo, como a aprovação de programas de controle de emissão de poluentes por fontes móveis e atividades industriais (Carvalho et al., 2015). A redução do conteúdo de enxofre no óleo combustível industrial, por exemplo, levou a uma queda significativa nas concentrações de SO_2 em São Paulo. Além disso, grande parte das indústrias migraram para outras cidades com políticas menos restritivas em termos de emissões de poluentes a partir da década de 1980 (Andrade et al., 2017). Consequentemente, o setor de transporte assumiu maior relevância do ponto de vista da emissão de poluentes atmosféricos na RMSP. Em 1986, foi instituído o Programa de Controle de Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE), com o objetivo de reduzir emissões de poluentes veiculares, contribuir com o desenvolvimento tecnológico nacional, promover melhorias na qualidade dos combustíveis, implementar programas de inspeção veicular e suscitar a conscientização da população sobre a questão da poluição

do ar (CETESB, 1988). Entre outros importantes programas implementados no estado de São Paulo, destacam-se o sistema de rodízio de veículos, estabelecido em 1996 para veículos leves (CETESB, 1997; Martins et al., 2001) e estendido a veículos pesados em 2009 (CETESB, 2011), e o Programa de Controle da Poluição do Ar por Motociclos e Veículos Similares (PROMOT), implementado em 2002 (CETESB, 2004).

Um aspecto importante da frota veicular em circulação no Brasil e, particularmente, no estado de São Paulo, é o uso de biocombustíveis em larga escala, especialmente etanol e biodiesel, o que torna a MMP única do ponto de vista da química atmosférica (Brito et al., 2015). O elevado uso de biocombustíveis no setor de transportes deve-se à implementação de políticas públicas como o Programa Nacional do Álcool (Proálcool), na década de 1970. Outra medida importante nesse sentido, foi a implementação do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), em 2004, que introduziu o uso do biodiesel na matriz energética brasileira. Além disso, o uso de etanol como combustível cresceu significativamente ao longo dos últimos 20 anos, devido à introdução de veículos do tipo *flex-fuel*, equipados com motores capazes de funcionar usando misturas de etanol e gasolina (gasohol), ou mesmo etanol puro. A proporção desta mistura e o número de veículos operando com etanol ou gasolina têm forte dependência com os preços destes combustíveis no Brasil (Salvo et al., 2017).

Atualmente a frota veicular no estado de São Paulo é composta por 67% de automóveis movidos a etanol hidratado, gasolina ou *flexfuel*, 12% de comerciais leves (movidos a etanol hidratado, gasolina, *flexfuel* ou diesel), 3% de caminhões movidos a diesel, 1% de ônibus movidos a diesel e 17% de motocicletas (*flexfuel*) (CETESB, 2020b). A figura 1.3 mostra o consumo de etanol ao longo dos últimos 30 anos no Brasil. Destaca-se a grande participação do estado de São Paulo, representando mais de 50% dos cerca de 20 milhões de m³ de etanol consumidos no país em 2020.

Recentemente, Andrade et al. (2017) avaliaram a evolução da qualidade do ar na RMSP ao longo das últimas três décadas, em particular o impacto da implementação de políticas de controle de emissões, o monitoramento de fontes poluidoras e o impacto do uso de biocombustíveis na região. Segundo os autores, apesar do expressivo aumento no número de veículos em circulação, tais políticas foram bem sucedidas, levando a uma redução nas concentrações de NO₂, PM₁₀ e SO₂, principalmente a partir da década de 1990. Por outro lado, o estudo aponta a existência de muitas incertezas sobre o real impacto destas políticas

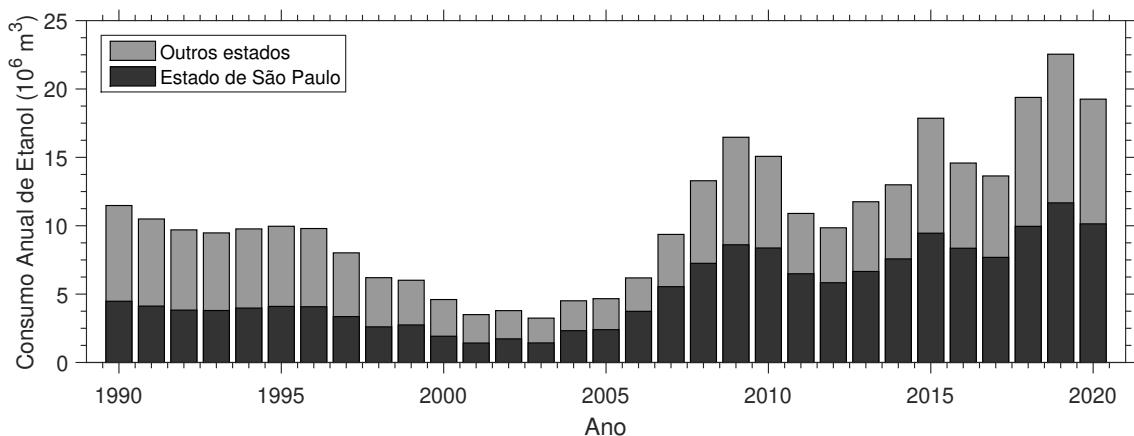


Figura 1.3: Consumo anual de etanol hidratado no estado de São Paulo e demais estados brasileiros entre os anos de 1990 e 2020. Dados extraídos de Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).

na formação de poluentes secundários, como ozônio e PM_{2.5}, únicos a não apresentar tendência de redução nas últimas décadas. Em particular, as concentrações de PM_{2.5} não dependem linearmente da emissão de seus precursores (Albuquerque et al., 2019), o que reforça a importância da realização de estudos com foco nos processos de formação de poluentes secundários na região.

Essa questão torna-se particularmente complexa ao considerarmos a significativa emissão de compostos orgânicos voláteis (VOCs) resultantes da queima de biocombustíveis em São Paulo (Dominutti et al., 2020). O uso de etanol em larga escala tem sido apontado como responsável pelo aumento das emissões de acetaldeído e formaldeído, culminando no aumento da formação de ozônio (Graham et al., 2008). Por outro lado, uma redução significativa da concentração de partículas ultrafinas (<50nm) na atmosfera têm sido associada ao aumento do uso de etanol em São Paulo (Salvo et al., 2017).

Muitos avanços foram alcançados ao longo das últimas décadas do ponto de vista da caracterização química de aerossóis urbanos na MMP e do aporte de fontes poluidoras na região. A seção abaixo apresenta uma breve discussão sobre as contribuições científicas de alguns destes trabalhos.

1.2 Aerossóis urbanos em São Paulo: estudos realizados nas últimas décadas

Os primeiros estudos com foco na caracterização físico-química de aerossóis atmosféricos na RMSP foram realizados ainda na década de 1970. [Orsini e Boueret \(1977\)](#) conduziram a primeira campanha de amostragem de material particulado em São Paulo, utilizando a técnica de Emissão de raios X induzida por partículas (PIXE) para determinação da composição elementar do aerossol. Os autores encontraram elevadas concentrações de S e Pb na atmosfera da cidade, associadas ao alto impacto das emissões veiculares e industriais na região. Posteriormente, diversos trabalhos foram realizados em São Paulo e em outras regiões do país baseados na técnica de análise elementar PIXE ([Bouéres e Orsini, 1981](#); [Orsini et al., 1982, 1986](#)).

A determinação da composição elementar de aerossóis a partir da análise PIXE e, posteriormente, com técnicas como a fluorescência de raios X (XRF), possibilitou a realização de estudos focados na identificação e quantificação de fontes de material particulado em São Paulo utilizando modelos receptores. [Andrade et al. \(1993\)](#) determinaram as contribuições de aerossóis de ressuspensão de poeira do solo (28% na fração fina e 59% na fração grossa) e da queima de óleos combustíveis (41% na moda fina e 8% na moda grossa) utilizando análise de componentes principais (PCA). O estudo também apontou a presença de outras fontes minoritárias como aerossol marinho (14% na fração grossa) e emissões industriais (13% na moda fina e 8% na moda grossa).

Nos anos seguintes, o uso de instrumentos capazes de realizar medidas com alta resolução temporal, da ordem de trinta minutos, como monitores de carbono e instrumentos ópticos, como aetalômetros, nefelômetros e fotômetros solares, possibilitou a determinação das componentes carbonáceas e das propriedades ópticas do aerossol em estudos realizados na região. [Castanho e Artaxo \(2001\)](#) identificaram elevadas concentrações de material carbonáceo na fração fina do aerossol (>60%) e contribuição majoritária de emissões veiculares. [Alonso et al. \(1997\)](#) também identificaram alto impacto veicular nas concentrações de PM_{2.5} em São Paulo, e contribuições importantes de aerossóis carbonáceos primários e secundários. Estudo realizado em seis capitais brasileiras, incluindo São Paulo ([Andrade et al., 2012](#)) identificou impacto veicular superior a 40% para PM_{2.5} em todas as metrópoles brasileiras estudadas.

Estudos recentes mostraram contribuições significativas de outras fontes de poluentes atmosféricos em São Paulo, além das emissões veiculares, como a queima de biomassa (Pereira et al., 2017). Kumar et al. (2016) discutiram também a relevância de fontes não reguladas de material particulado na RMSP, incluindo a queima de madeira em pizzarias, cujas estimativas de emissão são da ordem de $320 \text{ kg de PM}_{2.5} \text{ dia}^{-1}$, com contribuição significativa de BC (Lima et al., 2020). Esse número representa cerca de 2,5% das estimativas totais de emissão de material particulado na RMSP por fontes móveis e fixas (4,7 mil toneladas ao ano) (CETESB, 2020b).

Além das fontes de emissão, as condições meteorológicas exercem papel importante na concentração de poluentes atmosféricos na RMSP (Dominutti et al., 2016). De modo geral, a região apresenta perfil sazonal com concentrações de poluentes como CO, NO, NO₂, PM_{2.5} e PM₁₀, mais elevadas durante os meses de inverno, quando os níveis de precipitação são mais baixos e a entrada de frentes frias é inibida, causando episódios frequentes de inversão térmica na baixa troposfera, dificultando a dispersão e resultando no acúmulo de poluentes (Carvalho et al., 2015; Martins et al., 2017). Para O₃, concentrações mais elevadas são observadas durante a primavera, associado as altas temperaturas e maior incidência de radiação solar (Martins et al., 2017).

Os trabalhos citados acima forneceram importantes contribuições tanto para a caracterização de aerossóis, quanto para a identificação e a quantificação de fontes poluidoras na RMSP. No entanto, grande parte destes trabalhos resulta de medidas *offline*, baseadas na coleta e análise de material particulado depositado em filtros. A baixa resolução temporal é a principal limitação deste tipo de análise, impossibilitando a avaliação dos processos dinâmicos de formação e processamento de aerossóis em escala de tempo de algumas horas.

Ao longo da última década, diversos trabalhos baseados em medidas com alta resolução temporal foram realizados na RMSP, conduzindo avanços importantes na área, em particular com a introdução de técnicas como espectrometria de massas de aerossóis (AMS). Entre eles a caracterização de emissões de VOC's de origem biogênica e antropogênica e o impacto do uso de biocombustíveis (Brito et al., 2015); a identificação de eventos de formação de novas partículas na atmosfera urbana de São Paulo (Backman et al., 2012); e a quantificação do impacto de veículos leves e pesados na concentração de poluentes primário e secundários na cidade, utilizando VOCs como traçadores para diferentes tipos de combustíveis (Brito et al., 2018). Apesar disso, os mecanismos de formação e de proces-

samento de SOA, bem como as relações entre propriedades físicas e químicas de aerossóis urbanos na atmosfera de São Paulo continuam pouco compreendidos.

1.3 Propriedades físicas e químicas de aerossóis atmosféricos

Aerossóis atmosféricos consistem de partículas sólidas ou líquidas em suspensão na atmosfera, com dimensões tipicamente na faixa de 0,001 - 10 micrômetros (μm) (Haywood, 2021). Essas partículas podem ser emitidas diretamente de fontes naturais ou antrópicas (aerossóis primários) ou formados na atmosfera por processos de conversão gás-partícula (aerossóis secundários) (Seinfeld e Pandis, 2016). Os mecanismos que influenciam a distribuição de tamanho de aerossóis na atmosfera podem ser representados como na Figura 1.4.

A fração fina do aerossol atmosférico (com diâmetro menor do que 2,5 μm) e a fração grossa (com diâmetro entre 2,5 e 10 μm) diferem em seus processos de formação, mecanismos de remoção, composição química e deposição no trato respiratório. A moda grossa origina-se a partir de processos mecânicos como moagem, abrasão pelo vento e erosão. A moda fina, por sua vez, é subdividida em outras três modas: nucleação (diâmetro em torno de 10 nm), *Aitken* (diâmetro entre 10 nm e 100 nm) e acumulação (entre 100 nm e 2,5 μm). Partículas na moda de nucleação e de *Aitken* têm a maior concentração em número, enquanto a moda de acumulação domina o volume de partículas e, consequentemente, representa a maior contribuição em massa do aerossol na moda fina. A moda de nucleação é formada principalmente pela condensação de vapores durante processos de combustão e por nucleação homogênea, formando novas partículas. A moda de *Aitken* é formada a partir da coagulação de partículas primárias. Aerossóis na moda de acumulação são formados através da coagulação de partículas da moda de *Aitken* e pela condensação de vapores de baixa volatilidade em partículas pré-existentes (Seinfeld e Pandis, 2016; Finlayson-Pitts e Pitts Jr, 1999).

Os processos de remoção de partículas da atmosfera ocorrem por impacto com a superfície terrestre por sedimentação e difusão (deposição seca), ou por precipitação, junto de gotas de chuva (deposição úmida). Estes processos são extremamente eficientes para partículas com diâmetro nos extremos da distribuição de tamanho (moda de nucleação e aerossóis da moda grossa), mas ineficientes na moda de acumulação, resultando no acúmulo

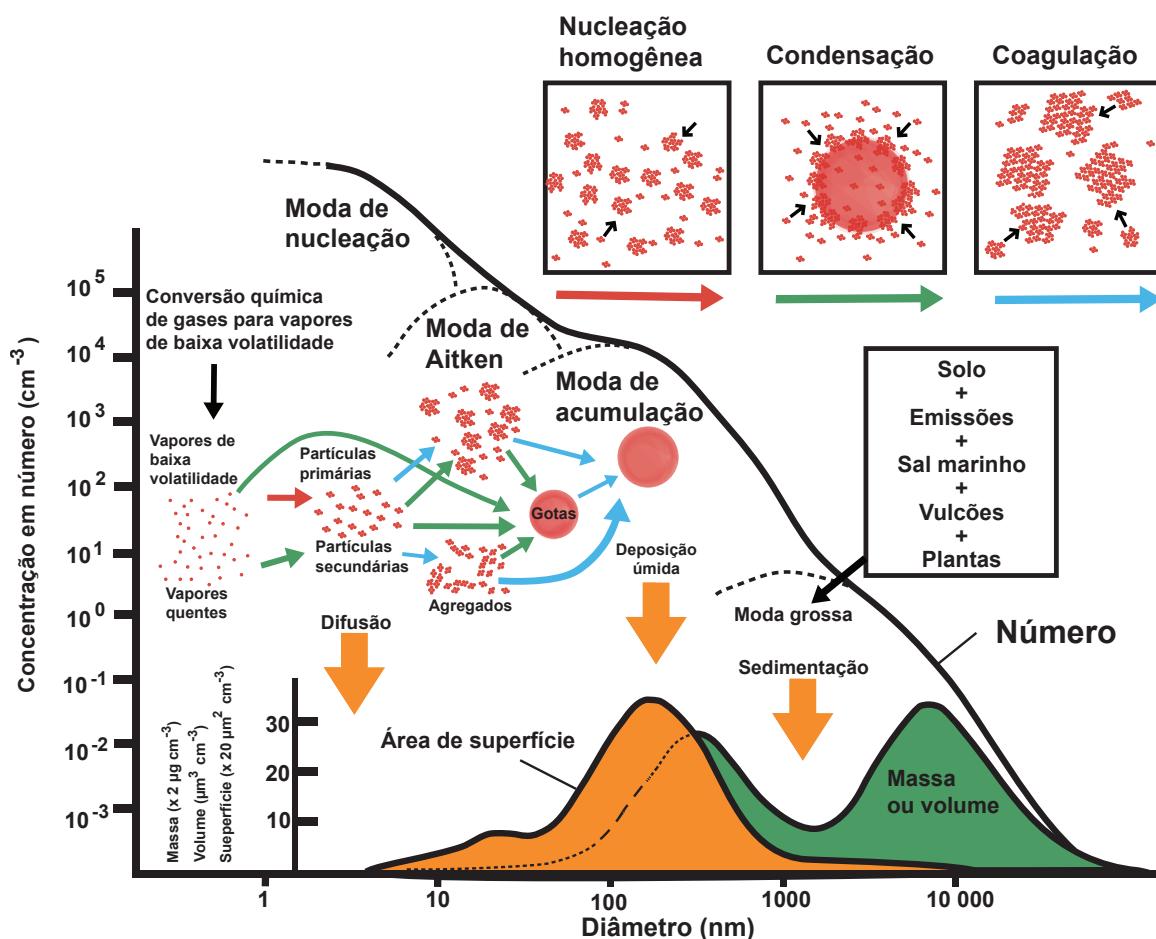


Figura 1.4: Diagrama esquemático da distribuição de tamanho do aerossol atmosférico e seus mecanismos de formação. Fonte: adaptado de Bakshi et al. (2015).

de partículas nessa faixa. A distribuição de tamanho dessas partículas influencia diretamente a deposição de aerossóis no trato respiratório (Varghese e Gangamma, 2009; Hussain et al., 2011). Devido ao tempo de residência relativamente curto na troposfera, variando de poucos dias a semanas, a distribuição espacial de aerossóis atmosféricos é extremamente variável temporal e espacialmente.

Aerossóis atmosféricos representam uma componente importante do sistema climático global (Boucher et al., 2013). A interação de aerossóis com radiação solar e terrestre via absorção e espalhamento altera o balanço radiativo do planeta, afetando diretamente o clima. Além disso, aerossóis podem atuar como núcleos de condensação de nuvem (CCN) (Che et al., 2016), fornecendo superfície para a condensação de vapor d'água, modificando propriedades microfísicas de nuvens, bem como suas propriedades radiativas e seu tempo de vida, influenciando dessa forma o clima indiretamente (Haywood, 2021). Partículas na at-

mosfera também fornecem superfície para reações químicas heterogêneas, desempenhando papel fundamental na química e na física atmosférica (George et al., 2015).

Populações de aerossóis consistem tipicamente de misturas complexas de diferentes espécies químicas, tanto primárias como secundárias, com diferentes tamanhos e formas. A distribuição destas propriedades em uma população de partículas é definida como o estado de mistura do aerossol (Riemer et al., 2019). Assim, uma população de partículas pode formar aerossóis em mistura interna (*internal mixing* - a população de partículas consiste de uma mesma mistura de espécies químicas) ou mistura externa (*external mixing* - as partículas consistem de espécies químicas puras com composição química distinta).

A figura 1.5, adaptada de Riemer et al. (2019) mostra a evolução do estado de mistura de uma população de aerossóis durante o transporte na atmosfera. Aerossóis processados durante o transporte da pluma em escala regional tendem a estar em mistura interna. Emissões urbanas "frescas", por outro lado, resultam em espécies cuja composição química e propriedades físicas são heterogêneas formando aerossóis em mistura externa. Com o processamento físico e químico das emissões urbanas e aumento da distância de fontes primárias, o estado de mistura da população de aerossóis se altera gradativamente, resultando novamente em uma mistura majoritariamente interna.

Propriedades importantes de aerossóis, como higroscopidade, propriedades termodinâmicas, propriedades ópticas, concentração de CCN, bem como a química heterogênea são afetadas pelo seu estado de mistura (Stevens e Dastoor, 2019). Consequentemente, a compreensão das conexões entre propriedades físicas e químicas de aerossóis em condições ambientais é fundamental para a quantificação do papel dessas partículas no clima e na saúde humana (Ching e Kajino, 2018).

A composição química do aerossol está diretamente relacionada ao tipo de fonte e/ou processo de formação destas partículas (Seinfeld e Pandis, 2016). As principais espécies de aerossol natural primário incluem sal marinho emitido pela superfície oceânica, aerossóis provenientes do solo, com elementos característicos (Al, Si, Ca, Ti, Fe) e aerossóis biogênicos. Aerossóis antropogênicos primários, por outro lado, resultam de atividades antrópicas como a queima de combustíveis fósseis e a queima de biomassa, e são compostos principalmente de Black Carbon (BC) e de aerossóis orgânicos primários (POA) (Haywood, 2021). Aerossóis secundários incluem espécies químicas como nitrato formado a partir da oxidação de NO_x , sulfato formado pela oxidação de SO_2 e SOA formado pela

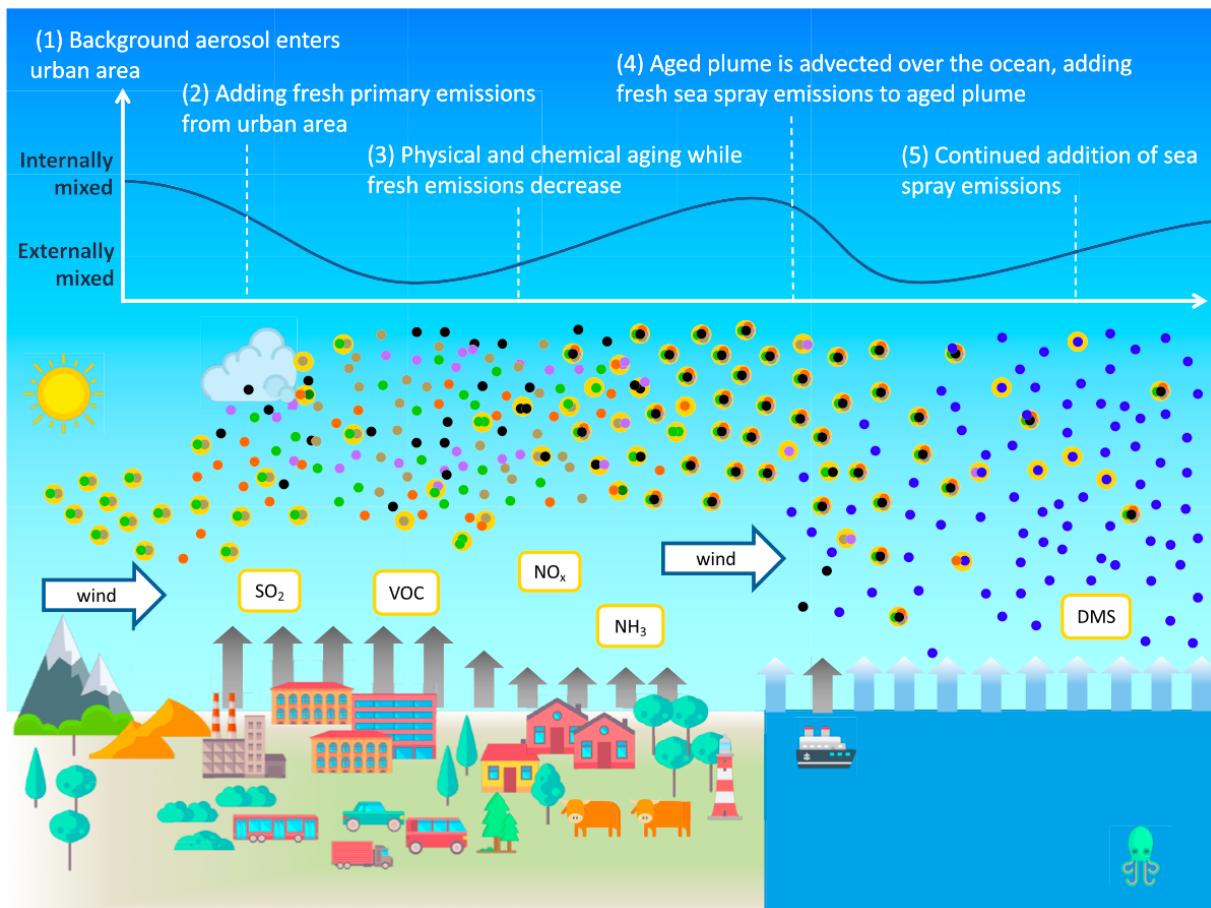


Figura 1.5: Evolução do estado de mistura de aerossóis na atmosfera. O gráfico de linha mostra como o estado de mistura do aerossol se altera em função dos diferentes processos de formação e processamento físico-químico de partículas na atmosfera. A emissão de partículas “frescas”, como em aerossóis urbanos primários (2) ou aerossol marinho (4), leva a população de partículas para um estado de mistura externa. O processamento da pluma (3) ou a adição de aerossóis homogêneos dominados por uma única fonte (5) movem a população para um estado de mistura interna. Fonte: adaptado de Riemer et al. (2019).

oxidação de VOCs.

Aerossóis orgânicos (OA) são responsáveis por fração majoritária da massa de partículas submicrométricas (PM_{1}) na atmosfera (Jimenez et al., 2009), com impacto importante na poluição em escala regional e no clima do planeta (Boucher et al., 2013). Apesar disso, os mecanismos de produção e processamento de OA na atmosfera permanecem pouco compreendidos, resultando em grandes incertezas na previsão das concentrações ambientais por modelos químicos dinâmicos (Shrivastava et al., 2017).

1.4 Evolução de aerossóis orgânicos na atmosfera

A atmosfera terrestre pode ser considerada um grande reator químico, onde muitas espécies de VOCs reagem com radicais e gases com alto potencial de oxidação, como radical hidroxila (OH), NO_3 e O_3 . Essas reações produzem grupos orgânicos funcionais, incluindo hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, entre outros. Estes compostos possuem baixa volatilidade e podem condensar em partículas pré-existentes levando ao crescimento dessas partículas, ou ainda formar novas partículas por nucleação, resultando na formação de SOA (Shrivastava et al., 2017).

Globalmente, a emissão de VOCs é dominada por fontes biogênicas, sendo os principais compostos emitidos isopreno e terpenos (Guenther et al., 2012). Por outro lado, VOCs de origem antrópica, como benzeno e tolueno, frequentemente dominam as emissões em áreas urbanas (Atkinson e Arey, 2003). Os processos de formação de SOA a partir da oxidação de VOC's naturais e antrópicos podem ainda ser influenciadas pela presença de outras espécies antropogênicas como sulfato e NO_x (de Sá et al., 2018). A evolução de OA na atmosfera é dinâmica, envolve transformações constantes e está fortemente acoplada aos processos de oxidação (Shrivastava et al., 2017). A figura 1.6, adaptada de Shrivastava et al. (2017), representa de forma esquemática os principais processos relacionados à formação de SOA e seu papel no sistema climático. A interação entre compostos de origem antrópica e emissões biogênicas levam a formação de SOA. Propriedades importantes dessas partículas, como fase e volatilidade, influenciam os processos de formação de novas partículas, as taxas de crescimento e evaporação, e o tipo de reação química envolvendo estes compostos. Esses mecanismos, por sua vez, afetam o tempo de residência dessas partículas na atmosfera, a concentração de CCNs, propriedades ópticas e a higroscopicidade de SOA.

Ao longo da última década a compreensão dos mecanismos de produção e processamento de SOA têm avançado, em especial a partir do desenvolvimento de técnicas como a AMS (seção 3.2.4) e do uso de modelos estatísticos multivariados como a Fatoração de Matriz Positiva (PMF, seção 3.3.2). A combinação destas ferramentas permite a identificação e quantificação de diferentes classes químicas de OA, que podem representar fontes e processos atmosféricos. A figura 1.7 apresenta uma compilação dos primeiros resultados da caracterização química de OA através da técnica PMF com medidas de AMS. A identificação destas componentes é baseada no espectro de massa, ciclos diurnos e correlação

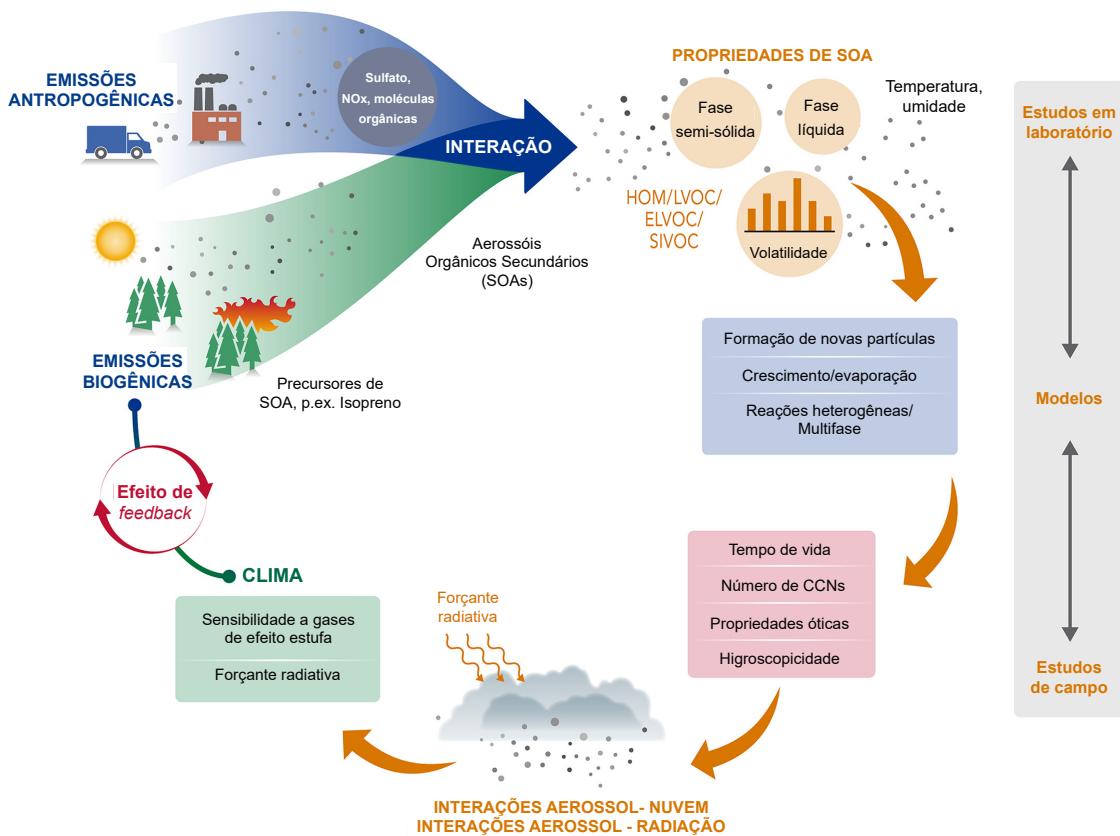


Figura 1.6: Representação de processos relacionados à formação de SOA, suas propriedades e seu papel no sistema climático global. Fonte: adaptado de Shrivastava et al. (2017)

com traçadores. Tal metodologia é discutida em detalhe na seção 3.3.2 deste trabalho.

As classes químicas de OA apresentadas na figura 1.7 são atribuídas a diferentes tipos de POA e SOA. A componente de OA com a presença de hidrocarbonetos (*hydrocarbon-like* OA, HOA), por exemplo, é identificada principalmente em regiões urbanas e associada a emissões primárias resultantes da queima de combustíveis fósseis. A componente de OA de queima de biomassa (*biomass burning* OA, BBOA) possui traçadores específicos de aerossóis de queimadas. Uma particularidade das emissões de queima de biomassa é que estas são transportadas por longas distâncias e possuem impacto local, regional e global (Martins et al., 2018; Holanda et al., 2020; Artaxo et al., 2013). Aerossóis orgânicos oxigenados (*oxygenated* OA, OOA) representam classes de OA processadas na atmosfera, frequentemente atribuídas a SOA. Os fatores de SOA identificados por PMF podem ainda ser classificados como semi-voláteis (SV-OOA) ou OOA de baixa volatilidade (LV-OOA).

O estado de oxidação de OA é uma propriedade importante e pode ser inferida a partir da razão atômica entre oxigênio e carbono, O:C (Fig. 1.7). De modo geral, o

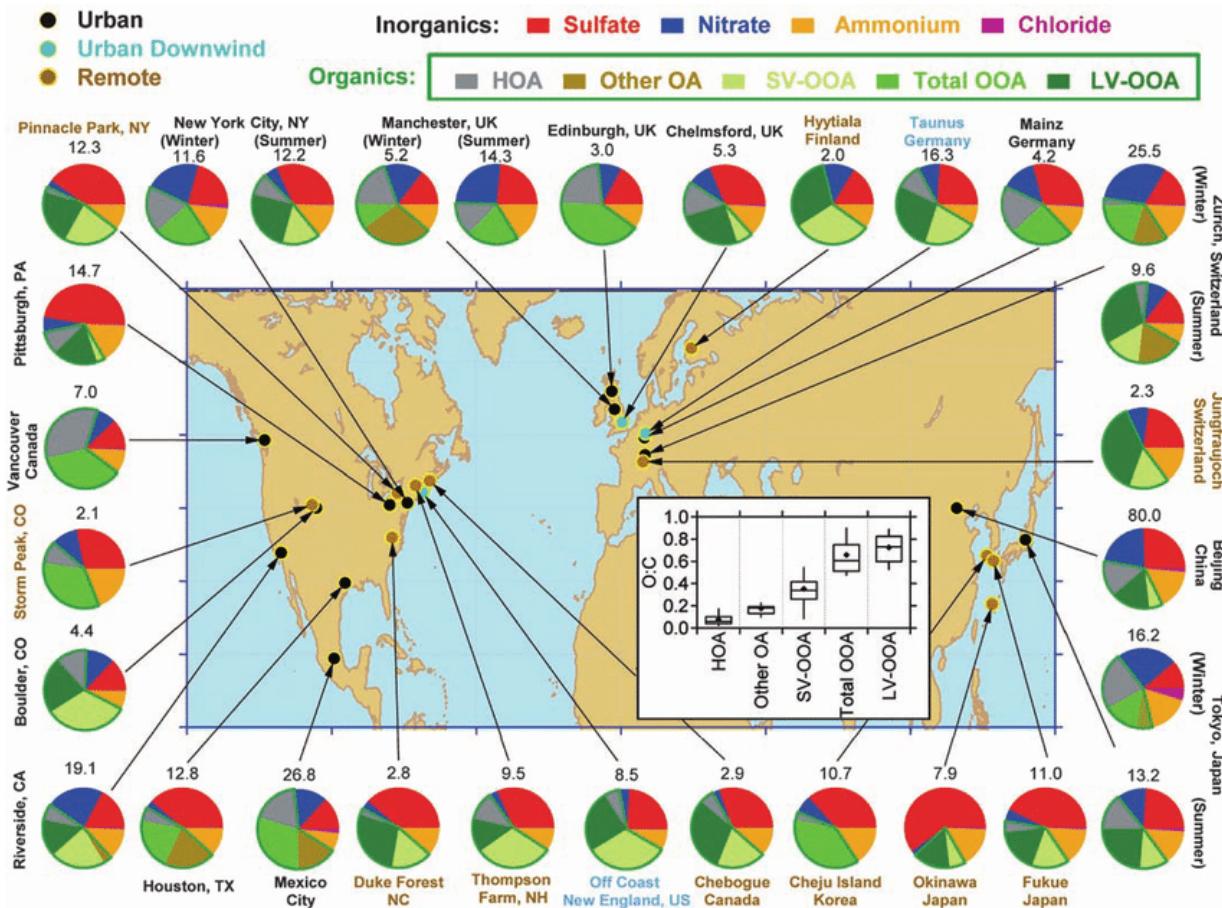


Figura 1.7: Concentração (em μgm^{-3}) de aerossóis submicrométricos não refratários (NR-PM₁, não inclui BC) medidas com AMS em diferentes localidades no hemisfério norte. Os constituintes majoritários do NR-PM₁ são apresentados tanto na fração orgânica quanto na fração inorgânica (sulfato, nitrito, amônio e cloreto). A figura inclui a distribuição da razão O:C para as diferentes componentes orgânicas, representando a evolução de OA na atmosfera. Fonte: Jimenez et al. (2009).

“envelhecimento” de OA leva a um aumento do seu estado de oxidação, resultando em espécies com maior conteúdo de oxigênio e baixa volatilidade (Jimenez et al., 2009). Além disso, o aumento da razão O:C resulta em aumento da higroscopicidade de OA. Partículas mais higroscópicas tendem a crescer mais em condições de alta umidade, são melhores espalhadoras de radiação e mais propensas a formar gotas de nuvem (Jimenez et al., 2009). Aerossóis primários (HOA) possuem baixo estado de oxidação ($\text{O:C} < 0,2$), enquanto espécies de mais baixa volatilidade (LV-OOA) são fortemente oxidadas ($\text{O:C} > 0,6$). A classe de SV-OOA representa espécies intermediárias, do ponto de vista do estado de oxidação (O:C em torno de 0,4).

Um aspecto a ser mencionado na figura 1.7 é a ausência de estudos conduzidos no hemisfério sul até bem pouco tempo atrás. Embora o trabalho de Jimenez et al., (2009)

tenha sido publicado em 2009 e alguns trabalhos baseados em medidas de AMS tenham sido realizadas em países na América do Sul (Carbone et al., 2013; Brito et al., 2018; de Sá et al., 2018; Saarikoski et al., 2019) e países do continente africano (Capes et al., 2008; Haslett et al., 2019; Holanda et al., 2020) ao longo da última década, o número de estudos nessas regiões permanece limitado. Nesse sentido, o presente estudo busca contribuir para a compreensão dos processos dinâmicos que regulam a evolução de OA em uma região urbana única do ponto de vista do uso de biocombustíveis em larga escala.

1.5 Propriedades ópticas de aerossóis orgânicos

Como discutido acima, aerossóis atmosféricos podem absorver e espalhar radiação, influenciando diretamente o clima do planeta. O efeito radiativo dos aerossóis é quantificado através dos coeficientes de absorção (σ_{abs}) e de espalhamento (σ_{scat}). Tais propriedades são dinâmicas e podem ser modificadas de forma significativa durante o processamento físico-químico de aerossóis na atmosfera (Romano et al., 2019).

Neste trabalho, os valores de σ_{scat} foram obtidos com nefelômetros (seção 3.2.3) operando em três comprimentos de onda ($\lambda = 450, 525$, e 635 nm). Os valores de σ_{abs} foram obtidos com aetalômetros (seção 3.2.2) operando em sete comprimentos de onda ($\lambda = 370, 470, 520, 590, 660, 880$, e 950 nm). A dependência espectral dos coeficientes σ_{scat} e σ_{abs} pode ser estudada através do expoente Ångström de espalhamento (SAE) e do expoente Ångström de absorção (AAE), respectivamente (Rizzo et al., 2011). Uma vez que estão relacionados às propriedades físicas e químicas intrínsecas de uma população de aerossóis, estes parâmetros podem auxiliar na caracterização de diferentes tipos de aerossol e identificação de fontes dessas partículas (Russell et al., 2014). Os valores de SAE e AAE podem ser calculados a partir de um par de comprimentos de onda (λ_1, λ_2) como:

$$SAE(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{-\ln[\sigma_{scat}(\lambda_1)/\sigma_{scat}(\lambda_2)]}{\ln(\lambda_1/\lambda_2)} \quad (1.1)$$

$$AAE(\lambda_1, \lambda_2) = -\frac{\ln[\sigma_{abs}(\lambda_1)/\sigma_{abs}(\lambda_2)]}{\ln(\lambda_1/\lambda_2)} \quad (1.2)$$

Populações de aerossol dominadas por partículas na fração grossa, com diâmetros da ordem de alguns micrômetros são caracterizadas por SAE<1, indicando a presença de

partículas emitidas por fontes primárias como ressuspensão de poeira do solo e sal marinho, por exemplo. Partículas finas com diâmetro menor que $1\mu\text{m}$ apresentam valores de SAE maiores que a unidade, e indicam partículas de origem antrópica, formadas em processos de combustão ou aerossóis secundários. É importante salientar no entanto, que o estudo dos valores de SAE de modo isolado podem fornecer informações ambíguas do ponto de vista das propriedades físicas do aerossol, em particular em misturas de aerossóis da moda grossa e partículas ultrafinas, de modo que se faz necessária a análise de outras propriedades em conjunto.

Os valores de AAE, por outro lado, indicam o tipo de aerossol absorvedor dominante em uma população de aerossóis (Romano et al., 2019). A principal componente absorvedora de aerossóis é o chamado *Black Carbon*, tipo de aerossol fortemente absorvedor em todos os comprimentos de onda do espectro visível (Bond et al., 2013). A absorção por partículas puras e pequenas de BC teoricamente apresentam $\text{AAE}=1$, com dependência espectral do coeficiente de absorção com λ^{-1} .

Na figura 1.8), o espectro de absorção por partículas de BC "puro" mostra espectro de absorção com alta eficiência em todos os comprimentos de onda do espectro visível, resulta em valores de AAE iguais à unidade. A condensação de espécies não absorvedoras em partículas contendo BC (mistura interna) leva a um aumento dos coeficientes de absorção. Esse aumento se deve a capacidade que esse revestimento de espécies não absorvedoras têm de atuar como uma lente focalizadora de radiação para o núcleo absorvedor de BC (*lensing effect*). O aumento da absorção devido ao *lensing effect* é teoricamente igual para todos os comprimentos de onda e, portanto, não altera o valor de AAE.

Aerossóis orgânicos, embora frequentemente considerados aerossóis essencialmente espalhadores de radiação, também possuem uma importante componente de absorção, chamada de *Brown Carbon* (BrC) (Andreae e Gelencsér, 2006). O termo se refere a compostos orgânicos absorvedores de radiação e cujo espectro apresenta forte dependência com o comprimento de onda, sendo mais absorvedores de radiação na região do ultravioleta (UV, próximo a 450 nm). A contribuição de BrC pode chegar a 20-50% da absorção total de radiação por aerossóis, particularmente em áreas impactadas pela queima de biomassa e o uso de biocombustíveis (Feng et al., 2013). Apesar disso, a componente absorvedora dos aerossóis orgânicos é pouco caracterizada na literatura e de difícil quantificação.

A presença de BrC resulta em um aumento dos coeficientes de absorção para compri-

mentos de onda próximos ao UV (Figura 1.8), elevando os valores de AAE. Valores de AAE>2 têm sido associados a presença de BrC, principalmente devido à presença de aerossóis da queima de biomassa (Rizzo et al., 2011; Andreae e Gelencsér, 2006). A absorção de radiação por outras espécies como poeira mineral também apresenta forte dependência espectral com valores de AAE> 1, porém estas não estão presentes de forma significativa no contexto da MMP.

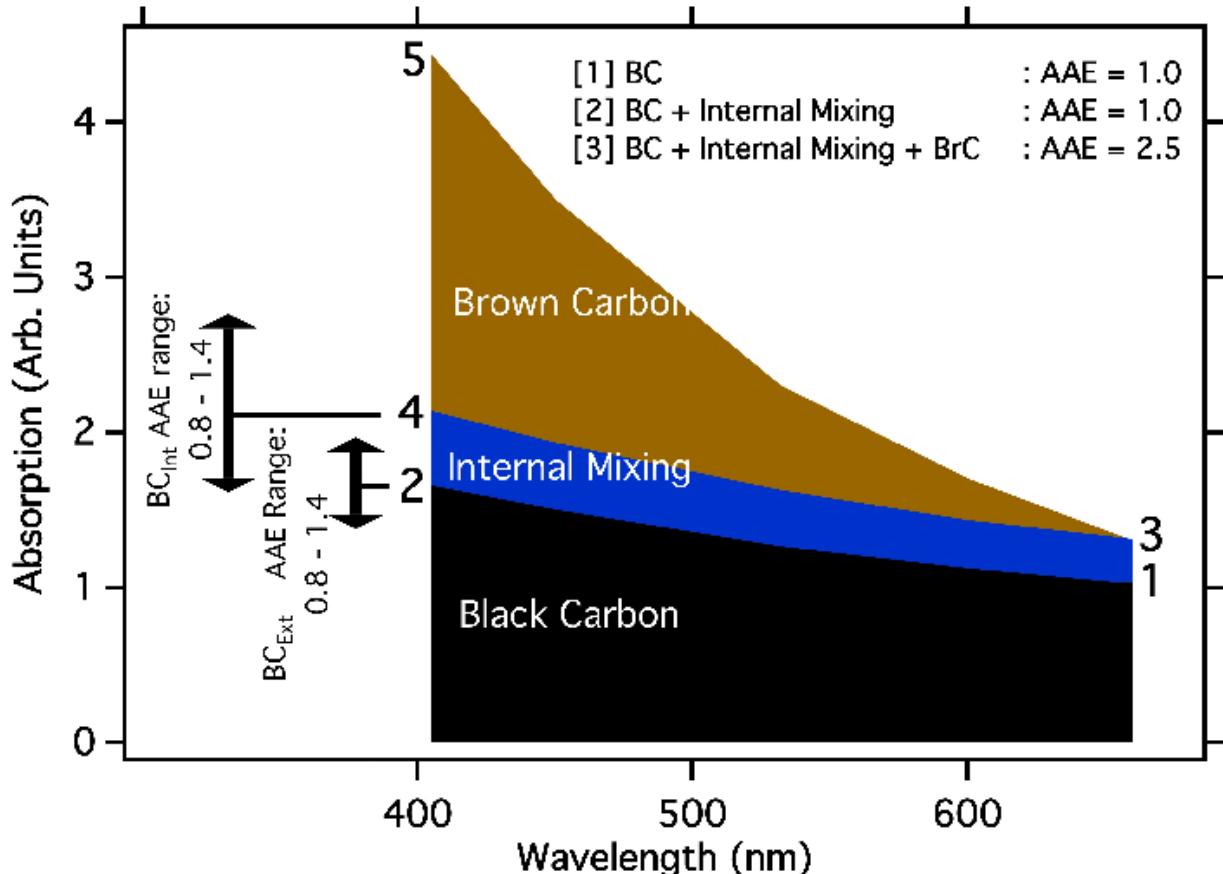


Figura 1.8: Ilustração da absorção de radiação atribuída a aerossóis de *Black Carbon* e *Brown Carbon*.
Fonte: (Lack e Langridge, 2013).

Outro parâmetro óptico importante é o albedo de espalhamento simples (SSA), que representa o efeito relativo de absorção ou espalhamento de uma população de aerossol. O SSA é definido como a razão entre σ_{scat} e o coeficiente de extinção ($\sigma_{scat} + \sigma_{abs}$), em um dado comprimento de onda:

$$SSA(\lambda) = \frac{\sigma_s(\lambda)}{\sigma_s(\lambda) + \sigma_a(\lambda)} \quad (1.3)$$

Os valores de SSA podem variar entre 0, para uma partícula totalmente absorvedora, e 1, para uma partícula puramente espalhadora de radiação, sendo este um parâmetro diretamente relacionado aos impactos de aerossóis no clima. Aerossóis inorgânicos, como sulfato e nitrato, são considerados puramente espalhadores, com SSA próximo de um (Haywood, 2021). Aerossóis urbanos e emissões de queimadas podem conter partículas com SSA variando entre 0,70 e 0,95 (Backman et al., 2012; Rizzo et al., 2013) dependendo das condições de combustão. A redução dos valores de SSA tanto em aerossóis urbanos quanto aerossóis de queimadas deve-se à presença de partículas absorvedoras de radiação.

A complexidade dos processos físicos e químicos que influenciam as propriedades ópticas de aerossóis tornam a quantificação de seus impactos no clima um desafio científico crescente (Haywood, 2021), em particular para a componente de SOA de difícil representação em modelos climáticos (Shrivastava et al., 2017). Consequentemente, a interação aerossol-radiação representa uma das principais fontes de incertezas nos cálculos da forçante radiativa de aerossóis, com valores variando entre -0,77 e +0,23 Wm⁻², de acordo com o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC) (Boucher et al., 2013).

Capítulo 2

Objetivos

Diante do contexto apresentado, o presente estudo tem como objetivo geral analisar os mecanismos de produção e processamento de aerossóis orgânicos secundários na atmosfera da Macrometrópole Paulista, e investigar as relações entre diferentes propriedades físicas e químicas de partículas submicrométricas, como distribuição de tamanho, composição química e propriedades ópticas. Com esta finalidade, apresentam-se os seguintes objetivos específicos:

- Caracterizar a composição e as propriedades físico-químicas de aerossóis urbanos em diferentes localidades na Macrometrópole Paulista
- Identificar e quantificar os principais mecanismos de formação e processamento de aerossóis orgânicos primários e secundários nas regiões de estudo.
- Analisar as conexões entre diferentes propriedades físicas e químicas de partículas submicrométricas através do uso de modelos de regressão linear múltipla, relacionando a composição e as diferentes modas de tamanho do aerossol.
- Quantificar as propriedades ópticas das diferentes classes químicas de partículas submicrométricas, em particular a eficiência de espalhamento e absorção por aerossóis orgânicas.

Estes objetivos contribuem para a compreensão dos processos dinâmicos que regulam o ciclo de vida de aerossóis urbanos em regiões únicas do ponto de vista da física e química da atmosfera, em particular devido ao impacto do uso de biocombustíveis em larga escala. Trabalhos recentes realizados na MMP têm mostrado tendência de aumento na formação

e concentração de poluentes secundários, sobretudo da componente de SOA, o que revela a necessidade de uma melhor compreensão dos processos de formação secundária na atmosfera da região.

Capítulo 3

Metodologia

Com o intuito de alcançar os objetivos gerais e específicos deste trabalho foram realizados dois experimentos extensivos nos municípios de Diadema (2016-2017) e Campinas (2017). Nestas localidades, a operação de um laboratório móvel de medidas de poluentes atmosféricos (LabMóvel) permitiu o monitoramento das concentrações de aerossóis e gases traço, e de propriedades físico-químicas de partículas submicrométricas em tempo real. A extensa base de dados aqui analisada inclui também resultados obtidos durante o projeto FONTES - Quantificação de fontes de poluentes atmosféricos nas cidades de São Paulo e Rio de Janeiro (Brito et al., 2015; 2018; Monteiro dos Santos et al., 2016). A integração dos resultados obtidos nesses grandes experimentos possibilitou a caracterização de variedade de fontes e processos que regulam o ciclo de vida de aerossóis na atmosfera da MMP, tanto em escala local quanto regional, representando um dos trabalhos mais completos já realizados na região com foco nas propriedades físico-químicas de aerossóis.

Neste capítulo, são apresentadas características gerais dos sítios experimentais (seção 3.1), a descrição e os princípio de funcionamento dos instrumentos operados durante os experimentos de campo (seção 3.2), além de uma breve descrição dos métodos analíticos, em particular os modelos estatísticos multivariados utilizados (seção 3.3).

3.1 Caracterização dos locais de estudo

Os experimentos que integram este trabalho foram realizados em diferentes localidades na macrorregião metropolitana de São Paulo. No município de Diadema, a operação do LabMóvel ocorreu no campus Diadema/Eldorado da Universidade Federal do Estado de São Paulo (UNIFESP), em colaboração com a Laboratório de Clima e Poluição do Ar

(LABClip-UNIFESP), durante o verão de 2016/2017. Em Campinas, o LabMóvel esteve em operação no segundo semestre de 2017, no Campus Barão Geraldo da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), em colaboração com o Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas Aplicadas à Agricultura (CEPAGRI). Já as estações de medida do projeto FONTES estiveram em operação entre os anos de 2011 e 2014 em quatro diferentes localidades na cidade de São Paulo: Congonhas, Cerqueira César, Cidade Universitária e Ibirapuera. O presente trabalho representa portanto, um estudo espacialmente amplo no contexto da MMP, incluindo a Região Metropolitana de Campinas e diversas localidades na RMSP, tanto na cidade de São Paulo quanto na Microrregião do ABCD Paulista.

3.1.1 *O experimento no município de Diadema (2016/2017)*

O município de Diadema está localizado no ABCD Paulista ou Região do Grande ABCD Paulista, na porção sudeste da RMSP (Figura 1.1). A região é constituída por sete municípios, com uma população estimada em 2,8 milhões de habitantes (IBGE, 2020). O Grande ABCD se estende por 827 km², dentre os quais cerca de 50% consistem de áreas de manancial, incluindo parte do reservatório Billings (ISA, 2009). A combinação de emissões de poluentes atmosféricos de fontes industriais e veiculares no ABCD e outras áreas da RMSP resulta em um problema ambiental de escala regional (Boian e Andrade, 2012; Freitas, 2003). Apesar disso, poucos estudos sobre poluição atmosférica foram desenvolvidos especificamente nesta região (Nakagawa et al., 2010; Negrete et al., 2010; Chiarelli et al., 2011; Savóia, 2013). Tais trabalhos apontam efeitos na qualidade do ar e impactos na saúde humana devido à poluição do ar na região do grande ABCD paulista.

A instalação e operação do LabMóvel no município de Diadema ocorreu entre os meses de dezembro de 2016 e março de 2017, no campus Diadema/Eldorado da Universidade Federal do Estado de São Paulo (Figura 3.1, 23°43'8"Sul 46°37'40"Oeste, 769 m acima do nível do mar). Localizado a cerca de 20 km da região central da cidade de São Paulo, o sítio é caracterizado pelo impacto de poluição regional de origem veicular e industrial, e pela proximidade de áreas preservadas de Mata Atlântica. Como discutido na seção 1.4, a interação entre emissões antropogênicas e biogênicas resulta em processos físico-químicos complexos, culminando na formação de SOA e de ozônio.

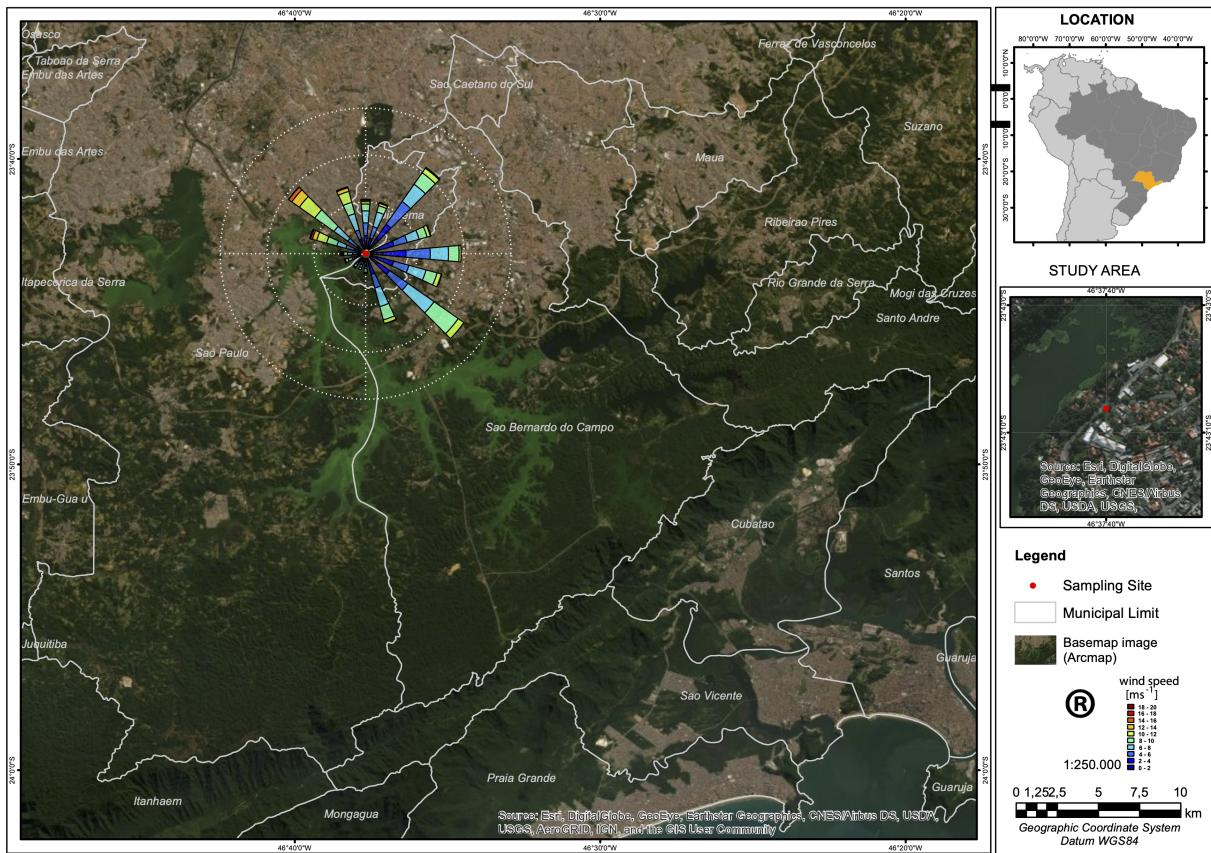


Figura 3.1: Mapa do sítio experimental em Diadema, na região sudeste da RMSP. Fonte: Esri, DigitalGlobe, GeoEye, Earthstar Geographics, CNES/Airbus DS, USDA, USGS, AeroGRID, IGN, and the GIS User Community. Rosa dos ventos calculada para o período da campanha com dados da estação meteorológica do IAG-USP.

O experimento foi realizado durante o verão de 2016/2017, período de elevadas taxas de precipitação e altas temperaturas. Foram utilizados parâmetros meteorológicos fornecidos pela estação meteorológica do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG-USP), localizado a 10km ao norte do local de amostragem, no Parque do Estado, bairro da Água Funda, em São Paulo. A figura 3.2 apresenta a série temporal da temperatura e precipitação, entre 20 de dezembro de 2016 e 15 de março de 2017. A temperatura média (\pm desvio padrão) para o período foi de $23,0 \pm 3,5^{\circ}\text{C}$, com variações entre 14 to 33°C , enquanto a precipitação acumulada mensal foi de aproximadamente 140 mm em dezembro, 370 mm em janeiro, 160 mm em fevereiro e 140 mm em março. Durante o período do experimento a umidade relativa média foi de $80 \pm 16\%$. A região apresenta ventos predominantes de sudeste (figura 3.1), com grande influência da brisa marítima e da circulação vale-montanha (Freitas, 2003). Ao atingir a região do

ABCD, os ventos de sudeste podem transportar tanto os poluentes atmosféricos produzidos na Baixada Santista, quanto as emissões atmosféricas biogênicas das áreas florestadas da Serra do Mar. Além disso, podem transportar os poluentes produzidos na região do ABCD para o centro da RMSP. A figura 3.1 também mostra a presença de ventos de nordeste e noroeste, provavelmente ocasionados pelo enfraquecimento da penetração da brisa marítima no planalto paulista, de modo a transportar poluentes do centro da RMSP e do interior do Estado para o Grande ABCD (Sánchez-Ccoyllo et al., 2006).

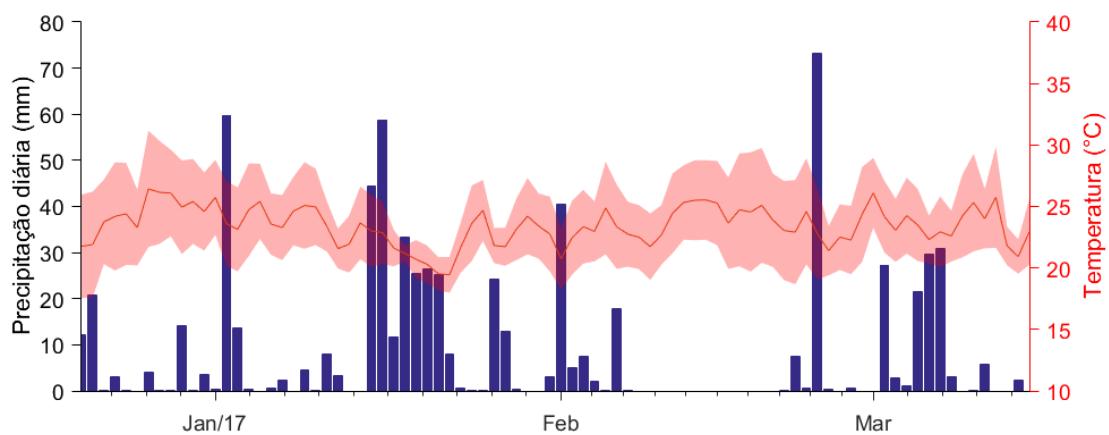


Figura 3.2: Série temporal da temperatura do ar e precipitação diária acumulada durante o experimento em Diadema. Os dados meteorológicos foram fornecidos pela estação meteorológica do IAG-Água Funda

3.1.2 O experimento no município de Campinas (2017)

A Região Metropolitana de Campinas (RMC) é a segunda maior metrópole do Estado de São Paulo, abrigando 20 municípios e uma população estimada em 3,2 milhões de habitantes (IBGE, 2020). O município de Campinas concentra cerca de 1,2 milhão de habitantes e uma frota circulante superior a 800 mil veículos (CETESB, 2020a). A região abriga grandes indústrias, o polo petroquímico de Paulínia e importantes rodovias. Além disso, a RMC é impactada por emissões de queimadas regionais, especialmente no cultivo da cana-de-açúcar (Targino et al., 2019), e pelo transporte de poluentes da RMSP (Boian e Andrade, 2012). A exposição humana a poluentes resultantes da queima de biomassa, em particular da palha da cana-de-açúcar, tem reconhecidos impactos na saúde, sendo responsável pelo aumento no número de internações hospitalares em regiões de cultivo da cana no sudeste brasileiro (Arbex et al., 2007). Apesar disto, poucos estudos focados na

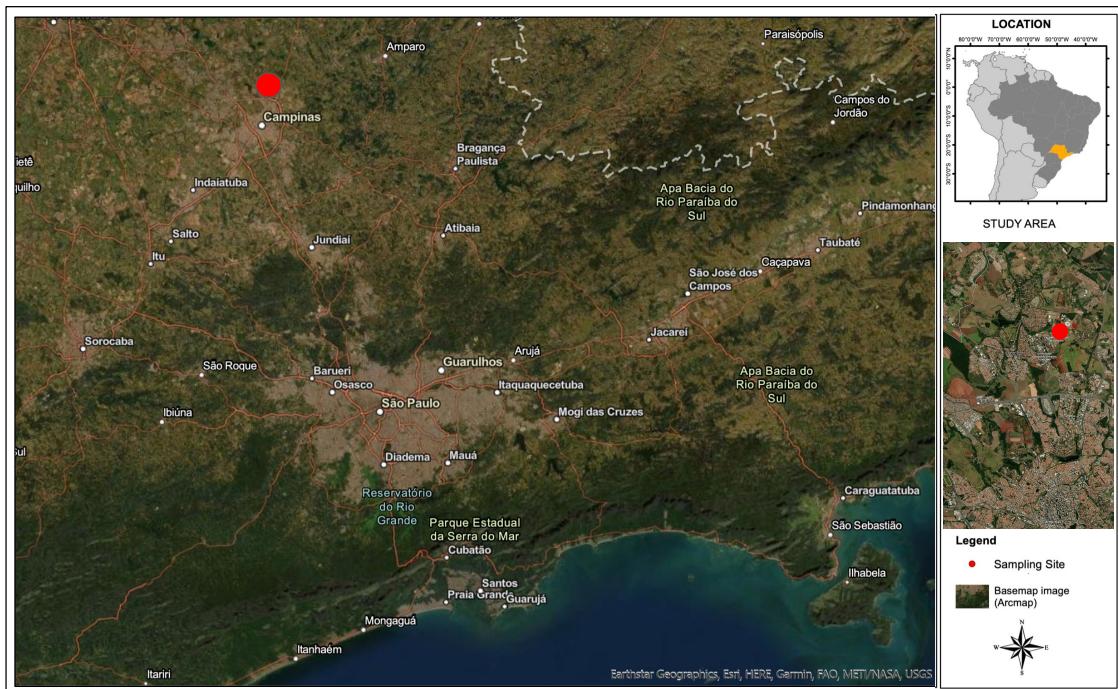


Figura 3.3: Localização do sítio experimental na Região Metropolitana de Campinas, distante aproximadamente 100 km da Região Metropolitana de São Paulo. Fonte: Earthstar Geographics, Esri, HERE, Garmin, FAO, METI/NASA, USGS.

caracterização físico-química de aerossóis urbanos e de queimadas foram desenvolvidos na RMC ([Tresmondi e Tomaz, 2004](#); [Miranda e Tomaz, 2008](#)).

O experimento conduzido em Campinas com o LabMóvel foi realizado no campus Barão Geraldo da Universidade Estadual de Campinas (Figura 3.3, 22°48'53"Sul 47°03'28"Oeste, 660 m acima do nível do mar). O local, cerca de 10 km distante da região central da cidade de Campinas, não é impactado diretamente por emissões locais e representa um sítio com influência regional. A oxidação de VOCs e a condensação de vapores em partículas pré-existentes durante transporte de poluentes pode resultar na formação de compostos de baixa volatilidade e SOA (seção 1.4).

O experimento realizado em Campinas ocorreu entre os meses de Julho de 2017 e Novembro de 2017, abrangendo períodos com condições meteorológicas muito distintas, o que permitiu a análise do perfil sazonal de propriedades físicas e químicas de aerossóis e gases. A figura 3.4 apresenta a série temporal de temperatura e precipitação, entre julho de 2017 e novembro de 2017. A temperatura média mensal para o período foi de $21,0 \pm 5,2^{\circ}\text{C}$. A precipitação acumulada mensal foi inferior a 40 mm nos meses de julho, agosto e setembro, aproximadamente 80 mm em outubro e superior a 230 mm em novembro.

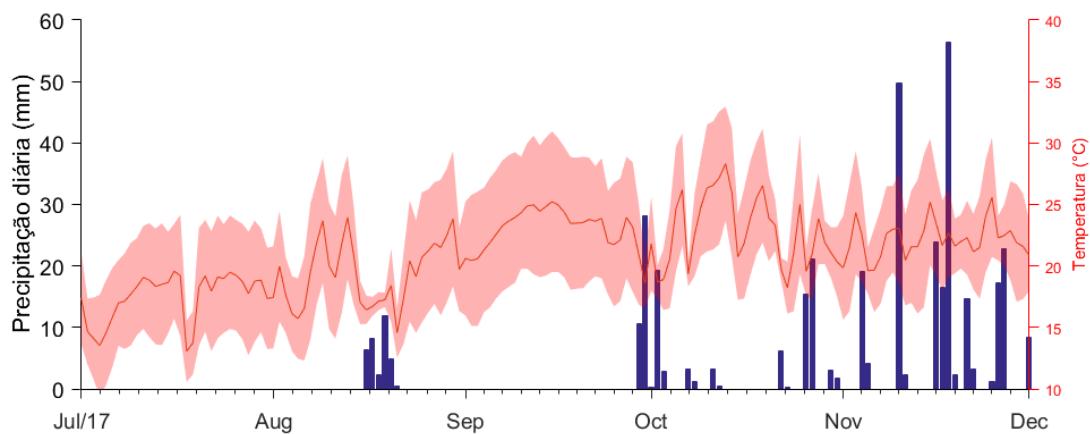


Figura 3.4: Série temporal da temperatura do ar e precipitação diária acumulada durante o experimento em Campinas. Os dados meteorológicos foram fornecidos pelo CEPAGRI

3.1.3 *O Estudo de Aerossóis Atmosféricos do Projeto FONTES (2011 a 2014)*

Além das campanhas de medidas realizadas no âmbito deste trabalho, resultados obtidos a partir do projeto FONTES, realizado entre 2011 e 2014 pelo LFA-IFUSP, foram analisados. O projeto FONTES, com foco na caracterização de fontes de poluentes atmosféricos nas cidades de São Paulo e Rio de Janeiro, incluiu a operação de quatro estações de monitoramento de propriedades físico-químicas de aerossóis em São Paulo. Em São Paulo, as estações de amostragem foram instaladas na Cidade Universitária (IFUSP), no parque do Ibirapuera, na Avenida dos Bandeirantes (Congonhas) e na região central da cidade (Cerqueira César). Os resultados apresentados neste trabalho são baseados na caracterização físico química de aerossóis em tempo real no sítio em Cerqueira César, no período entre 08 de fevereiro e 08 de abril de 2013. Detalhes sobre o projeto FONTES, características das estações de amostragem e procedimentos metodológicos dos experimentos podem ser encontradas em Monteiro dos Santos (2015); Monteiro dos Santos et al. (2016); Brito et al. (2015, 2018).

3.2 *Instrumentação empregada neste estudo*

A operação de uma variedade de instrumentos de medida nos experimentos descritos acima possibilitou o monitoramento de propriedades físicas e químicas de aerossóis urbanos na MMP. A instrumentação empregada incluiu medidas da composição química, de propriedades ópticas e da distribuição de tamanho de partículas submicrométricas, e o

monitoramento das concentrações de gases traço em tempo real (NO_2 , O_3 e SO_2). Além disso, foram utilizadas medidas auxiliares de poluentes atmosféricos disponibilizadas pela rede de monitoramento de qualidade do ar da CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Informações sobre número de focos de queimadas na região estudada foram obtidos através do *Fire Information for Resource Management System* (FIRMS) da NASA, a partir de observações do sensor *Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer* (MODIS) a bordo dos satélites *Aqua* e *Terra*. Simulações de trajetórias de massas de ar foram calculadas através do uso do modelo de trajetórias do sistema *Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* (HYSPLIT).

De maneira geral, em todos os experimentos que compõem este trabalho, aerossóis ambientais foram coletados sob condições secas, com umidade relativa abaixo de 40%. Para isso foram utilizados secadores do tipo *nafion dryer*. A amostragem foi realizada com *inlets* para partículas de aerossol com diâmetro de corte igual a $2,5 \mu\text{m}$. Uma breve descrição dos instrumentos utilizados, seus princípios de funcionamento e das metodologias para o processamento dos dados é apresentada nas seções abaixo, em particular o *Aerosol Chemical Speciation Monitor* (ACSM), que utiliza a técnica de Espectrometria de Massas de Aerossóis para determinação da composição orgânica e inorgânica do material particulado submicrométrico não refratário (NR-PM₁).

3.2.1 Propriedades Físicas: A determinação da distribuição de tamanho e concentração em número de partículas

Como discutido anteriormente, a distribuição de tamanho de uma população de aerossóis é importante em suas propriedades de deposição e nos efeitos na saúde humana, em especial na absorção pulmonar. Desta forma, a medição de partículas submicrométricas tem se tornado cada vez mais relevante. A distribuição de tamanho em número de partículas (PNSD) na faixa de 10-450 nm foi determinada com alta resolução temporal utilizando a associação de um *Scanning Mobility Particle Sizer* (TSI-SMPS, modelo 3082) e um *Condensation Particle Counter* (TSI-CPC modelo 3772).

O SMPS consiste de um analisador de mobilidade elétrica (*Differential Mobility Analyzer - DMA*), capaz de selecionar partículas de uma determinada faixa de tamanho, acoplado a um contador CPC. A alta resolução temporal do instrumento permite a análise da dinâmica de crescimento das partículas de aerossóis secundários em detalhe. A Figura

3.5 apresenta o modo de operação do sistema SMPS da TSI. O DMA seleciona e separa partículas eletricamente neutras ou carregadas em determinadas faixas de tamanho. Partículas selecionadas pelo DMA são detectadas e contadas no contador de partículas CPC por sistema de laser.

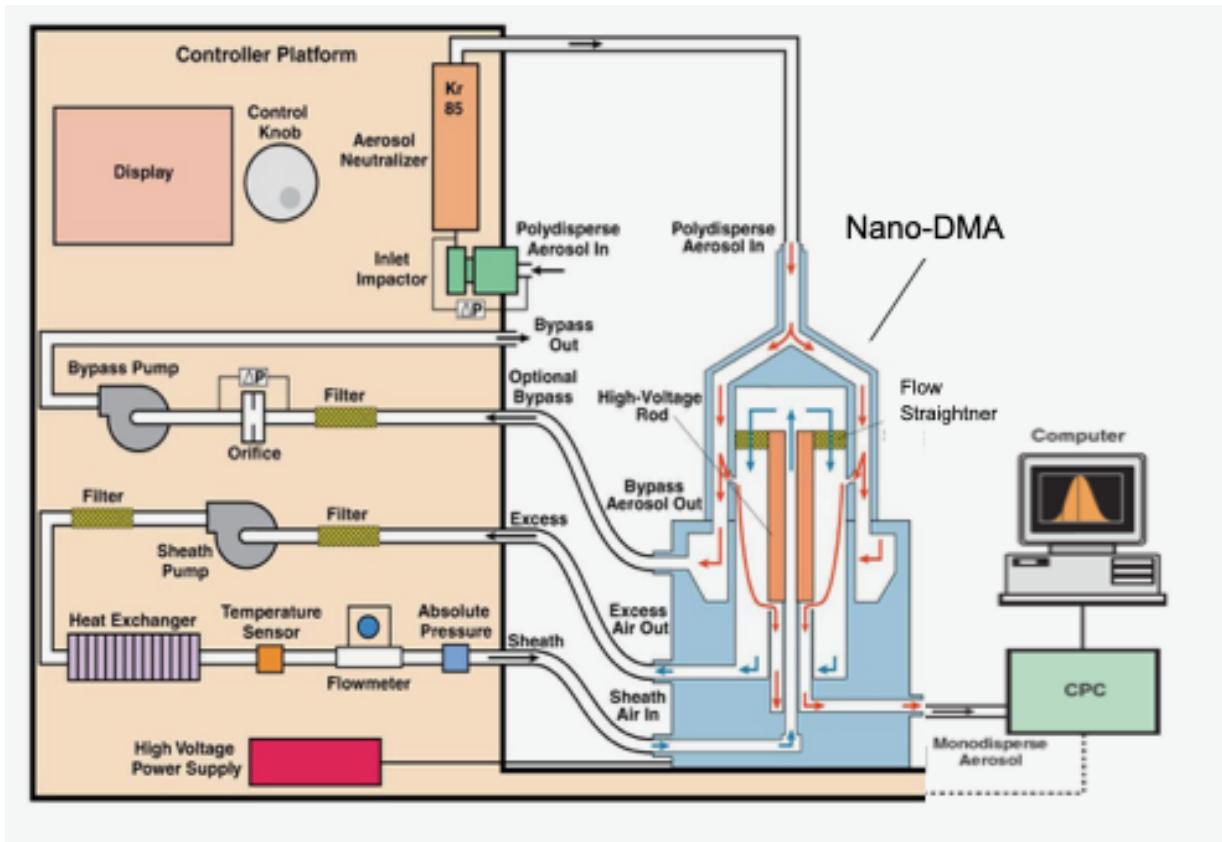


Figura 3.5: Esquema de funcionamento do sistema SMPS para medida da distribuição de tamanho de partículas. No topo da figura pode-se ver a entrada de um fluxo polidisperso de partículas de aerossol. Após passar pelo impactador, o neutralizador induz uma distribuição de cargas conhecida, permitindo a separação de um fluxo monodisperso de partículas pelo DMA. Ao final, as partículas de aerossol do fluxo monodisperso são contadas no CPC.

3.2.2 Propriedades ópticas: a determinação dos coeficientes de absorção de aerossóis atmosféricos

Os coeficientes de absorção de aerossóis foram determinados utilizando os instrumentos *Multi-Angle Absorption Photometer* modelo 5012 (MAAP 5012, *Thermo Scientific*) e Aetalômetro AE33 (*Magee Scientific*). O MAAP mede a atenuação de um feixe de luz transmitido através de um filtro de partículas, no comprimento de onda de 637 nm (Pet-

zold e Schönlinner, 2004). O instrumento realiza o cálculo de transferência radiativa no próprio filtro de fibra de vidro e desconta o espalhamento óptico para medida exclusiva da absorção. Os valores de coeficiente de absorção σ_{abs} compensados por um fator +5% são convertidos para concentração de black carbon equivalente (eBC), em μgm^{-3} , assumindo uma eficiência de absorção em massa igual a $6,6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Müller et al., 2011). A resolução temporal do MAAP é de cerca de 10 minutos, permitindo o estudo da evolução temporal das componentes de partículas de aerossol absorvedoras de radiação na faixa do visível. A Figura 3.6 representa seu funcionamento de forma esquemática. Informações adicionais sobre a operação e os procedimentos de calibração do instrumento podem ser encontrados em (Rizzo et al., 2013).

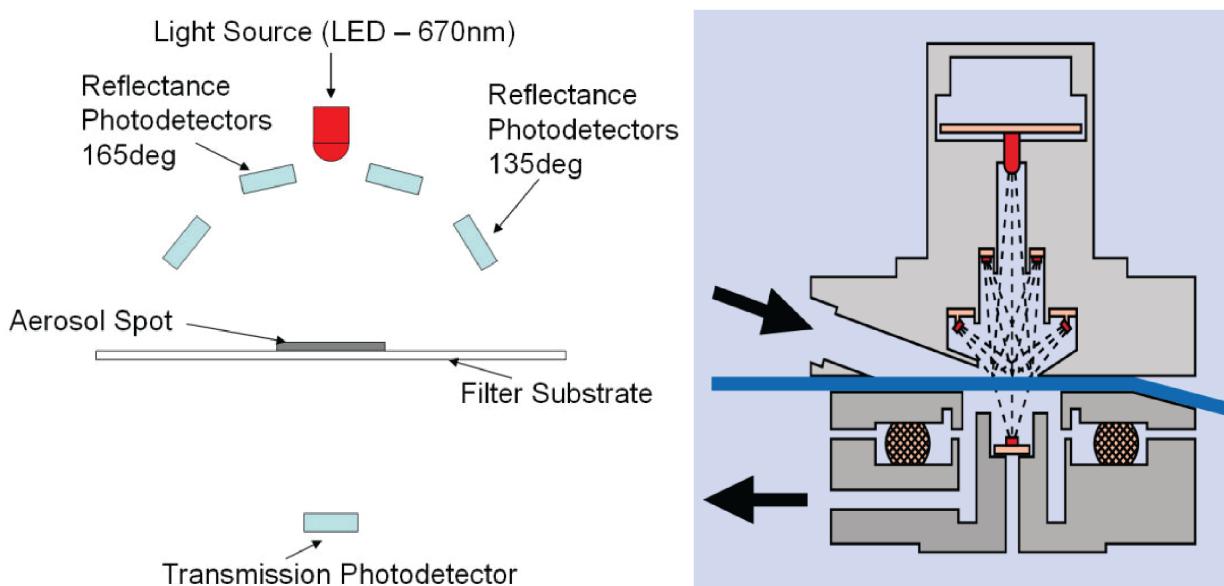


Figura 3.6: Esquema de funcionamento do MAAP para a medida em tempo real de black carbon. Simultaneamente à medida de absorção em um filtro de fibra de vidro, o espalhamento óptico é determinado e descontado através de algoritmo desenvolvido para o instrumento.

A atalâmetros medem a atenuação da luz através de uma fita/filtro no qual são depositadas partículas de aerossol, comparando com a intensidade da luz transmitida através da fita sem material depositado. O coeficiente de atenuação é dado por:

$$\sigma_{ATN} = \left(\frac{A_f}{Q} \right) \left(\frac{\Delta ATN}{\Delta t} \right) \quad (3.1)$$

onde A_f é a área do filtro, Q é o fluxo volumétrico de amostragem e ΔATN é a variação na

atenuação durante um intervalo de tempo Δt . O coeficiente de absorção do aerossol (σ_{abs}) pode ser obtido a partir de medidas do coeficiente de atenuação com aetalômetros através da correção proposta por Weingartner et al. (2003), como descrito por Rizzo et al. (2011). Neste trabalho foi utilizado o aetalômetro AE33 (Drinovec et al., 2015), que permite a determinação simultânea dos coeficientes de atenuação em 7 comprimentos de onda (370, 470, 520, 590, 660, 880 e 950 nm), possibilitando a análise do espectro de absorção de aerossóis e determinação de parâmetros ópticos intensivos, como o expoente ångström de absorção. A figura 3.7 mostra um diagrama de funcionamento do AE33. As concentrações de eBC são calculadas a partir da variação na atenuação de luz em 880 nm utilizando a seção de choque de absorção por massa igual a $7,77 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Neste comprimento de onda, a contribuição de outras espécies de aerossol para a absorção é considerada insignificante.

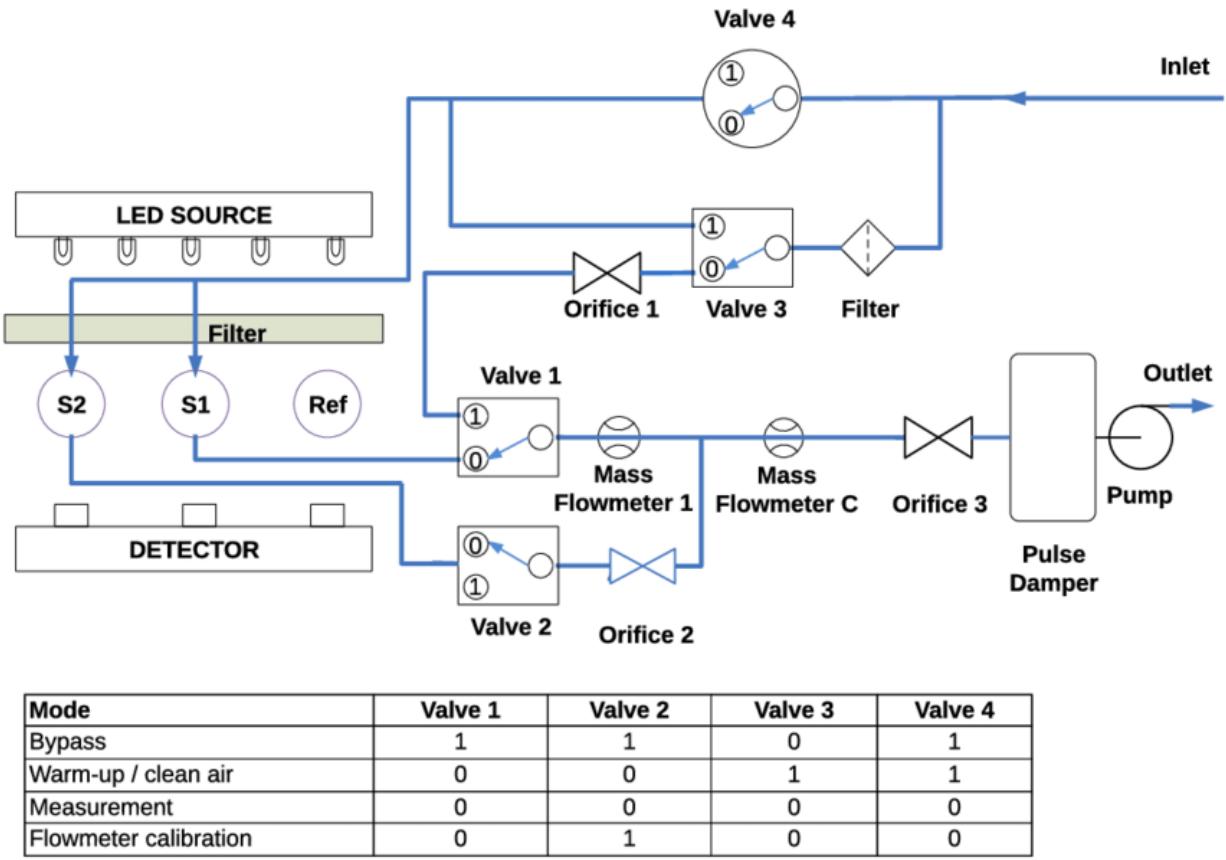


Figura 3.7: Esquema de funcionamento do AE33. A atenuação de luz é medida em dois filtros com fluxos de ar diferentes e um filtro referência sem fluxo de ar. Durante a medida, o ar amostrado passa através de dois filtros com diferentes fluxos de amostragem, definidos pelo orifício 2. O fluxo de ar através do filtro S1 é medido pelo respectivo medidor (*flowmeter* 1). O fluxo através do filtro S2 é calculado pela diferença entre o fluxo total (*flowmeter* C) e o fluxo através do filtro S1. Ao atingir-se um valor limite de atenuação, a fita se movimenta reiniciando as medidas em uma área limpa. Durante a movimentação da fita o modo *bypass* é selecionado

3.2.3 Propriedades ópticas: a determinação dos coeficientes de espalhamento de aerossóis atmosféricos

O instrumento Nefelômetro (Müller et al., 2011) mede o coeficiente de espalhamento de luz devido à presença de partículas na atmosfera. A Figura 3.8 apresenta o diagrama interno de um Nefelômetro TSI-3563, que mede o espalhamento em três comprimentos de onda: 450 nm (azul), 550 nm (verde), 700 nm (vermelho). Durante a operação, a amostra de ar é bombeada através do inlet para a câmara volumétrica de análise. A amostra é então iluminada por uma lâmpada com espectro conhecido. O espalhamento de partículas é observado em um anteparo com alta eficiência de absorção de luz, para minimizar a possibilidade de espalhamento pelas paredes internas do instrumento. Nos experimentos re-

lizados neste trabalho foram utilizados os nefelômetros *Integrating Nephelometer* - modelo 3563 (TSI) e Nefelômetro Ecotech Aurora 3000, medindo os coeficientes de espalhamento com alta resolução temporal.

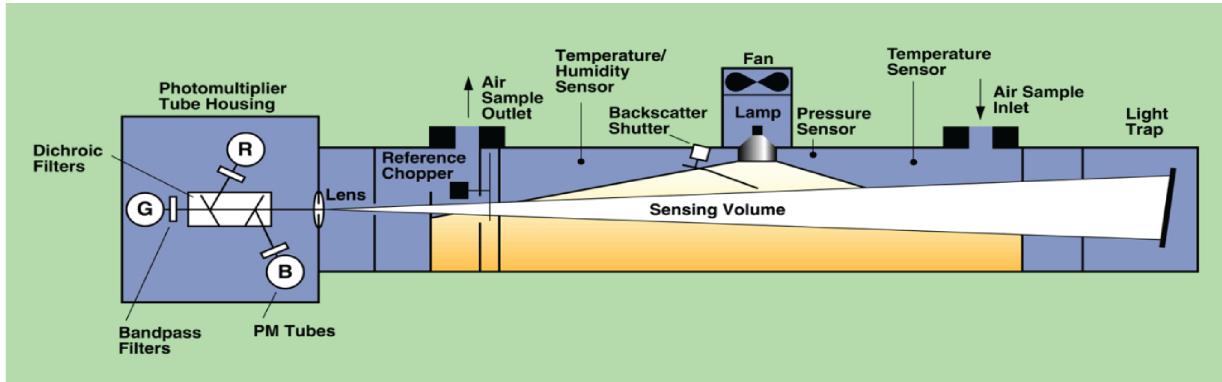


Figura 3.8: Diagrama interno do nefelômetro TSI-3563 empregado para a medida em tempo real do espalhamento ótico de partículas finas.

3.2.4 Propriedades químicas: espectrometria de massas de aerossóis em tempo real

A técnica de espectrometria de massas de aerossóis (AMS) permite a quantificação das concentrações de espécies orgânicas e inorgânicas do aerossol atmosférico com alta resolução temporal. A combinação da vaporização térmica de partículas, a ionização dos vapores resultantes e a caracterização química permite a determinação do espectro orgânico e inorgânico de aerossóis.

Neste trabalho, a composição química de partículas submicrométricas não-refratárias (NR-PM₁) foi medida através da técnica de AMS utilizando o *Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitor* (Q-ACSM, Aerodyne Research Inc.). Este instrumento baseia-se no mesmo princípio de funcionamento do Aerodyne AMS [Canagaratna et al. (2007)], no entanto, modificações em seu design o tornam um instrumento menor, de mais baixo custo e de fácil operação [Ng et al., (2011)].

A Figura 3.9 mostra uma visão esquemática do Q-ACSM. O instrumento é formado por três câmaras de vácuo controlado por bombas cujo funcionamento é monitorado continuamente. Partículas coletadas através do *inlet* com corte para PM_{2.5} são focalizadas através de um conjunto de lentes aerodinâmicas cuja transmissão está majoritariamente na faixa entre 75-650 nm. O feixe estreito de partículas formado através das lentes é transmitido até a câmara de detecção, sob condições de vácuo (pressão de $\sim 10^{-7}$ mbar),

até o vaporizador de tungstênio com temperatura da ordem de 600°C. O material não refratário é rapidamente vaporizado e ionizado por impactação de elétrons com 70 eV. Os fragmentos ionizados das moléculas originais são analisados no detector quadrupolo que seleciona fragmentos pela razão entre massa e carga (m/z). A detecção no espectrômetro de quadrupolo é realizada através de campos eletromagnéticos, de modo a medir o sinal percorrendo razões de m/z entre 12 e 140, com taxa de aproximadamente 1 unidade de massa atômica/s. A câmara de detecção do Q-ACSM possui também uma fonte efusiva de naftaleno, cujo pico em m/z 128 fornece um padrão interno de calibração. O fluxo de amostragem do Q-ACSM é controlado por um orifício crítico de 100 μm de diâmetro localizado na entrada da lente, e é de aproximadamente 85 cm³/min. O Q-ACSM possui um

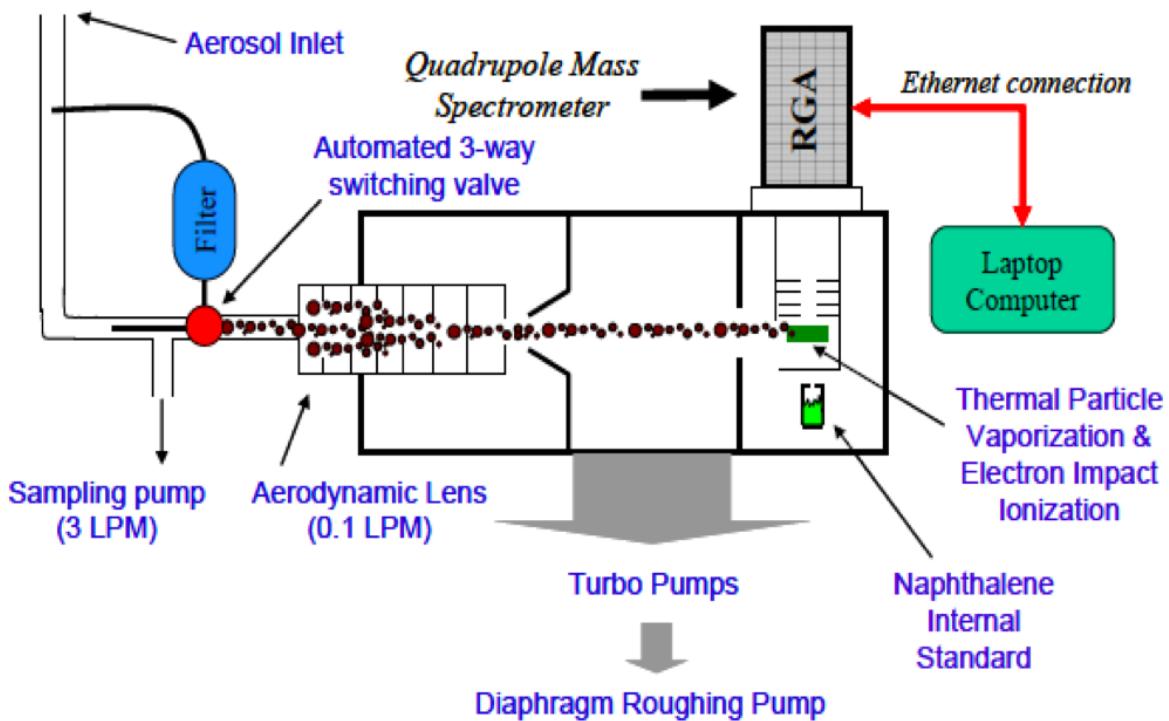


Figura 3.9: Esquema de funcionamento do Q-ACSM. Partículas submicrométricas são focalizadas pelas lentes aerodinâmicas, impactadas pelo vaporizador, ionizadas por impactação de elétrons e caracterizadas quimicamente no espectrômetro de massas quadrupolo RGA. A câmara de detecção contém também uma fonte efusiva de naftaleno que é utilizada para calibração e monitoramento da performance do instrumento. Fonte: [Ng et al., 2011].

sistema de válvulas (*3-way valve*) que alterna automaticamente entre o modo amostra e o modo filtro. No modo filtro, partículas são removidas da amostra de ar antes da medida, de modo que apenas moléculas na fase gasosa atingem a câmara de detecção. No modo

sample, partículas presentes no aerossol são medidas diretamente junto com compostos gassosos. O sinal de íons é obtido pela diferença entre os espectros obtidos nos modos amostra e filtro. Essa correção garante a remoção da contribuição de gases de fundo, como o sinal de m/z 28 de moléculas de N₂ presentes na atmosfera, e a remoção do sinal de naftaleno utilizado para calibração.

A concentração C_S de uma espécie s é determinada a partir da medida do sinal de íons relativo a cada fragmento i no espectro de massas dessa espécie ($I_{S,i}$) e de sua eficiência de ionização (IE_S), segundo a equação (Canagaratna et al., 2007):

$$C_S = \left(\frac{10^{12} MW_S}{IE_S Q N_A} \right) \sum_i I_{S,i} \quad (3.2)$$

onde MW_S é o peso molecular da espécie S , Q é o fluxo volumétrico de amostragem em $cm^3 s^{-1}$, N_A é a constante de Avogadro. Com IE_S em unidades de íons/molécula e $I_{S,i}$ em unidades de íons/s, o fator de conversão 10^{12} fornece a concentração C_S em $\mu g m^{-3}$.

Além da calibração automatizada com naftaleno, outro procedimento de calibração do Q-ACSM consiste na determinação do seu fator de resposta (RF), injetando uma quantidade conhecida de aerossóis no instrumento, tipicamente aerossóis de nitrato de amônio (NH_4NO_3) e/ou sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$) gerados em um atomizador. As partículas passam através de um tubo secador com sílica gel onde a umidade é retida, são selecionadas por um *Diameter Mobility Analyzer* (DMA) em uma faixa de tamanho específica (300 nm) e introduzidas simultaneamente no Q-ACSM e em um *Condensation Particle Counter* (CPC), onde determina-se sua concentração em número. Conhecendo-se o tamanho e a concentração em número das partículas, calcula-se a massa total de aerrossóis. Partículas de NH_4NO_3 são utilizadas para calibração por serem vaporizadas com alta eficiência, sendo uma fonte quantitativa de íons NO_3^- e NH_4^+ . A soma do sinal de íons relativos à fração de NO_3^- representa o fator de resposta de nitrato (RF_{NO_3}), em unidades de ampères por $\mu g m^{-3}$ de aerossol amostrado. A eficiência de ionização de nitrato (IE_{NO_3}) é obtida a partir do RF_{NO_3} . A relação de proporcionalidade normalizada para o fluxo volumétrico de amostragem (Q , em $cm^3 s^{-1}$) e para o ganho da multiplicadora de elétrons (G , da ordem de 20000V) durante a calibração, é dada por:

$$IE_{NO_3} \left(\frac{N_A}{MW_{NO_3}} \right) = \left(\frac{RF_{NO_3}}{Q_{cal}G_{cal}} \right) \quad (3.3)$$

O fluxo de ar na entrada do instrumento é proporcional à pressão nas lentes aerodinâmicas, que é medida continuamente no Q-ACSM. Essa relação é calibrada medindo-se a pressão nas lentes em função de uma série de fluxos de entrada conhecidos. Já o ganho da multiplicadora de elétrons é estimado baseado no sinal medido para um íon em particular, tipicamente m/z 28, que deve ser mantido durante toda a campanha em torno de 100 nA. A IE para outras espécies é expressa em termos da IE_{NO_3} :

$$\left(\frac{IE_S}{MW_S} \right) = RIE_S \left(\frac{IE_{NO_3}}{MW_{NO_3}} \right) \quad (3.4)$$

onde RIE_S é a eficiência de ionização relativa da espécie S comparada ao nitrato. No caso do sinal de íons NH_4 , por exemplo, a razão RF_{NH_4}/RF_{NO_3} é a RIE_{NH_4} .

Outra questão importante na técnica de AMS diz respeito à relação entre o total de partículas detectadas pelo instrumento e o total de partículas que foram efetivamente amostradas, ou seja, a eficiência de coleção do instrumento (CE, do inglês *Collection Efficiency*). Neste trabalho a CE foi determinada utilizando-se uma parametrização baseada na composição química do aerossol e na umidade relativa durante a amostragem, com algoritmo proposto por (Middlebrook et al., 2011). Os limites de detecção do Q-ACSM foram calculados como 3 vezes o ruído obtido utilizando ar ambiente amostrado através de um filtro HEPA. O intervalo de aquisição de dados adotado neste trabalho foi de 30 minutos.

3.2.5 O monitoramento de gases NO_2 , O_3 e SO_2

Analisadores de gases traço Thermo 49i e Thermo 43i foram utilizados para monitorar as concentrações de O_3 e SO_2 , respectivamente. As concentrações de NO_2 foram determinadas utilizando um analisador *Cavity Attenuated Phase Shift* (CAPS, Aerodyne Inc.).

O analisador de ozônio Thermo ScientificTM49i (Figura 3.10) utiliza a tecnologia fotométrica ultravioleta (UV) para quantificação das concentrações do ozônio no ar. Seu funcionamento baseia-se no princípio de que moléculas de ozônio absorvem radiação UV com comprimento de onda de 254 nm. O grau de absorção está associado à concentração

de ozônio como descrito pela lei de Beer-Lambert:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-KLC} \quad (3.5)$$

onde K é o coeficiente de absorção molecular (308cm^{-1} a 0°C e 1atm), L é o comprimento da célula (38 cm), C é a concentração de ozônio em partes por milhão (ppm), I é a intensidade da radiação UV contendo ozônio (gás amostrado) e I_0 é a intensidade da radiação UV sem ozônio (gás de referência). O gás amostrado é dividido em duas correntes de ar. A primeira corrente, após passar pelo purificador (*scrubber*) de ozônio, flui para a válvula de solenoide de referência e será utilizada como gás de referência I_0 , enquanto a segunda flui diretamente para a válvula de solenoide da amostra. As válvulas solenoide alternam o fluxo dos gases amostrado e de referência entre as células A e B a cada intervalo de 10 segundos. A intensidade de radiação UV em cada célula é medida pelos detectores A e B. O analisador 49i mede a concentração de ozônio para cada célula e calcula a concentração média.

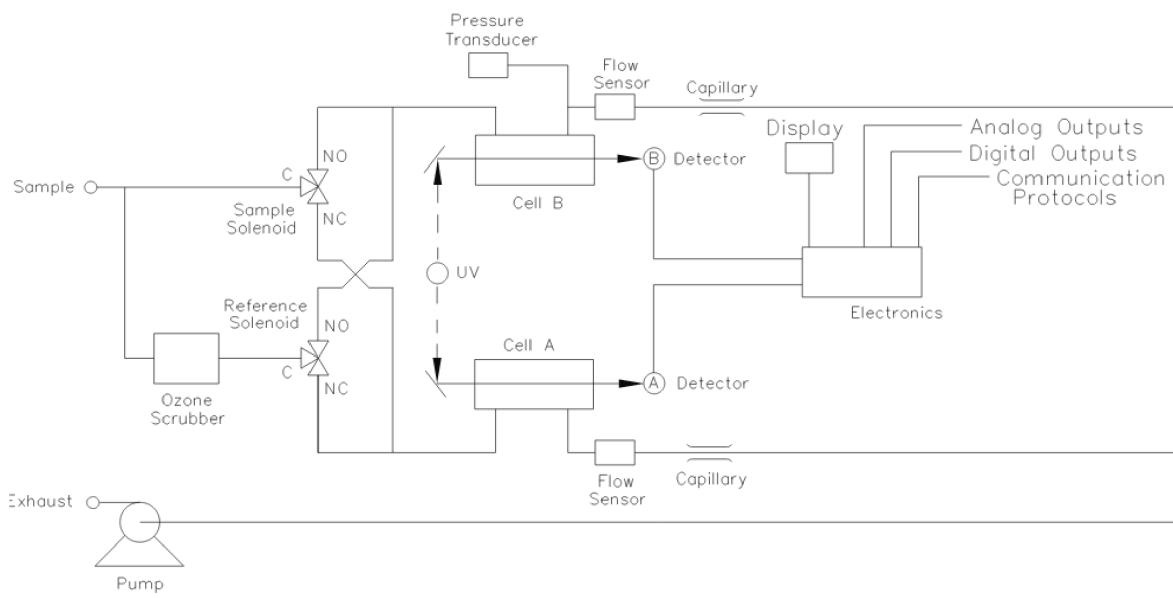
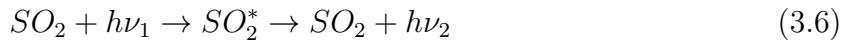


Figura 3.10: Princípio de funcionamento do analisador de O_3 Thermo 49i.

O princípio de funcionamento do analisador de SO_2 modelo 43i é baseado na interação de moléculas de SO_2 com radiação ultravioleta (UV). Ao absorver radiação UV em deter-

minado comprimento de onda, uma molécula de SO_2 passa para um estado excitado, em seguida decai para um estado de menor energia emitindo radiação UV em um comprimento de onda diferente do anterior:



Como mostrado na Figura 3.11, o ar amostrado no analisador 43i passa através do “*hydrocarbon-kicker*”, que remove hidrocarbonetos forçando estes compostos a permear através das paredes do tubo. As moléculas de SO_2 não são removidas nesse estágio e o fluxo de ar conduz a amostra até a câmara de fluorescência, onde uma fonte de luz ultravioleta pulsante excita as moléculas de SO_2 . A lente condensadora focaliza a luz ultravioleta pulsante no conjunto do espelho. O conjunto do espelho contém quatro espelhos seletivos que refletem apenas os comprimentos de onda que excitam as moléculas de SO_2 . À medida que as moléculas de SO_2 são excitadas e decaem para estados de energia mais baixos, elas emitem luz ultravioleta que é proporcional à concentração de SO_2 . O filtro *bandpass* permite que apenas os comprimentos de onda emitidos pelas moléculas de SO_2 excitadas atinjam o tubo fotomultiplicador (PMT), que detecta a emissão de luz ultravioleta das moléculas de SO_2 . O fotodetector, localizado na parte de trás da câmara de fluorescência, monitora continuamente a fonte de luz ultravioleta pulsante e é conectado a um circuito que compensa as flutuações da luz ultravioleta. À medida que a amostra deixa a câmara óptica, ela passa por um sensor de fluxo, um capilar, pela parte externa do “*hydrocarbon kicker*” e então flui para a bomba onde é exaurida. As informações de concentração de SO_2 são enviadas ao visor do painel frontal e para as saídas analógicas, e também disponibilizadas por meio da conexão serial ou Ethernet.

O analisador de NO_2 CAPS (*Cavity Attenuated Phase Shift*, Figura 3.12) opera como um espectrômetro de absorção óptica, utilizando um LED (*light-emitting diode*) como fonte de luz azul, uma célula amostragem e um detector fotodiodo a vácuo. Seu funcionamento baseia-se no fato de que moléculas de NO_2 têm banda larga de absorção na região do espectro visível. O monitor CAPS mede o tempo médio gasto pela luz dentro da célula de amostragem. A presença de dióxido de nitrogênio faz com que esse tempo médio diminua à medida que a concentração de NO_2 aumenta devido à absorção. As extremidades da

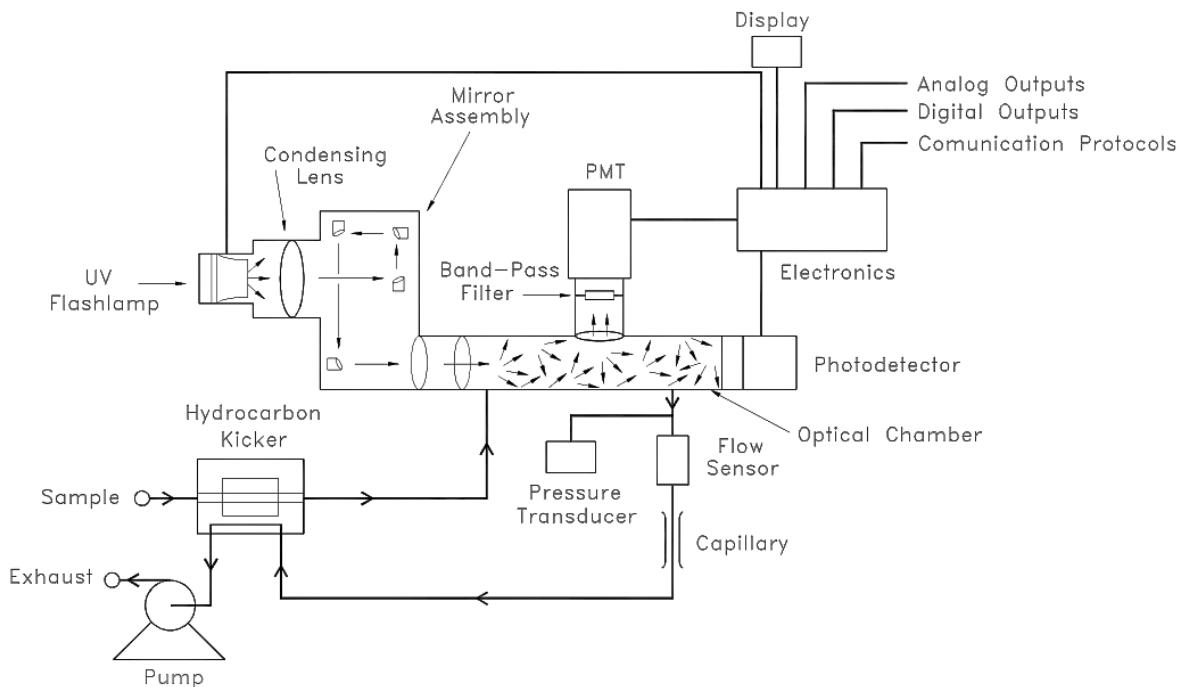


Figura 3.11: Princípio de funcionamento do analisador de SO₂ Thermo 43i.

célula de amostragem são equipadas com dois espelhos de alta refletividade ($R \geq 0,9998$), centrados em 450 nm. Essa configuração fornece um comprimento de caminho óptico da ordem de vários quilômetros o que permite medir com precisão a mudança no tempo devido à concentração de dióxido de nitrogênio. Em instrumentos baseados na técnica CAPS, a saída do LED é modulada como uma onda quadrada e direcionada para a parte de trás do primeiro espelho reflexivo. O feixe de luz passa pela célula contendo NO₂, sai do espelho traseiro e entra no detector na forma de uma onda distorcida. Essa mudança de fase em relação à modulação inicial resulta do decaimento exponencial da luz dentro da célula. A razão de mistura de NO₂ em função da mudança de fase θ é dada por:

$$\chi = (\cot\theta - \cot\theta_0) \frac{2\pi f}{c\alpha_{NO_2}(T, P)} \quad (3.7)$$

onde \cot se refere a cotangente, c é a velocidade da luz, f é a frequência modulada do LED, T e P são a temperatura e a pressão da amostra, respectivamente, α_{NO_2} é o coeficiente de absorção do dióxido de nitrogênio. O termo $\cot\theta_0$ é obtido a partir da medida periódica do "zero" do instrumento (utilizando ar livre de NO₂).

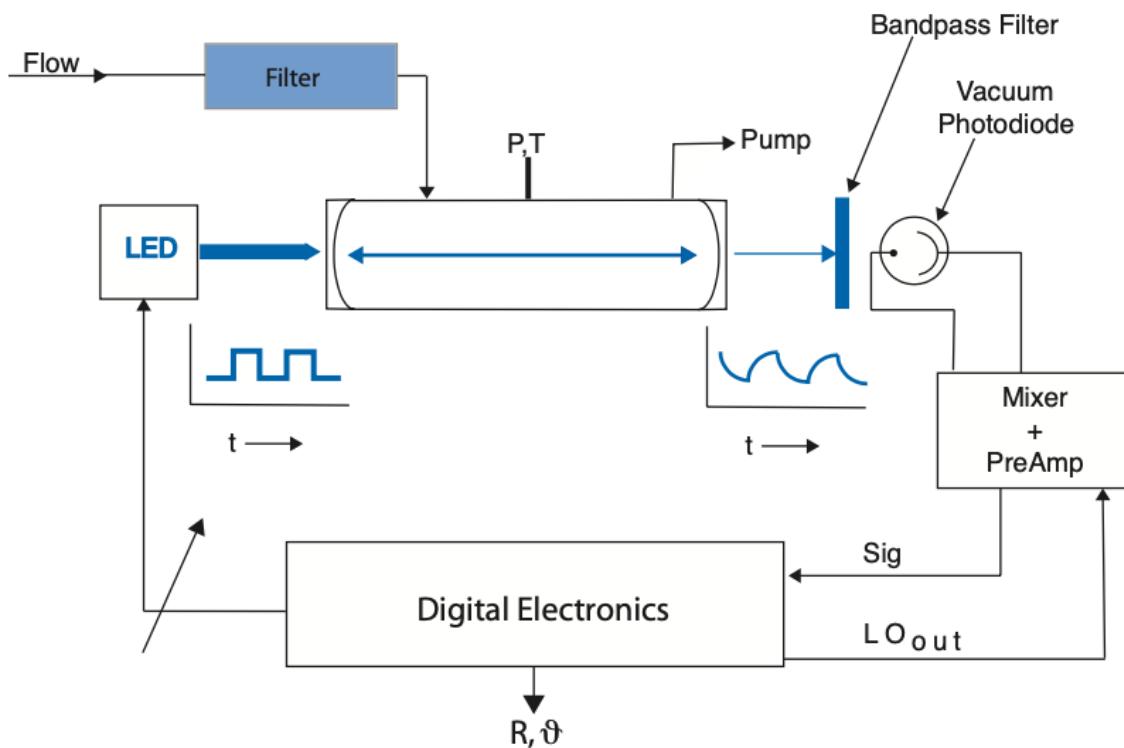


Figura 3.12: Princípio de funcionamento do monitor de NO_2 CAPS.

3.2.6 Caracterização do material particulado coletado em filtros

Além dos instrumentos de alta resolução temporal descritos acima, foi realizada a coleta de material particulado utilizando sistemas de filtros de policarbonato, teflon ou quartzo. O sistema de amostragem de utiliza uma entrada com diâmetro aerodinâmico de corte de 2,5 ou 10 μm e vazão do amostrador de aproximadamente 17 L min^{-1} . O volume de ar amostrado é registrado em um integrador de volume. Etapas de preparação dos filtros incluem a pesagem e a remoção de cargas eletrostáticas pela exposição do filtro a uma fonte de ^{210}Po , cuja radiação ionizante propicia a descarga elétrica. Além disso, é realizada a preparação de filtros "brancos", usados para compensação de artefatos positivos. Artefatos positivos em filtros podem ser ocasionadas pela formação de micro-organismos no filtro ou a exposição deste à umidade. A amostragem de filtros requer análises posteriores para determinação de variáveis de interesse. A concentração em massa de material particulado depositada nos filtros foi obtida em laboratório através de análises gravimétricas utilizando

balança eletrônica com sensibilidade de $1 \mu\text{g}$ (Mettler MT5) sob condições controladas de temperatura (20°C) e umidade relativa (50%). O limite de detecção em massa na análise gravimétrica é de cerca de $0,6 \mu\text{g m}^{-3}$, e a precisão é estimada em 5%. O tempo de coleta de cada filtro é, em geral, de 24 horas.

Os filtros de quartzo foram submetidos a análise termo-óptica para determinação das componentes carbonáceas do material amostrado, incluindo carbono orgânico (OC) e carbono elementar (EC) (Birch e Cary, 1996). Para análises termo-ópticas foi utilizando o analisador de carbono *Sunset Inc.* Os filtros de quartzo são mais indicados para a análise do material carbonáceo devido à sua estabilidade térmica e baixo nível de carbono nos filtros antes da coleta. O método termo-óptico é realizado em dois estágios para quantificação das concentrações de OC e EC. No primeiro estágio, em condições de atmosfera inerte com gás hélio puro (He), o filtro é submetido a diferentes temperaturas, resultando na volatilização do material orgânico em diferentes frações de OC. No segundo estágio, é introduzida uma mistura com 95% He e 5% O₂ o que torna o ambiente oxidativo, resultando na combustão do material carbonáceo refratário (EC) a altas temperaturas. A transmitância de um laser que atravessa a amostra é monitorada continuamente com a finalidade de corrigir a formação de EC durante a análise a partir da pirolise de compostos orgânicos, o que resultaria em uma subestimação sistemática da razão OC:EC. A análise do material carbonáceo presente nos filtros de quartzo foi conduzida utilizando o protocolo de temperatura EUSSAR_2 (Cavalli et al., 2010) e os procedimentos descritos em Monteiro dos Santos et al. (2016).

A tabela 3.1 apresenta um resumo dos instrumentos em operação e medidas disponíveis nos experimentos realizados em Diadema, Campinas e nos experimentos do projeto FONTES, realizados na cidade de São Paulo. No caso de São Paulo, instrumentos de medidas em tempo real foram operados apenas no sítio experimental de Cerqueira César.

3.3 Metodologia analítica

A base de dados de propriedades físicas e químicas de aerossóis obtida através das metodologias descritas acima foi analisada através do uso de diferentes ferramentas analíticas. De maneira geral, o processamento da base de dados obtido em todos os experimentos que compõem este trabalho foi realizado utilizando os procedimentos padrão de processamento

Tabela 3.1 - Relação dos instrumentos em operação e disponibilidade de medidas nos experimentos realizados em Diadema, Campinas e São Paulo. Em São Paulo, os experimentos do projeto FONTES incluem os sítios experimentais de Cerqueira César, Ibirapuera, Congonhas e Cidade Universitária. ^A indica medidas disponíveis apenas para Cerqueira César. ^B indica uso de dados da rede de monitoramento da CETESB.

Instrumento	Tipo de medida	Sítio experimental		
		Diadema	Campinas	São Paulo
MAAP	eBC e σ_{abs} em 637 nm	X	X	X ^A
Q-ACSM	NR-PM1 e espectro de massas de OA	X	X	X ^A
SMPS	Distribuição de tamanho	X	X	
Aetalômetro	σ_{abs} em 7 comprimentos de onda		X	
Nefelômetro	σ_{scat} em 3 comprimentos de onda	X	X	
Monitores de gases	O ₃ , SO ₂ , NO ₂	X	X	X ^B
Analisador de Carbono	OC e EC	X	X	X

de dados do Laboratório de Física Atmosférica (LFA), disponível em http://floresta.if.usp.br/ftp/public/LFA_Processed_Data/GoAmazon_USP_Data_processing.pdf, o que inclui a remoção de medidas com problemas instrumentais (nível 1); compensação para condições padrão de temperatura e pressão (1013,25 mbar; 273,15 K, correção STP) e correções específicas para cada instrumento (nível 2); e comparações entre instrumentos para validação (nível 3). Além disso, todas as medidas de propriedades de aerossóis e gases traço foram convertidas em médias para períodos de 30 minutos, com formatos de data padronizado. Nas próximas seções é apresentada uma breve descrição das metodologias utilizadas para determinação das diferentes modas de tamanho do aerossol urbano, da técnica de fatoração de matriz positiva (PMF) e dos modelos de regressão linear (MLR) utilizados.

3.3.1 Ajustes Gaussianos para separação de diferentes modas de tamanho do aerossol

Um algoritmo desenvolvido por Rizzo et al. (2018) foi utilizado para ajustar de uma a três modas lognormais às distribuições de tamanho medidas, baseado no método proposto por Hussein et al. (2005). Neste método, o centro de cada lognormal ajustada pode variar em diferentes faixas de tamanho, dependendo da moda. A moda de nucleação deve ter diâmetro geométrico médio (Dpg) menor que 30 nm, a moda de *Aitken* deve ter Dpg entre 30 nm e 90 nm, e a moda de acumulação com Dpg \geq 90 nm.

O modelo também restringe o valor do desvio padrão geométrico de cada moda, que

deve ser estar entre 1,2 e 2,1 nm para todas as modas. O algoritmo ajusta de forma automatizada 2 ou 3 modas, baseado na concentração percentual de partículas entre 10 e 40 nm, e baseado na qualidade do ajuste utilizando parâmetros como o erro quadrático médio e a razão entre a concentração de partículas do ajuste e a concentração total em número de partículas medidas. O algoritmo também é capaz de reduzir automaticamente o número de modas ajustadas quando detectada completa superposição entre duas modas, baseado na razão entre os valores de D_{pg} ajustados para cada lognormal.

3.3.2 O uso da técnica de fatoração de matriz positiva (PMF) para identificação de classes químicas de OA com medidas de AMS

A análise fatorial é um tipo de análise estatística multivariada cujo objetivo principal é descrever um conjunto de variáveis originais a partir da criação de um número menor de variáveis (fatores), capazes de explicar grande parte de variabilidade total dos dados. A fatoração de matriz positiva (PMF, do inglês *Positive Matrix Factorization*) é um tipo de modelo receptor que utiliza o método de mínimos quadrados para análise fatorial (Paatero e Tapper, 1994; Paatero, 1997). O modelo PMF é baseado na conservação de massa e não requer informações sobre os perfis ou as séries temporais dos fatores. Além disso todas as contribuições dos perfis são construídas para serem estritamente positivas. Em notação matricial, o PMF é definido como:

$$x_{ij} = \sum_p g_{ip} f_{pj} + e_{ij} \quad (3.8)$$

onde i e j se referem aos índices das linhas e colunas da matriz **X** de valores medidos respectivamente, p é o número de fatores na solução e x_{ij} é um elemento da matriz m x n **X**. O termo g_{ij} é um elemento da matriz m x p **G** cujas colunas são as séries temporais dos fatores (*factor loadings*). O termo f_{ij} é um elemento da matriz p x n **F** cujas linhas são os perfis dos fatores (*factor scores*). O termo e_{ij} é um elemento da matriz m x n **E** de resíduos não explicados pelo modelo (**E**=**X**-**GF**).

O espectro de massa de OA obtido por medidas de AMS tem sido utilizado para identificação de diferentes classes químicas de OA, baseado na técnica PMF (Ulbrich et al., 2009). Tais classes químicas de OA podem ser associadas a diferentes fontes e processos de formação de OA (Jimenez et al., 2009). Como representado na figura 3.13, na análise

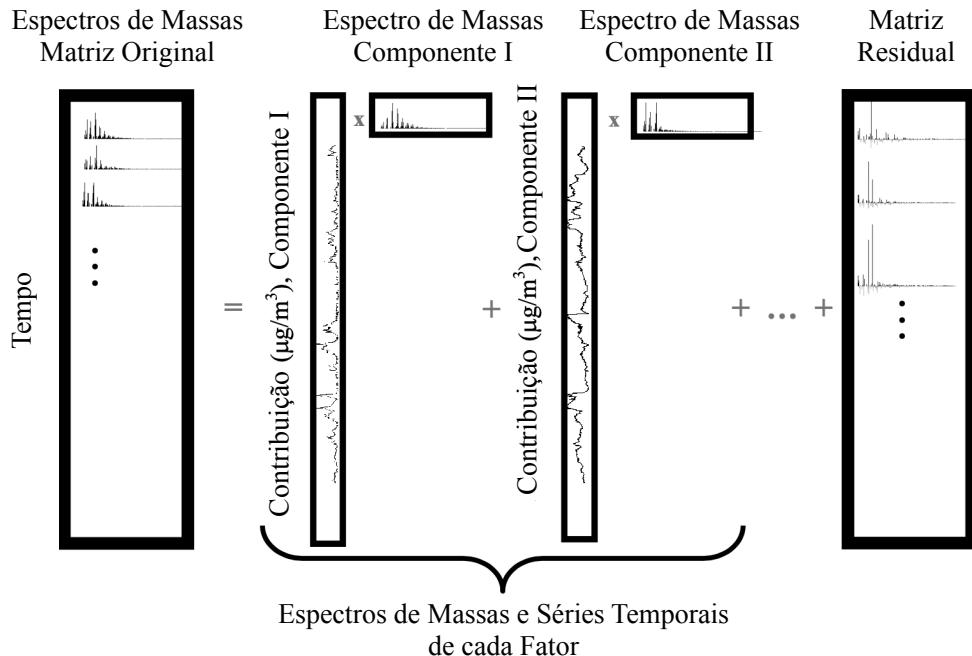


Figura 3.13: Representação esquemática do modelo PMF utilizado para identificação de fatores de OA com medidas de AMS. As colunas da matriz \mathbf{G} representam as séries temporais dos fatores. Cada linha na matriz \mathbf{F} contém o espectro de massa de um dos fatores. Adaptado de Ulbrich et al. (2009).

PMF com medidas de AMS, cada uma das m linhas de \mathbf{X} contém um espectro de massas medido e as n colunas de \mathbf{X} são as séries temporais de cada m/z . O modelo ajusta \mathbf{G} e \mathbf{F} utilizando um algoritmo de mínimos quadrados que minimiza o valor Q de forma interativa. A quantidade Q é definida como a soma dos quadrados dos resíduos ponderados pelas respectivas incertezas:

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (3.9)$$

onde e_{ij} são os elementos da matriz \mathbf{E} e σ_{ij} é a incerteza associada a cada elemento da matriz \mathbf{X} .

A ferramenta de software *Source Finder* (SoFi) (Canonaco et al., 2013) foi utilizada neste trabalho para resolver o PMF com dados de AMS. O Sofi é um pacote construído pelo *Paul Scherrer Institute* (PSI) e *Datalystica Ltd.*, em ambiente *Igor PRO* (*Wavemetrics, Inc.*, Portland, Oregon), e que utiliza o algoritmo *Multilinear Engine* (ME-2) (Paatero, 1999) para resolver o algoritmo PMF. Detalhes sobre os critérios para escolha do número de fatores em cada um dos experimentos que compõem este trabalho são discutidos no

capítulo 5.

3.3.3 O uso de modelos de regressão linear múltipla para análise das relações entre propriedades físicas e químicas de aerossóis urbanos

Diferentes modelos de regressão linear múltipla (MLR) foram utilizados neste trabalho com o objetivo de analisar relações entre propriedades físicas e químicas de partículas submicrométricas. Embora modelos de MLR envolvendo aerossóis atmosféricos tenham sido utilizados em outros estudos recentes (Ealo et al., 2018; Brito et al., 2018), novas metodologias foram propostas neste trabalho, inovadoras do ponto de vista da investigação da evolução de propriedades físicas e químicas dessas partículas em condições ambientais. O uso de tais metodologias possibilitou a caracterização química das diferentes modas de tamanho do aerossol, a determinação da eficiência de espalhamento de radiação para diferentes componentes de aerossóis orgânicos e inorgânicos, a quantificação das componentes absorvedoras de OA em diferentes comprimentos de onda, entre outros resultados.

Um modelo de regressão linear descreve a relação entre uma variável dependente ou variável resposta (y) e uma ou mais variáveis independentes ou preditoras x_i . O modelo de regressão linear múltipla, com duas ou mais variáveis preditoras, é dado por:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \dots + \beta_k x_{ki} + \epsilon_i \quad (3.10)$$

onde y_i é a i -ésima observação da variável resposta, β_k é o k -ésimo coeficiente de regressão associado à variável x_k , β_0 é o termo constante no modelo, ϵ_i é o erro associado ao modelo na i -ésima observação e x_{ki} é a i -ésima observação da variável preditora k , com $k = 1, 2, \dots, n$, onde n é o número de variáveis no modelo.

Para realizar os ajustes de regressão linear foi utilizada a função *fitlm* para *Matlab 2015a*. A função *fitlm* utiliza o método de mínimos quadrados padrão para ajustar o modelo de regressão linear.

O principal fator que pode afetar de modo adverso uma análise de MLR é a presença de multicolinearidade entre as variáveis preditoras. O fator de inflação de variância (Hair et al., 2009) (FIV) mede o quanto da variância de cada coeficiente de regressão se encontra inflado em relação à situação em que as variáveis independentes não estão correlacionadas.

O FIV na estimativa do coeficiente de regressão β_j devido à existência de correlação da variável x_j com as outras variáveis preditoras é dado por:

$$FIV(\beta_j) = \frac{1}{1 - R_j^2} \quad (3.11)$$

onde R_j^2 é o coeficiente de determinação da regressão entre o j-ésimo preditor e os demais preditores. Um $FIV > 5$ indica alta multicolinearidade e a variável precisa ser excluída do modelo. Detalhes sobre as metodologias utilizadas nas análises de regressão e para detecção de multicolinearidade entre as variáveis preditoras são discutidos nos capítulos [6](#) e [7](#). As análises de diagnóstico utilizadas para validação dos modelos de regressão, incluíram análise dos resíduos, p Values, teste T e R^2 ajustado.

Capítulo 4

Caracterização Geral de Aerossóis e Gases na Macrometrópole Paulista

Como discutido nos capítulos anteriores, este trabalho apresenta um estudo amplo dos mecanismos que regulam o ciclo de vida de aerossóis urbanos na Macrometrópole Paulista. Foi estudada a composição química, as propriedades óticas e físicas associadas a processos de geração e transformação de partículas de aerossóis na complexa atmosfera da região.

A tabela 4.1 apresenta um resumo estatístico da razão de mistura de gases traço em Diadema, Campinas e diferentes localidades da cidade de São Paulo. As concentrações de ozônio (O_3) são elevadas em Diadema, Campinas, Cidade Universitária e Ibirapuera, na faixa entre 32 e 47 ppb. Os quatro locais são caracterizados pela presença de áreas de vegetação, fonte importante de VOCs biogênicos que podem interagir com emissões antropogênicas promovendo a formação de ozônio e SOA. Em São Paulo, os níveis de O_3 são mais sensíveis a mudanças na concentração de VOCs do que variações nas concentrações de NO_X , em um regime limitado por VOC (Schuch et al., 2019; Alvim et al., 2018). Além disso, na região, o ozônio é o único poluente com tendência de aumento nas concentrações ao longo das últimas décadas, o que tem sido associado ao uso de biocombustíveis em larga escala (Andrade et al., 2017). O sítio em Campinas apresenta as concentrações mais elevadas de O_3 entre os locais de estudo. Segundo Boian e Andrade (2012), as concentrações de ozônio na região metropolitana de Campinas podem estar associadas às emissões locais, mas também ao transporte de ozônio e precursores a partir da RMSP. Trabalho recente (Squizzato et al., 2021) atribuiu até 80% das concentrações de O_3 em regiões distantes 200 km às emissões da RMSP.

A razão de mistura de NO_2 foi comparável na Cidade Universitária e Ibirapuera, loca-

Tabela 4.1 - Resumo estatístico da razão de mistura de gases traço em Diadema, Campinas e em diferentes localidades na cidade de São Paulo. Em São Paulo, as medidas são fornecidas pela CETESB. ^a - Valores de ozônio durante período diurno (10 - 18h). ^b - Medidas de NO_X.

Poluente	Diadema	Campinas	Cid.Univ.	Ibirapuera	Cerq.César	Congonhas
O ₃ (ppb) ^a	43 (20)	47 (17)	34 (14)	32 (15)	-	-
NO ₂ (ppb)	13 (9)	5,2 (3,2)	15 (22) ^b	22 (20) ^b	45 (37) ^b	-
SO ₂ (ppb)	0,6 (0,8)	0,7 (1,5)	-	-	1,3 (1,2)	2,0 (1,3)

lidades cercadas por vias de tráfego intenso (15-20 ppb para NO_X) e mais que o dobro em Cerqueira César, com alto impacto por emissões de veículos leves e pesados (Brito et al., 2018). Como discutido anteriormente, os inventários de emissões da CETESB atribuem mais de 60% das emissões de óxidos de nitrogênio a emissões veiculares na RMSP, principalmente por veículos pesados movidos a diesel. Em Diadema as concentrações de NO₂ foram significativamente abaixo do observado em São Paulo, com 13 ppb e em Campinas, foram ainda menores (4 ppb), o que sugere menor impacto veicular em relação aos demais locais estudados.

As concentrações médias de SO₂ foram, em geral baixas em Diadema e Campinas (0,6 e 0,7 ppb, aproximadamente), aproximadamente a metade do observado na região central da cidade de São Paulo (Cerqueira César). Em Congonhas, com alto impacto veicular, as concentrações de SO₂ são as mais elevadas (2 ppb), devido à presença de enxofre nos combustíveis veiculares.

A composição química de partículas submicrométricas (PM₁) foi obtida através da medida de aerossóis não-refratários (NR-PM₁, incluindo aerossóis orgânicos e inorgânicos), por espectrometria de massas (Q-ACSM) e aerossóis de BC, por métodos ópticos (MAAP ou AE33). As séries temporais das diferentes classes químicas do PM₁ são apresentadas na figura 4.1 para Diadema, Campinas e Cerqueira César.

As concentrações de PM₁ (figura 4.1) em Diadema, Campinas e São Paulo apresentaram valores médios de $11,3 \pm 7,8 \mu\text{gm}^{-3}$, $13,4 \pm 10,1 \mu\text{gm}^{-3}$ e $12,0 \pm 6,7 \mu\text{gm}^{-3}$, respectivamente. Estes resultados são similares aos observados em outras regiões urbanas como Nova York ($12 \mu\text{gm}^{-3}$, Sun et al. (2011), durante o verão), Barcelona ($18 \mu\text{gm}^{-3}$,

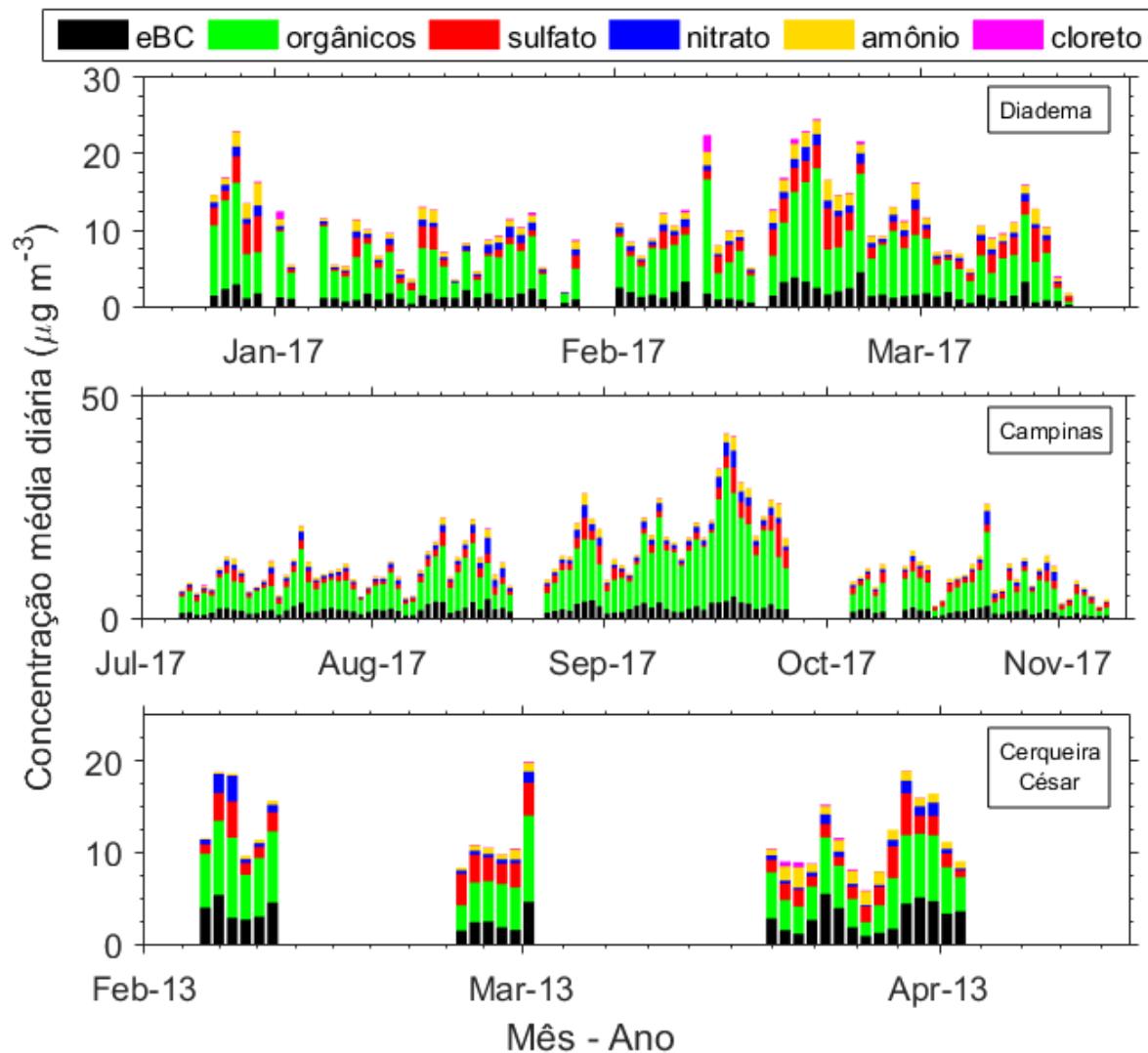


Figura 4.1: Séries temporais das concentrações das componentes químicas de partículas submicrométricas em (1) Diadema, (2) Campinas e (3) Cerqueira César, incluindo Black Carbon equivalente (eBC), aerossóis orgânicos (OA), sulfato, nitrato, amônio e cloreto.

Mohr et al. (2012), durante o inverno) e Santiago do Chile ($18 \mu\text{gm}^{-3}$, Carbone et al. (2013), durante a primavera). Concentrações mais elevadas em Campinas ($13,4 \mu\text{gm}^{-3}$) provavelmente podem ser atribuídas ao fato das medidas terem sido realizadas na transição entre inverno e primavera, em um período com menores taxas de precipitação.

Em média, a componente de OA dominou a composição química do aerossol, contribuindo para 55% do PM₁ em Diadema, 58% em Campinas e representando 43% da massa do aerossol na região central da cidade de São Paulo (Cerqueira César). A segunda componente mais importante para a massa de PM₁ na MMP é a de eBC. Em Diadema e Campinas as contribuições médias são de 14%, enquanto em Cerqueira César esse valor é de 24%. Entre as componentes inorgânicas, as concentrações de sulfato compõem uma fração significativa da massa de partículas submicrométricas (em torno de 15%) nas regiões estudadas. Aerossóis de amônio (7-9%), nitrato (5-6%) e cloreto (<1%) são as frações com menor contribuição em massa do aerossol nos três locais de estudo.

Uma propriedade química importante do aerossol é o conteúdo de oxigênio em relação ao carbono na componente orgânica (O:C) (Jimenez et al., 2009). O estado de oxidação do aerossol está diretamente relacionado ao nível de processamento químico na atmosfera. Em geral, emissões primárias apresentam razão O:C próximo de zero (família $C_X H_Y$). A oxidação destes compostos na atmosfera aumenta o conteúdo de oxigênio. Além disso, espécies de SOA de baixa volatilidade formadas a partir da oxidação de VOCs formam aerossóis com alto nível de oxidação. A parametrização proposta por (Canagaratna et al., 2015) pode ser utilizada como estimativa da razão O:C a partir de dados de AMS:

$$O : C = 0,079 + 4,31f_{44} \quad (4.1)$$

Onde f_{44} representa a fração do sinal de m/z 44 no espectro de massas de OA, associado majoritariamente a fragmentos de CO₂⁺ resultantes da descarboxilação térmica de grupos de ácidos orgânicos relacionados à presença de partículas oxidadas (Zhang et al., 2005). Em geral, os três locais de estudo mostraram estados de oxidação elevado, indicando formação de SOA.

A razão média de O:C é mais elevada em Campinas (0,71) em comparação a Diadema (0,45), indicando aerossóis mais processados, o que também pode ser observado na figura 4.2, que representa a distribuição das medidas de Diadema e Campinas no espaço f_{44} vs f_{43} (ou “Triangle Plot”). O acúmulo de pontos mais próximos da base do triângulo teórico

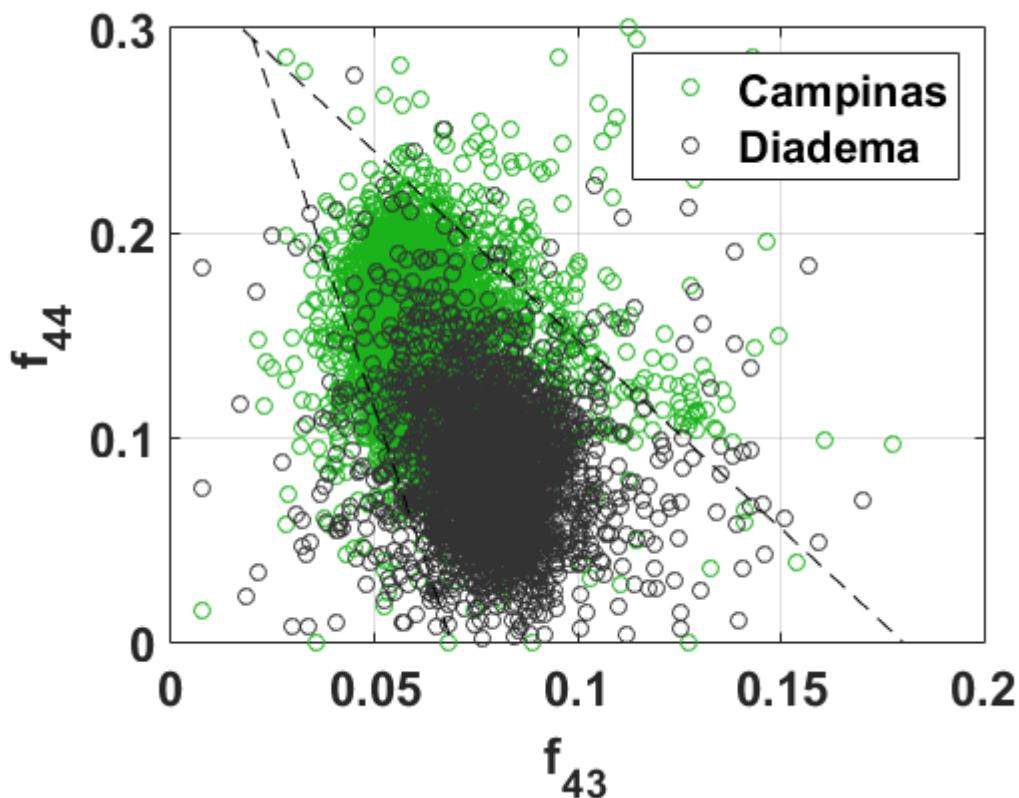


Figura 4.2: Distribuição das frações de m/z 44 (f_{44}) e m/z 43 (f_{43}) em relação ao espectro de massas de OA medido por AMS. Os resultados indicam aerossóis mais oxidados no sítio de Campinas (em verde), com alto f_{44} , em relação aos resultados obtidos em Diadema (em preto). As linhas tracejadas definem o espaço triangular que representa distribuições típicas de OA na atmosfera (Ng et al., 2010).

indica emissões primárias, enquanto a evolução de OA na atmosfera leva a um aumento do f_{44} e redução do f_{43} devido a oxidação. A comparação entre os sítios sugere aerossóis mais processados em Campinas. Esse resultado corrobora estudos anteriores que associaram o transporte de poluentes a partir da RMSP à formação de poluentes secundários na RMC (Boian e Andrade, 2012).

Em Cerqueira César a razão média de O:C foi de 0,57, mostrando um valor intermediário entre Diadema e Campinas. Isso pode ser atribuído aos processos de oxidação de OA durante o transporte de poluentes, mas também à formação local de SOA a partir da oxidação de VOCs de origem veicular, com elevadas concentrações em Cerqueira César (Brito et al., 2015).

O capítulo a seguir apresenta uma análise detalhada dos mecanismos de produção e processamento de OA na Macrometrópole Paulista. Em particular, são analisadas as diferentes classes químicas de aerossóis orgânicos, associadas a fontes de emissão primária

e processos de formação de SOA.

Capítulo 5

Análise dos Processos de Formação de SOA na Macrometrópole Paulista

Como discutido no capítulo anterior, aerossóis orgânicos representam fração majoritária da massa de partículas submicrométricas na MMP, variando de 43% a 58% do PM₁ total nas diversas localidades estudadas neste trabalho. Os mecanismos de formação e processamento dessas partículas foram analisados através de diferentes metodologias, discutidas em detalhe neste capítulo.

As contribuições de Carbono Orgânico Primário (POC, do inglês *Primary Organic Carbon*) e Carbono Orgânico Secundário (SOC, do inglês *Secondary Organic Carbon*) para o material particulado fino, foram estimadas a partir da variabilidade das concentrações de OC e EC, medidas por análise de carbono em filtros, utilizando o modelo proposto por Castro et al. (1999). Apesar da baixa resolução temporal, essa técnica permite a determinação das componentes primária e secundária do material carbonáceo.

Além disso, as diferentes classes químicas de OA foram obtidas através da técnica PMF (seção 3.3.2). A aplicação do PMF ao espectro de massas de OA, obtido por AMS, fornece informações importantes que auxiliam na compreensão dos mecanismos dinâmicos da física e química de aerossóis atmosféricos discutidos na seção 1.4, em particular os processos de formação de SOA.

Informações detalhadas sobre os procedimentos metodológicos para a caracterização de OA utilizados neste trabalho podem ser encontrados também em Monteiro dos Santos et al. (2016), Monteiro dos Santos et al. (2021), Monteiro dos Santos et al. (2021) e Brito et al. (2018), artigos anexados ao apêndice A deste trabalho.

5.1 Aerossóis Orgânicos Primários e Secundários: Estimativas Utilizando Análises de OC e EC

Aerossóis carbonáceos incluem todos os compostos do material particulado contendo carbono, tanto na forma elementar (EC), como na forma orgânica (OC). Partículas de OC são emitidas para a atmosfera a partir de fontes primárias ou formadas em processos secundários de conversão gás-partícula, como discutido na seção 1.4. A razão entre as concentrações de OC e EC podem ser um traçador de fontes e processos envolvendo aerossóis carbonáceos em uma determinada localidade. Castro et al. (1999) propuseram um modelo para estimativa das contribuições de carbono orgânico primário (POC) e carbono orgânico secundário (SOC) baseado na variabilidade da razão OC:EC ao longo do tempo. A premissa deste modelo é a de que emissões primárias possuem valores característicos de razão OC:EC, que dependem exclusivamente do tipo de fonte. A formação de SOA, por outro lado, leva a um aumento da concentração de orgânicos ao longo do tempo, resultando no aumento da razão OC:EC. Para longas séries temporais, o valor mínimo da razão OC:EC pode ser considerado como representativo da menor contribuição de SOA, e portanto uma estimativa da assinatura de emissões primárias em uma determinada localidade. Considera-se portanto que a formação secundária de OC é responsável pelo aumento da razão OC:EC. Dessa forma, as contribuições de POC e SOC são estimadas como (Castro et al., 1999):

$$SOC = OC_{total} - EC_{total} \left(\frac{OC}{EC} \right)_{min} \quad (5.1)$$

$$POC = SOC - OC_{total} \quad (5.2)$$

Esta metodologia considera que as fontes primárias predominantes no local de estudo sejam razoavelmente constantes ao longo do período estudado, desconsiderando variabilidades sazonais e outros fatores que possam influenciar os perfis de emissão de aerossóis carbonáceos. Além disso, o modelo considera que o valor OC:EC mínimo represente uma situação em que a concentração de SOA seja zero, o que não é factível e necessariamente resulta em uma subestimação desta contribuição.

Apesar destas limitações, o modelo proposto por Castro et al. (1999) pode ser utilizada como uma primeira aproximação para estimar o impacto da produção de aerossóis

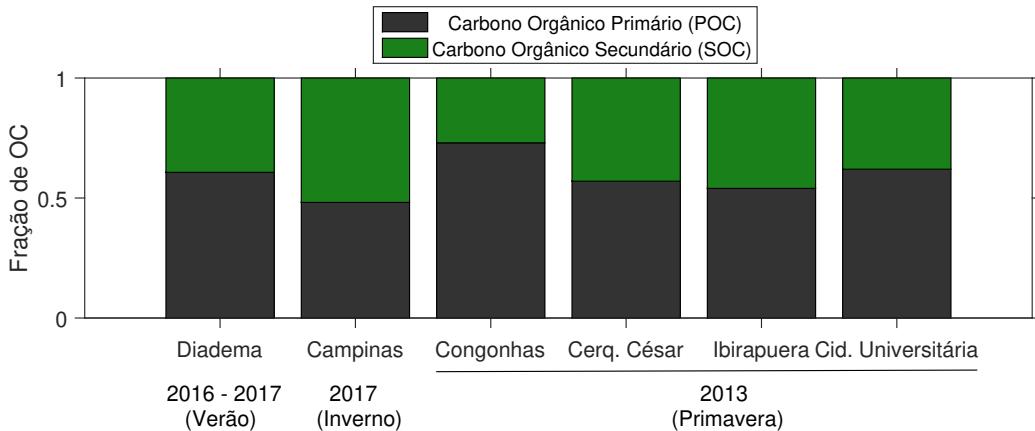


Figura 5.1: Estimativas das componentes de Carbono Orgânico Primário (POC) e Secundário (SOC) obtidas nos sítios de Diadema, Campinas e em diferentes localidades na cidade de São Paulo, utilizando o método baseado nas análises de OC e EC.

secundários no material carbonáceo em áreas urbanas, como a MMP (Pio et al., 2011).

A figura 5.1 apresenta as estimativas da contribuição de SOC e POC para o material carbonáceo em diferentes localidades na MMP, incluindo os experimentos realizados em Diadema e Campinas, e os experimentos do Projeto FONTES. Os resultados mostram impacto similar de formação secundário na região central da cidade de São Paulo (Cerqueira César, 43%) e nos sítios localizados no parque do Ibirapuera (46%), Cidade Universitária (38%) e Diadema (39%). Em Cerqueira César as elevadas contribuições de SOC podem estar associadas à oxidação rápida de VOCs de origem veicular, em particular emissões relacionadas ao uso de biocombustíveis (Brito et al., 2015). Em Diadema, Ibirapuera e Cidade Universitária, regiões com maior presença de vegetação e que apresentam elevadas concentrações de ozônio, a formação de SOC pode ser atribuída à interação entre emissões antropogênicas e emissões biogênicas.

As estimativas de SOC e POC em Campinas foram aquelas que apresentaram o maior impacto de processos secundários na formação de OC (52%). A região metropolitana de Campinas (RMC) é caracterizada pelo impacto de poluentes transportados em escala regional, incluindo a RMSP (Boian e Andrade, 2012). Além disso, o experimento em Campinas foi realizado durante os meses de inverno, quando as condições meteorológicas favorecem o acúmulo e o processamento de aerossóis, resultando na formação de SOC em escala local (Miranda e Tomaz, 2008).

Em Congonhas, as medidas foram realizadas na Avenida dos Bandeirantes, localidade com alto impacto de emissões primárias, tanto por veículos leves, como por ônibus e

caminhões. Consequentemente, a região apresenta as menores contribuições de SOC entre os locais estudados (27%). Embora pequena, essa contribuição pode estar associada a formação de espécies orgânicas semi-voláteis a partir de precursores gasosos de origem veicular (Lu et al., 2018), somado ao impacto de poluição regional nos aerossóis nesta estação amostradora.

Embora as estimativas de SOC e POC forneçam informações importantes sobre o papel dos processos secundários na formação de OA na MMP, informações adicionais são necessárias para a análise detalhada dos mecanismos dinâmicos que regulam estes processos. Com essa finalidade, o modelo PMF foi utilizado para a identificação das diferentes classes químicas de OA na MMP, incluindo diferentes componentes de POA e SOA.

A seção a seguir apresenta os resultados obtidos através da aplicação da análise PMF em medidas de AMS em Diadema, Campinas e em uma localidade em São Paulo (Cerqueira César). A comparação entre os resultados por análise PMF e os resultados utilizando medidas de OC e EC nessas três localidades ajuda a validar os diferentes modelos, bem como analisar o estado de oxidação de aerossóis secundários, como será discutido.

5.2 As Diferentes Classes Químicas de OA na MMP

Diferentes classes químicas de OA foram identificadas utilizando-se a técnica de PMF (seção 3.3.2) e os procedimentos descritos por Ulbrich et al. (2009). A escolha do número de fatores foi baseada em diferentes critérios, como a qualidade do parâmetro Q do ajuste, análises de correlação entre fatores e traçadores, análise do espectro de massas de cada fator e a comparação destes com os espectros de massas da base de dados de AMS, além da avaliação dos perfis de variabilidade diurna e sazonal das espécies químicas identificadas. A ambiguidade dos fatores foi examinada por rotação matricial, utilizando o parâmetro FPEAK. Soluções com número de fatores variando entre 1 e 10 fatores foram examinadas, mas de modo geral, aquelas com mais de 5 fatores representaram apenas a separação de componentes obtidas nas soluções com menos fatores, não fornecendo novas componentes com sentido físico-químico. Detalhes dos procedimentos utilizados para análise PMF são apresentados no apêndice deste trabalho.

Resumidamente, em Diadema foram identificados quatro fatores, incluindo uma componente de aerossol orgânico oxidado (OOA, do inglês *Oxygenated OA*), ligada a proces-

sos secundários; uma componente de aerossol orgânico de queima de biomassa (BBOA, do inglês *Biomass Burning OA*); e duas componentes com estrutura de hidrocarbonetos (HOA, do inglês *Hydrocarbon-Like OA*), que representam emissões primárias de origem antrópica.

Em Campinas a análise PMF também forneceu quatro classes químicas distintas de OA, duas delas ligadas a processos secundários, mas com espectro de massas e perfis de variabilidade diurna diferentes. Além disso, foram identificadas duas outras componentes, uma de HOA e outra de BBOA.

Em São Paulo, são apresentados os resultados obtidos por Brito et al. (2018), durante o projeto FONTES, no sítio Cerqueira César, no ano de 2013. No local, com forte impacto veicular, quatro fatores foram identificados, sendo duas componentes de OOA, relacionadas a processos secundários, e duas componentes de HOA, relacionadas a emissões por veículos leves (LDV) e pesados (HDV).

Tabela 5.1 - Resumo dos resultados obtidos através da análise PMF aplicada ao espectro de massas de OA em Diadema, Campinas e São Paulo.

	Fatores PMF		
	Hydrocarbon-like OA (HOA)	Oxygenated OA (OOA)	Biomass Burning (BBOA)
Diadema	2 fatores HOA _I e HOA _{II}	1 fator OOA	1 fator BBOA
Campinas	1 fator HOA	2 fatores LO-OOA e MO-OOA	1 fator BBOA
São Paulo (Cerqueira César)	2 fatores LDV e HDV	2 fatores LO-OOA e MO-OOA	-

A tabela 5.1 sintetiza os resultados das análises PMF em Diadema, Campinas e São Paulo. A diversidade de componentes químicas obtidas nessas regiões evidencia a complexidade dos mecanismos de formação e processamento de OA na MMP. A seguir, é apresentada uma discussão detalhada sobre as propriedades químicas de cada uma dessas componentes do OA.

5.2.1 Aerossóis Orgânicos Primários de Origem Antrópica: A Componente de HOA

Fatores classificados como HOA, relacionados a emissões primárias de origem antrópica, foram identificados em todos os sítios experimentais estudados neste trabalho. O espectro de massas destas componentes (Figura 5.2) é caracterizado pela presença de fragmentos de hidrocarbonetos, tipicamente alcanos, alcenos e cicloalcanos, com sinal intenso nas m/z's 27, 29, 41, 43, 55, 57, 67, 69, 71, 81, 83, 85 (Canagaratna et al., 2004; Zhang et al., 2005). Além disso, apresentam correlação estatisticamente significativa com o espectro de massas padrão de HOA da base de dados de AMS ($R>0,89$ e $p<0,01$).

A análise PMF das medidas sítio de Diadema apresentou dois fatores HOA, classificados como HOA_I e HOA_{II} . Embora as séries temporais e os espectros de massas dessas componentes estejam associadas, não foi possível interpretá-las como um único fator. A componente classificada como HOA_I mostra sinal elevado de m/z 55, o que tem sido associado à emissão de aerossóis em processos como o cozimento de alimentos (COA, do inglês *cooking OA*), fonte importante de POA em áreas urbanas (Mohr et al., 2012). A componente classificada como HOA_{II} , por outro lado, apresenta sinal mais elevado para m/z 57 em comparação ao sinal de m/z 55, e sua série temporal apresenta correlação significativa com eBC ($R=0,69$, $p<0,01$), comparada ao HOA_I ($R=0,45$, $p<0,01$). As concentrações de eBC em geral são usadas como traçador de emissões veiculares, principalmente por veículos pesados movidos a diesel (Amann et al., 2013; Brito et al., 2013). Esses resultados indicam que o fator HOA_{II} representa emissões primárias de origem veicular, enquanto o fator HOA_I pode estar associado a uma mistura de fontes primárias antropogênicas, incluindo não apenas fontes veiculares.

Para o sítio de Diadema, os dois fatores HOA somam $2,4 \mu\text{gm}^{-3}$, sendo $1,4 \mu\text{gm}^{-3}$ atribuído ao HOA_I e $1,0 \mu\text{gm}^{-3}$ atribuído ao HOA_{II} . O perfil de variabilidade diurna destas componentes (Figura 5.3) apresenta pico de concentrações no horário de pico do tráfego, entre 6h e 8h. Além disso, somente o fator HOA_I apresenta um segundo pico de concentrações durante a tarde, entre 12h e 14h, corroborando a influência de emissões de COA (*cooking*) em escala local.

Embora o sítio de medidas em Diadema esteja localizado próximo de regiões industriais, a análise PMF aplicada ao espectro de massas de OA não possibilitou a identificação de um fator relacionada especificamente a emissões industriais. Como comparação, Bozzetti

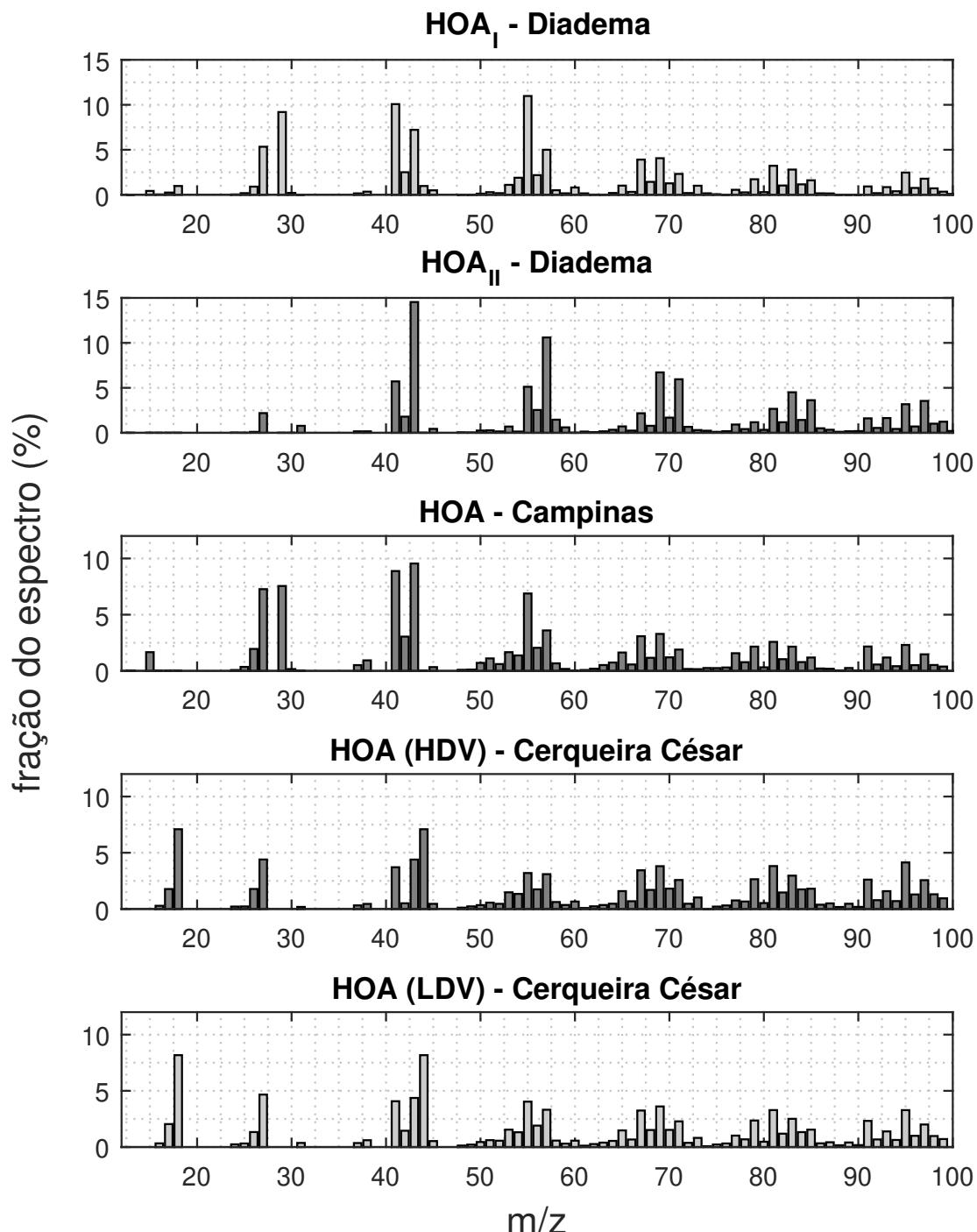


Figura 5.2: Espectro de massas dos fatores obtidos por PMF relacionados a HOA nos sítios de Diadema (HOA_I e HOA_{II}), Campinas (HOA) e Cerqueira César (HOA-LDV e HDV). O espectro de massas destas componentes é caracterizado pela presença de fragmentos de hidrocarbonetos, principalmente para $m/z = 43, 55, 57$. Além disso, são caracterizadas pelo baixo sinal para $m/z = 44$, indicando aerossóis pouco processados, relacionados a emissões primárias.

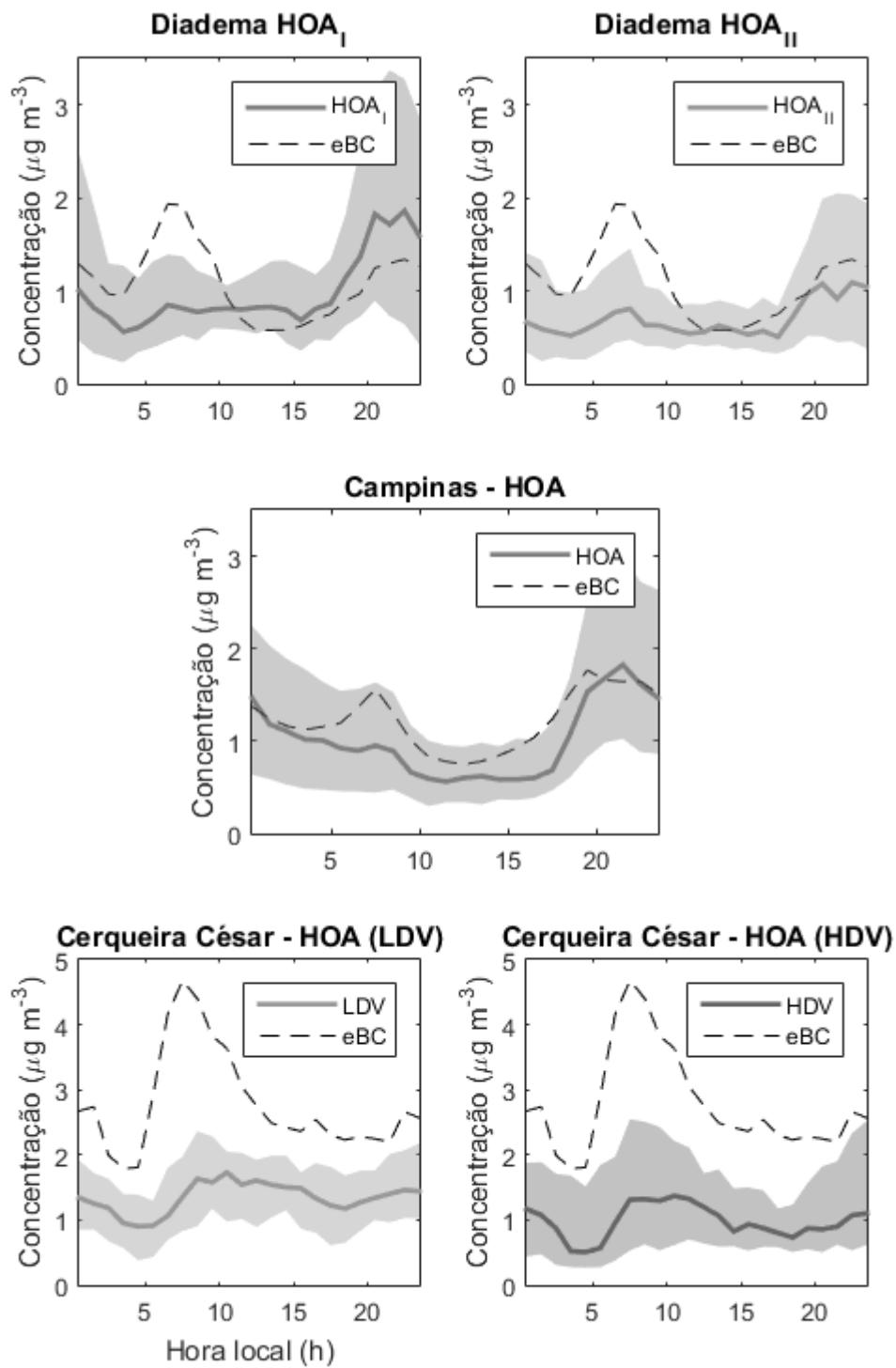


Figura 5.3: Perfil diurno dos fatores relacionados a HOA obtidos através da análise PMF nos sítios de Diadema (HOA_I e HOA_{II}), Campinas (HOA) e Cerqueira César (HOA-LDV e HDV). As linhas sólidas representam a mediana e a amplitude interquartil é representada pela área sombreada. A linha tracejada representa o ciclo diurno mediano de eBC, traçador de emissões veiculares.

et al. (2017) identificaram fatores de OA de origem industrial em uma região urbana com influência de indústrias e petroquímicas, em Marseille, na França. Algumas similaridades podem ser observadas entre o espectro de massas do fator HOA_I obtido em Diadema e o espectro de massas da componente classificada por Bozzetti et al. (2017) como INDOA (do inglês *industrial-related OA*), em particular uma contribuição significativa nas m/z 27, 29, 43 e 55. A similaridade entre essas componentes pode indicar a contribuição de partículas de origem industrial para o fator HOA_I em Diadema. O impacto industrial em Diadema também pode estar associado às elevadas concentrações de sulfato de amônio produzido a partir da oxidação de SO₂, com importante contribuição de emissões industriais.

Em Campinas, apenas um fator HOA foi identificado por análise PMF, com espectro de massas dominado por fragmentos de hidrocarbonetos ($C_X H_Y$), assim como em Diadema, em particular nas m/z's 43 e 57. De um modo geral, os fatores HOA são aqueles com menor estado de oxidação entre as componentes PMF, caracterizados pela baixa razão $f_{44}:f_{43}$, e são associados principalmente a emissões veiculares em áreas urbanas (Zhang et al., 2005). A componente de HOA em Campinas também apresenta concentrações elevadas no horário de pico veicular e tem forte correlação com os traçadores NO₂ ($R=0,61$, $p<0,01$) e eBC ($R=0,78$, $p<0,01$). Embora as concentrações de PM_1 em Campinas sejam mais elevadas entre os sítios analisados, a concentração média de HOA durante o experimento foi de $1,3 \mu g m^{-3}$, representando aproximadamente metade do HOA total em Diadema. O sítio em Campinas mostra-se, portanto, o menos impactado por fontes primárias de origem antrópica.

Em São Paulo (Cerqueira César), dois fatores HOA foram identificados, com picos de concentrações relacionados a emissões veiculares, e foram classificados por Brito et al. (2018) como: HOA emitido por veículos leves (HOA-LDV) e HOA emitido veículos pesados (HOA-HDV). A separação dessas componentes foi realizada utilizando as concentrações atmosféricas de etanol, utilizado como traçador para emissões de veículos leves. Em Diadema também foram identificadas duas componentes de HOA, porém não foi possível realizar a separação em LDV e HDV uma vez que estas representam uma mistura com outras fontes de origem antropogênica. As concentrações médias de HOA em Cerqueira César foram de $1,42 \mu g m^{-3}$ para LDV e $1,32 \mu g m^{-3}$ para HDV, valores ligeiramente acima do observado em Diadema.

A determinação de componentes associadas a HOA em todos os locais de estudo re-

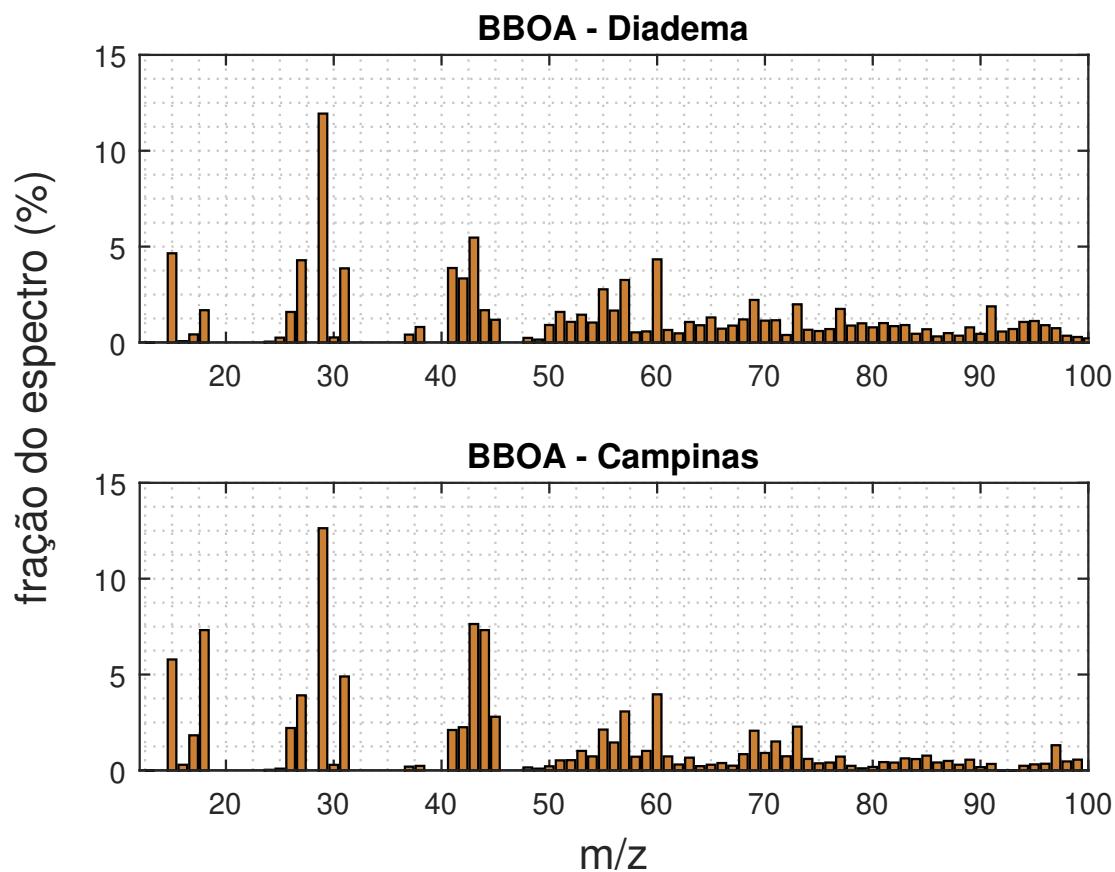


Figura 5.4: Espectro de massas dos fatores obtidos por PMF relacionados a BBOA nos sítios de Diadema e Campinas. O espectro de massas destas componentes é caracterizado pela presença de fragmentos de m/z 60 e 73, íons associados à fragmentação do levoglucosano e espécies formadas durante a pirólise da celulose, traçadores de queima de biomassa. Em Cerqueira César nenhuma componente associada a BBOA foi identificada por meio da análise PMF.

força o papel importante de emissões veiculares nas concentrações de PM_{1} na MMP, em particular para o material carbonáceo.

5.2.2 Aerossóis Orgânicos da Queima de Biomassa: A Componente de BBOA

Fatores de OA com assinatura relacionadas à emissões de queima de biomassa (BBOA) foram identificados em Diadema e em Campinas. O espectro de massas dessas componentes apresenta sinal elevado nas m/z's 29, 60 e 73 (Figura 5.4), íons associados à fragmentação do levoglucosano e espécies anidras de açúcares, como manose e galactose, formadas durante a pirólise da celulose (Alfarra et al., 2007). Além disso, foi verificada forte correlação entre esses fatores e o espectro de massas padrão da base de dados AMS ($R > 0,90$ e $p < 0,01$).

O ciclo diurno das componentes de BBOA apresenta concentrações elevadas durante

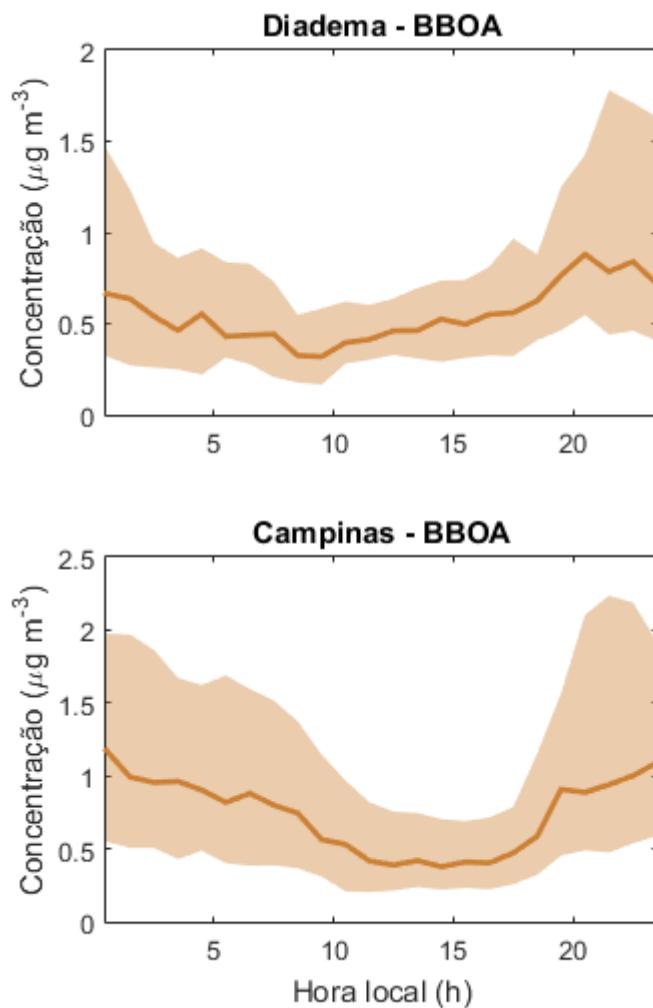


Figura 5.5: Perfil diurno dos fatores obtidos por meio da análise PMF e relacionados a BBOA nos sítios de Diadema e Campinas. As linhas sólidas representam os valores medianos. A amplitude interquartil é representada pela área sombreada. Em Cerqueira César nenhuma componente associada a BBOA foi identificada por meio da análise PMF.

a noite (Figure 5.5), tanto em Diadema, como em Campinas, com redução durante a tarde. Este perfil tem sido associado à variações na altura da camada limite, indicando que a dinâmica da atmosfera seja o principal fator responsável por modular o perfil de variabilidade diurna de BBOA.

Em Diadema, a componente de BBOA têm concentração média igual a $0,8 \mu\text{gm}^{-3}$, o que representa em média 7% do PM_1 , significativamente menor que o reportado por Pereira et al. (2017), na cidade de São Paulo (média anual de 18% do $\text{PM}_{2,5}$). Os autores associaram o impacto de aerossóis de queimadas na RMSP ao transporte regional de emissões resultantes do cultivo de cana de açúcar no interior do estado durante a estação seca, e

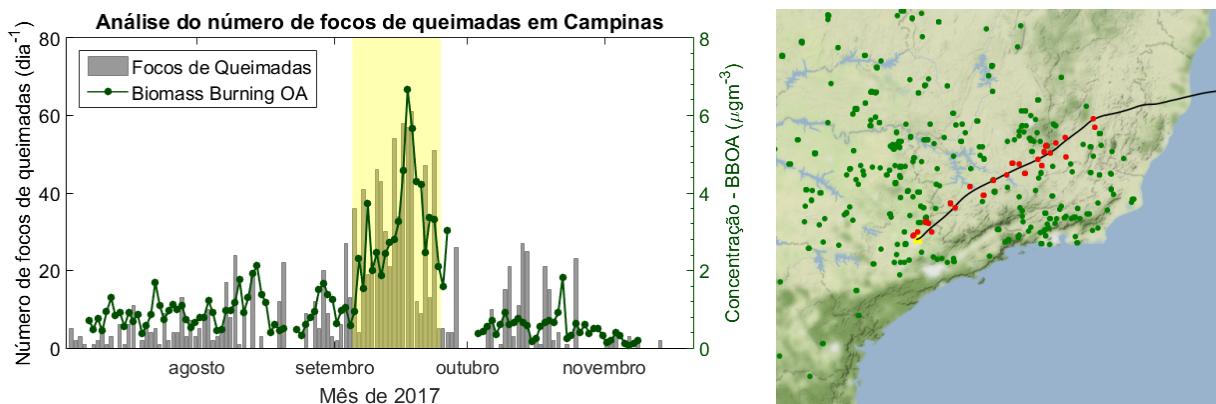


Figura 5.6: Número diário de focos de queimadas ao longo das trajetórias de massas de ar no sítio de Campinas. As trajetórias de massas de ar foram calculadas utilizando o modelo HYSPLIT. O número de focos de queimadas foi obtido a partir de dados do satélite MODIS, fornecido pelo *Fire Information for Resource Management System* (FIRMS) da NASA. O período destacado entre 5 e 25 de setembro, classificado como período de queimadas, apresenta alta incidência de queimadas e concentrações médias diárias de BBOA acima de $1\mu\text{gm}^{-3}$. À direita, exemplo de trajetória de massas de ar com elevado número de focos de queimadas vinda de nordeste, calculada no dia 21 de setembro.

em menor escala a fontes locais. O impacto das queimadas no interior do estado durante o inverno pode explicar em parte as concentrações mais elevadas de BBOA observadas em Campinas ($1,2 \mu\text{gm}^{-3}$).

O espectro de massas de BBOA obtido em Campinas mostra contribuições elevadas do fragmento de m/z 44 ($f_{44} = 7,3\%$), em relação ao observado em Diadema ($f_{44} = 1,7\%$). Com base nesses valores, utilizando-se a parametrização proposta por [Canagaratna et al. (2015)] (equação 4.1), obtém-se estimativas para a razão O:C das componentes de BBOA em Diadema (0,15) e em Campinas (0,39). Esse resultado sugere uma componente de BBOA pouco oxidada em Diadema, indicando associação com emissões locais, como a queima de lixo e a queima de madeira em restaurantes e pizzarias ([Kumar et al., 2016]). Em Campinas, por outro lado, o elevado sinal de f_{44} e razão O:C mais alta sugerem a presença de aerossóis processados, o que caracteriza o impacto do transporte de poluentes de queimadas em escala regional. Isso pode ser atribuído também ao elevado número de focos de queimadas regionais que impactam o sítio e associação com as concentrações de BBOA (Figura 5.6).

Ao longo do período entre 05 e 25 de Setembro, a média móvel de concentrações de BBOA se manteve acima de $1 \mu\text{gm}^{-3}$, sem precipitação, e com número de focos de queimada elevado. Esse período foi denominado como "Período de Queimadas" e foi analisado

Tabela 5.2 - Concentração média e desvio padrão (σ) de diferentes espécies químicas durante o Período de Queimadas, entre 5 e 25 de Setembro, em Campinas.

Variável (μgm^{-3})	Demais Períodos média (σ)	Período de Queimadas média (σ)
PM1	11,1 (7,4)	24,2 (13,7)
eBC	1,6 (1,4)	2,8 (2,0)
sulfato	1,6 (1,2)	2,2 (2,6)
nitrato	0,8 (1,0)	1,6 (1,4)
amônio	0,8 (0,7)	1,3 (1,2)
orgânicos	6,3 (4,5)	16,2 (8,9)
BBOA	0,8 (0,8)	3,1 (2,7)
HOA	1,1 (1,0)	2,2 (1,6)
LO-OOA	1,0 (0,9)	2,3 (1,7)
MO-OOA	2,3 (1,5)	4,4 (1,8)

separadamente, de modo comparativo (tabela 5.2).

Durante o período de queimadas, a concentração média de BBOA foi de $3 \mu\text{gm}^{-3}$, passando a ser a segunda componente mais relevante para a concentração em massa do OA. A concentração média de PM₁ durante o período destacado foi superior a $24 \mu\text{gm}^{-3}$, aproximadamente o dobro da média observada durante o restante da campanha, com contribuição de OA igual a 68% da massa de PM₁. Verifica-se também um aumento significativo das componentes de SOA no período, o que sugere formação adicional de SOA a partir da oxidação de VOCs emitidos por queimadas e o processamento de POA durante o transporte da pluma.

5.2.3 Aerossóis Orgânicos Oxidados: A Componente de OOA

Os fatores associados a aerossóis orgânicos oxidados (OOA) foram identificados em todos os locais de estudo, com espectro de massas dominado pelo fragmento de CO₂⁺ (f_{44}) relacionados com alto estado de oxidação. Fatores de OOA têm sido associados ao processamento químico de aerossóis na atmosfera e à formação de SOA, representando fração significativa do OA em áreas urbanas (Jimenez et al., 2009; Shrivastava et al., 2017). A figura 5.7 mostra os espectros de massas das componentes OOA em Diadema, Campinas e São Paulo.

No sítio de Diadema, um fator OOA foi identificado através da técnica PMF, com concentração média de $2,5 \mu\text{gm}^{-3}$. O espectro de massas dessa componente apresentou correlação estatisticamente significativa com o espectro de OOA de baixa volatilidade (LV-OOA) da base de dados padrão de AMS ($R=0,99$, $p<0,01$), e com o espectro padrão de

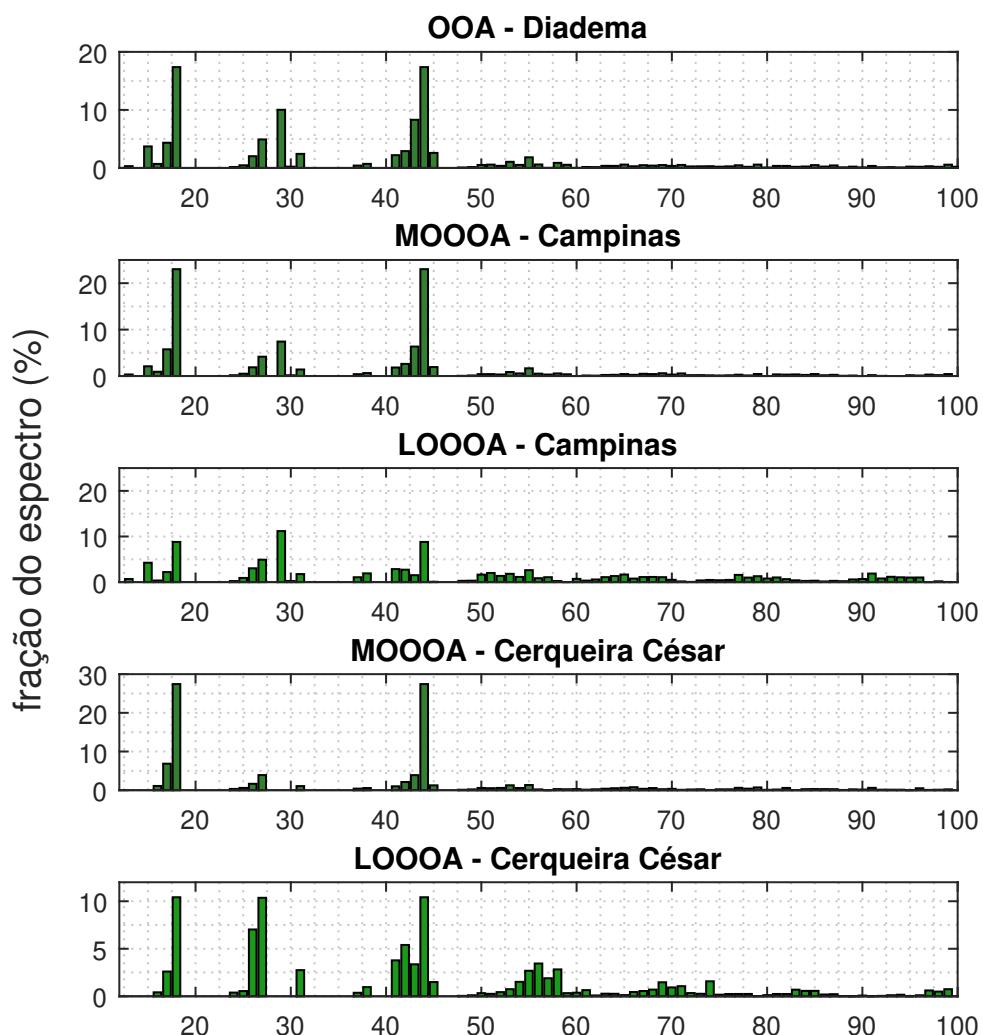


Figura 5.7: Espectro de massas dos fatores obtidos por PMF relacionados a SOA nos sítios de Diadema (OOA), Campinas (LO-OOA e MO-OOA) e Cerqueira César (LO-OOA e MO-OOA). O espectro de massas destas componentes é dominado pelo fragmento de m/z 44, em particular as componentes mais oxidadas (MO-OOA), com alto valor de O:C.

aerossóis orgânicos semi-voláteis (SV-OOA, $R=0,72$, $p<0,01$), podendo representar uma mistura dessas duas componentes de SOA. Além disso, apresenta correlação moderada com as séries temporais de oxidantes da atmosfera ($O_X=NO_2+O_3$) e perfil diurno (figura 5.8) com concentrações elevadas durante a tarde, indicando formação através de processos fotoquímicos, em adição ao transporte de OA processados.

Em Campinas, foram identificados dois fatores OOA, classificados de acordo com o seu estado de oxidação. A componente de OOA mais oxidada (MO-OOA) apresenta espectro de massas dominado pelo sinal de f_{44} (íon CO_2^+ , Figura 5.7) e pico de concentrações durante a tarde (Figura 5.8), simultâneo ao pico de O_3 . A formação de espécies orgânicas extremamente oxidados durante a tarde indica a produção fotoquímica de SOA, tanto da formação de novas partículas por oxidação de VOC's, quanto a oxidação adicional de OA pré-existente.

A segunda componente de OOA em Campinas, classificada como OOA menos oxidados (LO-OOA), têm em seu espectro de massas traçadores de emissões antrópicas, além do alto sinal de f_{44} . Espécies de OOA pouco oxidadas, em geral semi-voláteis, têm sido associadas a partículas de SOA recém formadas, resultantes do rápida oxidação de compostos primários (Kostenidou et al., 2018a). Isso também pode ser indicado pela associação da componente de LO-OOA com traçadores de emissões primárias, como eBC ($R=0,63$) e HOA ($R=0,79$), e espécies semi-voláteis, como NO_3 ($R = 0,61$). Além disso, a componente de LO-OOA correlação estatisticamente significativa com a componente de BBOA ($R_{BBOA} = 0,89$), o que pode indicar a presença de partículas resultantes do transporte e oxidação da pluma de queimadas neste fator. De modo semelhante, Stavroulas et al. (2019) atribuíram fração significativa dos OA semi-voláteis à oxidação de emissões de queimadas em áreas urbanas, em Atenas, na Grécia. A oxidação do levoglucosano pode levar a uma rápida queda no sinal dos íons $C_2H_4O_2^+$ (m/z 60) e $C_3H_5O_2^+$ (m/z 73), o que modifica a assinatura do espectro de massas de BBOA. Estudos em laboratório (Hennigan et al., 2011) mostraram que a oxidação de OA de queimadas pode tornar o espectro de massas de BBOA semelhante ao espectro de LO-OOA. Além disso, Wu et al. (2021) mostraram que após ~ 1 hora de transporte, a pluma de aerossóis processados de queimadas pode conter quantidades significativas de espécies semi-voláteis. Segundo os autores, após 12 horas de transporte, a pluma pode evoluir inteiramente em espécies altamente oxidadas e de baixa volatilidade, perdendo o sinal de m/z 60 característico de BBOA.

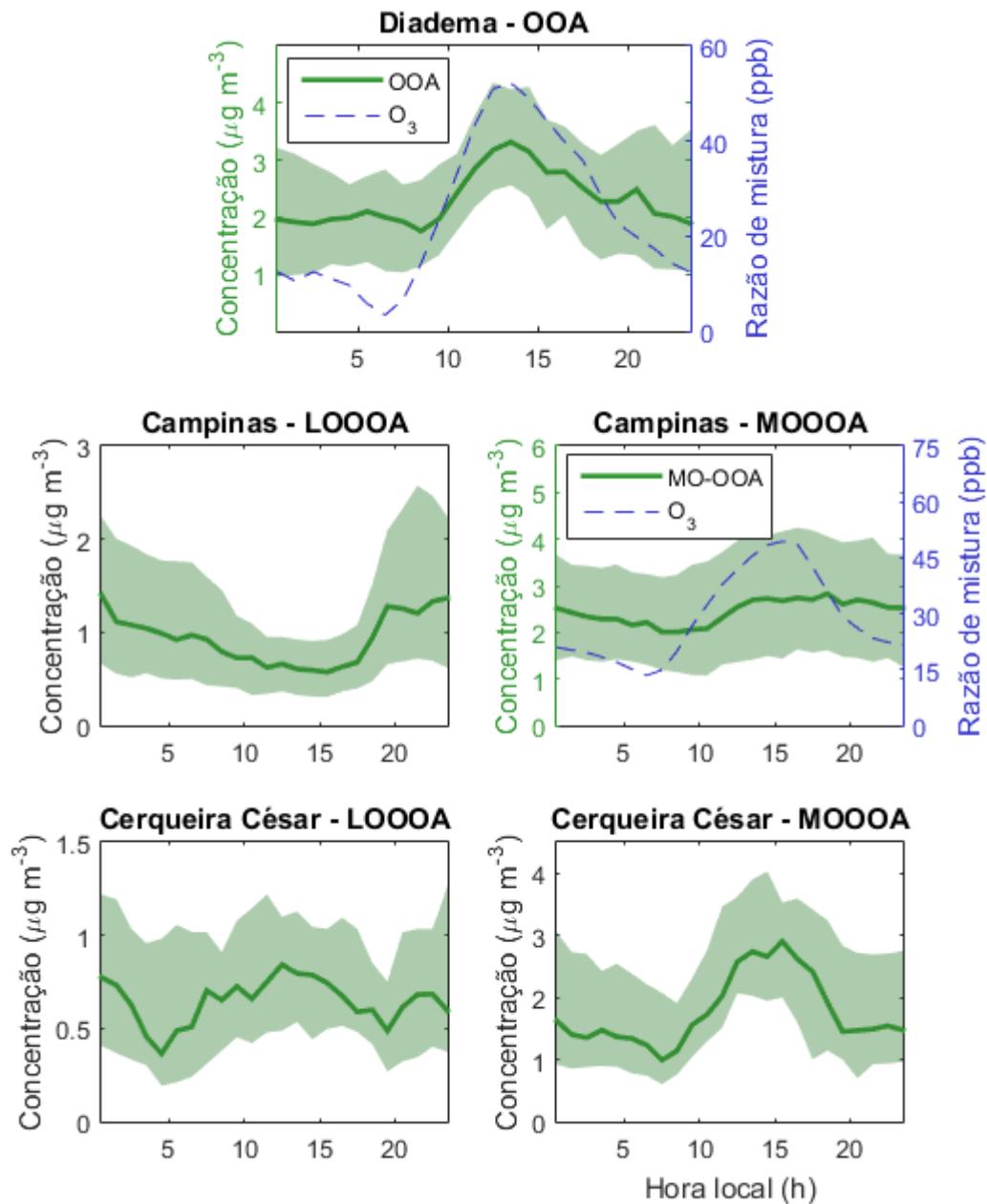


Figura 5.8: Perfil diurno dos fatores obtidos por PMF e relacionados a OOA em Diadema, Campinas (MO-OOA e LO-OOA) e Cerqueira César (MO-OOA e LO-OOA). As linhas sólidas representam a mediana e a amplitude interquartil é representada pela área sombreada. A linha tracejada representa o ciclo diurno mediano de ozônio, traçador de atividade fotoquímica.

Os fatores relacionados a OOA dominam a composição de OA no sítio de Campinas, somando $3,9 \mu\text{gm}^{-3}$, sendo $1,2 \mu\text{gm}^{-3}$ atribuído à componente menos oxidada (LO-OOA) e $2,7 \mu\text{gm}^{-3}$ atribuído à componente mais oxidadas (MO-OOA). Esse resultado é similar ao observado em locais caracterizados por poluição regional com impacto de emissões de queima de biomassa na Europa (Bressi et al., 2016). Considerando-se a formação de aerossóis secundários resultante do transporte da pluma, a contribuição de emissões de queimadas para a formação de OA em Campinas pode ser ainda maior do que a parcela identificada como BBOA. O impacto de queimadas na formação de OA pode incluir também uma fração significativa da massa das componentes de SOA, principalmente LO-OOA.

Em São Paulo (Cerqueira César), duas componentes foram associadas a processos secundários através da análise PMF. Essas componentes foram classificadas como LO-OOA e MO-OOA, de acordo com seu estado de oxidação (sinal de f_{44}). A componente mais oxidada (MO-OOA) têm forte correlação com O_3 e pico de produção fotoquímica durante a tarde. O fator LO-OOA, com sinal de f_{44} mais baixo e, portanto, menor razão O:C, representa aerossóis pouco processados. A concentração média das componentes LO-OOA e MO-OOA foi de $0,8 \mu\text{gm}^{-3}$ e $2,1 \mu\text{gm}^{-3}$, respectivamente, valores comparáveis ao observado em Diadema e significativamente menores que o observado em Campinas.

Os resultados quantitativos obtidos através da análise PMF, mostram concentrações médias de OOA entre $2,5$ e $3,9 \mu\text{gm}^{-3}$ em todos os locais de estudo. Esses resultados destacam a importância dos processos de formação de SOA na atmosfera da MMP, somadas às emissões primárias de origem veicular. De um modo geral, os resultados da análise PMF mostraram que a concentrações de HOA e OOA na MMP são similares ao reportado em outras áreas urbanas nos Estados Unidos (Kostenidou et al., 2018b; Young et al., 2016; Budisulistiorini et al., 2016) e na Europa (Stavroulas et al., 2019; Reyes-Villegas et al., 2016; Zhang et al., 2019; Bozzetti et al., 2017). Em algumas regiões do hemisfério norte, no entanto, frações mais elevadas do OA são atribuídas às componentes de BBOA, principalmente durante o inverno, devido à queima de madeira para aquecimento (Daellenbach et al., 2017).

Os resultados obtidos por meio da análise PMF representam estimativas das concentrações de POA (HOA+BBOA) e SOA (OOA total). Essas estimativas devem ser comparáveis ao obtido por meio do método baseado nas análises de OC e EC (POC e SOC).

Tabela 5.3 - Resultados das estimativas do estado de oxidação das componentes primárias e secundárias de OA nos sítios em Diadema, Campinas e Cerqueira César. As frações de SOA e POA foram obtidas através da análise PMF. As frações de SOC e POC foram obtidas através do método utilizando OC e EC. A razão entre os valores de SOC/POC e os valores de SOA/POA fornecem uma estimativa do conteúdo de oxigênio para carbono para as componentes primárias e secundárias do aerossol carbonáceo.

Sítio	Diadema	Campinas	Cerq César
POA:POC	1,21	1,12	1,07
O:C (POA)	0,21	0,12	0,07
SOA:SOC	1,58	1,61	1,89
O:C (SOA)	0,58	0,61	0,89

A principal diferença entre estes dois métodos é que o primeiro fornece a separação entre SOC e POC em $\mu g C m^{-3}$, enquanto o segundo (PMF) fornece a massa total de OA em $\mu g m^{-3}$, incluindo portanto o conteúdo de oxigênio do aerossol. Assim, a razão OA e OC podem fornecer uma estimativa do estado de oxidação, tanto para componentes primárias, quanto secundárias.

A tabela **5.3** apresenta as estimativas em massa das componentes do OA (POA e SOA), das componentes de OC (POC e SOC), a razão entre esses valores e as estimativas da razão O:C para os sítios de Diadema, Campinas e Cerqueira César. Em Diadema, a razão POA:POC foi de 1,21, o que representa uma razão de O:C=0,21 para OA primário. No caso das componentes secundárias, a razão SOA:SOC foi de 1,58, levando a um O:C=0,58.

Em Cerqueira César, a comparação entre SOC/POC e SOA/POA resultou em valores de O:C iguais 0,12 e 0,61. Nesse caso, como as medidas de Q-ACSM e as medidas de OC/EC não foram realizadas de modo simultâneo, a razão foi calculada entre os valores médios de SOC/POC e os valores médio de SOA/POA medidos no sítio.

Em Campinas a razão entre SOA e SOC foi de 1,89, enquanto a razão POA:POC foi 1,07. Estes valores representam O:C = 0,89 para orgânicos secundários e O:C = 0,07 para orgânicos primários. O valor alto para a razão SOA:SOC em Campinas pode indicar subestimação da fração SOC pelo método OC:EC neste sítio. De acordo com Pio et al., (2011), as estimativas de SOC podem ser subestimadas em regiões com impacto significativo de queima de biomassa. Em geral, aerossóis carbonáceos emitidos por queimadas apresentam razão OC:EC mais alta que outras fontes primárias em áreas urbanas, o que pode afetar a determinação do valor de OC:EC mínimo utilizado no modelo para estimar SOC e POC.

Considerando-se os resultados da comparação entre os dois modelos, pode-se estimar

um conteúdo de oxigênio em relação a carbono (razão O:C) entre 0,07 e 0,21 para OA primários. No caso das componentes secundárias os valores de O:C estão entre 0,58 e 0,89. Estes valores são compatíveis com as faixas de O:C representadas na figura 1.7.

De modo geral, os resultados destacam o impacto significativo dos processos de oxidação e formação de SOA na qualidade do ar na MMP. Os processos secundários foram responsáveis por fração substancial do OA em todas as localidades estudadas. Considerando-se os resultados obtidos por PMF, a componente de OOA explicou em média 44% da concentração total de OA no sítio de Diadema. Enquanto em Campinas, a contribuição foi de 54%, sendo majoritariamente de MO-OOA. Em São Paulo, as componentes de OOA representaram 50% do total de OA para o sítio de Cerqueira César, na região central da cidade.

A figura 5.9 apresenta um resumo da caracterização química do PM₁ na MMP, incluindo tanto as componentes orgânicas obtidas por PMF, quanto as demais espécies do PM₁ apresentadas no capítulo 4. Utilizando a soma das espécies de aerossóis secundários inorgânicos (sulfato, nitrato e amônio) e SOA (OOA total ou LV-OOA+MO-OOA) como estimativa, a formação secundária é responsável por 54%, 56% e 66% da massa total de PM₁ total em São Paulo, Diadema e Campinas, respectivamente, evidenciando o papel significativo desses processos na formação de material particulado na MMP, tanto em escala local, quanto escala regional.

As componentes relacionadas a emissão veicular (eBC+HOA) tem papel significativo nas concentrações de PM₁ no sítio de Cerqueira César (45%). Em Diadema, a contribuição desta componente é menor (36%) e, em Campinas, é de apenas 25% do total. Por outro lado, o sítio de Campinas é aquele que apresenta a maior contribuição de aerossóis secundários, principalmente OOA (35%) associado tanto ao transporte de poluentes, quanto à formação local a partir de precursores.

Embora o impacto de aerossóis de queimadas seja similar em Diadema (8%) e Campinas (9%) em termos da contribuição para o PM₁, as concentrações médias de BBOA em Campinas crescem por um fator 4 durante o período de queimadas na região, em relação ao observado em outros períodos. Com relação às componentes inorgânicas, o impacto é similar entre os diferentes locais de estudo, com contribuição de sulfato e nitrato levemente maior em Cerqueira César.

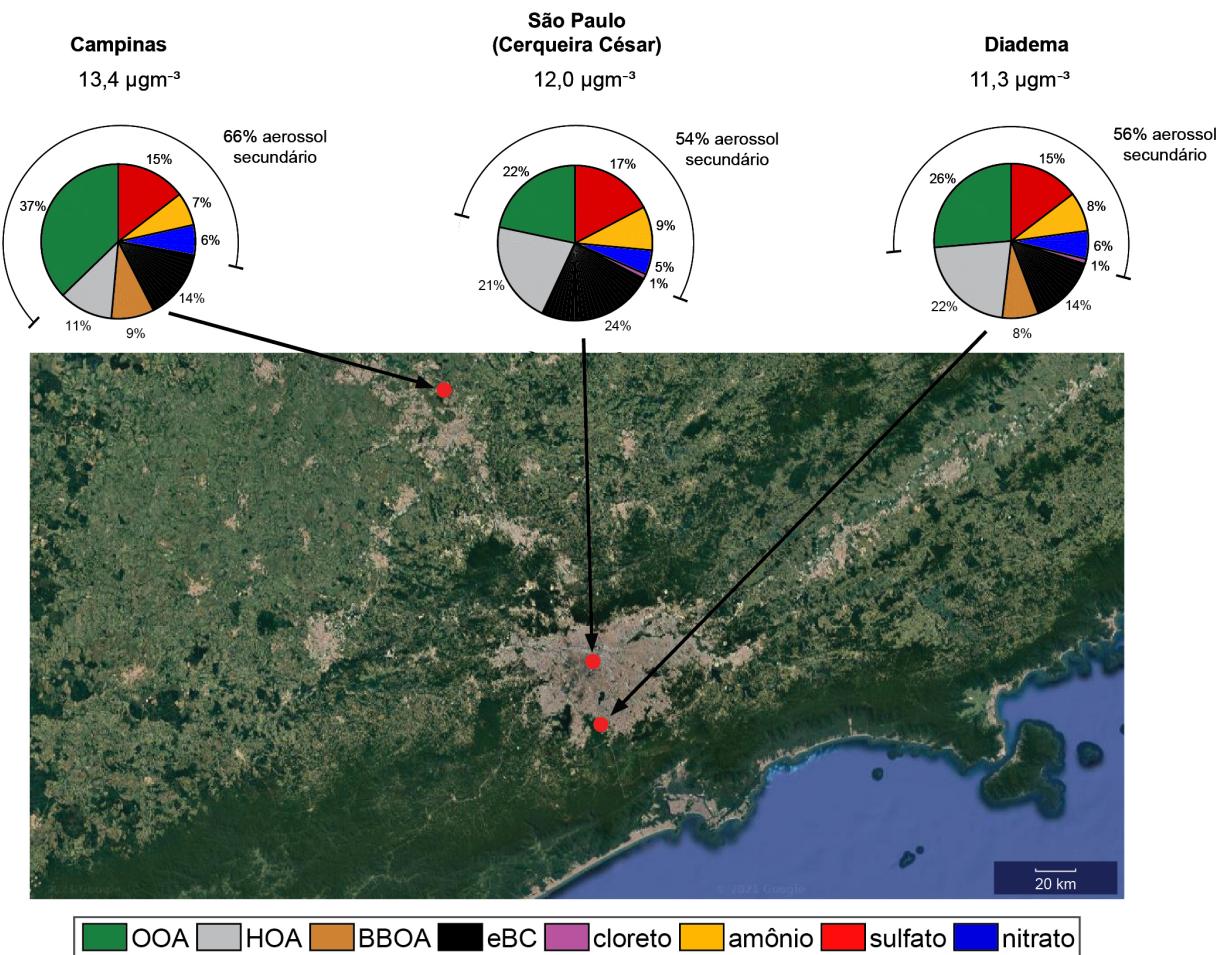


Figura 5.9: Caracterização química de partículas submicrométricas na MMP, incluindo aerossóis de sulfato, nitrato, amônio, cloreto, eBC e as diferentes frações do OA. A soma das espécies de aerossóis secundários inorgânicos e SOA (OOA total) foi utilizada como estimativa do papel da formação secundária no PM₁.

Capítulo 6

Relações entre composição química e distribuição de tamanho de partículas submicrométricas

6.1 Classificação das diferentes modas de tamanho do aerossol

As propriedades físicas de aerossóis urbanos na MMP foram estudadas através da análise das distribuições de tamanho de partículas submicrométricas obtidas em Diadema e Campinas. As diferentes modas de tamanho do aerossol foram determinadas através da parametrização em distribuições lognormais utilizando o algoritmo proposto por Hussein et al. (2005), como descrito na seção 3.3.1. A figura 6.1 apresenta os resultados dos ajustes nas modas de nucleação, Aitken e acumulação. A concentração medida foi explicada de modo satisfatório pela soma das concentrações ajustadas para cada moda, com coeficiente angular em torno de 1, $R^2 > 0,98$ e $p\text{-Value} < 0,01$ (Tabela 6.1).

Considerando-se os resultados do ajuste de distribuições lognormais, as modas de nucleação e Aitken foram ajustadas com centro em torno de 20 nm e 50 nm (diâmetros de

Tabela 6.1 - Resultados dos ajustes lognormais das distribuições de tamanho do aerossol nas modas de nucleação, Aitken e acumulação. São apresentados os resultados obtidos nos sítios em Diadema e Campinas, incluindo as concentrações em número (N_T) de partículas para cada moda, o desvio padrão (σ), o diâmetro central de cada distribuição lognormal e os parâmetros do ajuste (*slope*, *pValue* e R^2 ajustado).

Sítio	$N_T(cm^{-3})$	nucleação		Aitken		acumulação		slope	pValue	adj R^2
		contribuição	d (nm)	contribuição	d (nm)	contribuição	d (nm)			
Diadema	12500 (7200)	24 (12) %	22	56 (14%)	50	19 (13%)	122	0,99	<0,01	0,9998
Campinas	9900 (5400)	31 (16) %	18	40 (18%)	46	34 (21%)	118	1,01	<0,01	0,9844

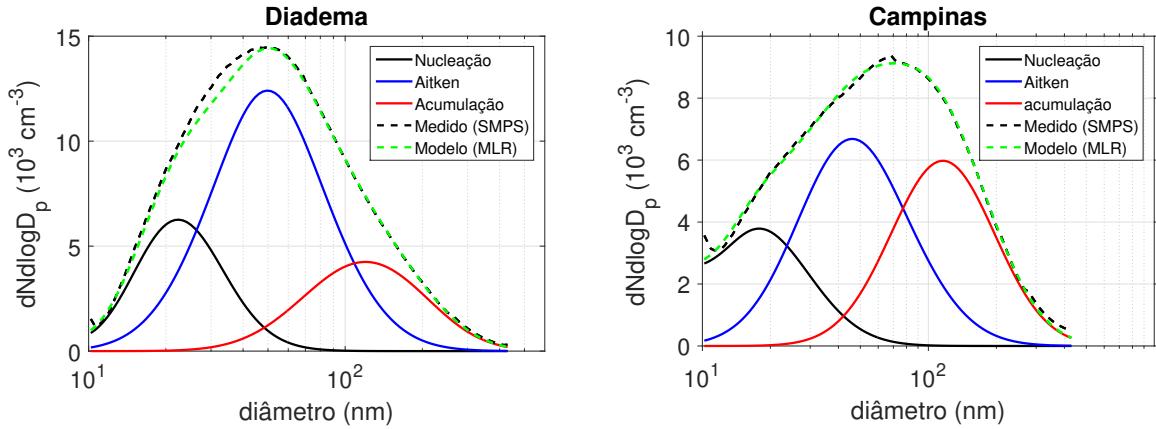


Figura 6.1: Resultados do ajuste lognormal de 3 modas (nucleação, Aitken e acumulação) das distribuições de tamanho do aerossol em Diadema e Campinas. As linhas tracejadas representam os dados experimentais (em preto) e a soma das distribuições ajustadas (em verde).

mobilidade), respectivamente. A moda de acumulação apresenta ajustes com centro em torno de 120 nm. A concentração total de partículas (N_T) em Diadema foi cerca de 25% maior que o observado em Campinas. Isso pode ser explicado pela forte dominância de partículas na moda de Aitken em Diadema ($7100 \pm 4800 \text{ cm}^{-3}$), respondendo em média por 56% do número total de partículas. Em Campinas, por outro lado, a contribuição de aerossóis na moda de Aitken é da ordem de 40%, com participação mais relevante de partículas na moda de acumulação (35%). A maior contribuição de aerossóis na moda de acumulação em Campinas pode indicar maior ocorrência de processos de coagulação e condensação, corroborando a presença de aerossóis mais processados neste sítio, em concordância com as análises PMF reportadas no capítulo anterior.

O perfil de variabilidade diurna da concentração em número nas diferentes modas de tamanho é apresentado na Figura 6.2. Em Diadema, a moda de nucleação têm pico de concentração entre 7h e 8h da manhã, seguido de um aumento nas concentrações na moda de Aitken. Em áreas urbanas, partículas ultrafinas podem ser emitidas primariamente em processos de combustão, mas também formadas em processos de conversão gás-partícula a partir de precursores na fase gasosa (Kumar et al., 2014; Kulmala et al., 2016; Hama et al., 2017). A oxidação de VOCs aromáticos de origem veicular, por exemplo, é um importante mecanismo de formação de novas partículas, formando aerossóis orgânicos oxidados na moda de nucleação (Tröstl et al., 2016). Além disso, a transferência de partículas da moda de nucleação para a moda de Aitken pode ser atribuída ao crescimento de partículas recém-

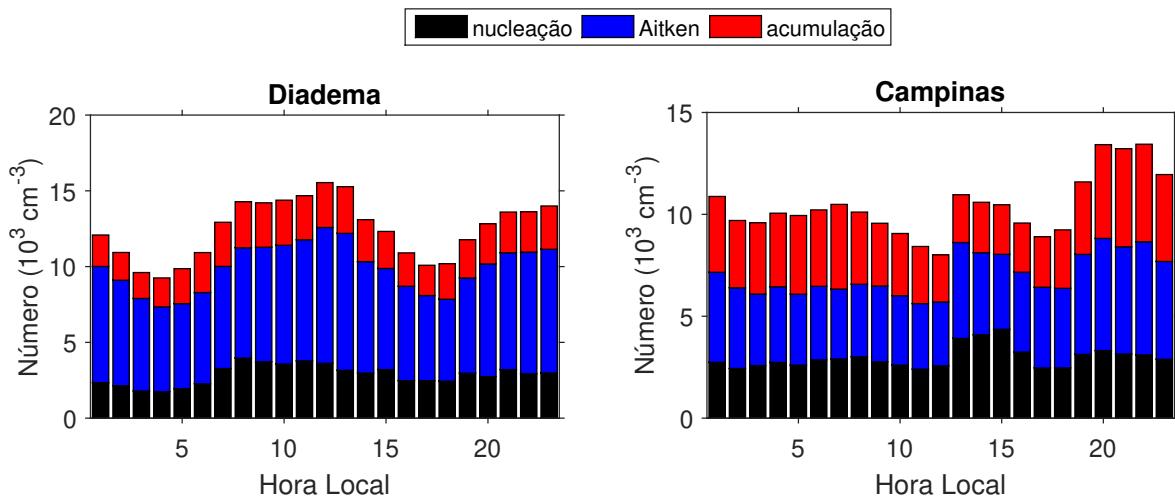


Figura 6.2: Ciclo diurno médio das concentrações em número de partículas nas modas de nucleação, Aitken e acumulação obtidas através do ajuste lognormal das distribuições de tamanho do aerossol nos sítios de Diadema e Campinas

formadas (Kulmala et al., 2013). Em São Paulo, o uso de biocombustíveis também têm sido associado a um aumento no número de partículas na moda de nucleação (Martins et al., 2012).

No sítio em Diadema, as concentrações em N_T são máximas entre 11h e 13h, conduzidas principalmente pelo aumento na moda de Aitken. Em Campinas as concentrações em número de partículas são maiores durante a noite, provavelmente associadas a variações na altura da camada limite, já que a noite a baixa altura da camada de mistura concentra as partículas na baixa atmosfera. Em Campinas, a moda de nucleação apresenta pico de concentrações no período de 12h a 16h, acompanhado de aumento no N_T . A formação de partículas secundárias por reações fotoquímicas durante a tarde é um mecanismo importante que regula as concentrações de aerossóis na moda de nucleação em áreas urbanas, que se soma às emissões veiculares primárias (Kumar et al., 2014).

Para investigar em detalhes os mecanismos de formação e processamento de aerossóis nas diferentes modas de tamanho foi proposta uma metodologia baseada em modelos de regressão linear múltipla (MLR). Essa metodologia permitiu a análise da composição química do aerossol em diferentes faixas de tamanho, fornecendo informações sobre as propriedades físicas de aerossóis primários e secundários.

6.2 As relações entre tamanho e composição química do aerossol

Um dos aspectos pouco exploradas na literatura é a relação entre propriedades físicas e a composição química de aerossóis atmosféricos. Recentemente, com o advento de técnicas com alta resolução temporal (30 minutos), estas análises se tornaram possíveis. As relações entre a composição química e as distribuições de tamanho foram investigadas utilizando um modelo de regressão linear múltipla (MLR). No modelo, as séries temporais das diferentes espécies químicas do PM₁ (orgânicos, inorgânicos e eBC) foram utilizadas como variáveis dependentes, incluindo as componentes orgânicas obtidas por PMF. As séries temporais do volume total de partículas nas diferentes modas de tamanho do aerossol foram utilizadas como variáveis preditoras.

Inicialmente, as três modas de tamanho (nucleação, Aitken e acumulação) foram incluídas no modelo, no entanto, os resultados apresentaram violações do balanço de massa químico para a moda de nucleação. Este efeito pode ser explicado pelo fato de que a moda de nucleação, com máximo local em torno de 20 nm, está fora da faixa de diâmetro de partículas medido pelo ACSM (75–650 nm), e portanto, não é medida em termos de composição química. Levando isso em conta, o modelo foi modificado, utilizando-se apenas as modas de Aitken e acumulação como variáveis preditoras.

Uma vez que a moda de nucleação representa uma fração muito pequena da concentração de aerossol em volume (<0,5%), é razoável que as concentrações em massa de PM₁ sejam explicadas baseando-se nas modas de Aitken e acumulação. O volume de partículas foi utilizada no modelo de regressão, ao invés da distribuição de tamanho em número, pois representa melhor as modas de Aitken e acumulação, e é diretamente proporcional a massa do aerossol. Para a análise por MLR, a constante foi fixada em zero, uma vez que quando o volume total do aerossol for igual a zero, a concentração massa deve ser também igual a zero. Além disso, foi calculado o fator de inflação da variância (FIV) em Diadema (2,1) e Campinas (1,0), indicando baixa multicolinearidade. Análises de diagnóstico foram realizadas para validação do modelo de regressão, incluindo análise dos resíduos, p Values, teste T e R² ajustado. (Apêndice A).

Os resultados da MLR utilizando as espécies químicas como variáveis dependentes e as modas de Aitken e acumulação como preditoras são apresentados na tabela 6.2. O modelo foi capaz de explicar mais de 90% das concentrações médias medidas das espécies químicas

Tabela 6.2 - Resultados dos modelos de MLR entre a composição química e os parâmetros das distribuições de tamanho do aerossol nos sítios em Diadema e Campinas. Para cada espécie química do PM₁ são apresentados os coeficientes β de regressão, incertezas (σ) e valores p associados às variáveis preditoras (volume nas modas de Aitken e acumulação). Para cada ajuste é apresentado o valor de R^2 ajustado.

Espécie química (PM ₁)	moda de Aitken		moda de acumulação		Adj. R ²
Resultados Diadema					
	$\beta(\sigma)$	pValue	$\beta(\sigma)$	pValue	
HOA _I	0,054 (0,017)	0,002	0,116 (0,003)	<0,001	0,46
HOA _{II}	0,019 (0,012)	0,104	0,103 (0,002)	<0,001	0,58
eBC	0,103 (0,021)	<0,001	0,164 (0,004)	<0,001	0,57
BBOA	0,017 (0,006)	0,002	0,071 (0,002)	<0,001	0,57
sulfato	0,244 (0,013)	<0,001	0,075 (0,003)	<0,001	0,54
nitrato	0,103 (0,004)	<0,001	0,048 (0,001)	<0,001	0,74
amônio	0,085 (0,009)	<0,001	0,085 (0,002)	<0,001	0,52
cloreto	0,012 (0,001)	<0,001	0,005 (0,001)	<0,001	0,35
OOA	-0,057 (0,016)	0,001	0,284 (0,005)	<0,001	0,62
Resultados Campinas					
	$\beta(\sigma)$	pValue	$\beta(\sigma)$	pValue	
HOA	0,193 (0,005)	<0,001	0,117 (0,001)	<0,001	0,73
eBC	0,194 (0,006)	<0,001	0,203 (0,002)	<0,001	0,77
BBOA	0,106 (0,005)	<0,001	0,095 (0,001)	<0,001	0,65
sulfato	0,414 (0,015)	<0,001	0,126 (0,003)	<0,001	0,50
nitrato	0,132 (0,005)	<0,001	0,076 (0,001)	<0,001	0,58
amônio	0,223 (0,008)	<0,001	0,071 (0,002)	<0,001	0,51
cloreto	0,006 (<0,001)	<0,001	0,004 (<0,001)	<0,001	0,30
LO-OOA	0,117 (0,005)	<0,001	0,111 (0,001)	<0,001	0,68
MO-OOA	0,095 (0,015)	<0,001	0,361 (0,004)	<0,001	0,61

do PM₁.

A contribuição absoluta de cada moda de tamanho do aerossol para a massa de cada espécie analisada é obtida através do produto entre os coeficientes de regressão (Tabela 6.2) e as variáveis preditoras. A contribuição relativa das modas de Aitken e acumulação é apresentada na figura 6.3.

Espécies inorgânicas secundárias (sulfato, nitrato, amônio e cloreto) foram particionadas entre as modas de Aitken e acumulação, tanto em Diadema, quanto em Campinas. A presença de aerossóis de sulfato de amônio e nitrato de amônio em aerossóis urbanos nas faixas de tamanho de Aitken e acumulação pode ser atribuída a mecanismos de condensação e de crescimento de partículas. Entre as espécies analisadas nos modelos de MLR, as componentes inorgânicas do aerossol são aquelas com maior fração associada à moda de Aitken, com valores médios variando entre 30 e 35% para sulfato, contribuição entre 20 e

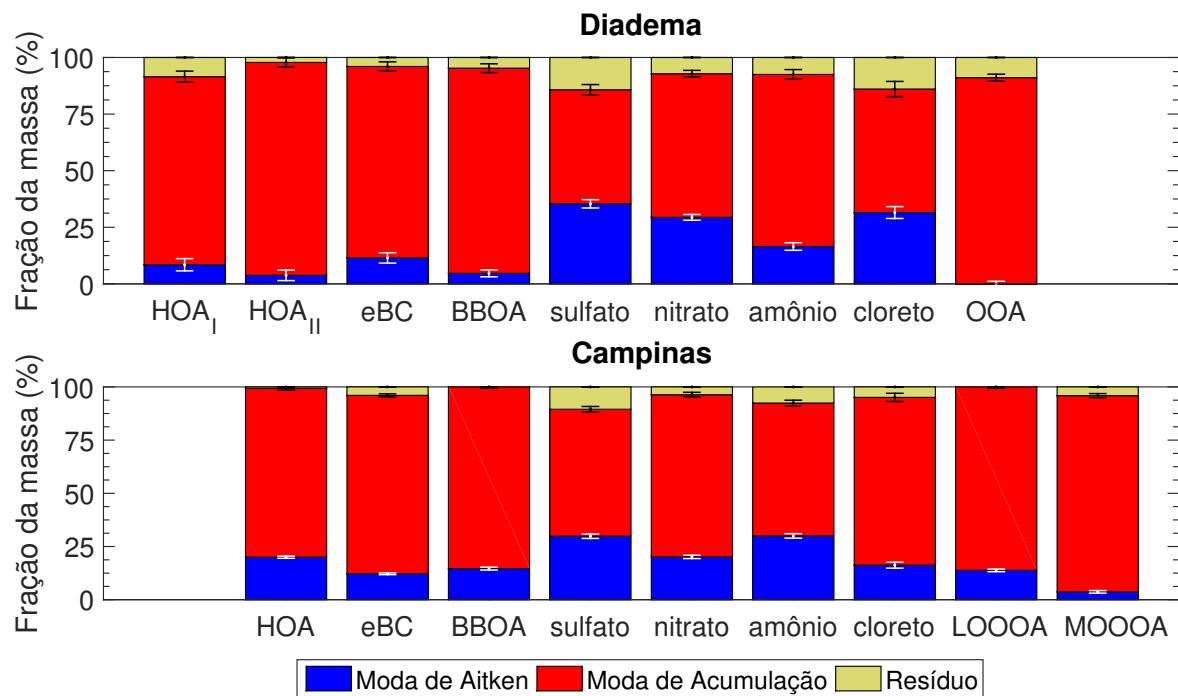


Figura 6.3: Contribuição relativa das modas de Aitken e acumulação para a concentração em massa das diferentes espécies do PM₁, incluindo as classes químicas de OA identificadas por PMF. As barras de erro representam o intervalo de confiança do modelo de MLR.

29% para nitrato, e contribuição média entre 16 e 30% para amônio. Carbone et al. (2013) atribuíram a presença de aerossóis de nitrato e amônio na moda de Aitken a reações envolvendo ácido nítrico (HNO₃) e amônia (NH₃) de emissões veiculares em Santiago, Chile. Segundo Backman et al. (2012), o crescimento de aerossóis da moda de nucleação pode ocorrer por condensação de sulfatos e nitratos em partículas pré-existentes. A moda de Aitken também apresenta maior acidez do aerossol, com razão amônio medido/predito igual a 0,87 em Campinas e 0,74 em Diadema. No caso de partículas inorgânicas de cloreto, particionadas entre as modas de acumulação e Aitken, duas fontes principais podem ser associadas à sua formação em áreas urbanas, sendo estas a queima de biomassa e processos de conversão gás-partícula envolvendo HCl⁻ (Luo et al., 2019).

No caso da componente de BBOA, a contribuição de partículas na moda acumulação é dominante (85-90% da massa total em ambos os locais de estudo). O aumento da concentração de aerossóis na moda de acumulação sob influência de emissões de queima de biomassa têm sido observado em diversas localidades, como na Amazônia (Rizzo et al., 2018). A fração de aerossóis de BBOA atribuída a moda de Aitken, da ordem de 15%, pode indicar o partículas finas emitidas por queimada pouco processadas.

Aerossóis orgânicos são dominados pela moda de acumulação, tanto nas componentes associadas a POA, quanto nas componentes de SOA. Além disso, a partição entre Aitken e acumulação mostra dependência com o estado de oxidação. Componentes pouco oxidadas têm maior contribuição de partículas da moda de Aitken, com valores médios entre 5 e 20% para as diferentes classes de HOA. No caso das componentes de formação secundária, a contribuição de partículas na moda de Aitken é igual a 15% para LO-OOA (componente pouco oxidada), e cai para valores abaixo de 5% para as componentes mais oxidadas (OOA/MO-OOA).

As concentrações de eBC explicadas pelo modelo MLR estão associadas majoritariamente a moda de acumulação (85%), assim como os fatores HOA associados a emissões veiculares. Isso pode estar associado a mecanismos de processamento de aerossóis na atmosfera, como a condensação de outras espécies em núcleos formados por partículas de BC, o que resultaria em maior atribuição da componente de eBC à moda de acumulação. A contribuição de aerossóis na moda de Aitken para a concentração de BC (12%) pode ser explicada pelo impacto de emissões veiculares em escala local, resultando em partículas primárias ultrafinas.

A massa de PM₁ reconstruída a partir do modelo de MLR foi calculada somando-se as contribuições parciais de cada moda para as diferentes espécies químicas (figura 6.4). Em Diadema a massa de PM₁ reconstruída nas modas de Aitken ($1,05 \mu\text{gm}^{-3}$) e acumulação ($7,23 \mu\text{gm}^{-3}$) explicaram em média 87% do PM₁ medido. Em Campinas, com $1,60 \mu\text{gm}^{-3}$ na moda de Aitken e $8,29 \mu\text{gm}^{-3}$ na moda de acumulação, o modelo MLR explicou em média 83% da massa do PM₁.

Considerando-se a massa reconstituída, a moda de acumulação é composta em grande parte de SOA (32% em Diadema e 41% em Campinas), componentes de HOA (24% e 10%) e eBC (21% e 10%, em Diadema e Campinas, respectivamente). Similarmente, Costabile et al. (2009) atribuíram partículas da moda de acumulação em áreas urbanas a presença de SOA processados e emissões antropogênicas primárias. A moda de Aitken, por outro lado, têm massa total atribuída majoritariamente a aerossóis inorgânicos secundários: 68% em Diadema e 51% em Campinas.

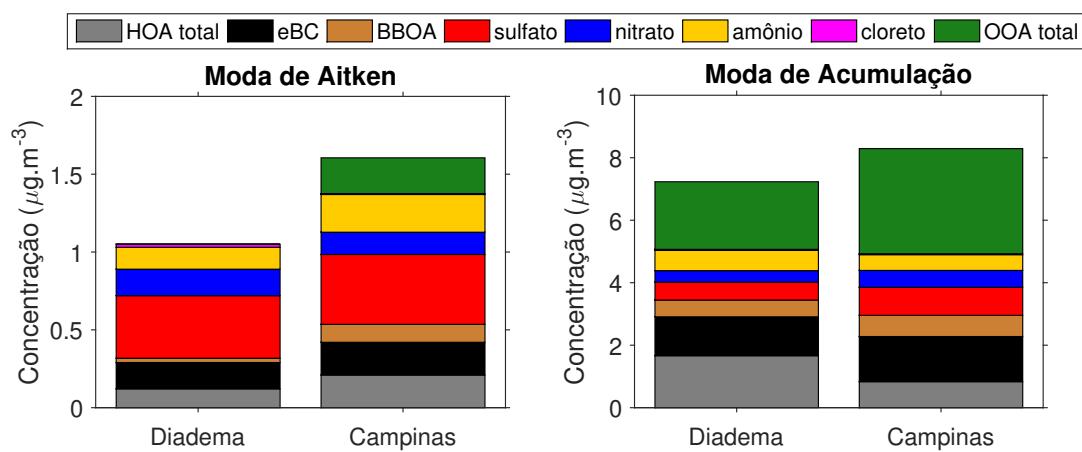


Figura 6.4: Composição química do aerossol nas modas de Aitken e acumulação reconstruída a partir dos modelos de MLR em Diadema e Campinas. Em Diadema a componente HOA total representa a soma dos fatores HOA_I e HOA_{II}. Em Campinas a componente OOA total representam a soma dos fatores LO-OOA e MO-OOA

Capítulo 7

Propriedades ópticas e associação com a composição química do aerossol

A interação entre aerossóis e radiação tem impactos importantes em áreas urbanas, afetando tanto a visibilidade, quanto o clima, em escala local, regional e global. Essa interação pode ser quantificada através dos coeficiente de absorção (σ_{abs}) e espalhamento (σ_{scat}), parâmetros extensivos do aerossol e que podem estar relacionados a outras propriedades físico-químicas dessas partículas. As relações entre propriedades ópticas e composição química de aerossóis urbanos na MMP são discutidas neste capítulo.

Tabela 7.1 - Resumo estatístico das propriedades ópticas de aerossóis urbanos nos sítios de Diadema e Campinas, incluindo os coeficientes de espalhamento e absorção e o albedo de espalhamento simples (SSA), calculado em 637 nm. São apresentados os valores médios, desvio padrão, mediana e intervalo interquartil (IQ).

	Diadema	Campinas		
	média (σ)	mediana (IQ)	média (σ)	mediana (IQ)
$\sigma_{scat,450nm}(Mm^{-1})$	86,5 (74,1)	64,5 (34,8 - 114,7)	75,3 (55,4)	62,4 (37,4 - 98,3)
$\sigma_{scat,525nm}(Mm^{-1})$	68,2 (61,1)	49,4 (26,8 - 90,3)	59,6 (44,4)	49,8 (29,2 - 77,8)
$\sigma_{scat,635nm}(Mm^{-1})$	49,8 (46,1)	35,4 (19,5 - 65,0)	44,7 (34,0)	37,0 (21,5 - 58,1)
$\sigma_{abs,470nm}(Mm^{-1})$	-	-	11,0 (9,4)	8,5 (4,5 - 14,8)
$\sigma_{abs,637nm}(Mm^{-1})$	9,4 (8,8)	6,7 (3,6 - 12,0)	7,0 (6,2)	5,4 (2,8 - 9,5)
$\sigma_{abs,880nm}(Mm^{-1})$	-	-	2,6 (2,3)	1,9 (1,1 - 3,3)
SSA (637 nm)	0,83 (0,09)	0,85 (0,77 - 0,90)	0,90 (0,04)	0,91 (0,89 - 0,93)

A tabela 7.1 apresenta a descrição estatística dos parâmetros ópticos medidos durante

os experimentos realizados em Diadema e Campinas, incluindo os coeficientes de espalhamento (σ_{scat}) e de absorção (σ_{abs}) do aerossol em diferentes comprimentos de onda e os valores de albedo de espalhamento simples (SSA) calculados em 637 nm.

Os valores de σ_{scat} são similares em ambos os locais de estudo. Em 635 nm, os valores médios de σ_{scat} foram de $44,7 \pm 34,0 \text{ Mm}^{-1}$, em Campinas, e $49,8 \pm 46,1 \text{ Mm}^{-1}$, em Diadema. Esses resultados estão na mesma faixa de valores observados por Backman et al. (2012) em São Paulo, na Cidade Universitária, durante a primavera, e em outras áreas urbanas como cidade do México (Liñán-Abanto et al., 2019) e regiões da Europa (Kaskaoutis et al., 2021).

Os coeficientes de absorção (σ_{abs}), por outro lado, apresentam valores médios significativamente inferiores em Diadema ($\sim 9,4 \text{ Mm}^{-1}$) e Campinas ($\sim 7,0 \text{ Mm}^{-1}$), em relação ao observado em São Paulo (entre 12 e 33 Mm^{-1} , segundo (Backman et al., 2012)), considerando-se $\lambda = 637 \text{ nm}$. Consequentemente, aerossóis mais espalhadores, com valores de SSA mais altos são observados em Diadema (0,83) e Campinas (0,90), comparados aos valores de SSA reportados por Backman et al. (2012) (0,59-0,76). Os autores atribuíram o baixo SSA em São Paulo ao impacto das emissões veiculares, principalmente por veículos pesados movidos a diesel. Em Diadema e Campinas, os valores mais altos de SSA podem ser atribuídos ao menor impacto por emissões diretas, bem como à presença de partículas espalhadoras na fração fina do aerossol, incluindo espécies orgânicas e espécies inorgânicas secundárias.

7.1 Eficiência de Espalhamento de Aerossóis Orgânicos e Inorgânicos

A associação entre propriedades ópticas de partículas submicrométricas e a composição química do aerossol pode ser avaliada através de diferentes parâmetros ópticos (Romano et al., 2019). A eficiência de espalhamento em massa (MSE) é um desses parâmetros, relacionando a concentração em massa de material particulado e os coeficientes de espalhamento do aerossol. A determinação dos valores de MSE para diferentes componentes espalhadoras de radiação pode auxiliar na estimativa da forçante radiativa total de aerossóis e seu impacto no clima.

Os valores de MSE de aerossóis orgânicos e inorgânicos estimados através de um modelo de MLR, relacionando os coeficientes de espalhamento óptico e as concentrações em massa

dessas espécies:

$$\sigma(\lambda) = \sum_i \beta_i X_i + \sigma_0 \quad (7.1)$$

As variáveis preditoras X_i utilizadas no modelo foram as concentrações de orgânicos totais e as concentrações de sulfato de amônio e nitrato de amônio, calculadas por razão estequiométrica a partir de medidas de AMS. As concentrações de cloreto não foram consideradas no modelo, devido ao alto número de valores abaixo dos limites de detecção. Além disso, as concentrações de sulfato, nitrato e amônio foram convertidas em sulfato de amônio e nitrato de amônio através da razão estequiométrica, a fim de minimizar efeitos de multicolinearidade, devido a alta correlação entre as espécies inorgânicas, reduzindo o número de variáveis. Os coeficientes de regressão β_i podem ser interpretados como a MSE de cada espécie X_i , em $m^2 g^{-1}$. Os resultados dos modelos de regressão e as estimativas de MSE em Diadema e Campinas são apresentados na tabela 7.2. São reportados os resultados para $\lambda = 635nm$, a fim de facilitar a comparação com outros trabalhos na literatura.

Considerando-se os valores de MSE na fração inorgânica do aerossol, as componentes de sulfato de amônio em Diadema ($7,18 m^2 g^{-1}$) e Campinas ($6,27 m^2 g^{-1}$), e a componente de nitrato de amônio em Campinas ($6,75 m^2 g^{-1}$) apresentaram resultados relativamente próximos entre si. Estes valores estão no limite superior de valores de MSE tipicamente reportados na literatura (Hand e Malm, 2007; Cheng et al., 2015; Tao et al., 2019), mas são similares ao observado em sítios impactados por poluição regional e emissões industriais na região metropolitana de Barcelona (Ealo et al., 2018). Além disso, o aumento da eficiência de espalhamento em aerossóis urbanos têm sido associado ao aumento da presença de partículas inorgânicas em outros trabalhos (Morgan et al., 2010; Bai et al., 2020). Esses resultados também podem ser associados à atribuição significativa de aerossóis inorgânicos à moda de Aitken, como discutido no capítulo 6, uma vez que partículas menores possuem maior eficiência de espalhamento ótico.

A estimativa de MSE para nitrato de amônio em Diadema ($15,07 m^2 g^{-1}$), por outro lado, foi aproximadamente o dobro do observado em Campinas, e muito acima do reportado em outros estudos. Isso pode estar associado a diferentes fontes de nitrato de amônio em Diadema e Campinas, bem como diferenças nas distribuições de tamanho. Como comparação, (Morgan et al., 2010) observaram forte aumento no espalhamento de radiação

por aerossóis associado ao aumento das concentrações relativas de nitrato no PM₁. Segundo os autores, o aumento da fração de aerossóis de nitrato de amônio leva a um aumento da absorção de água pelo aerossol, resultando em um aumento significativo dos coeficientes de espalhamento em condições de umidade relativa elevada.

No caso da componente de OA, as estimativas para MSE foram de $2,05\ m^2g^{-1}$ em Diadema e $3,64\ m^2g^{-1}$ em Campinas, valores são similares ao observado em estudos anteriores em áreas urbanas (Hand e Malm, 2007; Cheng et al., 2015; Tao et al., 2019), tipicamente entre $1,4$ e $4,6\ m^2g^{-1}$ para OA. Estes resultados mostram que as componentes inorgânicas têm maior eficiência de espalhamento em aerossóis urbanos da MMP. Recentemente, Chen et al., 2020 determinaram os valores de MSE de aerossóis em áreas urbanas na China, mostrando impacto majoritário de aerossóis de nitrato e sulfato, de modo similar a este trabalho, e redução significativa do MSE de OA devido à presença de espécies orgânicas absorvedoras de radiação (BrC).

A figura 7.1 apresenta a atribuição dos coeficientes de espalhamento em 450 nm, 525 nm e 635 nm às componentes de OA, sulfato de amônio e nitrato de amônio em Diadema e Campinas, baseado nos modelos de MLR. Em Diadema, aerossóis inorgânicos são os principais responsáveis pelo espalhamento de radiação por aerossóis atmosféricos, representando aproximadamente 70% dos coeficientes de espalhamento total medidos nos diferentes comprimentos de onda. Resultados semelhantes foram obtidos por Bai et al. (2020), com contribuição de mais de 65% do coeficiente de extinção ($\sigma_{scat} + \sigma_{abs}$) atribuído a aerossóis de sulfato e nitrato de amônio durante eventos extremos de poluição urbana em Wuhan, na China. Em Campinas, por outro lado, espécies orgânicas dominam o coeficiente de espalhamento do aerossol, com contribuição variando entre 60 e 65%, para $\lambda = 450, 525$ e 635 nm. O sítio em Campinas apresenta maior contribuição em massa de OA para o PM₁ e presença de aerossóis mais oxidados.

As propriedades ópticas de OA foram analisadas de forma detalhada, em função da composição química obtida por PMF. Os valores de MSE das classes químicas de OOA, HOA e BBOA foram determinadas através de um segundo modelo de MLR, considerando todas as componentes de OA obtidas por análise PMF como variáveis preditoras, juntamente das componentes de sulfato de amônio e nitrato de amônio. Os resultados deste modelo são apresentados na tabela 7.3.

Em Diadema, os coeficientes de regressão associados aos fatores OOA e HOA apresen-

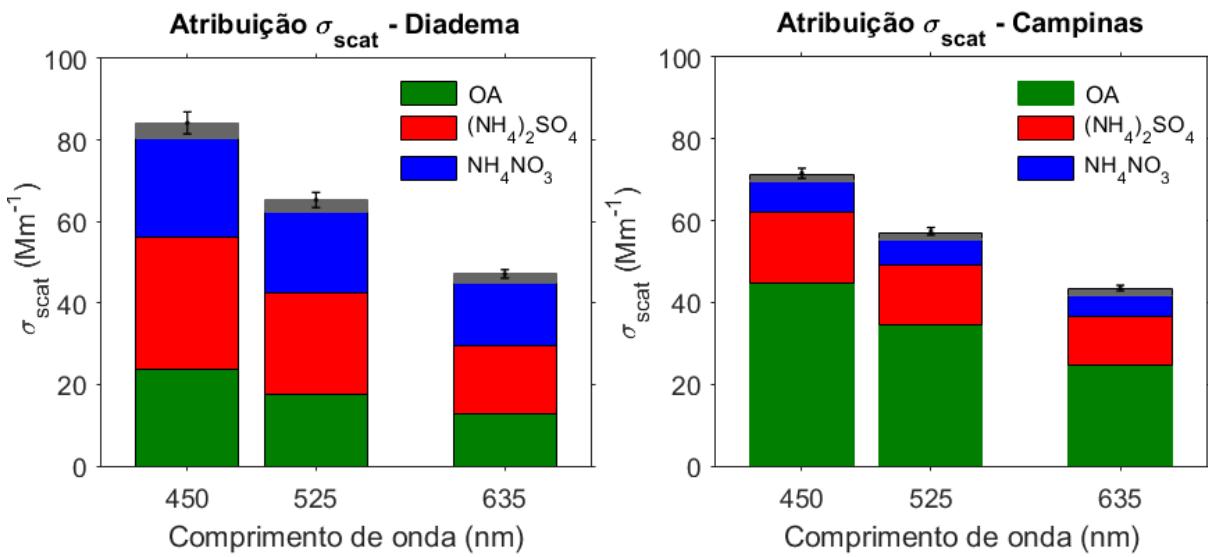


Figura 7.1: Resultados da atribuição dos coeficientes de espalhamento às componentes orgânicas e inorgânicas do aerossol nos sítios de Diadema e Campinas através dos modelos de MLR em 450 nm, 525 nm e 635 nm. As concentrações de OA, sulfato de amônio e nitrato de amônio foram utilizadas como variáveis preditoras.

Tabela 7.2 - Parâmetros do ajuste do modelo de MLR entre o coeficiente de espalhamento medido em 635 nm e as componentes de OA, sulfato de amônio e nitrato de amônio.

	Diadema	Campinas
β_{org}	2,05 (0,08)	3,64 (0,03)
$\beta_{sulfato}$	7,18 (0,17)	6,27 (0,12)
$\beta_{nitrato}$	15,07 (0,58)	6,75 (0,19)
constante	1,48 (0,51)	-1,77 (0,22)
Adj. R^2	0,85	0,94

Tabela 7.3 - Parâmetros do ajuste do modelo de MLR entre o coeficiente de espalhamento medido em 635 nm e as diferentes componentes orgânicas e inorgânicas do aerossol, incluindo os fatores PMF. ^a coeficientes não estatisticamente significativos, com $pValue > 0,05$

	Diadema	Campinas
β_{OOA_total}	a	-
β_{MOOOA}	-	4,16 (0,08)
β_{LOOOA}	-	5,75 (0,25)
β_{HOA}	a	3,64 (0,18)
β_{BBOA}	12,35 (0,33)	6,67 (0,19)
$\beta_{(NH_4)_2SO_4}$	6,95 (0,16)	6,00 (0,11)
$\beta_{NH_4NO_3}$	16,30 (0,51)	6,38 (0,18)
constante	3,64 (0,44)	-2,32 (0,22)
Adj. R^2	0,87	0,95

taram pValue > 0,1, indicando resultados estatisticamente não significativos. Isso pode ser atribuído principalmente à multicolinearidade entre os fatores PMF, em particular as componentes de HOA, que representam uma mistura de fontes primárias antropogênicas. Em Campinas, todas as componentes orgânicas apresentaram pValue < 0,05. Além disso os coeficientes de regressão para sulfato de amônio e nitrato de amônio foram similares aos obtidos no modelo de MLR discutido anteriormente, dentro de um intervalo de 5% de variabilidade. No caso de Diadema, por outro lado, análises de seleção *stepwise* mostraram que a inclusão/remoção de um fator PMF no modelo altera de forma significativa os coeficientes de regressão, outro indício de multicolinearidade. Por isso, apenas os resultados do modelo de MLR obtidos no sítio em Campinas são discutidos a seguir.

O valor de MSE da componente de HOA em Campinas, associada a emissões primárias de origem veicular, foi de $3,64 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, enquanto valores mais elevados de MSE foram observados para as componentes de OOA ($4,16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para MO-OOA e $5,75 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para LO-OOA). Esse resultado está em acordo com observações que indicam aumento da eficiência de espalhamento do aerossol associada ao processamento na atmosfera (Cappa et al., 2020).

A componente de BBOA apresentou maior eficiência de espalhamento entre os fatores de OA, com $\text{MSE} = 7,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ em Campinas. Valores de MSE acima de $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ têm sido observados em plumas processadas de aerossóis de queimadas (Laing et al., 2016). Estudos realizados em câmaras de smog (Smith et al., 2020) mostraram significativo aumento da seção de choque de espalhamento de partículas durante a foto-oxidação de aerossóis de queimadas e formação de espécies semi-voláteis (McMeeking et al., 2014). Essa hipótese pode explicar também os valores de MSE mais altos atribuídos à componente secundária LO-OOA, que têm forte associação com precursores de queimadas.

Embora a componente de BBOA represente apenas fração minoritária da concentração em massa de OA, essa componente é responsável por um aumento significativo do espalhamento. Considerando-se o período de queimadas (figura 5.6 em Campinas, seção 5), quando a concentração média de BBOA é de $3,1 \mu\text{g}^{-3}$, o que representa um aumento de 20 Mm^{-1} no valor de σ_{scat} em 635 nm associado apenas ao BBOA. A figura 7.2 apresenta a atribuição do coeficiente de espalhamento das diferentes espécies químicas do OA em Campinas, baseado nos modelos de MLR.

Espécies oxidadas representam fração majoritária do espalhamento por OA ($\sim 60\%$) e contribuem em média para 43% do espalhamento em 450 nm, 40% para o espalhamento

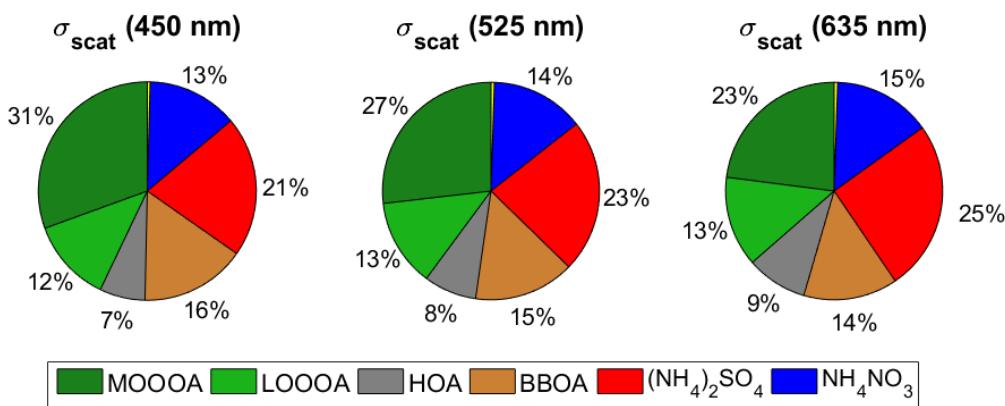


Figura 7.2: Resultados da atribuição dos coeficientes de espalhamento às componentes orgânicas e inorgânicas do aerossol no sítio de Campinas através dos modelos de MLR em 450 nm, 525 nm e 635 nm, incluindo as componentes de OA obtidas por análise PMF. As concentrações de sulfato de amônio e nitrato de amônio foram utilizadas como variáveis preditoras, além das componentes PMF (HOA, MOOOA, LO-OOA e BBOA).

em 525 nm e 36% em 635 nm. A componente de BBOA representa $\sim 15\%$ do σ_{scat} , com elevado MSE, e durante o período de queimadas na região de Campinas, apresenta impacto mais elevado, de 20 a 25% do espalhamento total.

7.2 Absorção de Radiação por OA e Estimativas de Brown Carbon

No experimento realizado em Campinas (2017), os coeficientes de absorção (σ_{abs}) foram determinados em sete comprimentos de onda utilizando medidas de aetalômetros. Esse tipo de medida permite a análise da dependência espectral da componente absorvedora do aerossol (Rizzo et al., 2013). A figura 7.3a mostra a distribuição dos valores de σ_{abs} em função do comprimento de onda, com σ_{abs} médio variando de $19,1 \text{ Mm}^{-1}$ (para 370 nm) até $2,2 \text{ Mm}^{-1}$ (para 950 nm). Valores elevados de σ_{abs} em comprimentos de onda próximos ao UV podem estar relacionados à presença de espécies orgânicas absorvedoras de radiação, o chamado *Brown Carbon*, como discutido na seção 1.5.

Os coeficientes de absorção também mostram dependência com relação ao tamanho das partículas (figura 7.3 b), sendo diretamente proporcionais ao diâmetro geométrico médio. A mistura interna entre BC e outras componentes do aerossol através de processos de coagulação e condensação de gases pode levar a um aumento na absorção de radiação (Liu et al., 2017).

Além disso, diversos estudos têm mostrado que o *lensing effect* pode ser induzido pelo

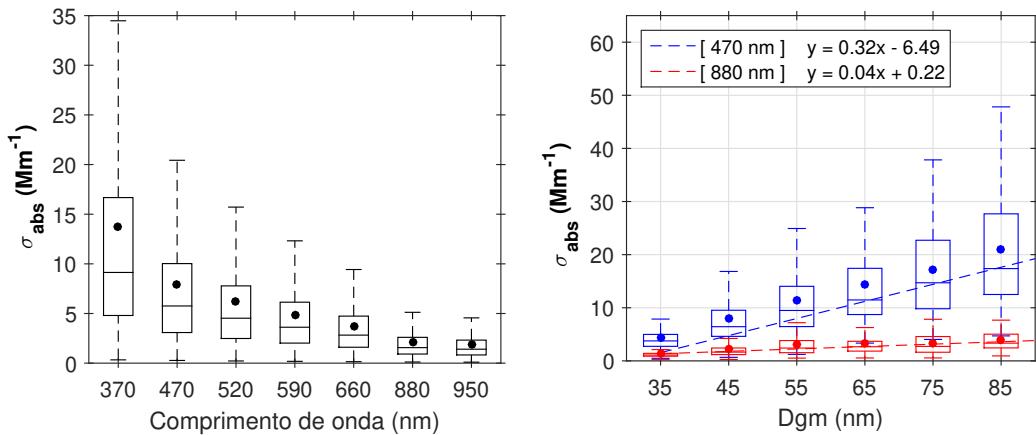


Figura 7.3: (a) Boxplot dos coeficientes de absorção (σ_{abs}) em diferentes comprimentos de onda e (b) Regressão entre σ_{abs} e diâmetro geométrico médio (Dgm) do aerossol em 470 nm e 880 nm em Campinas.

processamento de aerossóis na atmosfera, associado à produção de SOA ou à formação de *coating* por espécies semi voláteis como nitratos e OA pouco oxidados (Lee et al., 2020; Sun et al., 2020; Zhang et al., 2018). Os processos descritos acima podem explicar o aumento do coeficiente de absorção associado ao diâmetro geométrico médio do aerossol verificado em Campinas.

A figura 7.3 b) também mostra o resultado da regressão linear entre σ_{abs} e o diâmetro geométrico médio de partículas, no sítio em Campinas. O ajuste em 470 nm mostra maior variação de σ_{abs} em função do tamanho (coeficiente angular = 0,32), comparado ao observado em 880 nm (coeficiente angular = 0,05). Esse resultado indica que processos associados ao aumento do diâmetro do aerossol podem resultar em um aumento da absorção, principalmente em comprimentos de onda próximos do UV, região do espectro onde ocorre absorção por BrC (Wu et al., 2021).

A dependência espectral da absorção de radiação foi analisada através do parâmetro óptico AAE (equação 1.2). Em Campinas, os valores de AAE se mantiveram acima de 1,5 durante a maior parte do experimento, com média igual a 2,19 e desvio padrão de 0,53 (tabela 7.4). É bem estabelecido que aerossóis urbanos associados a processos de combustão apresentam valores de AAE próximos da unidade, no entanto aerossóis da queima de biomassa, resultam em populações de aerossol com AAE variando entre 2 e 7 (Andreae e Gelencser, 2006). O aumento da absorção em comprimentos de onda próximos do UV resulta em valores mais altos de AAE, o que pode estar associado à presença de material orgânico resultante da queima de madeira como levoglucosano, hidrocarbonetos

Tabela 7.4 - Descrição estatística dos valores de AAE observados durante o período de queimadas no sítio em Campinas. Os resultados incluem a média, o desvio padrão, a mediana e os intervalos interquartis (IQ).

Expoente Ångström de absorção (AAE)		
	Todo o Experimento	Período de queimadas
média	2,19	2,61
desvio padrão (σ)	0,53	0,53
mediana	2,12	2,51
IQ	1,80 - 2,49	2,23 - 2,92

policíclicos aromáticos e substâncias húmicas (Sandradewi et al., 2008; Lack e Langridge, 2013). No período de 5 a 25 de setembro em Campinas, com aumento expressivo do número de focos de queimadas (figura 5.6), verificam-se valores de AAE com média igual a 2,6 (0,5).

Os valores de AAE também apresentam forte associação com a distribuição de tamanho do aerossol. A figura 7.4 mostra a mediana das PNSD em condições com diferentes valores de AAE. Valores abaixo de 1,5 estão associados a distribuições de tamanho com diâmetro geométrico médio em 45 nm. Valores de AAE acima de 2,3 têm PNSD centrada em valores próximos de 100 nm, com diâmetro geométrico médio acima de 65 nm. Esses resultados indicam que o aumento do AAE pode estar associado à transferência de partículas da moda de Aitken para a moda de acumulação, corroborando a atribuição de partículas na moda de acumulação às componentes de SOA e BBOA em Campinas (figura 6.4).

O impacto de aerossóis de queima de biomassa, bem como o processamento da pluma e a formação de SOA tornam as relações entre propriedades ópticas e químicas dos aerossóis urbanos da MMP ainda mais complexas. Baseado nas evidências apresentadas acima, um modelo de regressão linear múltipla (MLR) foi proposto para estimar a contribuição de OA para os coeficientes de absorção medidos nos diferentes comprimentos de onda.

Neste modelo, os valores de $\sigma_{abs,\lambda}$ foram utilizados como variáveis dependentes, com $\lambda = 370$ nm, 470 nm, 520 nm, 590 nm, 660 nm e 880 nm. No modelo, duas variáveis foram utilizadas como preditoras: as concentrações de OA totais e as concentrações de eBC. Uma vez que espécies orgânicas absorvedoras (BrC) apresentam contribuição desprezível para $\lambda = 880\text{nm}$ (Shamjad et al., 2016), as concentrações de eBC calculadas em 880 nm foram utilizadas.

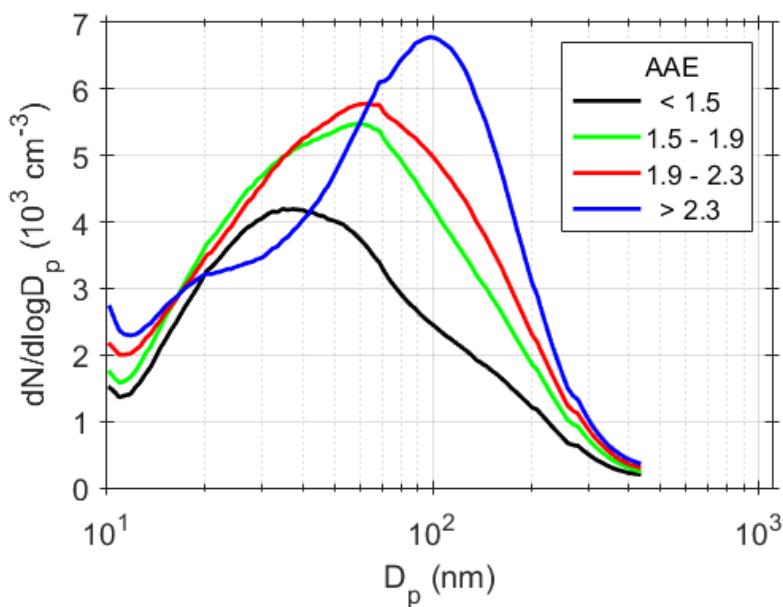


Figura 7.4: Distribuições médias de tamanho em número de partículas do aerossol divididas em diferentes intervalos de valores de AAE no sítio em Campinas.

A figura 7.5 apresenta os valores de σ_{absOA} e σ_{absBC} obtidos pelo modelo, em função do comprimento de onda. As estimativas dos σ_{abs} absolutos foram obtidas multiplicando-se os coeficientes de regressão pelas séries temporais de OA e eBC.

Os resultados do modelo de MLR mostram contribuição significativa de OA para a absorção de radiação nos comprimentos de onda próximos do UV, representando 46%, 29% e 21% do σ_{abs} em 370 nm, 470 nm e 520 nm, respectivamente. Como esperado, os valores de σ_{absOA} são inversamente proporcionais ao comprimento de onda, caindo para 14% e 7%, em 590 nm e 660 nm, e $\sigma_{absOA}=0$ em 880 nm. Considerando-se toda a faixa espectral, entre 370 e 880 nm, a contribuição total de OA para os coeficientes de absorção foi estimada em 23%.

Como forma de validação das estimativas de σ_{absOA} utilizando o modelo de MLR, as concentrações de BrC foram calculadas utilizando o algoritmo proposto por Wang et al. (2016). A figura 7.6 mostra a regressão entre os resultados obtidos através dos dois modelos.

A comparação entre os valores de σ_{absOA} estimado em 470 nm através do modelo de MLR e os valores de BrC utilizando o algoritmo de Wang et al. (2016) mostrou correlação estatisticamente significativa ($R^2 = 0,55$, $p<0,01$) com coeficiente angular = 1,02. O termo constante positivo na regressão (coeficiente linear = $1,3 \text{ Mm}^{-1}$) sugere que, mesmo quando BrC=0, OA contribuem para a absorção de radiação em 470 nm. Isso pode estar associado

Atribuição de σ_{abs} às componentes de OA e BC

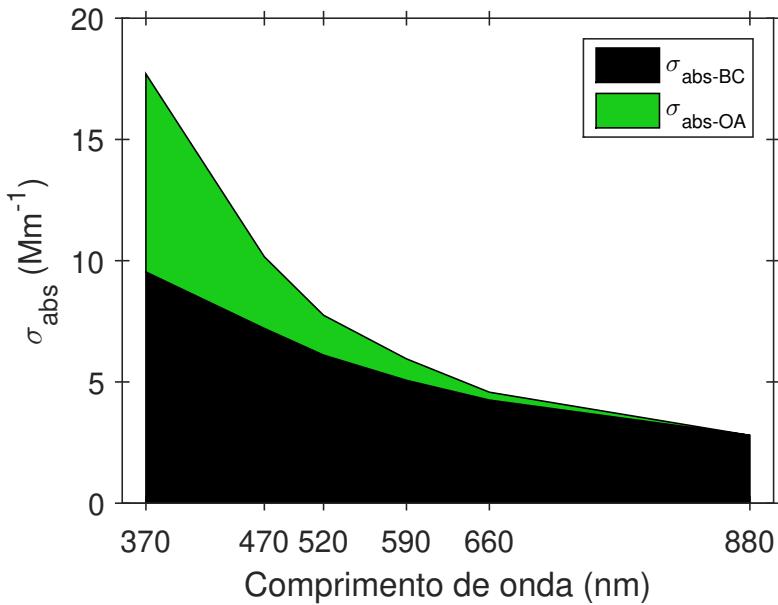


Figura 7.5: Resultados da atribuição dos coeficientes de absorção (σ_{abs} , em 370 nm, 470 nm, 520 nm, 590 nm, 660 nm e 880 nm) às componentes absorveras do aerossol (BC e OA) através do modelo de MLR. As concentrações de OA e eBC (calculado em 880 nm) foram utilizadas como variáveis preditoras no modelo.

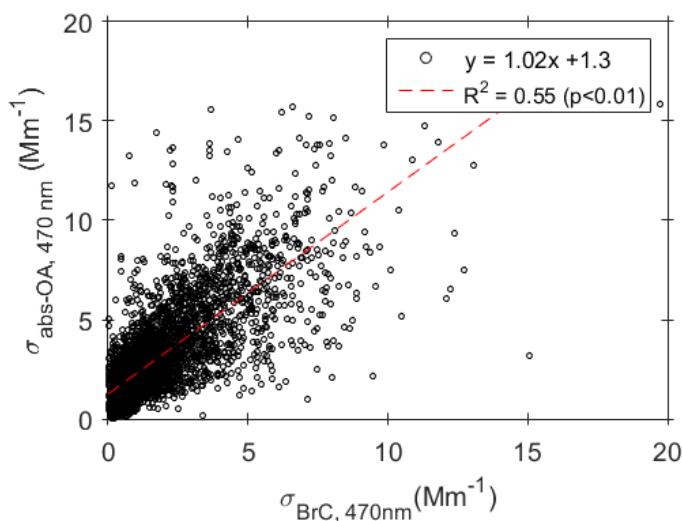


Figura 7.6: Resultados da regressão linear entre o coeficiente de absorção atribuído ao OA (σ_{absOA}) e o coeficiente de espalhamento atribuído ao BrC (σ_{BrC}), ambos em 470 nm. Os valores de σ_{absOA} foram obtidos por MLR. Os valores de σ_{BrC} foram obtidos através do algoritmo proposto por Wang et al. (2016).

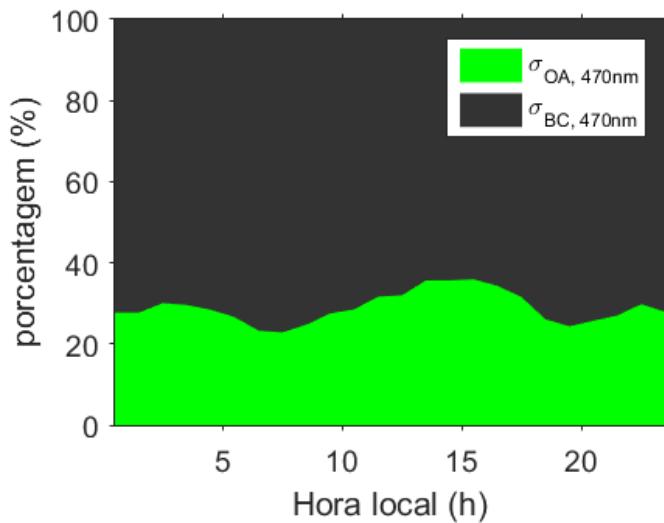


Figura 7.7: Ciclo diurno dos coeficientes de absorção atribuídos às componentes de BC (σ_{absBC}) e OA (σ_{absOA}) em Campinas através do modelo de MLR utilizando como variáveis preditoras as concentrações de OA e eBC.

à condensação de OA não absorvedores na superfície de partículas absorvedoras, resultando no aumento do σ_{abs} . Revestimentos de OA podem focalizar radiação no núcleo absorvedor (*lensing effect*), no entanto, mais estudos são necessários para caracterizar o estado de mistura de partículas de BC na atmosfera urbana da MMP.

O ciclo diurno da atribuição de $\sigma_{absOA}/\sigma_{absBC}$ em 470 nm (figura 7.7) mostra que a componente associada ao eBC domina a absorção e apresenta máximo entre 7h e 10h da manhã, provavelmente associado a emissões veiculares na região central de Campinas. A contribuição de OA para σ_{abs} cresce durante a tarde e é máxima entre 15h e 16h, quando representa 36% da absorção total, o que pode estar associado à produção fotoquímica de OA. Estudos em laboratório (Cappa et al., 2020) têm mostrado aumento da absorção óptica durante o processamento de aerossóis de queimadas, devido à produção de novas partículas de OA absorvedoras.

O modelo de MLR proposto apresenta algumas vantagens em relação ao algoritmo de Wang et al. (2016) na estimativa dos valores de σ_{absOA} . O uso da concentração total em massa de OA e eBC como preditores no modelo permite a quantificação da eficiência de absorção dessas espécies individualmente, conectando a composição química e as propriedades ópticas de aerossóis em condições ambientais. Além disso, o modelo fornece σ_{absOA} em diversos comprimentos de onda, permitindo a análise espectral dos resultados.

A partir dos valores de σ_{abs} e σ_{scat} atribuídos ao OA, ou seja σ_{scatOA} e σ_{absOA} , foi

possível estimar os valores de SSA para OA, definido como a razão entre os coeficientes de espalhamento e extinção. As estimativas de SSA para OA mostraram significativa dependência espectral, sendo de 0,98 em 635 nm, 0,96 em 525 nm e 0,93 em 450 nm. Este resultado é particularmente importante para modelos químicos e estimativas da forçante radiativa de aerossóis baseado na composição química.

Considerando-se $\sigma_{abs} = \sigma_{absBC} + \sigma_{absOA}$, é possível calcular os valores de AAE relativos apenas ao BC, descontando-se a contribuição de OA para a absorção. Nesse caso os valores de AAE médios são de 1,6 (0,2), indicando que um aumento expressivo nos valores de AAE pode ser atribuído a presença de OA absorvedores. O valor de AAE corrigido (1,6) é um valor intermediário entre emissões de BC emitidas pelo tráfego, com AAE entre 0,8 e 1, e emissões de BC pela queima de biomassa, com AAE entre 0,9 e 3,5 dependendo fortemente do tipo de madeira e das condições de queima (Sandradewi et al., 2008). A separação entre essas duas fontes de BC em áreas urbanas é fundamental para o desenvolvimento de estratégias de mitigação.

7.3 Quantificando o Impacto da Queima de Combustíveis Fósseis e Emissões de Queimadas

Uma informação importante com relação ao aporte de fontes de aerossóis em áreas urbanas é a quantificação das componentes de BC associadas a queima de combustíveis fósseis e queima de biomassa. Nessa seção são apresentados os resultados da separação dessas componentes a partir das propriedades ópticas do aerossol no sítio de Campinas. Foi utilizada uma versão adaptada do algoritmo proposto por Sandradewi et al. (2008) para o aporte de partículas de BC do tráfego (BC_{FF} , do inglês *fossil fuel*) e BC de queimadas (BC_{WB} , do inglês *wood burning*).

Baseado na lei de Beer–Lambert, o modelo de Sandradewi et al. (2008) relaciona os coeficientes de absorção (σ_{abs}) medidos, os comprimentos de onda, e valores de AAE característicos de tráfego (FF) e queimadas (WB), segundo a equação:

$$\frac{\sigma_{absFF}(\lambda_1)}{\sigma_{absFF}(\lambda_2)} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-AAE_{FF}} \quad (7.2)$$

$$\frac{\sigma_{absWB}(\lambda_1)}{\sigma_{absWB}(\lambda_2)} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-AAE_{WB}} \quad (7.3)$$

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \sigma_{absFF}(\lambda) + \sigma_{absWB}(\lambda) \quad (7.4)$$

A aplicação das equações 7.2, 7.3 e 7.4 exige a pré-definição dos parâmetros AAE_{FF} e AAE_{WB} , geralmente baseada em valores reportados na literatura. No entanto, diversos estudos têm mostrado variações significativas nos valores de AAE_{FF} e, principalmente de AAE_{WB} , com forte dependência do tipo de madeira, quantidade de umidade no combustível e tipo de combustão (flaming ou smoldering) (Lack e Langridge, 2013). Nesse sentido, uma análise de sensibilidade foi utilizada para a escolha dos valores de AAE_{FF} e AAE_{WB} nesse estudo.

Inicialmente, fixando-se um valor de AAE_{WB} representativo de emissões de queimadas, foram feitas análises de regressão entre a componente de BC_{WB} e traçadores de queimadas (m/z 60, BBOA, etc.), variando os valores de AAE_{FF} . A análise mostrou menor sensibilidade à escolha dos valores de AAE, similarmente ao reportado por Dumka et al. (2018), sendo fixado um valor de $AAE_{FF} = 0,9$. Então, foi realizada a análise de sensibilidade do modelo variando-se os valores de AAE_{WB} , como apresentado na figura 7.8. Baseado nos parâmetros de regressão entre NO_2 e BC_{FF} , o valor de $AAE_{WB} = 2,70$ resultou em um coeficiente linear igual a zero e coeficiente de determinação ($R^2 > 0,6$).

As equações 7.2 e 7.4, utilizando como parâmetros $AAE_{FF} = 0,9$ e $AAE_{WB} = 2,7$ foram utilizadas para resolver o modelo de Sandradewi et al. (2008). Uma modificação proposta foi a utilização dos valores de σ_{BC} , descontando-se a contribuição de OA nos coeficientes de absorção. A utilização dos coeficientes de absorção corrigidos, resultou em aumento da correlação entre BC_{FF} e HOA (de $R=0,38$ para $R=0,69$) e da correlação entre BC_{FF} e NO_2 (de $R=0,66$ para $R=0,80$). Além disso, o ciclo diurno da componente de BC_{FF} (figura 7.9) apresenta pico associado ao tráfego, o que não ficou evidente no modelo utilizando σ_{abs} total. Esses resultados indicam que o modelo de Sandradewi et al. (2008) pode fornecer estimativas mais confiáveis para as contribuições de BC_{FF} e BC_{WB} considerando as correções para AAE_{BC} propostas neste trabalho.

Os resultados mostraram contribuição média de BC associada a queima de combustíveis fósseis (BC_{FF}) igual a 67% no sítio em Campinas e contribuição média de BC associada a queima de biomassa (BC_{WB}) igual a 33%. Além disso, considerando-se a soma das componentes de aerossóis carbonáceos primários da queima de biomassa ($BC_{WB}+BBOA$), estas representam 16% da massa do PM_1 em Campinas durante o período de queimadas.

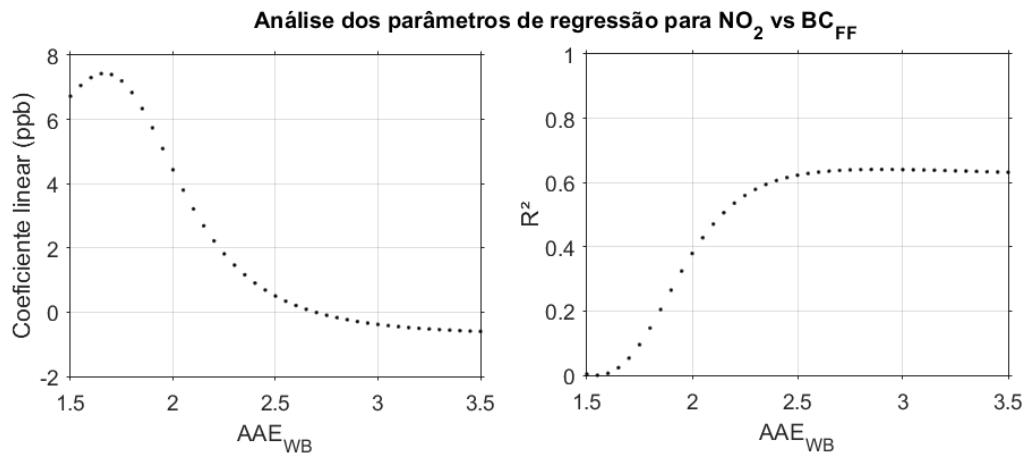


Figura 7.8: Resultados da análise de sensibilidade para a escolha dos valores de AAE_{WB} e AAE_{FF} para o cálculo de BC_{WB} e BC_{FF} . Utilizando como parâmetros $\text{AAE}_{\text{WB}}=2,7$ e $\text{AAE}_{\text{FF}}=0,9$, o modelo maximiza o R^2 para a regressão linear entre NO_2 e BC_{FF} (traçadores de emissão veicular), com coeficiente linear = 0.

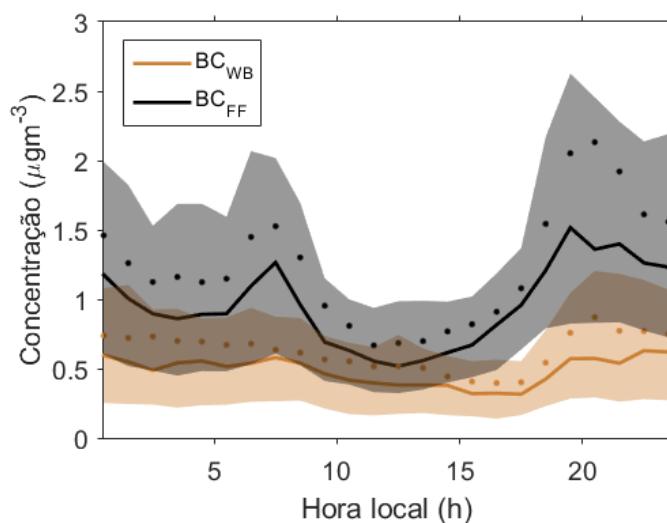


Figura 7.9: Ciclo diurno das concentrações de eBC atribuídas a queima de combustíveis fósseis (BC_{FF}) e queima de madeira (BC_{WB}). As linhas sólidas representam a mediana, os pontos representam a média e a área sombreada representa o intervalo interquartil.

Capítulo 8

Conclusões e considerações finais

Neste trabalho foram estudadas propriedades físicas e químicas de aerossóis urbanos na atmosfera da Macrometrópole Paulista, com foco na investigação dos principais mecanismos de produção e processamento de aerossóis orgânicos secundários. Trata-se de um estudo espacialmente extenso no contexto da MMP, abrangendo tanto a Região Metropolitana de Campinas, quanto a região do ABCD Paulista e localidades situadas na cidade de São Paulo. A caracterização de parâmetros físicos e químicos de partículas submicrométricas foi realizada por meio de medidas com alta resolução temporal (30 minutos), muitas delas realizadas de forma inédita nas regiões estudadas. As relações entre estes parâmetros foram investigadas através do uso de modelos receptores e análise estatística multivariada, fornecendo informações inovadoras sobre os processos dinâmicos que regulam o ciclo de vida de aerossóis em regiões únicas do ponto de vista da química e física da atmosfera.

Foram realizados dois experimentos intensivos, baseados na instalação e operação de um laboratório móvel de medidas de poluentes atmosféricos (LabMóvel) nos municípios de Diadema (2016) e Campinas (2017). Propriedades importantes de aerossóis tais como composição química, distribuição de tamanho em número e propriedades ópticas, foram determinadas com alta resolução temporal, bem como medidas de gases traço (O_3 , NO_2 , SO_2). Além disso, foram utilizados resultados obtidos durante o projeto FONTES, realizado através de medidas de 1 ano de duração em quatro localidades na cidade de São Paulo: Cidade Universitária, Ibirapuera, Cerqueira César e Congonhas.

Estudos recentes realizados na RMSP (Andrade et al., 2017) têm mostrado redução significativa nas concentrações de poluentes primários ao longo das últimas décadas, como resultado de programas de controle da emissão de poluentes na região. Por outro lado,

poluentes secundários, como ozônio e PM_{2,5}, têm apresentado tendência de aumento, o que revela a necessidade de uma melhor compreensão dos processos de formação secundária na atmosfera da região. Em acordo, elevadas concentrações médias de ozônio foram observadas no Ibirapuera (32 ppb), na Cidade Universitária (34 ppb) e em Diadema (43 ppb), o que pode ser atribuído à interação entre emissões biogênicas e antropogênicas nessas regiões. Em Campinas, local mais impactado por ozônio (47 ppb), estudos anteriores (Boian e Andrade, 2012) mostraram que o transporte de poluentes a partir da RMSP exerce papel importante na formação de poluentes secundários, além da formação local por processos fotoquímicos.

Nesse sentido, a caracterização química de aerossóis orgânicos em função de seu estado de oxidação permitiu a análise do nível de processamento dessas partículas na atmosfera. Valores mais elevados da razão O:C foram observados em Campinas (0,71), em relação a Cerqueira César (0,57) e Diadema (0,45). Esses resultados corroboram a hipótese de que a região de Campinas seja caracterizada por aerossóis mais processados, com impacto do transporte de poluentes em escala regional.

Com relação ao material particulado, as concentrações médias de PM₁ foram de 11,3 μgm^{-3} em Diadema, 12,0 μgm^{-3} em Cerqueira César e 13,4 μgm^{-3} em Campinas, resultados similares ao observado em outras regiões urbanas em outras metrópoles mundiais. Concentrações levemente mais elevadas em Campinas podem ser atribuídas às condições meteorológicas durante o inverno, dificultando a dispersão de poluentes e às menores taxas de precipitação na região.

De modo geral, a composição química do aerossol foi dominada por OA (43% - 58%) em todos os locais de estudo, enquanto a segunda componente mais relevante para a massa de PM₁ foi a componente de eBC, representando 14% da massa em Diadema e em Campinas, e 24% do aerossol em Cerqueira César. Somando-se as contribuições de eBC e OA, obtemos que cerca de 70% do PM₁ pode ser atribuído ao material carbonáceo, evidenciando o grande impacto dessa componente do aerossol na MMP. No caso das componentes inorgânicas, aerossóis de sulfato representaram em torno de 15% do PM₁, enquanto amônio apareceu com 8% da massa, e cerca de 5% foram atribuídos a nitrato. A presença de cloretos foi menor que 1% no PM₁. A presença de aerossóis inorgânicos em áreas urbanas está associada à formação secundária a partir de precursores SO_X e NO_X, de origem antrópica.

A contribuição de fontes primárias e de processos secundários para a componente

de OA foi determinada através da análise PMF aplicada ao espectro de massas de aérosóis orgânicos, mas também por meio da razão OC:EC, utilizando EC como traçador de emissões primárias. A aplicação destas metodologias diferentes forneceu resultados similares em todos os locais de estudo, indicando contribuição substancial de SOA na atmosfera da MMP. Além disso, diferentes classes químicas de POA e SOA foram identificadas através da análise PMF, permitindo a caracterização de fontes e processos de formação de OA em Diadema, Campinas e Cerqueira César.

Em todas as regiões estudadas foram identificados fatores relacionados a emissões primárias de origem antrópica, classificados como HOA (*hydrocarbon-like OA*). O espectro de massas destas componentes caracterizou-se pela presença de fragmentos de hidrocarbonetos. Além disso, a série temporal e o ciclo diurno dessas espécies apresentaram forte correlação com traçadores relacionados ao tráfego (NO₂ e eBC, por exemplo).

Em Diadema dois fatores HOA foram identificados somando 2,4 μgm^{-3} , sendo um destes relacionado a emissões veiculares, e o outro representando uma mistura de fontes primárias antropogênicas. Em Cerqueira César, na região central da cidade de São Paulo, duas componentes HOA foram identificadas, associadas a emissões por veículos leves (LDV) e pesados (HDV), com concentração média de 2,7 μgm^{-3} . Em Campinas, por outro lado, apenas uma componente HOA foi identificada, contribuindo em média com 1,3 μgm^{-3} , sendo o sítio com menor impacto por emissões primárias.

Outro fator importante foi a componente associada a OA queima de biomassa (BBOA), identificada em Diadema e em Campinas. O espectro de massas de BBOA mostrou sinal elevado nas m/z's 60 e 73, íons associados à fragmentação do levoglucosano e espécies anidras de açúcares formadas durante a pirólise da celulose. Em Diadema, a componente de BBOA apresentou concentração média igual a 0,8 μgm^{-3} , representando apenas 7 % do PM₁, significativamente abaixo do valor reportado em estudos realizados na cidade de São Paulo. Em Campinas, por outro lado, foram observadas concentrações mais elevadas de BBOA (1,2 μgm^{-3}), com picos acima de 6 μgm^{-3} .

A razão O:C mais elevada no espectro de BBOA em Campinas indicou o impacto do transporte de emissões de queimadas regionais. Isso também foi verificado através da análise do número de focos de queimadas na região, com forte associação com as concentrações de BBOA. Durante o período de maior incidência de focos de queimadas em Campinas, entre 05 e 25 de setembro, a concentração média de BBOA foi de 3 μgm^{-3} , com

concentração média de PM₁ superior a 24 μgm^{-3} , o que mostra o impacto significativo de fontes relacionadas à queima de biomassa na qualidade do ar na região.

Em todos os locais de estudo, fatores associados à oxidação de OA (OOA) foram identificados, representando formação de SOA e processamento de aerossóis na atmosfera. Essas componentes apresentaram espectro de massas dominado pelo sinal de f₄₄ (íon CO₂⁺) e, em geral, picos de concentração durante a tarde, indicando a produção fotoquímica de SOA, o que pode estar associado tanto à formação de novas partículas por oxidação de VOCs, quanto à oxidação adicional de OA pré-existentes.

Em Campinas e Cerqueira César foi possível identificar duas componentes de OOA (LO-OOA e MO-OOA). A primeira, menos oxidada, é associada à formação recente de aerossóis secundários a partir de precursores de origem antrópica. A segunda, mais oxidada, provavelmente relacionada ao impacto de aerossóis regionais e à produção fotoquímica durante a tarde, a partir da oxidação de espécies de baixa volatilidade. As concentrações médias de OOA foram de 2,5 a 3,9 μgm^{-3} , em todos os locais de estudo, representando fração majoritária do OA. Considerando-se a soma das espécies de aerossóis secundários inorgânicos (sulfato, nitrato e amônio) e SOA (OOA total ou LV-OOA+MO-OOA) como estimativa, a formação secundária é responsável por 54%, 56% e 46% da massa total de PM₁ total em Diadema, Campinas e Cerqueira César, respectivamente.

Os processos de formação das diferentes classes químicas do PM₁ foram analisados através das relações entre a composição e a distribuição de tamanho de partículas sub-micrométricas na MMP. Foram utilizados modelos de regressão linear múltipla (MLR), considerando a concentração total em volume de partículas nas modas de Aitken e acumulação como variáveis preditoras. As diferentes componentes do PM₁ foram utilizadas individualmente como variável resposta. Os resultados apresentaram similaridades na caracterização físico-química do aerossol em Diadema e Campinas.

A moda de Aitken apresentou contribuição majoritária de espécies inorgânicas secundárias do aerossol, incluindo amônio, sulfato e nitrato. Além disso, foi caracterizada por partículas com maior acidez, com razão entre amônio predito e amônio medido menores que a unidade. A dominância de aerossóis inorgânicos na moda de Aitken têm sido observadas em outras regiões urbanas e pode estar associada ao crescimento de partículas da moda de nucleação, incluindo a condensação de sulfatos e nitratos em partículas pré-existentes.

A moda de acumulação, por outro lado, apresentou contribuição majoritária de OA,

principalmente de espécies oxidadas (OOA). Esse resultado sugere que os processos de formação de SOA estejam relacionados ao crescimento de partículas na moda de acumulação. Uma das hipóteses, nesse sentido, é a condensação de vapores de baixa volatilidade em partículas pré-existentes, formando espécies mais oxidadas. A moda de acumulação também mostrou impacto substancial de eBC e HOA, ressaltando o papel das emissões veiculares nos processos que controlam a concentração em massa de PM₁ na MMP.

A componente de eBC foi atribuída majoritariamente à moda de acumulação (85%) tanto em Diadema, quanto em Campinas. Uma vez que emissões primárias de origem veicular são, em geral, associadas a partículas menores, esse resultado pode indicar a condensação de espécies orgânicas (*coating*) em núcleos de BC durante o processamento da pluma de aerossóis urbanos, tanto em Diadema quanto em Campinas. No entanto, mais estudos são necessários para caracterização do estado de mistura de aerossóis de BC em São Paulo.

As propriedades ópticas de aerossóis urbanos da MMP também foram analisadas, incluindo as componentes absorvedoras e espalhadoras de radiação. Os valores de SSA médios em Diadema (0,83) e Campinas (0,90) foram significativamente maiores que o reportado em estudos anteriores na cidade de São Paulo (0,56 - 0,78), indicando a presença de partículas predominantemente espalhadoras de radiação. Além disso, a eficiência de espalhamento das frações orgânicas e inorgânicas do aerossol foi investigada através de modelos de MLR.

Em Diadema, as componentes de aerossol inorgânico apresentaram contribuição substancial para os coeficientes de espalhamento em todos os comprimentos de onda analisados, com alta eficiência de espalhamento, como observado em outras regiões urbanas. Em Campinas, por outro lado, os resultados mostraram atribuição majoritária dos coeficientes de espalhamento às componentes de OA. A presença de OA com maior estado de oxidação foi identificada como a principal responsável pelo aumento do espalhamento em Campinas, uma vez que as componentes de OOA apresentaram alta eficiência de espalhamento. Esse resultado é particularmente importante, pois mostra o papel que os processos de oxidação e transporte de poluentes na MMP têm sobre as propriedades ópticas dessas partículas.

Em Campinas, a componente de BBOA também apresentou elevado MSE. A atribuição nos diferentes comprimentos de onda mostrou que a contribuição de BBOA para os coefi-

entes de espalhamento de radiação pode ser significativa na região, em particular durante a estação de queimadas, influenciando diretamente as propriedades ópticas do aerossol.

Com relação à absorção de radiação por aerossóis, os coeficientes de absorção foram determinados em sete comprimentos de onda no experimento em Campinas. Os resultados mostraram forte dependência espectral na absorção e correlação positiva entre coeficiente de absorção e o diâmetro geométrico médio dessas partículas. Esses resultados sugerem a contribuição de *Brown Carbon* (BrC) para a absorção de radiação na região do UV. Esta hipótese foi analisada através do uso de um algoritmo proposto por Wang et al. (2016) e de uma metodologia baseada em MLR. De modo geral, as estimativas dos coeficientes de absorção associados ao OA em 470 nm mostraram correlação estatisticamente significativa entre essas duas técnicas.

A atribuição do coeficiente de absorção a OA por MLR mostrou uma contribuição total de orgânicos igual a 23% para a absorção total na faixa entre 370 e 880 nm, com forte dependência espectral. O aumento da absorção devido à presença de OA foi associado principalmente à formação de BrC, mas pode também ser associado ao chamado “*lensing effect*”, quando a condensação de partículas espalhadoras de radiação resulta na focalização dos feixes de luz até o núcleo absorvedor de BC. Essa hipótese corrobora a atribuição de partículas de BC à moda de acumulação, majoritariamente em mistura interna. No entanto, mais estudos são necessários para caracterizar esses mecanismos.

A separação entre σ_{BC} e σ_{OA} permitiu a aplicação do algoritmo proposto por Sandradewi et al., (2018) para determinação das componentes de BC associadas à queima de combustíveis fósseis e à queima de biomassa (BC_{FF} e BC_{WB} , respectivamente). Foram utilizadas análises de sensibilidade para a determinação dos parâmetros do modelo e, além disso, foram descontadas as contribuições de σ_{OA} para σ_{total} . Dessa forma foi possível separar componentes de BC_{FF} e BC_{WB} com ciclos diurnos característicos e correlação significativa com traçadores. Baseado nestas análises, a componente de BC_{WB} foi responsável por 33% do total de BC, atingindo picos de 50% durante o período de queimadas.

Este estudo também calculou parâmetros importantes para analisar o impacto dos aerossóis nas propriedades ópticas atmosféricas, e nos parâmetros físicos, como a distribuição de tamanho, sessão de choque de absorção e espalhamento. Foi também analisado a composição química de aerossóis na MMP, relacionando fontes e processos que governam o ciclo de vida dessas partículas na atmosfera de uma megaciadade fortemente impactada

pelo uso de biocombustíveis em larga escala.

Os resultados apresentados neste trabalho evidenciam o papel significativo dos processos de formação de SOA nas concentrações de material particulado na MMP, tanto em escala local, quanto em escala regional. Além disso, reforçam o já bem estabelecido impacto que as emissões primárias têm na qualidade do ar na região. Tais resultados apontam a necessidade de redução de emissões primárias e de precursores de aerossóis secundários na região, através da implementação de novas tecnologias e padrões de emissão mais restritos. Além disso, se mostram essenciais políticas de expansão do sistema público de transportes em São Paulo, atualmente insuficiente, bem como iniciativas que visem incentivar o uso de meios de veículos elétricos de baixas emissões de poluentes.

Como sugestão para trabalhos futuros, a análise do estado de mistura de aerossóis de BC e formação de *coating* em partículas através de medidas com instrumentos desenvolvidos recentemente como o “*single particle soot photometer*” (SP2) pode trazer informações adicionais sobre a atribuição de eBC na moda de acumulação e sobre os mecanismos que influenciam as propriedades ópticas das componentes absorvedoras. Além disso, a realização de medidas de longo prazo utilizando espectrometria de massa de aerossóis (AMS) nas diferentes regiões da MMP, pode permitir a análise detalhada dos mecanismos de processamento de OA durante o transporte de poluentes entre as diferentes regiões na MMP. Estudos que possam quantificar o efeito destes aerossóis no balanço radiativo urbano e seus efeitos na ilha de calor da cidade são também importantes.

Referências Bibliográficas

Abe K. C., Miraglia S. G. E. K., Health impact assessment of air pollution in São Paulo, Brazil, International journal of environmental research and public health, 2016, vol. 13, p. 694

Albuquerque T., West J., Andrade M. d. F., Ynoue R. Y., Andreão W. L., Dos Santos F. S., Maciel F. M., Pedruzzi R., Mateus V. d. O., Martins J. A., et al., Analysis of PM 2.5 concentrations under pollutant emission control strategies in the metropolitan area of São Paulo, Brazil, Environmental Science and Pollution Research, 2019, vol. 26, p. 33216

Alfarra M. R., Prevot A. S. H., Szidat S., Sandradewi J., Weimer S., Lanz V. A., Schreiber D., Mohr M., Baltensperger U., Identification of the Mass Spectral Signature of Organic Aerosols from Wood Burning Emissions, Environmental Science & Technology, 2007, vol. 41, p. 5770

Alonso C. D., Martins M. H., Romano J., Godinho R., São Paulo aerosol characterization study, Journal of the Air & Waste Management Association, 1997, vol. 47, p. 1297

Alvim D. S., Gatti L. V., Corrêa S. M., Chiquetto J. B., Santos G. M., de Souza Rossatti C., Pretto A., Rozante J. R., Figueroa S. N., Pendharkar J., et al., Determining VOCs reactivity for ozone forming potential in the megacity of São Paulo, Aerosol and Air Quality Research, 2018, vol. 18, p. 2460

Amann M., Klimont Z., Wagner F., Regional and global emissions of air pollutants: recent trends and future scenarios, Annual Review of Environment and Resources, 2013, vol. 38, p. 31

- Andrade F., Orsini C., Maenhaut W., Receptor modeling for inhalable atmospheric particles in São Paulo, Brazil, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1993, vol. 75, p. 308
- Andrade M. F., Kumar P., de Freitas E. D., Ynoue R. Y., Martins J., Martins L. D., Nogueira T., Perez-Martinez P., de Miranda R. M., Albuquerque T., et al., Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives, Atmospheric Environment, 2017, vol. 159, p. 66
- Andrade M. F., Miranda R. M., Fornaro A., Kerr A., Oyama B., de Andre P. A., Saldiva P., Vehicle emissions and PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities, Air Quality, Atmosphere & Health, 2012, vol. 5, p. 79
- Andreae M. O., Gelencsér A., Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, Atmospheric Chemistry and Physics, 2006, vol. 6, p. 3131
- Arbex M. A., Martins L. C., de Oliveira R. C., Pereira L. A. A., Arbex F. F., Cançado J. E. D., Saldiva P. H. N., Braga A. L. F., Air pollution from biomass burning and asthma hospital admissions in a sugar cane plantation area in Brazil, Journal of Epidemiology & Community Health, 2007, vol. 61, p. 395
- Artaxo P., Rizzo L. V., Brito J. F., Barbosa H. M., Arana A., Sena E. T., Cirino G. G., Bastos W., Martin S. T., Andreae M. O., Atmospheric aerosols in Amazonia and land use change: from natural biogenic to biomass burning conditions, Faraday discussions, 2013, vol. 165, p. 203
- Atkinson R., Arey J., Atmospheric degradation of volatile organic compounds, Chemical reviews, 2003, vol. 103, p. 4605
- Backman J., Rizzo L. V., Hakala J., Nieminen T., Manninen H. E., Morais F., Aalto P. P., Siivola E., Carbone S., Hillamo R., Artaxo P., Virkkula A., Petäjä T., Kulmala M., On the diurnal cycle of urban aerosols, black carbon and the occurrence of new particle formation events in springtime São Paulo, Brazil, Atmospheric Chemistry and Physics, 2012, vol. 12, p. 11733
- Bai D., Wang H., Tan Y., Yin Y., Wu Z., Guo S., Shen L., Zhu B., Wang J., Kong X.,

- Optical properties of aerosols and chemical composition apportionment under different pollution levels in Wuhan during January 2018, *Atmosphere*, 2020, vol. 11, p. 17
- Bakshi S., He Z. L., Harris W. G., Natural nanoparticles: implications for environment and human health, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2015, vol. 45, p. 861
- Birch M., Cary R., Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Science and Technology*, 1996, vol. 25, p. 221
- Boian C., Andrade M. d. F., Characterization of ozone transport among metropolitan regions, *Revista Brasileira de Meteorologia*, 2012, vol. 27, p. 229
- Bond T. C., Doherty S. J., Fahey D. W., Forster P. M., Berntsen T., DeAngelo B. J., Flanner M. G., Ghan S., Kärcher B., Koch D., et al., Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment, *Journal of geophysical research: Atmospheres*, 2013, vol. 118, p. 5380
- Boucher O., Randall D., Artaxo P., Bretherton C., Feingold G., Forster P., Kerminen V.-M., Kondo Y., Liao H., Lohmann U., et al., 2013 in , Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press pp 571–657
- Bouéres L. C. S., Orsini C. M., Fine and coarse elemental components in the urban aerosol of São Paulo, Brazil, *Nuclear Instruments and Methods*, 1981, vol. 181, p. 417
- Bozzetti C., El Haddad I., Salameh D., Daellenbach K. R., Fermo P., Gonzalez R., Minguillón M. C., Iinuma Y., Poulain L., Elser M., Müller E., Slowik J. G., Jaffrezo J.-L., Baltensperger U., Marchand N., Prévôt A. S. H., Organic aerosol source apportionment by offline-AMS over a full year in Marseille, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, vol. 17, p. 8247
- Braga A. L., Saldiva P. H., Pereira L. A., Menezes J. J., Conceição G. M., Lin C. A., Zanobetti A., Schwartz J., Dockery D. W., Health effects of air pollution exposure on children and adolescents in São Paulo, Brazil, *Pediatric pulmonology*, 2001, vol. 31, p. 106

- Bressi M., Cavalli F., Belis C. A., Putaud J.-P., Fröhlich R., Martins dos Santos S., Petralia E., Prévôt A. S. H., Berico M., Malaguti A., Canonaco F., Variations in the chemical composition of the submicron aerosol and in the sources of the organic fraction at a regional background site of the Po Valley (Italy), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, vol. 16, p. 12875
- Brito J., Carbone S., Dos Santos D. A. M., Dominutti P., de Oliveira Alves N., Rizzo L. V., Artaxo P., Disentangling vehicular emission impact on urban air pollution using ethanol as a tracer, *Scientific reports*, 2018, vol. 8, p. 1
- Brito J., Rizzo L. V., Herckes P., Vasconcellos P. C., Caumo S. E. S., Fornaro A., Ynoue R. Y., Artaxo P., Andrade M. F., Physical–chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 12199
- Brito J., Wurm F., Yaannez-Serrano A. M., de Assuncao J. V., Godoy J. M., Artaxo P., Vehicular emission ratios of VOCs in a megacity impacted by extensive ethanol use: results of ambient measurements in São Paulo, Brazil, *Environmental science & technology*, 2015, vol. 49, p. 11381
- Budisulistiorini S. H., Baumann K., Edgerton E. S., Bairai S. T., Mueller S., Shaw S. L., Knipping E. M., Gold A., Surratt J. D., Seasonal characterization of submicron aerosol chemical composition and organic aerosol sources in the southeastern United States: Atlanta, Georgia, and Look Rock, Tennessee, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, vol. 16, p. 5171
- Campello Torres P. H., Gonçalves D. A., Mendes de Almeida Collaço F., Lopes dos Santos K., Canil K., Cabral de Sousa Júnior W., Jacobi P. R., Vulnerability of the São Paulo Macro Metropolis to Droughts and Natural Disasters: Local to Regional Climate Risk Assessments and Policy Responses, *Sustainability*, 2021, vol. 13, p. 114
- Canagaratna M., Jayne J., Jimenez J., Allan J., Alfarra M., Zhang Q., Onasch T., Drewnick F., Coe H., Middlebrook A., et al., Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Mass spectrometry reviews*, 2007, vol. 26, p. 185

Canagaratna M. R., Jayne J. T., Ghertner D. A., Herndon S., Shi Q., Jimenez J. L., Silva P. J., Williams P., Lanni T., Drewnick F., Demerjian K. L., Kolb C. E., Worsnop D. R., Chase Studies of Particulate Emissions from in-use New York City Vehicles, *Aerosol Science and Technology*, 2004, vol. 38, p. 555

Canagaratna M. R., Jimenez J. L., Kroll J. H., Chen Q., Kessler S. H., Massoli P., Hildebrandt Ruiz L., Fortner E., Williams L. R., Wilson K. R., Surratt J. D., Donahue N. M., Jayne J. T., Worsnop D. R., Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: characterization, improved calibration, and implications, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, vol. 15, p. 253

Cançado J. E., Saldiva P. H., Pereira L. A., Lara L. B., Artaxo P., Martinelli L. A., Arbex M. A., Zanobetti A., Braga A. L., The impact of sugar cane–burning emissions on the respiratory system of children and the elderly, *Environmental health perspectives*, 2006, vol. 114, p. 725

Canonaco F., Crippa M., Slowik J. G., Baltensperger U., Prévôt A. S. H., SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, vol. 6, p. 3649

Capes G., Johnson B., McFiggans G., Williams P., Haywood J., Coe H., Aging of biomass burning aerosols over West Africa: Aircraft measurements of chemical composition, microphysical properties, and emission ratios, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2008, vol. 113

Cappa C. D., Lim C. Y., Hagan D. H., Coggon M., Koss A., Sekimoto K., de Gouw J., Onasch T. B., Warneke C., Kroll J. H., Biomass-burning-derived particles from a wide variety of fuels – Part 2: Effects of photochemical aging on particle optical and chemical properties, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, vol. 20, p. 8511

Carbone S., Saarikoski S., Frey A., Reyes F., Reyes P., Castillo M., Gramsch E., Oyola P., Jayne J., Worsnop D. R., et al., Chemical characterization of submicron aerosol particles in Santiago de Chile, *Aerosol Air Qual. Res.*, 2013, vol. 13, p. 462

- Carvalho V. S. B., Freitas E. D., Martins L. D., Martins J. A., Mazzoli C. R., de Fátima Andrade M., Air quality status and trends over the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil as a result of emission control policies, *Environmental Science & Policy*, 2015, vol. 47, p. 68
- Carvalho-Oliveira R., Amato-Lourenço L. F., Almeida P. S., Garcia B. B., Vieira W. K., Santana A., Godinho-Netto M. C. M., Carretero M. E., Saldiva P. H. N., Mauad T., Effects of long-standing exposure to heavy-duty diesel vehicle traffic on respiratory symptoms and airway inflammation in older adults, *Environmental Pollution*, 2021, vol. 268, p. 115893
- Castanho A., Artaxo P., Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study, *Atmospheric Environment*, 2001, vol. 35, p. 4889
- Castro L., Pio C., Harrison R. M., Smith D., Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmospheric Environment*, 1999, vol. 33, p. 2771
- Cavalli F., Viana M., Yttri K. E., Genberg J., Putaud J.-P., Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, vol. 3, p. 79
- CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Qualidade do Ar na Região Metropolitana de São Paulo e em Cubatão 1985, Disponível em: <http://https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>, Acessado em 21 de fevereiro de 2021, 1986
- CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Qualidade do Ar na Região Metropolitana de São Paulo e em Cubatão 1987, Disponível em: <http://https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>, Acessado em 21 de fevereiro de 2021, 1988
- CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Efeitos da operação rodízio/97 na qualidade do ar na região metropolitana de São Paulo - 1997, 1997
- CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Relatório de Qualidade do ar no estado de São Paulo 2003, Disponível em:

<http://https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>, Acessado em 21 de fevereiro de 2021, 2004

CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Qualidade do ar no estado de São Paulo 2010, Disponível em: <http://https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>, Acessado em 21 de fevereiro de 2021, 2011

CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Emissões veiculares no estado de São Paulo 2019, Série Relatórios, São Paulo, 2020a

CETESB Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2019, Série Relatórios, São Paulo, Disponível em: <http://https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/>, Acessado em 21 de fevereiro de 2021, 2020b

Che H., Zhang X., Wang Y., Zhang L., Shen X., Zhang Y., Ma Q., Sun J., Zhang Y., Wang T., Characterization and parameterization of aerosol cloud condensation nuclei activation under different pollution conditions, *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, p. 24497

Cheng Z., Jiang J., Chen C., Gao J., Wang S., Watson J. G., Wang H., Deng J., Wang B., Zhou M., et al., Estimation of aerosol mass scattering efficiencies under high mass loading: case study for the megacity of Shanghai, China, *Environmental science & technology*, 2015, vol. 49, p. 831

Chiarelli P. S., Pereira L. A. A., do Nascimento Saldiva P. H., Ferreira Filho C., Garcia M. L. B., Braga A. L. F., Martins L. C., The association between air pollution and blood pressure in traffic controllers in Santo André, São Paulo, Brazil, *Environmental research*, 2011, vol. 111, p. 650

Ching J., Kajino M., Aerosol mixing state matters for particles deposition in human respiratory system, *Scientific reports*, 2018, vol. 8, p. 1

Costabile F., Birmili W., S K., Tuch T., Wehner B., Wiedensohler A., Franck U., Koenig K., Sonntag A., Spatio-temporal variability and principal components of the particle number size distribution in an urban atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 2009

- Daellenbach K. R., Stefenelli G., Bozzetti C., Vlachou A., Fermo P., Gonzalez R., Piazzalunga A., Colombi C., Canonaco F., Hueglin C., Kasper-Giebl A., Jaffrezo J.-L., Bianchi F., Slowik J. G., Baltensperger U., El-Haddad I., Prévôt A. S. H., Long-term chemical analysis and organic aerosol source apportionment at nine sites in central Europe: source identification and uncertainty assessment, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, vol. 17, p. 13265
- de Sá S. S., Palm B. B., Campuzano-Jost P., Day D. A., Hu W., Isaacman-VanWertz G., Yee L. D., Brito J., Carbone S., Ribeiro I. O., Cirino G. G., Liu Y., Thalman R., Sedlacek A., Funk A., Schumacher C., Shilling J. E., Schneider J., Artaxo P., Goldstein A. H., Souza R. A. F., Wang J., McKinney K. A., Barbosa H., Alexander M. L., Jimenez J. L., Martin S. T., Urban influence on the concentration and composition of submicron particulate matter in central Amazonia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, vol. 18, p. 12185
- Dominutti P., Nogueira T., Fornaro A., Borbon A., One decade of VOCs measurements in São Paulo megacity: Composition, variability, and emission evaluation in a biofuel usage context, *Science of The Total Environment*, 2020, vol. 738, p. 139790
- Dominutti P. A., Nogueira T., Borbon A., de Fatima Andrade M., Fornaro A., One-year of NMHCs hourly observations in São Paulo megacity: meteorological and traffic emissions effects in a large ethanol burning context, *Atmospheric Environment*, 2016, vol. 142, p. 371
- Drinovec L., Močnik G., Zotter P., Prévôt A., Ruckstuhl C., Coz E., Rupakheti M., Sciare J., Müller T., Wiedensohler A., et al., The "dual-spot" Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2015, vol. 8, p. 1965
- Dumka U., Kaskaoutis D., Tiwari S., Safai P., Attri S., Soni V., Singh N., Mihalopoulos N., Assessment of biomass burning and fossil fuel contribution to black carbon concentrations in Delhi during winter, *Atmospheric Environment*, 2018, vol. 194, p. 93
- Ealo M., Alastuey A., Pérez N., Ripoll A., Querol X., Pandolfi M., Impact of aerosol particle sources on optical properties in urban, regional and remote areas in the north-western Mediterranean, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, vol. 18, p. 1149

EEA Towards zero pollution in Europe. EEA signals 2020, Publications Office Luxembourg, 2020

Feng Y., Ramanathan V., Kotamarthi V., Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation?, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 8607

Finlayson-Pitts B. J., Pitts Jr J. N., Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications. Elsevier, 1999

Freitas C., Bremner S. A., Gouveia N., Pereira L. A., Saldiva P. H., Internações e óbitos e sua relação com a poluição atmosférica em São Paulo, 1993 a 1997, *Revista de Saúde Pública*, 2004, vol. 38, p. 751

Freitas E. D. d., Circulações locais em São Paulo e sua influência sobre a dispersão de poluentes, Universidade de São Paulo, 2003, Tese de Doutorado

Fuzzi S., Baltensperger U., Carslaw K., Decesari S., Denier van der Gon H., Facchini M. C., Fowler D., Koren I., Langford B., Lohmann U., et al., Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs, *Atmospheric chemistry and physics*, 2015, vol. 15, p. 8217

George C., Ammann M., D'Anna B., Donaldson D., Nizkorodov S. A., Heterogeneous photochemistry in the atmosphere, *Chemical reviews*, 2015, vol. 115, p. 4218

Graham L. A., Belisle S. L., Baas C.-L., Emissions from light duty gasoline vehicles operating on low blend ethanol gasoline and E85, *Atmospheric Environment*, 2008, vol. 42, p. 4498

Guenther A., Jiang X., Heald C. L., Sakulyanontvittaya T., Duhl T., Emmons L., Wang X., The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions, *Geoscientific Model Development*, 2012, vol. 5, p. 1471

Hair J. F., Black W. C., Babin B. J., Anderson R. E., Tatham R. L., Análise multivariada de dados. Bookman editora, 2009

- Hama S., Cordell R., Monks P., Quantifying primary and secondary source contributions to ultrafine particles in the UK urban background, *Atmospheric Environment*, 2017, vol. 166, p. 62
- Hand J., Malm W., Review of aerosol mass scattering efficiencies from ground-based measurements since 1990, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, vol. 112
- Haslett S. L., Taylor J. W., Evans M., Morris E., Vogel B., Dajuma A., Brito J., Batenburg A. M., Borrmann S., Schneider J., et al., Remote biomass burning dominates southern West African air pollution during the monsoon, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, vol. 19, p. 15217
- Haywood J., , 2021 in , Climate change. Elsevier pp 645–659
- Hennigan C., Miracolo M., Engelhart G., May A., Presto A., Lee T., Sullivan A., McMeeking G., Coe H., Wold C., et al., Chemical and physical transformations of organic aerosol from the photo-oxidation of open biomass burning emissions in an environmental chamber, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, vol. 11, p. 7669
- Holanda B. A., Pöhlker M. L., Walter D., Saturno J., Sörgel M., Ditas J., Ditas F., Schulz C., Franco M. A., Wang Q., et al., Influx of African biomass burning aerosol during the Amazonian dry season through layered transatlantic transport of black carbon-rich smoke, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, vol. 20, p. 4757
- Hussain M., Madl P., Khan A., Lung deposition predictions of airborne particles and the emergence of contemporary diseases, Part-I, *Health*, 2011, vol. 2, p. 51
- Hussein T., Dal Maso M., Petaja T., Koponen I. K., Paatero P., Aalto P. P., Hameri K., Kulmala M., Evaluation of an automatic algorithm for fitting the particle number size distributions, *Boreal Environ. Res.*, 2005, vol. 10, p. 337–355
- IBGE Estimativas da população residente nos municípios brasileiros com data referência em 1º de julho de 2020, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (<https://www.ibge.gov.br>), Consultado em 8 de abril de 2021, 2020
- IPCC, 2019 Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems.

ISA Mananciais: diagnóstico e políticas habitacionais, editado por P. F. Santoro, L. N. Ferrara, and M. Whately., Disponível em: <https://www.socioambiental.org/sites/blog.socioambiental.org/files/publicacoes/10368.pdf>, Acessado em 15 de fevereiro de 2021, 2009

Jimenez J. L., Canagaratna M., Donahue N., Prevot A., Zhang Q., Kroll J. H., DeCarlo P. F., Allan J. D., Coe H., Ng N., et al., Evolution of organic aerosols in the atmosphere, Science, 2009, vol. 326, p. 1525

Kaskaoutis D., Grivas G., Stavroulas I., Liakakou E., Dumka U., Dimitriou K., Gerasopoulos E., Mihalopoulos N., In situ identification of aerosol types in Athens, Greece, based on long-term optical and on online chemical characterization, Atmospheric Environment, 2021, vol. 246, p. 118070

Kostenidou E., Karnezi E., Hite Jr. J. R., Bougiatioti A., Cerully K., Xu L., Ng N. L., Nenes A., Pandis S. N., Organic aerosol in the summertime southeastern United States: components and their link to volatility distribution, oxidation state and hygroscopicity, Atmospheric Chemistry and Physics, 2018a, vol. 18, p. 5799

Kostenidou E., Karnezi E., Hite Jr. J. R., Bougiatioti A., Cerully K., Xu L., Ng N. L., Nenes A., Pandis S. N., Organic aerosol in the summertime southeastern United States: components and their link to volatility distribution, oxidation state and hygroscopicity, Atmospheric Chemistry and Physics, 2018b, vol. 18, p. 5799

Kulmala M., Kontkanen J., Junninen H., Lehtipalo K., Manninen H. E., Nieminen T., Petäjä T., Sipilä M., Schobesberger S., Rantala P., et al., Direct observations of atmospheric aerosol nucleation, Science, 2013, vol. 339, p. 943

Kulmala M., Luoma K., Virkkula A., Petäjä T., Paasonen P., Kerminen V.-M., Nie W., Qi X., Shen Y., Chi X., et al., On the mode-segregated aerosol particle number concentration load: contributions of primary and secondary particles in Hyytiälä and Nanjing, Boreal Environment Research, 2016

Kumar P., de Fatima Andrade M., Ynoue R. Y., Fornaro A., Dias de Freitas E., Martins J., Martins L. D., Albuquerque T., Zhang Y., Morawska L., New directions: from biofuels

to wood stoves: the modern and ancient air quality challenges in the megacity of São Paulo, *Atmospheric Environment*, 2016, vol. 140, p. 364

Kumar P., Morawska L., Birmili W., Paasonen P., Hu M., Kulmala M., Harrison R. M., Norford L., Britter R., Ultrafine particles in cities, *Environment international*, 2014, vol. 66, p. 1

Lack D., Langridge J., On the attribution of black and brown carbon light absorption using the Ångström exponent, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 10535

Laing J. R., Jaffe D. A., Hee J. R., Physical and optical properties of aged biomass burning aerosol from wildfires in Siberia and the Western USA at the Mt. Bachelor Observatory, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, vol. 16, p. 15185

Lee J. E., Dubey M. K., Aiken A. C., Chylek P., Carrico C. M., Optical and Chemical Analysis of Absorption Enhancement by Mixed Carbonaceous Aerosols in the 2019 Woobury, AZ, Fire Plume, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2020, vol. 125, p. e2020JD032399

Lima F. D. M., Pérez-Martínez P. J., de Fatima Andrade M., Kumar P., de Miranda R. M., Characterization of particles emitted by pizzerias burning wood and briquettes: a case study at Sao Paulo, Brazil, *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, pp 1–14

Liñán-Abanto R. N., Peralta O., Salcedo D., Ruiz-Suárez L., Arnott P., Paredes-Miranda G., Alvarez-Ospina H., Castro T., Optical properties of atmospheric particles over an urban site in Mexico City and a peri-urban site in Queretaro, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2019, vol. 76, p. 201

Liu D., Whitehead J., Alfarra M. R., Reyes-Villegas E., Spracklen D. V., Reddington C. L., Kong S., Williams P. I., Ting Y.-C., Haslett S., et al., Black-carbon absorption enhancement in the atmosphere determined by particle mixing state, *Nature Geoscience*, 2017, vol. 10, p. 184

Lu Q., Zhao Y., Robinson A. L., Comprehensive organic emission profiles for gasoline, diesel, and gas turbine engines including intermediate and semi volatile organic compound emissions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, vol. 18, p. 17637

Luo L., Zhang Y.-Y., Xiao H.-Y., Xiao H.-W., Zheng N.-J., Zhang Z.-Y., Xie Y.-J., Liu C., Spatial distributions and sources of inorganic chlorine in PM_{2.5} across China in Winter, *Atmosphere*, 2019, vol. 10, p. 505

McMeeking G., Fortner E., Onasch T., Taylor J., Flynn M., Coe H., Kreidenweis S., Impacts of nonrefractory material on light absorption by aerosols emitted from biomass burning, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, vol. 119, p. 12

Manosalidis I., Stavropoulou E., Stavropoulos A., Bezirtzoglou E., Environmental and health impacts of air pollution: a review, *Frontiers in public health*, 2020, vol. 8

Marcilio I., Gouveia N., Quantifying the impact of air pollution on the urban population of Brazil, *Cadernos de saude publica*, 2007, vol. 23, p. S529

Marlier M. E., Jina A. S., Kinney P. L., DeFries R. S., Extreme air pollution in global megacities, *Current Climate Change Reports*, 2016, vol. 2, p. 15

Martins L. C., de Oliveira Latorre M. R. D., Saldiva P. H. N., Braga A. L. F., Air pollution and emergency room visits due to chronic lower respiratory diseases in the elderly: an ecological time-series study in São Paulo, Brazil, *Journal of occupational and environmental medicine*, 2002, vol. 44, p. 622

Martins L. C., Latorre M. d. R. D. d. O., Saldiva P. P. H. N., Braga A. L. F., Relação entre poluição atmosférica e atendimentos por infecção de vias aéreas superiores no município de São Paulo: avaliação do rodízio de veículos, *Revista Brasileira de Epidemiologia*, 2001, vol. 4, p. 220

Martins L. D., da Silva Júnior C. R., Solci M. C., Pinto J. P., Souza D. Z., Vasconcellos P., Guarieiro A. L. N., Guarieiro L. L. N., Sousa E. T., de Andrade J. B., Particle emission from heavy-duty engine fuelled with blended diesel and biodiesel, *Environmental monitoring and assessment*, 2012, vol. 184, p. 2663

Martins L. D., Hallak R., Alves R. C., de Almeida D. S., Squizzato R., Moreira C. A., Beal A., da Silva I., Rudke A., Martins J. A., et al., Long-range transport of aerosols from biomass burning over southeastern South America and their implications on air quality, *Aerosol and Air Quality Research*, 2018, vol. 18, p. 1734

Martins L. D., Wikuats C. F. H., Capucim M. N., de Almeida D. S., da Costa S. C., Albuquerque T., Carvalho V. S. B., de Freitas E. D., de Fátima Andrade M., Martins J. A., Extreme value analysis of air pollution data and their comparison between two large urban regions of South America, Weather and Climate Extremes, 2017, vol. 18, p. 44

Middlebrook A., Bahreini R., Jimenez J., Cana-Garatna M., Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data, *Aerosol Sci. Technol.*, 2011, vol. 46, p. 258

Miranda R., Tomaz E., Characterization of urban aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil, *Atmospheric Research - ATMOS RES*, 2008, vol. 87, p. 147

Miranda R. M. d., de Fatima Andrade M., Fornaro A., Astolfo R., de Andre P. A., Saldiva P., Urban air pollution: a representative survey of PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2012, vol. 5, p. 63

Mohr C., DeCarlo P. F., Heringa M. F., Chirico R., Slowik J. G., Richter R., Reche C., Alastuey A., Querol X., Seco R., Peñuelas J., Jiménez J. L., Crippa M., Zimmermann R., Baltensperger U., Prévôt A. S. H., Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, vol. 12, p. 1649

Monteiro dos Santos D., Emissões veiculares em São Paulo: quantificação de fontes com modelos receptores e caracterização do material carbonáceo., Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo. doi:10.11606/D.43.2015.tde-17072015-135624. Recuperado em 2021-05-06, de www.teses.usp.br, 2015, Tese de Doutorando

Monteiro dos Santos D., Brito J., Godoy J., Artaxo P., Ambient concentrations and insights on organic and elemental carbon dynamics in São Paulo, Brazil, *Atmospheric Environment*, 2016, vol. 144, p. 226

Monteiro dos Santos D., Rizzo L. V., Carbone S., Schlag P., Artaxo P., Physical and chemical properties of urban aerosols in São Paulo, Brazil: links between composition

and size distribution of submicron particles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, vol. 21, p. 8761

Monteiro dos Santos D., Rizzo L. V., Carbone S., Schlag P., Franco M. A., Morais F. G., Ponczek M., Machado L. A. T., Artaxo P., Organic aerosol association with particle size, absorption, and scattering properties in the São Paulo Macrometropolis, Em processo de submissão em *Atmospheric Environment*, 2021

Morgan W. T., Allan J. D., Bower K. N., Esselborn M., Harris B., Henzing J. S., Highwood E. J., Kiendler-Scharr A., McMeeking G. R., Mensah A. A., Northway M. J., Osborne S., Williams P. I., Krejci R., Coe H., Enhancement of the aerosol direct radiative effect by semi-volatile aerosol components: airborne measurements in North-Western Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, p. 8151

Müller T., Henzing J., Leeuw G. d., Wiedensohler A., Alastuey A., Angelov H., Bizjak M., Collaud Coen M., Engström J., Gruening C., et al., Characterization and intercomparison of aerosol absorption photometers: result of two intercomparison workshops, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2011, vol. 4, p. 245

Müller T., Laborde M., Kassell G., Wiedensohler A., Design and performance of a three-wavelength LED-based total scatter and backscatter integrating nephelometer, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2011, vol. 4, p. 1291

Murray C. J., Aravkin A. Y., Zheng P., Abbafati C., Abbas K. M., Abbasi-Kangevari M., Abd-Allah F., Abdelalim A., Abdollahi M., Abdollahpour I., et al., Global burden of 87 risk factors in 204 countries and territories, 1990–2019: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2019, *The Lancet*, 2020, vol. 396, p. 1223

Nakagawa L., Comaru F. d. A., Trigoso F. B. M., Study of the effects on air quality and human health in the operation of thermal power plants in heavily urbanized regions: the case of Ute Piratininga, SP; Estudo dos efeitos na qualidade do ar e na saúde humana do funcionamento de usinas termoelettricas em regiões intensamente urbanizadas: o caso da Ute Piratininga, SP, 2010

Negrete B. R., da Costa Rosa C., Ikeuti D. H., Delena P. J., de Borba T. M., Braga A.

L. F., Poluição atmosférica e internações por insuficiência cardíaca congestiva em adultos e idosos em Santo André (SP), Arquivos Brasileiros de Ciências da Saúde, 2010, vol. 35

Ng N., Herndon S., Trimborn A., Croteau P., Onasch T., Sueper D., Worsnop D., Zhang Q., Sun Y., Jayne J., An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol, *Aerosol Science and Technology - AEROSOL SCI TECH*, 2011, vol. 45, p. 780

Ng N. L., Canagaratna M. R., Zhang Q., Jimenez J. L., Tian J., Ulbrich I. M., Kroll J. H., Docherty K. S., Chhabra P. S., Bahreini R., Murphy S. M., Seinfeld J. H., Hildebrandt L., Donahue N. M., DeCarlo P. F., Lanz V. A., Prévôt A. S. H., Dinar E., Rudich Y., Worsnop D. R., Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, p. 4625

Oliveira B. F. A. d., Ignotti E., Hacon S. S., A systematic review of the physical and chemical characteristics of pollutants from biomass burning and combustion of fossil fuels and health effects in Brazil, *Cadernos de saude publica*, 2011, vol. 27, p. 1678

Orsini C., Boueres L., A PIXE system for air pollution studies in South America, *Nuclear Instruments and Methods*, 1977, vol. 142, p. 27

Orsini C., Netto P. A., Tabacniks M. H., Preliminary data on atmospheric aerosol of the Amazon Basin, *Atmospheric Environment (1967)*, 1982, vol. 16, p. 2177

Orsini C., Tabacniks M., Artaxo P., Andrade M., Kerr A., Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil, *Atmospheric Environment (1967)*, 1986, vol. 20, p. 2259

Paatero P., Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, 1997, vol. 37, p. 23

Paatero P., The Multilinear Engine—A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model, *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 1999, vol. 8, p. 854

- Paatero P., Tapper U., Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 1994, vol. 5, p. 111
- Pamplona Y. d. A. P., Arbex M. A., Braga A. L. F., Pereira L. A. A., Martins L. C., Relationship between air pollution and hospitalizations for congestive heart failure in elderly people in the city of São Paulo, *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, vol. 27, p. 18208
- Pasternak S., Bóguis L. M., Macrometrópole paulista: estrutura sócio-ocupacional e tipologia dos municípios-Mudanças na primeira década dos anos 2000, *Revista Brasileira de Estudos Urbanos e Regionais*, 2019, vol. 21, p. 431
- Pereira G. M., Teinilä K., Custódio D., Gomes Santos A., Xian H., Hillamo R., Alves C. A., Bittencourt de Andrade J., Olímpio da Rocha G., Kumar P., Balasubramanian R., Andrade M. D. F., de Castro Vasconcellos P., Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, vol. 17, p. 11943
- Pereira L. A., Loomis D., Conceicao G. M., Braga A. L., Arcas R. M., Kishi H. S., Singer J. M., Böhm G. M., Saldiva P. H., Association between air pollution and intrauterine mortality in São Paulo, Brazil., *Environmental health perspectives*, 1998, vol. 106, p. 325
- Petzold A., Schönlinner M., Multi-angle absorption photometry—a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon, *Journal of Aerosol Science*, 2004, vol. 35, p. 421
- Pio C., Cerqueira M., Harrison R. M., Nunes T., Mirante F., Alves C., Oliveira C., de la Campa A. S., Artíñano B., Matos M., OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon, *Atmospheric Environment*, 2011, vol. 45, p. 6121
- Reyes-Villegas E., Green D. C., Priestman M., Canonaco F., Coe H., Prévôt A. S. H., Allan J. D., Organic aerosol source apportionment in London 2013 with ME-2: exploring the solution space with annual and seasonal analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, vol. 16, p. 15545

- Riemer N., Ault A., West M., Craig R., Curtis J., Aerosol mixing state: measurements, modeling, and impacts, *Reviews of Geophysics*, 2019, vol. 57, p. 187
- Rizzo L. V., Artaxo P., Müller T., Wiedensohler A., Paixão M., Cirino G. G., Arana A., Swietlicki E., Roldin P., Fors E. O., Wiedemann K. T., Leal L. S. M., Kulmala M., Long term measurements of aerosol optical properties at a primary forest site in Amazonia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 2391
- Rizzo L. V., Correia A. L., Artaxo P., Procópio A. S., Andreae M. O., Spectral dependence of aerosol light absorption over the Amazon Basin, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, vol. 11, p. 8899
- Rizzo L. V., Roldin P., Brito J., Backman J., Swietlicki E., Krejci R., Tunved P., Petäjä T., Kulmala M., Artaxo P., Multi-year statistical and modeling analysis of submicrometer aerosol number size distributions at a rain forest site in Amazonia, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, vol. 18, p. 10255
- Romano S., Perrone M., Pavese G., Esposito F., Calvello M., Optical properties of PM2.5 particles Results from a monitoring campaign in southeastern Italy, *Atmospheric Environment*, 2019, vol. 203
- Russell P. B., Kacenelenbogen M., Livingston J. M., Hasekamp O. P., Burton S. P., Schuster G. L., Johnson M. S., Knobelspiesse K. D., Redemann J., Ramachandran S., et al., A multiparameter aerosol classification method and its application to retrievals from spaceborne polarimetry, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, vol. 119, p. 9838
- Saarikoski S., Reyes F., Vázquez Y., Tagle M., Timonen H., Aurela M., Carbone S., Worsnop D., Hillamo R., Oyola P., Characterization of submicron aerosol chemical composition and sources in the coastal area of Central Chile, *Atmospheric Environment*, 2019, vol. 199, p. 391
- Saldiva P. H., King M., Delmonte V., Macchione M., Parada M., Daliberto M., Sakae R., Criado P., Parada P., Zin W., et al., Respiratory alterations due to urban air pollution: an experimental study in rats, *Environmental Research*, 1992, vol. 57, p. 19

Saldiva P. H., Lichtenfels A., Paiva P., Barone I., Martins M., Massad E., Pereira J., Xavier V., Singer J., Bohm G., Association between air pollution and mortality due to respiratory diseases in children in São Paulo, Brazil: a preliminary report, Environmental research, 1994, vol. 65, p. 218

Saldiva P. H., Pope III C. A., Schwartz J., Dockery D. W., Lichtenfels A. J., Salge J. M., Barone I., Bohm G. M., Air pollution and mortality in elderly people: a time-series study in São Paulo, Brazil, Archives of Environmental Health: An International Journal, 1995, vol. 50, p. 159

Salvo A., Brito J., Artaxo P., Geiger F. M., Reduced ultrafine particle levels in São Paulo's atmosphere during shifts from gasoline to ethanol use, Nature communications, 2017, vol. 8, p. 1

Sánchez-Ccoyllo O. R., Dias P. S., de Fátima Andrade M., Freitas S. R., Determination of O₃, CO-and PM 10-transport in the metropolitan area of São Paulo, Brazil through synoptic-scale analysis of back trajectories, Meteorology and Atmospheric Physics, 2006, vol. 92, p. 83

Sandradewi J., Prévôt A. S., Szidat S., Perron N., Alfarra M. R., Lanz V. A., Weingartner E., Baltensperger U., Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter, Environmental science & technology, 2008, vol. 42, p. 3316

Santana J. C. C., Miranda A. C., Yamamura C. L. K., Silva Filho S. C. d., Tambourgi E. B., Lee Ho L., Berssaneti F. T., Effects of air pollution on human health and costs: Current situation in São Paulo, Brazil, Sustainability, 2020, vol. 12, p. 4875

Savóia E. J. L., Potencial de Tradescantia pallida cv. Pupurea para acumular metais pesados oriundos da poluição atmosférica particulada na região do grande ABC paulista, Instituto de Botânica, 2013, Tese de Doutorado

Schuch D., de Freitas E. D., Espinosa S. I., Martins L. D., Carvalho V. S. B., Ramin B. F., Silva J. S., Martins J. A., de Fatima Andrade M., A two decades study on ozone variability and trend over the main urban areas of the São Paulo state, Brazil, Environmental Science and Pollution Research, 2019, vol. 26, p. 31699

- Seinfeld J. H., Pandis S. N., Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. John Wiley & Sons, 2016
- Shamjad P., Tripathi S., Thamban N. M., Vreeland H., Refractive index and absorption attribution of highly absorbing brown carbon aerosols from an urban Indian City-Kanpur, *Scientific reports*, 2016, vol. 6, p. 1
- Shrivastava M., Cappa C. D., Fan J., Goldstein A. H., Guenther A. B., Jimenez J. L., Kuang C., Laskin A., Martin S. T., Ng N. L., et al., Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing, *Reviews of Geophysics*, 2017, vol. 55, p. 509
- Smith D. M., Fiddler M. N., Pokhrel R. P., Bililign S., Laboratory studies of fresh and aged biomass burning aerosol emitted from east African biomass fuels – Part 1: Optical properties, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, vol. 20, p. 10149
- Squizzato R., Nogueira T., Martins L. D., Martins J. A., Astolfo R., Machado C. B., de Fatima Andrade M., de Freitas E. D., Beyond megacities: tracking air pollution from urban areas and biomass burning in Brazil, *npj Climate and Atmospheric Science*, 2021, vol. 4, p. 1
- Stavroulas I., Bougiatioti A., Grivas G., Paraskevopoulou D., Tsagkaraki M., Zarmpas P., Liakakou E., Gerasopoulos E., Mihalopoulos N., Sources and processes that control the submicron organic aerosol composition in an urban Mediterranean environment (Athens): a high temporal-resolution chemical composition measurement study, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, vol. 19, p. 901
- Stevens R., Dastoor A., A review of the representation of aerosol mixing state in atmospheric models, *Atmosphere*, 2019, vol. 10, p. 168
- Sun J. Y., Wu C., Wu D., Cheng C., Li M., Li L., Deng T., Yu J. Z., Li Y. J., Zhou Q., et al., Amplification of black carbon light absorption induced by atmospheric aging: temporal variation at seasonal and diel scales in urban Guangzhou, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, vol. 20, p. 2445
- Sun Y.-L., Zhang Q., Schwab J. J., Demerjian K. L., Chen W.-N., Bae M.-S., Hung H.-M., Hogrefe O., Frank B., Rattigan O. V., Lin Y.-C., Characterization of the sources and

- processes of organic and inorganic aerosols in New York city with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, vol. 11, p. 1581
- Tao J., Zhang Z., Wu Y., Zhang L., Wu Z., Cheng P., Li M., Chen L., Zhang R., Cao J., Impact of particle number and mass size distributions of major chemical components on particle mass scattering efficiency in urban Guangzhou in southern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, vol. 19, p. 8471
- Targino A. C., Harrison R. M., Krecl P., Glantz P., de Lima C. H., Beddows D., Surface ozone climatology of South Eastern Brazil and the impact of biomass burning events, *Journal of environmental management*, 2019, vol. 252, p. 109645
- Tresmondi A. C. C. D. L., Tomaz E., Air pollution and the influence of sources on Paulinia (Brazil) and surroundings, *International journal of environment and pollution*, 2004, vol. 22, p. 490
- Tröstl J., Chuang W. K., Gordon H., Heinritzi M., Yan C., Molteni U., Ahlm L., Frege C., Bianchi F., Wagner R., et al., The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere, *Nature*, 2016, vol. 533, p. 527
- Ulbrich I., Canagaratna M., Zhang Q., Worsnop D., Jimenez J., Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, vol. 9, p. 2891
- UN, 2018 United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division
- Varghese S. K., Gangamma S., Particle deposition in human respiratory system: deposition of concentrated hygroscopic aerosols, *Inhalation Toxicology*, 2009, vol. 21, p. 619
- Wang X., Heald C. L., Sedlacek A. J., Sá S. S. d., Martin S. T., Alexander M. L., Watson T. B., Aiken A. C., Springston S. R., Artaxo P., Deriving brown carbon from multiwavelength absorption measurements: method and application to AERONET and Aethalometer observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, vol. 16, p. 12733
- Weingartner E., Saathoff H., Schnaiter M., Streit N., Bitnar B., Baltensperger U., Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers, *Journal of Aerosol Science*, 2003, vol. 34, p. 1445

WHO World health statistics 2020: monitoring health for the SDGs, sustainable development goals. WHO Publications, World Health Organization Geneva, 2020

Wu H., Taylor J. W., Langridge J. M., Yu C., Allan J. D., Szpek K., Cotterell M. I., Williams P. I., Flynn M., Barker P., et al., Rapid transformation of ambient absorbing aerosols from West African biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 2021, pp 1–37

Young D. E., Kim H., Parworth C., Zhou S., Zhang X., Cappa C. D., Seco R., Kim S., Zhang Q., Influences of emission sources and meteorology on aerosol chemistry in a polluted urban environment: results from DISCOVER-AQ California, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, vol. 16, p. 5427

Zhang Q., Alfarra M. R., Worsnop D. R., Allan J. D., Coe H., Canagaratna M. R., Jimenez J. L., Deconvolution and Quantification of Hydrocarbon-like and Oxygenated Organic Aerosols Based on Aerosol Mass Spectrometry, *Environmental Science & Technology*, 2005, vol. 39, p. 4938

Zhang Y., Favez O., Canonaco F., Liu D., Mocnik G., Amodeo T., Sciare J., Prevot A., Gros V., Albinet A., Evidence of major secondary organic aerosol contribution to lensing effect black carbon absorption enhancement, *npj Climate and Atmospheric Science*, 2018, vol. 1

Zhang Y., Favez O., Petit J.-E., Canonaco F., Truong F., Bonnaire N., Crenn V., Amodeo T., Prévôt A. S. H., Sciare J., Gros V., Albinet A., Six-year source apportionment of submicron organic aerosols from near-continuous highly time-resolved measurements at SIRTA (Paris area, France), *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, vol. 19, p. 14755

Zhu T., Melamed M., Parrish D., Gauss M., Klenner L. G., Lawrence M., Konare A., Lioussse C., Impacts of megacities on air pollution and climate, WMO, Geneva, 2012

Apêndice

Apêndice A

Artigos científicos publicados/em processo de submissão

1. Monteiro dos Santos, D., Rizzo, L. V., Carbone, S., Schlag, P., & Artaxo, P. (2021). Physical and chemical properties of urban aerosols in São Paulo, Brazil: Links between composition and size distribution of submicron particles. Artigo publicado em *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(11), 8761-8773.
2. Brito, J., Carbone, S., Monteiro dos Santos, D. A., Dominutti, P., de Oliveira Alves, N., Rizzo, L. V., & Artaxo, P. (2018). Disentangling vehicular emission impact on urban air pollution using ethanol as a tracer. Artigo publicado em *Scientific reports*, 8(1), 1-10.
3. Monteiro dos Santos, D. A., Brito, J. F., Godoy, J. M., & Artaxo, P. (2016). Ambient concentrations and insights on organic and elemental carbon dynamics in São Paulo, Brazil. Artigo publicado em *Atmospheric Environment*, 144, 226-233.
4. Monteiro dos Santos, D., Rizzo, L. V., Carbone, S., Schlag, P., Franco, M. A., Morais, F. G., Ponczek, M., Machado L. A. T. & Artaxo, P. (2021). Organic aerosol association with particle size, absorption, and scattering properties in the São Paulo Macrometropolis. Artigo em processo de submissão em *Atmospheric Environment*.
5. Ponczek, M., Franco, M. A. M., Carbone, S., Rizzo, L. V., Monteiro dos Santos, D., Morais, F. G., Duarte, A., Barbosa, H. M. J. & Artaxo, P. (2021). Linking chemical composition and optical properties of biomass burning aerosols in Amazonia. Artigo submetido em *Environmental Science: Atmospheres, Royal Society of Chemistry*.

Apêndice B

Participação em eventos científicos

1. 2^a Reunião Científica do Projeto SOS-CHUVA. Reunião científica realizada no dia 1 de Dezembro de 2017, em Campinas-SP. Apresentação Oral. Título do trabalho apresentado: Caracterização química de partículas submicrométricas e aporte de fontes da componente orgânica no município de Campinas, SP.
2. 10th International Aerosol Conference (IAC). Conferência realizada entre 2 e 7 de Setembro de 2018, em St. Louis, Missouri, Estados Unidos. Título do trabalho apresentado: "Primary Sources and Secondary Formation of Organic Aerosols in Diadema, São Paulo, Brazil."
3. 18th World Clean Air Congress. Congresso realizado entre 23 de Setembro e 27 de Setembro de 2019, em Istambul, Turquia. Título do trabalho apresentado: "Physical properties and chemical characterization of submicron particles in the region of Campinas, São Paulo, Brazil."
4. AGU Fall Meeting 2019. Conferência realizada entre 9 e 13 de Dezembro de 2019, em São Francisco, Califórnia, Estados Unidos. Título do trabalho apresentado: Relationships between secondary organic aerosol and physical properties of submicron particles over the São Paulo macro metropolis, Brazil.
5. AGU Fall Meeting 2020. Conferência realizada entre 1 e 17 de Dezembro de 2020, online. Título do trabalho apresentado: Relationships between chemical composition and optical properties of submicron aerosol particles in São Paulo, Brazil.
6. School of Atmospheric Measurements in Latin America and the Caribbean: Atmospheric Particles and Reactive Gases (SAMLAC). Escola avançada realizada entre

- 12 e 17 de Novembro de 2018, em San Juan, Porto Rico.
7. 2019 - European Research Course of Atmospheres (ERCA). Escola avançada realizada entre 6 de Janeiro e 2 de Fevereiro de 2019, em Grenoble, França.
 8. Sao Paulo School of Advanced Science on Atmospheric Aerosols: Properties, Measurements, Modeling, and Effects on Climate and Health. Escola avançada realizada entre 22 de Julho e 2 de Agosto de 2019, em São Paulo, Brasil.

Apêndice C

Artigo 1 - Physical and chemical properties of urban aerosols in São Paulo, Brazil: Links between composition and size distribution of submicron particles (2021).

Monteiro dos Santos, D., Rizzo, L. V., Carbone, S., Schlag, P., & Artaxo, P. (2021) Physical and chemical properties of urban aerosols in São Paulo, Brazil: Links between composition and size distribution of submicron particles. Artigo publicado em *Atmospheric Chemistry and Physics*, 21(11), 8761-8773.



Physical and chemical properties of urban aerosols in São Paulo, Brazil: links between composition and size distribution of submicron particles

Djacinto Monteiro dos Santos¹, Luciana Varanda Rizzo², Samara Carbone³, Patrick Schlag^{1,a}, and Paulo Artaxo¹

¹Institute of Physics, University of São Paulo, São Paulo, Brazil

²Instituto de Ciências Ambientais, Químicas e Farmacêuticas, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, São Paulo, Brazil

³Federal University of Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, Brazil

^anow at: Shimadzu Deutschland GmbH, 47269 Duisburg, Germany

Correspondence: Djacinto Monteiro dos Santos (djunior@if.usp.br)

Received: 2 June 2020 – Discussion started: 25 January 2021

Revised: 22 April 2021 – Accepted: 10 May 2021 – Published: 10 June 2021

Abstract. In this work, the relationships between size and composition of submicron particles (PM_1) were analyzed at an urban site in the Metropolitan Area of São Paulo (MASP), a megacity with about 21 million inhabitants. The measurements were carried out from 20 December 2016 to 15 March 2017. The chemical composition was measured with an Aerodyne Aerosol Chemical Speciation Monitor and size distribution with a TSI Scanning Mobility Particle Sizer 3082. PM_1 mass concentrations in the MASP had an average mass concentration of $11.4 \mu\text{g m}^{-3}$. Organic aerosol (OA) dominated the PM_1 composition (56 %), followed by sulfate (15 %) and equivalent black carbon (eBC, 13 %). Four OA classes were identified using positive matrix factorization: oxygenated organic aerosol (OOA, 40 % of OA), biomass burning organic aerosol (BBOA, 13 %), and two hydrocarbon-like OA components (a typical HOA related to vehicular emissions (16 %) and a second HOA (21 %) representing a mix of anthropogenic sources). Particle number concentrations averaged $12\,100 \pm 6\,900 \text{ cm}^{-3}$, dominated by the Aitken mode. The accumulation mode increased under relatively high- PM_1 conditions, suggesting an enhancement of secondary organic aerosol (SOA) production. Conversely, the contribution of nucleation-mode particles was less dependent on PM_1 levels, consistent with vehicular emissions. The relationship between aerosol size modes and PM_1 composition was assessed by multilinear regression (MLR) models. Secondary inorganic aerosols were partitioned between Aitken and accumulation modes, related to condensation par-

ticle growth processes. Submicron mass loading in the accumulation mode was mostly associated with highly oxidized OOA and also traffic-related emissions. To the authors' knowledge, this is the first work that uses the MLR methodology to estimate the chemical composition of the different aerosol size modes. The chemical composition with size-dependent PM provides innovative information on the properties of both primary and secondary organic aerosols, as well as inorganic aerosols in a complex urban environment. The results emphasize the relevance of vehicular emissions to the air quality at MASP and highlight the key role of secondary processes on the PM_1 ambient concentrations in the region since 56 % of PM_1 mass loading was attributed to SOA and secondary inorganic aerosol.

1 Introduction

Air pollution has become a major problem in large urban conglomerates, particularly in megacities with a population exceeding 10 million inhabitants (Fuzzi et al., 2015). In these megacities, industrial and vehicular emissions are generally the main air pollution sources (Beirle et al., 2011; Zhu et al., 2012). The Metropolitan Area of São Paulo (MASP) is the largest South American megacity, with a population of about 21 million inhabitants (IBGE, 2021), an area of 7947 km^2 comprising 39 municipalities, and a fleet of 8 million vehicles. An important characteristic of the Brazilian vehicle

fleet is that gasohol with 24 % ethanol and pure ethanol are the main fuels, making Brazil, and especially the MASP, a unique case of large-scale biofuel usage worldwide. Successful public policies for controlling and monitoring industrial and vehicular pollutant sources have been implemented over recent decades in the MASP, leading to positive impacts in reducing the emission of primary pollutants to the atmosphere (Andrade et al., 2017). However, many uncertainties are still found on the effect of emission reduction policies on the concentration of secondary pollutants, for example, ozone and secondary aerosols.

Aerosol particles have recognized effects on human health (Cohen et al., 2017) and affect the Earth's radiation budget (Boucher et al., 2013). However, the knowledge of the dynamics of physicochemical properties of submicron particles remains limited. The chemical composition and the size distribution of ambient aerosol are key parameters concerning its optical properties (Romano et al., 2019), ability to act as cloud condensation nuclei (CCN) (Che et al., 2016), and deposition efficiency into the human respiratory tract (Ching and Kajino, 2018). Furthermore, aerosol properties range widely in the atmosphere as a result of interaction between local and regional sources (Costabile et al., 2009) and atmospheric processing (Jimenez et al., 2009). Therefore, a current scientific effort is the characterization of the mechanisms of aerosol production and aging under ambient conditions, in particular the formation of secondary organic aerosols (SOA).

Source apportionment studies carried out at MASP (Castanho and Artaxo, 2001; Andrade et al., 2012; Pereira et al., 2017; de Miranda et al., 2018) have shown that vehicle traffic, resuspended soil dust, and secondary processes are the main sources of $\text{PM}_{2.5}$ in the region. Although such studies have provided novel knowledge about the main air pollution sources in MASP, most of them derived from filter-based offline chemical analyses. Low-time-resolution offline measurements are unable to describe the dynamic of the sources and processes of urban aerosols. To our knowledge, Brito et al. (2018) were the only ones to report high-resolution measurements of chemical composition of submicron particles recently in the MASP, so that conducting further studies in the region is fundamental for a better understanding of such dynamic processes.

Herein, near-real-time PM_1 chemical composition was evaluated, including black carbon, inorganic aerosols, and chemical classes of organic aerosol, using positive matrix factorization (PMF). Furthermore, the relationships between aerosol chemical composition and particle number size distribution (PNSD) were investigated by using a multilinear regression (MLR) approach. The results presented here provide innovative insights into the association between sources and processes governing physical–chemical properties of atmospheric aerosol in a megacity largely impacted by traffic emissions and extensive biofuel usage.

2 Methodology

2.1 Sampling site and measurements

An aerosol and trace gas monitoring station was operated at one of the municipalities of the Metropolitan Area of São Paulo (MASP), at the Federal University of São Paulo (UNIFESP, $23^{\circ}43'8''$ S, $46^{\circ}37'40''$ W, 769 m above mean sea level) in Diadema city (Fig. 1). The municipality of Diadema is located 20 km southeast from São Paulo downtown in a region characterized by high population density and strong vehicular impact, besides emissions from industrial activities and proximity to preserved Atlantic forest areas. The combination of different anthropogenic and biogenic emissions results in complex physicochemical processes that promote the formation of SOA and ozone.

The measurements were carried out from 20 December 2016 to 15 March 2017, comprising 105 d of data acquisition. Trace gas analyzers Thermo 49i and Thermo 43i were used to monitor the concentration of trace gases O_3 and SO_2 , respectively. NO_2 concentration was monitored using a cavity attenuated phase shift (CAPS, Aerodyne Research Inc.) analyzer. Submicron particle number size distributions (PNSD) in the range 10–450 nm were measured every 2 min, using TSI-SMPM Model 3082, associated with TSI-CPC Model 3772. Particle absorption coefficients were measured at 637 nm using a Thermo Scientific Model 5012 MAAP (multi-angle absorption photometer), compensated by a +5 % factor and converted to equivalent black carbon (eBC) mass concentration assuming a mass absorption efficiency value of $6.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Müller et al., 2011).

The chemical composition of non-refractory submicron aerosol was measured using a quadrupole aerosol chemical speciation monitor (Q-ACSM, Aerodyne Research Inc.), described in detail by Ng et al. (2011a). Briefly, aerosol particles are sampled using a $\text{PM}_{2.5}$ cyclone inlet and focused through an aerodynamic lens forming a narrow particle beam, which is transmitted into the detection chamber under a high vacuum onto a 600°C vaporizer. According to Ng et al. (2011a) the aerodynamic lens used in the Q-ACSM has a high transmission efficiency in the aerodynamic diameter range 70–500 nm. Non-refractory material is flash-vaporized and ionized by electron impact at 70 eV. According to their mass-to-charge ratio (m/z), the fragments are analyzed in the quadrupole spectrometer. In this study, an averaging interval of 30 min was adopted. The collection efficiency (CE, defined as the ratio of the mass of particles detected by the instrument to the mass of particles introduced in the inlet) was calculated using the parametrization of Middlebrook et al. (2011) and resulted in an average of 0.45 ± 0.01 . The transmission of the ACSM lens makes the instrument measure particles from 70 nm to about 900 nm, normally referred to as PM_1 . Detection limits of ACSM were calculated as 3 times the average noise level, using data of ambient air sampled through a HEPA filter. For 30 min of averaging time, the 3σ

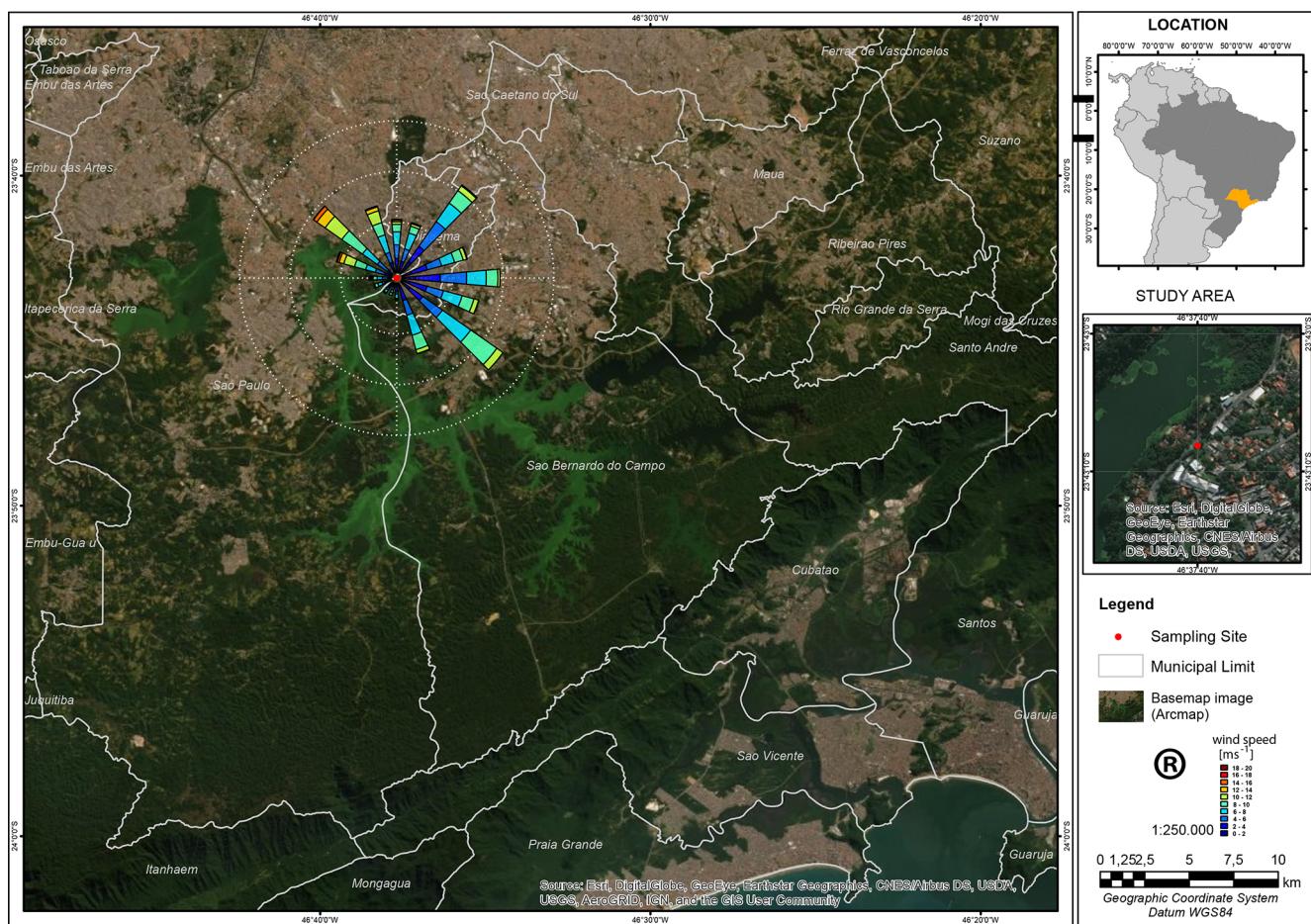


Figure 1. Map of Brazil indicating São Paulo state and showing a detailed view of the sampling site (red point), located in the southeastern part of the MASP in Diadema city. Source: Esri, DigitalGlobe, GeoEye, Earthstar Geographics, CNES/Airbus DS, USDA, USGS, AeroGRID, IGN, and the GIS User Community. Wind rose during the campaign was calculated from data from the Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences of the University of São Paulo (IAG) meteorological station.

detection limits for chloride, ammonium, nitrate, organics, and sulfate are 0.03, 0.36, 0.03, 0.57, and $0.09 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively.

Ambient aerosols were sampled under dry conditions ($\text{RH} < 40\%$) using a nafion dryer, and concentrations were compensated for standard temperature and pressure conditions (1013.25 mbar; 273.15 K). Aerosol and trace gas measurements were averaged in periods of 30 min. Meteorological parameters (wind speed, wind direction, temperature, RH, solar radiation, and precipitation) were provided by the Institute of Astronomy, Geophysics and Atmospheric Sciences of the University of São Paulo (IAG) meteorological station ($23^{\circ}39'02.61''\text{S}, 46^{\circ}37'18.55''\text{W}$), 10 km north from the sampling site.

2.2 Identification of OA components with positive matrix factorization (PMF)

Positive matrix factorization (PMF) is a statistical model that uses weighted least-square fitting for factor analysis (Paatero and Tapper, 1994; Paatero, 1997). It uses a bilinear factor analytic model defined in matrix notation as follows:

$$\mathbf{X} = \mathbf{GF} + \mathbf{E}, \quad (1)$$

where \mathbf{X} denotes the matrix of the measured values; \mathbf{G} and \mathbf{F} are matrices computed by the model that represent the scores and loading, respectively; and \mathbf{E} is the residual matrix, made up of the elements e_{ij} . For the ACSM and AMS (aerosol mass spectrometer) data, the measured organic mass spectra are apportioned in terms of source- and process-related components (Zhang et al., 2011). In this case, the columns j in \mathbf{X} are the m/z ratios and each row i represents a single mass spectrum, \mathbf{G} represents the time series and \mathbf{F} the profile mass spectrum for the p factors computed by the algorithm. The

model adjusts \mathbf{G} and \mathbf{F} using a least-squares algorithm that iteratively minimizes the quantity Q , defined as the sum of the squared residuals weighted by their respective uncertainties:

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

where σ_{ij} is the uncertainty for each element in the matrix \mathbf{X} . An IGOR™-based source finder (Canonaco et al., 2013; Sofi) with a multilinear engine algorithm (Paatero, 1999; ME-2) was used to prepare the data, estimate error, execute the analysis, and evaluate the results.

2.3 Multilinear regression (MLR) model

An analysis of the relationship between chemical composition and size distribution was performed using a multilinear regression (MLR) model. Previous studies have applied the MLR model to estimate aerosol mass scattering and extinction efficiencies, and for source apportionment of optical properties (Ealo et al., 2018). A linear regression model describes the relationship between a dependent variable, y , and one or more independent variables, x . The dependent variable is also called the response variable, and independent variables are also called explanatory or predictor variables. The MLR model is as follows:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{i1} + \beta_2 x_{i2} + \dots + \beta_p x_{ip} + \epsilon_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (3)$$

where y_i is the i th observation of the response variable, β_j is the j th coefficient, β_0 is the constant term in the model, x_{ij} is the i th observation on the j th predictor variable, $j = 1, \dots, p$, and ϵ_i is the i th error term.

For the MLR model, the time series of PM_{1} chemical constituents (i.e., eBC, inorganic species, and OA PMF-derived chemical classes) were used as dependent variables, and the volume of particle size modes were taken as predictors. Initially, we use the volume of nucleation, Aitken, and accumulation modes as independent variables in the model. However, the chemical mass balance has been violated for the nucleation mode, suggesting that more particles in the nucleation model are required by MLR than actual measurement. This effect is caused by the fact that the nucleation mode (local maximum at 22.5 nm) is out of the particle size range measured by the ACSM (75–650 nm). Taking this into account, we modified the model, using Aitken and accumulation modes as predictors. Since the nucleation mode represents only a small fraction of the aerosol volume (< 0.5 %), it is reasonable to explain the PM mass concentration based on these two modes. Volume size distribution was used in MLR calculations since it represents the accumulation and Aitken modes better than number size distribution.

For MLR analysis, intercept (constant term in the model) was set to 0, as it holds no physical significance for the mass attribution. Since the presence of multicollinearity (i.e., correlation between predictors) can adversely affect results

Table 1. Summarized statistics of meteorological data and mixing ratios of trace gases from 20 December 2016 to 15 March 2017. Statistics includes mean concentration, SD (σ), median, and interquartile interval (IQ).

Variables (and units)	Mean (and σ)	Median (and IQ)
RH (%)	79 (16)	85 (68–92)
Air temperature (°C)	23.0 (3.6)	22.1 (20.5–25.4)
Midday O ₃ (ppb)	43.5 (19.8)	40.6 (29.0–55.0)
NO ₂ (ppb)	13.2 (8.9)	11.2 (5.9–18.8)
SO ₂ (ppb)	0.61 (0.85)	0.36 (0.19–0.67)

in an MLR, the variance inflation factor (VIF; Hair et al., 2006) was determined. The VIF is a means of detecting multicollinearities between the independent variables of a model. If the VIF > 10, the multicollinearity is high and the variable should be excluded (Hair et al., 2006). A fit linear regression model was performed using the fitlm function for MATLAB 2015a by using a standard least-squares fit.

3 Results and discussion

3.1 Meteorology and trace gases

The campaign was carried out during the Southern Hemisphere spring–summer, with an average (\pm SD) air temperature of 23.0 ± 3.5 °C, varying from 14 to 33 °C. RH was 79.6 ± 15.7 %, on average (Table 1). The monthly accumulated precipitation ranged between 140 and 370 mm. The wind rose (Fig. 1) indicates dominant winds from the northeast, northwest, and southeast along the measurement period.

Average mixing ratios of trace gases are shown in Table 1. The midday O₃ (averaged between 10:00–18:00 LT) peak was 43.5 ppb, comparable to the measurements at the Ibirapuera Park, one of the areas of MASP that often exceeds ozone air quality standards (Andrade et al., 2017). The Diadema site is surrounded by green areas, an important contributor source of biogenic volatile organic compounds, adding to VOC (volatile organic compounds) emissions from anthropogenic sources (Brito et al., 2015), in promoting the formation of ground-level ozone and SOA. In the MASP, the ozone levels are more sensitive to changes in VOC emissions rather than NO_X (VOC-limited), being the only pollutant that shows an increasing trend for concentrations in the MASP over the years due to the large use of fossil fuel and biofuels (Andrade et al., 2017).

The average NO₂ concentration in this study was 13 ppb, significantly lower compared to São Paulo downtown (Andrade et al., 2017). According to emission inventories (CETESB, 2019), vehicles account for 64 % of NO_X emissions in the MASP, particularly diesel engines in HDVs (heavy-duty vehicles: mostly buses and trucks), which represent 44 % of total NO_X emissions. The average SO₂ con-

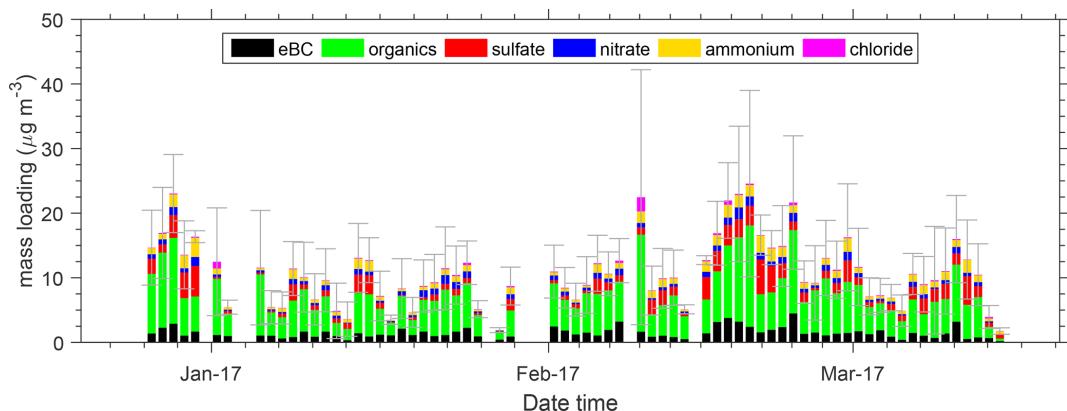


Figure 2. Time series of mass concentration of PM_1 chemical species. Each bin represents 1 d average of measured data. The error bars represent the SD of the sum of all components.

centration is 0.61 ppb, approximately half of the observed values in São Paulo downtown during springtime in 2013 (Monteiro dos Santos et al., 2016). Few episodes (15 % of the dataset) presented SO_2 levels above 1 ppb. In the MASP, SO_2 emissions are related to industrial sources and the sulfur content in diesel and gasohol.

3.2 Aerosol chemical composition

Near real-time submicron mass concentration (PM_1) can be obtained by the non-refractory PM_1 (NR- PM_1) and eBC measurements (Table 2). Average $\text{PM}_1 \pm \text{SD}$ during the campaign was $11.4 \pm 7.8 \mu\text{g m}^{-3}$. These results are similar to observations in São Paulo downtown ($10.8 \mu\text{g m}^{-3}$, Brito et al., 2018, during the spring), New York ($11.7 \mu\text{g m}^{-3}$, Sun et al., 2011, during the summer), Barcelona ($18.5 \mu\text{g m}^{-3}$, Mohr et al., 2012, during the winter), and Santiago ($18.1 \mu\text{g m}^{-3}$, Carbone et al., 2013, during the spring). On average, organic aerosols dominated the composition, contributing up to 55 %, followed by sulfate (15 %) and eBC (14 %). Ammonium (9 %), nitrate (6 %), and chloride (1 %) presented smaller contributions to the mass loading. The time series of PM_1 chemical species in the submicron size range is shown in Fig. 2.

Components of OA were identified using PMF analysis following the procedure described by Ulbrich et al. (2009). The choice of the number of factors was based on the quality of the fit parameter, the correlation analysis with external tracers, spectral analysis and comparisons with AMS database mass spectra, and their diurnal variability. Moreover, the examination of rotational ambiguity was done by varying the FPEAK parameter. Solutions with more than four factors were examined and showed only the splitting behavior of existing factors, instead of providing new consistent factors. Details of the PMF analysis procedure are given in the Supplement. The four OA factors identified include: a highly oxidized component, linked to secondary processes, named oxygenated organic aerosol (OOA); a compo-

Table 2. Summarized statistics of near real-time aerosol measurements (PM_1 and its individual constituents) from 20 December 2016 to 15 March 2017. Statistics includes mean concentration, SD (σ), median, and interquartile interval (IQ).

Variables (and units)	Mean (and σ)	Median (and IQ)
$\text{PM}_1 (\mu\text{g m}^{-3})$	11.4 (7.8)	9.7 (5.9–14)
eBC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.5 (1.4)	1.1 (0.6–1.9)
Organics ($\mu\text{g m}^{-3}$)	6.3 (5.0)	5.1 (3.2–7.7)
Sulfate ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.6 (1.8)	1.02 (0.42–2.30)
Nitrate ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.70 (0.67)	0.46 (0.24–0.98)
Ammonium ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.03 (0.92)	0.77 (0.08–1.50)
Chloride ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.19 (0.34)	0.05 (0.01–0.13)

ment containing typical biomass burning spectral signature, named biomass burning organic aerosol (BBOA); and two hydrocarbon-like OA components (HOA_{I} and HOA_{II}) that represent primary emissions from anthropogenic sources, but with distinct mass spectra and diurnal variability patterns.

The OOA component is dominated by m/z 44, which is mainly the fragment CO_2^+ (Zhang et al., 2005), typically from thermal decarboxylation of organic acid groups, previously described as aged aerosol and related to the formation of SOA (Jimenez et al., 2009). The OOA factor is the dominant component, comprising, on average, 40 % of OA total mass concentration. The mass spectrum of OOA (Fig. 3) correlates strongly with the standard AMS LV-OOA mass spectra database ($R = 0.99$, Table 3), indicating that the OOA factor is dominated by low volatile organic compounds, rather than semi-volatile organic compounds ($R = 0.72$, Table 3). The OOA time series present moderate correlations with oxidant concentration ($\text{O}_x = \text{NO}_2 + \text{O}_3$, Table 4) and secondary inorganic species, such as sulfate, nitrate, and ammonium. Moreover, the OOA mass concentration significantly increases in the afternoon, similarly to the ozone diels (Fig. 4), indicating that its formation is partially driven by

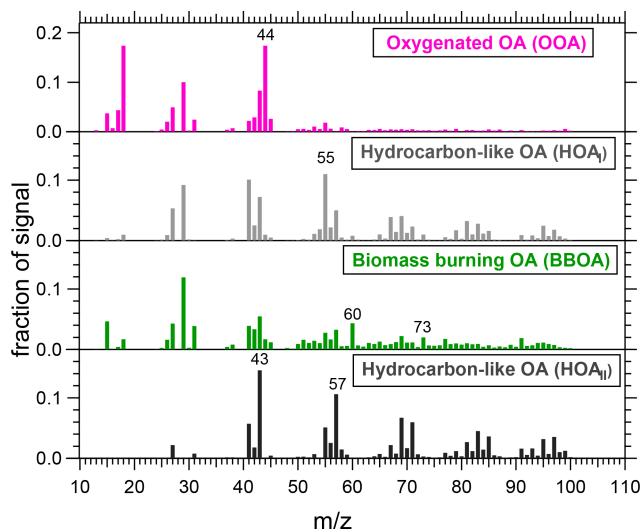


Figure 3. PMF mass spectra of the four PMF solutions containing oxygenated organic aerosol (OOA), biomass burning organic aerosols (BBOA) and two hydrocarbon-like organic aerosols (HOA_I and HOA_{II}).

Table 3. Pearson correlation coefficients (R) between mass spectra of OA PMF factors and AMS database (<http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd/>, last access: 7 June 2021).

Pearson correlation (R) with AMS database	OOA	HOA I	BBOA	HOA II
HOA (Ng et al., 2011b)	0.26	0.90	0.53	0.89
SV-OOA (Ng et al., 2011b)	0.72	0.68	0.70	0.58
LV-OOA (Ng et al., 2011b)	0.99	0.30	0.41	0.10
OOA (Ng et al., 2011b)	0.98	0.30	0.41	0.10
BBOA (Ng et al., 2011b)	0.64	0.79	0.90	0.52

photochemistry. Considering the sum of secondary inorganic aerosols (sulfate, nitrate, and ammonium) and SOA (OOA) as a lower limit for the contribution of secondary aerosols to the total of PM₁, it is possible to estimate that at least 56 % of submicron particles mass loading results from secondary production.

The BBOA component has a mass spectrum dominated by the m/z ratios of 29, 60, and 73 (Fig. 3). The signal at m/z 60 is associated with the C₂H₄O⁺ ion (Alfarra et al., 2007) and correlates with levoglucosan and similar anhydro-sugar species (mannosan, galactosan) that result from the pyrolysis of cellulose. The BBOA mass spectrum presents a strong correlation with standard AMS database BBOA ($R = 0.90$, Table 3). The diurnal variability of BBOA (Fig. 4), with an average concentration almost 3 times higher during nighttime, seems modulated by atmospheric dynamics, such as boundary layer height evolution. The boundary layer height decreases during nighttime, trapping freshly emitted smoke particles. The time series of BBOA correlates moderately with eBC ($R = 0.47$), nitrate ($R = 0.48$) and chloride

Table 4. Pearson correlation coefficients (R) between time series of OA factors and time series of aerosol components and trace gases. Aerosol components include sulfate, nitrate, ammonium, chloride, and equivalent black carbon time series. Trace gases include sulfur dioxide, nitrogen dioxide, ozone, and oxidant concentration ($O_x = O_3 + NO_2$) time series.

Pearson correlation (R) with external tracers	OOA	HOA I	HOA II	BBOA
O _X	0.48	-0.06	-0.07	-0.03
Sulfate	0.46	0.04	0.04	0.15
SO ₂	0.35	0.08	0.07	0.08
Ammonium	0.53	0.16	0.19	0.30
Nitrate	0.63	0.43	0.58	0.48
eBC	0.40	0.45	0.69	0.47
NO ₂	0.23	0.55	0.60	0.31
O ₃	0.36	-0.23	-0.28	-0.14
Chloride	0.19	0.23	0.32	0.58

($R = 0.56$) (Table 4). The average contribution of BBOA is 13 % of total OA and almost 7 % of PM₁, significantly lower than reported in Pereira et al. (2017), who found considerable biomass burning contributions (approximately 18 % of PM_{2.5}) associated with long-range transport from regional sugarcane burning in São Paulo during wintertime, in addition to local emission sources.

Both HOA components present mass spectra characterized by hydrocarbon-like structures typical of alkanes, alkenes, and cycloalkanes (m/z ratios of 27, 29, 41, 43, 55, 57, 67, 69, 71, 81, 83, 85) related to anthropogenic primary emissions (Canagaratna et al., 2004; Zhang et al., 2005). Both mass spectra correlate with the AMS standard HOA mass spectrum ($R = 0.90$ and $R = 0.89$ for HOA_I and HOA_{II}, respectively). Although both factors are HOA related, it is not reasonable to interpret them as a split of the same source. The HOA_I factor presents an elevated signal at m/z 55 that has been related to cooking OA (COA), an important source of primary organic aerosol (POA) in urban environments (Mohr et al., 2012). The HOA_{II} factor presents a higher signal at m/z 57 than at m/z 55, and higher correlation with eBC ($R_{HOA_{II}} = 0.69$, $R_{HOA_I} = 0.45$), which is related to vehicular emissions in the MASP, mostly heavy-duty vehicles (de Miranda et al., 2018). The results indicate that HOA_{II} is more consistent with traffic, while the HOA_I seems like a mixture of anthropogenic sources. Together, the HOA factors present an average contribution of 37 % to OA (21 % from HOA_I and 16 % from HOA_{II}). For both HOA factors, the diurnal profiles of mass concentrations (Fig. 4) increase during the traffic rush hour time, 06:00–08:00 LT. However, HOA_I also shows a peak between 12:00 and 14:00 LT, probably associated with local cooking activities.

Although the sampling site is located in an industrialized region, a distinct industrial-related OA factor could not be identified in this study. As a matter of comparison, Bozzetti

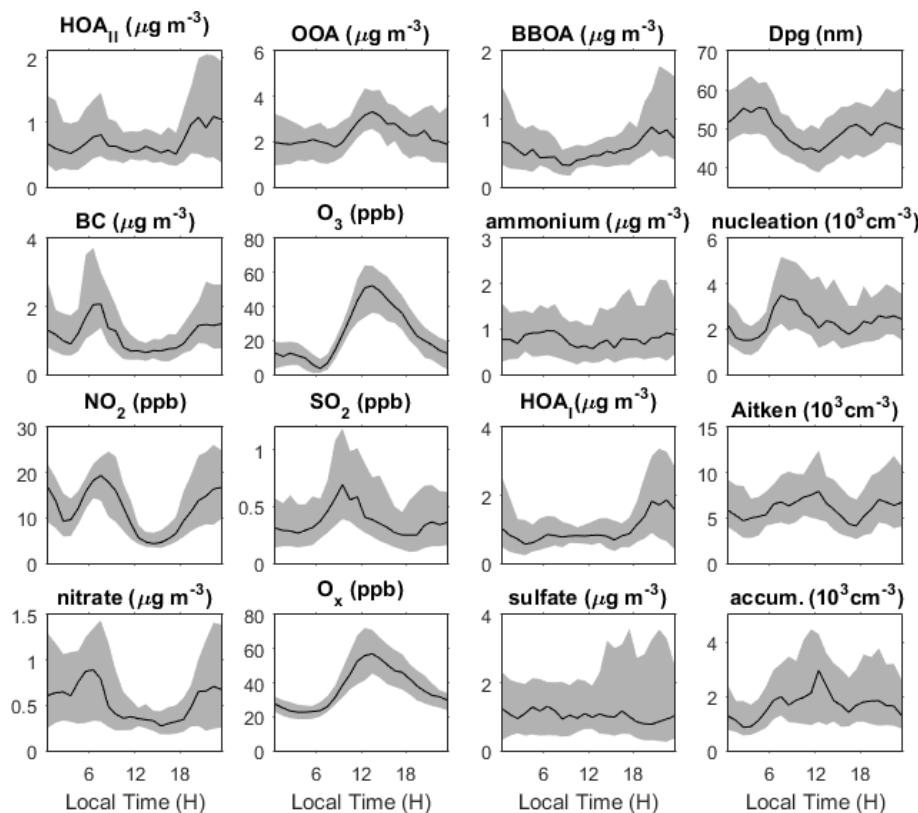


Figure 4. Diurnal trends for OA PMF factors (OOA, HOA_I, BBOA, and HOA_{II}); black carbon, sulfate, nitrate, ammonium trace gases (NO₂, SO₂, and O₃); and geometric mean diameter, and submicrometer aerosol modes (nucleation, Aitken, and accumulation). Solid line represents the median and shaded areas represent the interquartile interval.

et al. (2017) identified OA related to industrial emissions in an urban background site in Marseille under the influence of industries and petrochemical companies. Some similarities can be observed between the mass spectrum of HOA_I in this study and the mass spectrum of industrial-related OA that they found, particularly substantial signals at m/z 27, m/z 29, m/z 43, and m/z 55. This fact could indicate the influence of industrial emissions on HOA_I; however, further investigation is necessary. Furthermore, a significant part of ammonium sulfate could be produced from the oxidation of anthropogenic SO₂ from industrial sources.

3.3 Aerosol size modes

An algorithm in MATLAB was developed to fit one to three lognormal modes to the measured particle number size distributions, based on Hussein et al. (2005), using the standard method of least-squares. The center of each mode is allowed to vary from one size distribution to another, constrained to the following diameter ranges: nucleation-mode mean geometric diameter (D_{pg}) must be smaller than 30 nm; Aitken-mode D_{pg} must be ≥ 30 and < 90 nm; accumulation-mode D_{pg} must be ≥ 90 nm. There is also a restriction in the geometric SD, which must be within 1.2 and 2.1 for all modes.

The algorithm automatically decides between two or three mode fittings based on the percentual concentration of 10–40 nm particles, and based on goodness-of-fit proxies like the root mean square error and the ratio between fit and data total particle number concentration. The algorithm is able to automatically reduce the number of fitted modes (from three to two modes and from two modes to one mode) if a complete superposition is detected, based on the ratio between the modes D_{pg}. The algorithm uses the previous fitting parameters as a first guess to the current fitting, so that continuity is favored.

Considering the average PNSD, nucleation, Aitken, and accumulation modes were centered at mobility diameters of 22, 50, and 122 nm, respectively (Fig. 5). For nucleation and Aitken modes these results are very similar to previous observations in the São Paulo region during spring and early summer (Backman et al., 2012); however, the diameter for the accumulation mode is significantly lower than that reported in such studies (> 200 nm). The sum of the number concentration of nucleation, Aitken, and accumulation modes explains the measured total particle number concentration (slope = 0.98 and $R^2 = 0.99$). The Aitken mode dominated the PNSD with an average concentration \pm SD of $6900 \pm 4600 \text{ cm}^{-3}$ (56 % of total number concentration) fol-

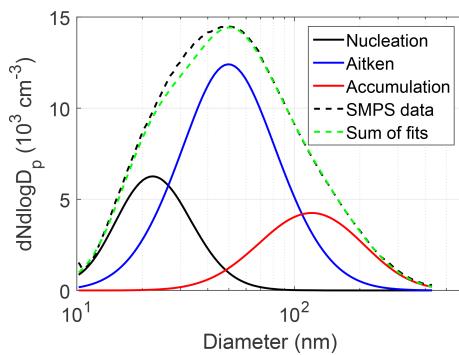


Figure 5. Average particle number size distribution for measured and lognormal fits for nucleation, Aitken, and accumulation modes. Mean geometric diameter (and geometric SD) of the modes are 12.6 nm (1.2 nm), 30.7 nm (1.3 nm), and 83.8 nm (1.3 nm). The local maximum of the number distribution (mode diameter) is at 22.5 nm for nucleation, at 49.6 nm for Aitken, and at 121.9 nm for accumulation modes. The average \pm SD for particle number concentration is $12\,500 \pm 7\,200 \text{ cm}^{-3}$.

lowed by the nucleation mode, with average particle number concentration of $2800 \pm 2100 \text{ cm}^{-3}$. The contribution of the accumulation mode is the lowest in terms of particle number (19 % of total number concentration), but the highest in terms of particle volume concentration. The nucleation mode presented a peak concentration in the morning rush hour, similar to eBC, HOA_{II}, and NO₂ (Fig. 4). Backman et al. (2012) identified similar diurnal cycles for nucleation-mode particles and attributed it to vehicular emissions and new particle formation (NPF) events. The nucleation-mode peak in the morning is consistent with a simultaneous drop in the particle mean geometric diameter. Conversely, in the afternoon a strong increase in accumulation-mode particles was observed, simultaneously with the larger presence of secondary species such as OOA, sulfate, and O₃. Similarly, Aitken-mode particles increase during the afternoon. According to Backman et al. (2012) the shift from nucleation to Aitken mode can be attributed to the growth of pre-existing nucleation-mode particles into the Aitken regime.

Figure 6 shows median PNSD for nucleation, Aitken, and accumulation modes under low (below 25th percentile) and high (above 75th percentile) PM₁ concentrations. From this comparison, total number concentrations increase from 7000 cm^{-3} (for $\text{PM}_1 < 5.6 \mu\text{g m}^{-3}$) to $18\,400 \text{ cm}^{-3}$ (for $\text{PM}_1 > 13.7 \mu\text{g m}^{-3}$). Interestingly, the enhancement differs notably between aerosol size modes. The accumulation mode shows the largest increase from low-PM₁ conditions (1200 cm^{-3}) to high-PM₁ conditions (5200 cm^{-3}). On the other hand, the nucleation mode shows a smaller increase from low-PM₁ to high-PM₁ scenario, and therefore the contribution of the nucleation-mode particles to the total number concentration is higher under low PM₁ (30 %) than under high PM₁ (16 %). Local traffic emissions likely remain at similar levels during both low-PM₁ and high-PM₁ episodes.

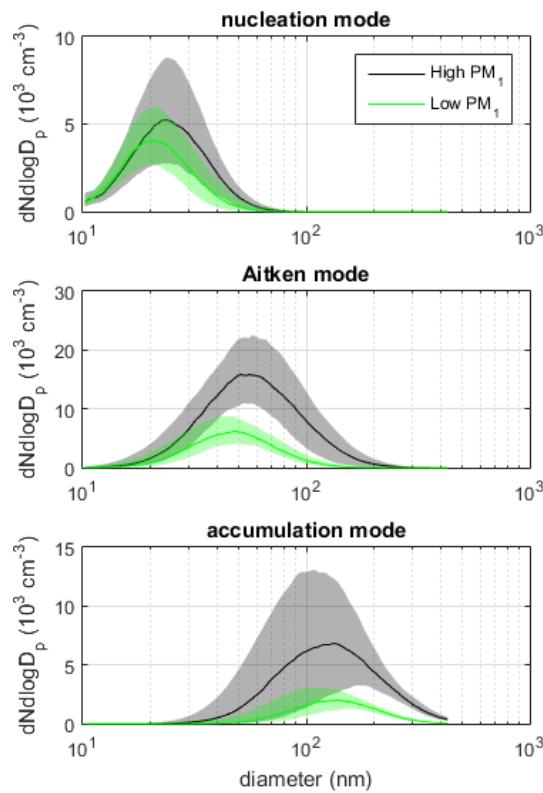


Figure 6. PNSD for nucleation, Aitken, and accumulation modes under high (black) and low (green) PM₁ levels. Solid line represents median PNSD. Shaded areas represent the interquartile interval. PM₁ values higher than 75th percentile of time series are considered high-PM₁ concentrations and PM₁ values lower than 25th percentile of time series are considered low-PM₁ concentrations.

Considering that nucleation-mode particles are mainly traffic related (Fig. 4), its relative contribution to the total number concentration tends to increase during low-PM₁ episodes. The results are similar to Martins et al. (2010), where aerosol size distributions were measured during a transition period between a highly polluted episode and a clean one in São Paulo downtown. The authors found particles distributed in the nucleation and Aitken mode during the clean period, and larger geometric mean diameters during polluted periods, with particles partitioned between Aitken and accumulation modes. At the MASP, the meteorological conditions that favor the occurrence of high PM concentrations are typically a low boundary layer with a low inversion layer, weak ventilation, absence of precipitation and clear skies (Sánchez-Ccoylo and Andrade, 2002; Santos et al., 2018), favoring aerosol secondary production and particle size increase by condensation. Similarly, Rodríguez et al. (2007) attributed high ultrafine particle events to low PM_{2.5} conditions in Milan, Barcelona, and London. The authors also found that high PM_{2.5} pollution events tend to occur when condensation processes produce significant number concentrations of accumulation-mode particles.

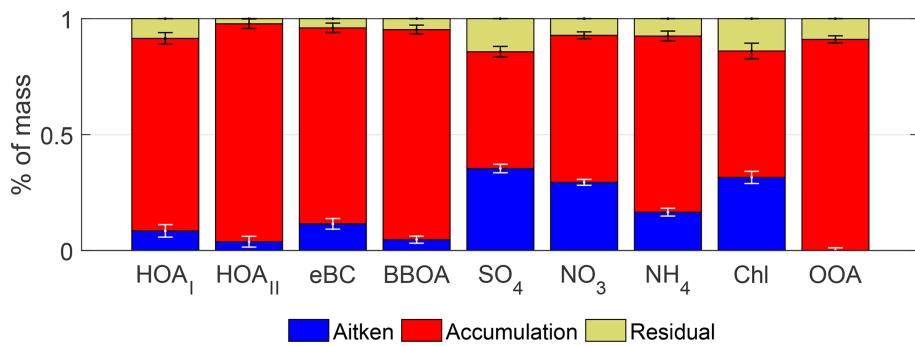


Figure 7. Contributions of aerosol size modes into mass concentrations for PM₁ chemical species and confidence intervals. Results from the MLR model.

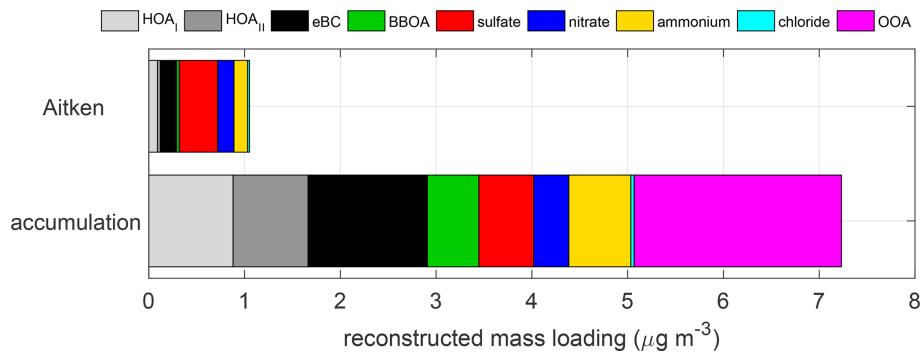


Figure 8. Reconstructed mass loading into Aitken and accumulation modes, as attributed by the MLR model.

The strong occurrence of accumulation-mode particles under polluted conditions can be explained by the fact that a larger surface area of pre-existing particles favors coagulation processes. Consequently, nucleation is suppressed by coagulation loss and particles become larger. Moreover, the submicron aerosol size distribution is strongly influenced by the competition between nucleation of new particles and condensation of gas-phase components onto pre-existing particles (Rodríguez et al., 2005). Under polluted conditions, the aerosol surface is enough to favor the condensation of vapors onto pre-existing particles, inhibiting nucleation, and resulting in particle growth. During low-PM₁ conditions, the available aerosol surface is low, decreasing both condensation and coagulation rates, which favors homogeneous nucleation.

3.4 Relationships between particle size and chemical composition of submicron particles

The contribution of aerosol size modes to the ambient concentrations of the PM₁ chemical species was assessed by performing a multilinear regression (MLR) model. In the MLR model, the time series of volume concentration at Aitken and accumulation modes were used as predictors. PM₁ components were used as species of interest. The results of MLR are summarized in Table 5. The model explained more than 90 % of the average measured concentrations for the PM₁

species. For predictors used in MLR, the calculated variance inflation factor (VIF) was in the range of 1.11 to 2.16. In general, VIFs below 10 indicate no collinearity (Hair et al., 2006), ensuring the reliability of the regression results.

Contribution of aerosol size modes to mass concentrations of PM₁ chemical species (Fig. 7) was obtained by multiplying regression coefficients (Table 5) and average volume concentrations. Their confidence intervals were calculated according to the confidence intervals of regression coefficients. PM₁ mass loadings were reconstructed by the sum of the partial contributions determined for each size mode (Fig. 8), i.e., Aitken ($1.05 \mu\text{g m}^{-3}$) and accumulation modes ($7.23 \mu\text{g m}^{-3}$). This explains 80.4 % of the mean of measured PM₁.

Secondary inorganic species (ammonium, nitrate, and sulfate) are partitioned between Aitken and accumulation modes. Similarly, Rodríguez et al. (2007) observed strong correlation between ammonium nitrate and ammonium sulfate with the accumulation mode, attributing it to condensation mechanisms and particle growth processes. A large fraction of inorganic species are in the Aitken mode, and it looks like the most acidic size mode. Carbone et al. (2013) suggested that the presence of nitrate and ammonium in the Aitken mode is likely to result from the reaction between nitric acid (HNO_3) and ammonia (NH_3) from traffic emissions. Moreover, Backman et al. (2012) associated the growth of

Table 5. Fit parameters of MLR model results between PM₁ components (species of interest) and volume of aerosol size modes (predictors) and adjusted R^2 .

PM ₁ species	Aitken mode		Accumulation mode		Adj. R^2
	$\beta(\sigma)$	p value	$\beta(\sigma)$	p value	
HOAI	0.054 (0.017)	0.002	0.116 (0.003)	< 0.001	0.46
HOAII	0.019 (0.012)	0.104	0.103 (0.002)	< 0.001	0.58
eBC	0.103 (0.021)	< 0.001	0.164 (0.004)	< 0.001	0.57
BBOA	0.017 (0.006)	0.002	0.071 (0.002)	< 0.001	0.57
Sulfate	0.244 (0.013)	< 0.001	0.075 (0.003)	< 0.001	0.54
Nitrate	0.103 (0.004)	< 0.001	0.048 (0.001)	< 0.001	0.74
Ammonium	0.085 (0.009)	< 0.001	0.085 (0.002)	< 0.001	0.52
Chloride	0.012 (0.001)	< 0.001	0.005 (0.001)	< 0.001	0.35
OOA	-0.057 (0.016)	0.001	0.284 (0.005)	< 0.001	0.62

pre-existing nucleation-mode aerosols with particle coating by sulfates and inorganic nitrates.

The BBOA presents only a small fraction in the Aitken mode, and the highest loading attributed to the accumulation mode. This result indicates that this urban site can be influenced by regional biomass burning emissions. The enhancement of accumulation-mode particles under the influence of regional biomass burning emissions has been observed elsewhere, such as in the Amazon. Kumar et al. (2016) discussed the relevance of unregulated PM sources in MASP, including wood burning in pizzerias that could emit 321 kg d⁻¹ of PM_{2.5}, according to their estimates.

Submicron mass loading in the accumulation mode has a great contribution of OOA (32 %), probably resulting from SOA formation and aging. The accumulation mode also presents significant contributions of HOA factors (24 %) and BC (21 %). Similarly, Costabile et al. (2009) related the accumulation mode to particles containing aged secondary aerosol and also direct anthropogenic emissions. Interestingly, most of eBC concentration is in the accumulation mode and only a small fraction of mass is in the Aitken mode. The same behavior is observed for traffic-related HOA factors. It can indicate that a substantial fraction of the BC is heavily coated by organics from regional transport, in addition to local vehicular fresh emissions; however, it needs further investigations. A suggestion for future studies is the analysis of BC mixing state and BC coating thickness using a single-particle soot photometer (SP2).

4 Summary and conclusions

Physicochemical properties of aerosols are key parameters in terms of their impacts on human health and climate effects. In this study, a detailed characterization of submicron particles was performed at an urban site in the MASP. The results show PM₁ mass concentrations in close agreement with other megacities, with an average mass concentration of 11.4 µg m⁻³. As expected, chemical composition was domi-

nated by organic aerosols (56 %), with significant contributions of sulfate (15 %) and black carbon (13 %). Using PMF analysis it was possible to identify four OA classes including oxygenated organic aerosol (OOA), biomass burning organic aerosol (BBOA), and two hydrocarbon-like OA components (a typical HOA related to vehicular emissions and a HOA associated with a mix of anthropogenic sources). Considering the sum of secondary inorganic aerosols and SOA as a lower limit, more than 50 % of PM₁ mass loading was estimated as resulting from secondary production.

Nucleation, Aitken, and accumulation lognormal size modes were fitted to the measured PNSD. The Aitken mode dominated the total number concentration with an average concentration of 6900 cm⁻³ and submicron aerosol size distribution was strongly influenced by the PM₁ levels. The accumulation mode shows a large increase from low-PM₁ conditions to high-PM₁ conditions. The shift in the particle size distribution to larger sizes provides more aerosol surface, which can favor the condensation of vapors onto pre-existing particles and likely inhibit nucleation. It corroborates with lower contribution of particles at the nucleation mode observed under high-PM₁ conditions. Conversely, the contribution of particles from the nucleation mode to the total number concentration is higher during low-PM₁ conditions, when the available aerosol surface is low, decreasing both condensation and coagulation rates and favoring homogeneous nucleation. Because of the high contribution of nucleation particles under low-PM₁ loadings, PM_{2.5} and PM₁₀ (parameters frequently used in the air quality index) may be insufficient to assess human PM exposure in urban areas.

The relationships between size modes and chemical constituents of PM₁ were assessed by performing an MLR model. Secondary inorganic species (ammonium, sulfate, and nitrate) were partitioned between Aitken and accumulation modes, related to condensation particle growth processes. Submicron mass loading in the accumulation mode included aged secondary organic aerosol and vehicular emissions.

The results presented here emphasize the well-established impact of traffic-related sources in the MASP and reinforce the need to reduce emissions rates in the region by applying new technologies such as the EURO VI emission standard. It is also essential to expand public mass transportation systems, resulting in a better transportation system for 20 million people, since the metro system in São Paulo is heavily underdeveloped. Additionally, encouraging alternative transportation, implementing strong incentives for electrical vehicles and the restriction of passenger car circulation can improve air quality significantly in urban areas. Although the implementation of regulatory programs to control stationary and mobile sources in the MASP over recent decades has been successful in reducing primary emissions, secondary processes have been recognized as critical to air quality in the region. The findings presented provide innovative insights into the association between sources and processes governing physicochemical properties of atmospheric aerosol and highlight the key role of SOA formation on the PM₁ ambient concentrations in a megacity largely impacted by traffic emissions and extensive biofuel usage.

Data availability. The datasets are available upon request (djunior@if.usp.br).

Supplement. The supplement related to this article is available online at: <https://doi.org/10.5194/acp-21-8761-2021-supplement>.

Author contributions. DMdS conducted most of the data analysis and wrote the paper. PA supervised the work. LVR, PS, and SC contributed to specific parts of the data analysis. DMdS, LVR, and PS conducted the measurements. All the authors contributed to the interpretation of the results and writing of the paper.

Competing interests. The authors declare that they have no conflict of interest.

Acknowledgements. We thank Fernando Morais, Fábio Jorge, and Simara Morais for technical and logistics support in the successful operation of the sampling site. We thank the IAG Meteorological Station for providing meteorological data. Djacinto Monteiro dos Santos acknowledges the scholarship from CNPq (162649/2015-0) for supporting his doctoral studies at the IFUSP, São Paulo, Brazil.

Financial support. This research has been supported by the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (grant no. 2017/17407-0).

Review statement. This paper was edited by Frank Keutsch and reviewed by two anonymous referees.

References

- Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Szidat, S., Sandradewi, J., Weimer, S., Lanz, V. A., Schreiber, D., Mohr, M., and Baltensperger, U.: Identification of the Mass Spectral Signature of Organic Aerosols from Wood Burning Emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5770–5777, <https://doi.org/10.1021/es062289b>, 2007.
- Andrade, M. F., Miranda, R. M., Fornaro, A., Kerr, A., Oyama, B., de Andre, P. A., and Saldiva, P.: Vehicle emissions and PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities, *Air Qual. Atmos. Hlth.*, 5, 79–88, <https://doi.org/10.1007/s11869-010-0104-5>, 2012.
- Andrade, M. F., Kumar, P., de Freitas, E. D., Ynoue, R. Y., Martins, J., Martins, L. D., Nogueira, T., Perez-Martinez, P., de Miranda, R. M., Albuquerque, T., Gonçalves, F. L. T., Oyama, B., and Zhang, Y.: Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives, *Atmos. Environ.*, 159, 66–82, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.051>, 2017.
- Backman, J., Rizzo, L. V., Hakala, J., Nieminen, T., Manninen, H. E., Morais, F., Aalto, P. P., Siivola, E., Carbone, S., Hillamo, R., Artaxo, P., Virkkula, A., Petäjä, T., and Kulmala, M.: On the diurnal cycle of urban aerosols, black carbon and the occurrence of new particle formation events in springtime São Paulo, Brazil, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 11733–11751, <https://doi.org/10.5194/acp-12-11733-2012>, 2012.
- Beirle, S., Boersma, K. F., Platt, U., Lawrence, M. G., and Wagner, T.: Megacity emissions and lifetimes of nitrogen oxides probed from space, *Science*, 333, 1737–1739, <https://doi.org/10.1126/science.1207824>, 2011.
- Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., Kärninen, V.-M., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, U., Rasch, P., Satheesh, S. K., Sherwood, S., Stevens, B., and Zhang, X.: Clouds and aerosols, in: Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, 571–657, <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.016>, 2013.
- Bozzetti, C., El Haddad, I., Salameh, D., Daellenbach, K. R., Fermo, P., Gonzalez, R., Minguijón, M. C., Iinuma, Y., Poulain, L., Elser, M., Müller, E., Slowik, J. G., Jaffrezo, J.-L., Baltensperger, U., Marchand, N., and Prévôt, A. S. H.: Organic aerosol source apportionment by offline-AMS over a full year in Marseille, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 8247–8268, <https://doi.org/10.5194/acp-17-8247-2017>, 2017.
- Brito, J., Wurm, F., Yaannez-Serrano, A. M., de Assuncao, J. V., Godoy, J. M., and Artaxo, P.: Vehicular emission ratios of VOCs in a megacity impacted by extensive ethanol use: results of ambient measurements in São Paulo, Brazil, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 11381–11387, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03281>, 2015.
- Brito, J., Carbone, S., dos Santos, D. A. M., Dominutti, P., de Oliveira Alves, N., Rizzo, L. V., and Artaxo, P.: Disentangling vehicular emission impact on urban air pollution using ethanol as

- a tracer, *Sci. Rep.-UK*, 8, 10679, [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)30505-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)30505-6), 2018.
- Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Ghernter, D. A., Herndon, S., Shi, Q., Jimenez, J. L., Silva, P. J., Williams, P., Lanni, T., Drewnick, F., Demerjian, K. L., Kolb, C. E., and Worsnop, D. R.: Chase Studies of Particulate Emissions from in-use New York City Vehicles, *Aerosol Sci. Tech.*, 38, 555–573, <https://doi.org/10.1080/02786820490465504>, 2004.
- Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J. G., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 3649–3661, <https://doi.org/10.5194/amt-6-3649-2013>, 2013.
- Carbone, S., Saarikoski, S., Frey, A., Reyes, F., Reyes, P., Castillo, M., Gramsch, E., Oyola, P., Jayne, J., Worsnop, D. R., and Hillamo, R.: Chemical characterization of submicron aerosol particles in Santiago de Chile, *Aerosol Air Qual. Res.*, 13, 462–473, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.10.0261>, 2013.
- Castanho, A. and Artaxo, P.: Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study, *Atmos. Environ.*, 35, 4889–4902, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00357-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00357-0), 2001.
- CETESB: Relatório de Qualidade do Ar no Estado de São Paulo 2018, Série Relatórios, São Paulo, available at: <https://cetesb.sp.gov.br/ar/publicacoes-relatorios/> (last access: 7 June 2021), 2019.
- Che, H., Zhang, X., Wang, Y., Zhang, L., Shen, X., Zhang, Y., Ma, Q., Sun, J., Zhang, Y., and Wang, T.: Characterization and parameterization of aerosol cloud condensation nuclei activation under different pollution conditions, *Sci. Rep.-UK*, 6, 24497, <https://doi.org/10.1038/srep24497>, 2016.
- Ching, J. and Kajino, M.: Aerosol mixing state matters for particles deposition in human respiratory system, *Sci. Rep.*, 8, 8864, <https://doi.org/10.1038/s41598-018-27156-z>, 2018.
- Cohen, A. J., Brauer, M., Burnett, R., Anderson, H. R., Frostad, J., Estep, K., Balakrishnan, K., Brunekreef, B., Dandona, L., Dandona, R., Feigin, V., Freedman, G., Hubbell, B., Jobling, A., Kan, H., Knibbs, L., Liu, Y., Martin, R., Morawska, L., Pope III, C. A., Shin, H., Straif, K., Shaddick, G., Thomas, M., Dingden, R., Donkelaar, A., Christopher, T. V., Murray, J. L., and Forouzanfar, M. H.: Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015, *Lancet*, 389, 1907–1918, [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)30505-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)30505-6), 2017.
- Costabile, F., Birmili, W., Klose, S., Tuch, T., Wehner, B., Wiedensohler, A., Franck, U., König, K., and Sonntag, A.: Spatio-temporal variability and principal components of the particle number size distribution in an urban atmosphere, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 3163–3195, <https://doi.org/10.5194/acp-9-3163-2009>, 2009.
- de Miranda, R., Andrade, M., Ribeiro, F., Francisco, K., and Perez-Martinez, P.: Source apportionment of fine particulate matter by positive matrix factorization in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil, *J. Clean. Prod.*, 202, 253–263, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.100>, 2018.
- Ealo, M., Alastuey, A., Pérez, N., Ripoll, A., Querol, X., and Pandolfi, M.: Impact of aerosol particle sources on optical properties in urban, regional and remote areas in the north-western Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 1149–1169, <https://doi.org/10.5194/acp-18-1149-2018>, 2018.
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier van der Gon, H., Facchini, M. C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J. G., Spracklen, D. V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M., and Gilardoni, S.: Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8217–8299, <https://doi.org/10.5194/acp-15-8217-2015>, 2015.
- Hair, J. F., Black, W. C., Babin, B. J., Anderson, R. E., and Tatham, R. L.: Multivariate data analysis, Vol. 6, Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, 2006.
- Hussein, T., Dal Maso, M., Petaja, T., Koponen, I. K., Paatero, P., Aalto, P. P., Hameri, K., and Kulmala, M.: Evaluation of an automatic algorithm for fitting the particle number size distributions, *Boreal Environ. Res.*, 10, 337–355, 2005.
- IBGE: Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, Brazilian Institute of Geography and Statistics, available at: <http://cod.ibge.gov.br/QHF>, last access: 7 June 2021.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M., Donahue, N., Prevot, A., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, 326, 1525–1529, <https://doi.org/10.1126/science.1180353>, 2009.
- Kumar, P., de Fatima Andrade, M., Ynoue, R. Y., Fornaro, A., Dias de Freitas, E., Martins, J., Martins, L. D., Albuquerque, T., Zhang, Y., and Morawska, L.: New directions: from biofuels to wood stoves: the modern and ancient air quality challenges in the megacity of São Paulo, *Atmos. Environ.*, 140, 364–369, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.059>, 2016.
- Martins, L. D., Martins, J. A., Freitas, E. D., Mazzoli, C. R., Gonçalves, F. L. T., Ynoue, R. Y., Hallak, R., Albuquerque, T. T. A., and de Fatima Andrade, M.: Potential health impact of ultrafine particles under clean and polluted urban atmospheric conditions: a model-based study, *Air Qual. Atmos. Hlth.*, 3, 29–39, <https://doi.org/10.1007/s11869-009-0048-9>, 2010.
- Middlebrook, A., Bahreini, R., Jimenez, J., and Canagaratna, M.: Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data, *Aerosol Sci. Tech.*, 46, 258–271, <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.620041>, 2011.
- Mohr, C., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Chirico, R., Slowik, J. G., Richter, R., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X., Seco, R., Peñuelas, J., Jiménez, J. L., Crippa, M., Zimmermann, R., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources

- in Barcelona using aerosol mass spectrometer data, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1649–1665, <https://doi.org/10.5194/acp-12-1649-2012>, 2012.
- Monteiro dos Santos, D. A., Brito, J., Godoy, J., and Artaxo, P.: Ambient concentrations and insights on organic and elemental carbon dynamics in São Paulo, Brazil, *Atmos. Environ.*, 144, 226–233, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.081>, 2016.
- Müller, T., Henzing, J. S., de Leeuw, G., Wiedensohler, A., Alastuey, A., Angelov, H., Bizjak, M., Collaud Coen, M., Engström, J. E., Gruening, C., Hillamo, R., Hoffer, A., Imre, K., Ivanow, P., Jennings, G., Sun, J. Y., Kalivitis, N., Karlsson, H., Komppula, M., Laj, P., Li, S.-M., Lunder, C., Marinoni, A., Martins dos Santos, S., Moerman, M., Nowak, A., Ogren, J. A., Petzold, A., Pichon, J. M., Rodriguez, S., Sharma, S., Sheridan, P. J., Teinilä, K., Tuch, T., Viana, M., Virkkula, A., Weingartner, E., Wilhelm, R., and Wang, Y. Q.: Characterization and intercomparison of aerosol absorption photometers: result of two intercomparison workshops, *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 245–268, <https://doi.org/10.5194/amt-4-245-2011>, 2011.
- Ng, N., Herndon, S., Trimborn, A., Croteau, P., Onasch, T., Sueper, D., Worsnop, D., Zhang, Q., Sun, Y., and Jayne, J.: An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol, *Aerosol Sci. Tech.*, 45, 780–794, <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.560211>, 2011a.
- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Chhabra, P. S., Seinfeld, J. H., and Worsnop, D. R.: Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6465–6474, <https://doi.org/10.5194/acp-11-6465-2011>, 2011b.
- Paatero, P.: Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, *Chemometr. Intell. Lab.*, 37, 23–35, [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(96\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00044-5), 1997.
- Paatero, P.: The Multilinear Engine – A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model, *J. Comput. Graph. Stat.*, 8, 854–888, <https://doi.org/10.1080/10618600.1999.10474853>, 1999.
- Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111–126, <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>, 1994.
- Pereira, G. M., Teinilä, K., Custódio, D., Gomes Santos, A., Xian, H., Hillamo, R., Alves, C. A., Bittencourt de Andrade, J., Olímpio da Rocha, G., Kumar, P., Balasubramanian, R., Andrade, M. D. F., and de Castro Vasconcellos, P.: Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 11943–11969, <https://doi.org/10.5194/acp-17-11943-2017>, 2017.
- Rodríguez, S., Van Dingenen, R., Putaud, J.-P., Martins-Dos Santos, S., and Roselli, D.: Nucleation and growth of new particles in the rural atmosphere of Northern Italy – relationship to air quality monitoring, *Atmos. Environ.*, 39, 6734–6746, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.07.036>, 2005.
- Rodríguez, S., Van Dingenen, R., Putaud, J.-P., Dell'Acqua, A., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Chenery, S., Ho, K.-F., Harrison, R., Tardivo, R., Scarnato, B., and Gemelli, V.: A study on the relationship between mass concentrations, chemistry and number size distribution of urban fine aerosols in Milan, Barcelona and London, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 2217–2232, <https://doi.org/10.5194/acp-7-2217-2007>, 2007.
- Romano, S., Perrone, M., Pavese, G., Esposito, F., and Calvello, M.: Optical properties of PM_{2.5} particles: Results from a monitoring campaign in southeastern Italy, *Atmos. Environ.*, 203, 35–47, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.01.037>, 2019.
- Sánchez-Ccoyllo, O. and Andrade, M. F.: The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil, *Environ. Pollut.*, 116, 257–263, [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00129-4](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00129-4), 2002.
- Santos, T. C. d., Reboita, M. S., and Carvalho, V. S. B.: Investigation of the Relationship Between Atmospheric Variables and the Concentration of MP₁₀ and O₃ in the State of São Paulo, *Revista Brasileira de Meteorologia*, 33, 631–645, <https://doi.org/10.1590/0102-7786334006>, 2018.
- Sun, Y.-L., Zhang, Q., Schwab, J. J., Demerjian, K. L., Chen, W.-N., Bae, M.-S., Hung, H.-M., Hogrefe, O., Frank, B., Rattigan, O. V., and Lin, Y.-C.: Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York city with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1581–1602, <https://doi.org/10.5194/acp-11-1581-2011>, 2011.
- Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2891–2918, <https://doi.org/10.5194/acp-9-2891-2009>, 2009.
- Zhang, Q., Alfarra, M. R., Worsnop, D. R., Allan, J. D., Coe, H., Canagaratna, M. R., and Jimenez, J. L.: Deconvolution and Quantification of Hydrocarbon-like and Oxygenated Organic Aerosols Based on Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4938–4952, <https://doi.org/10.1021/es0485681>, pMID: 16053095, 2005.
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R., and Sun, Y.: Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review, *Anal. Bioanal. Chem.*, 401, 3045–3067, <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5355-y>, 2011.
- Zhu, T., Melamed, M., Parrish, D., Gauss, M., Klenner, L. G., Lawrence, M., Konare, A., and Lioussse, C.: WMO/IGAC impacts of megacities on air pollution and climate, *GAW Tech. Rep. No. 205*, World Meteorological Organization, 149–151, 2012.



Supplement of

Physical and chemical properties of urban aerosols in São Paulo, Brazil: links between composition and size distribution of submicron particles

Djacinto Monteiro dos Santos et al.

Correspondence to: Djacinto Monteiro dos Santos (djunior@if.usp.br)

The copyright of individual parts of the supplement might differ from the article licence.

Positive Matrix Factorization Analysis

Time series of mass spectra for the organic component measured by ACSM from m/z 12 to m/z 100 was analyzed by Positive Matrix Factorization (PMF), using IGORTM-based source finder. Before analysis, the errors from incorrect and non-representative spikes were eliminated. The “weak” m/z’s (signal-to-noise ratio between 0.2 and 2) were downweighted by a factor of 2, and the “bad” m/z’s (signal-to-noise ratio smaller than 0.2) were removed. The analysis was run for a number of factors from 1 to 10. The identification of PMF factors was based on the correlation of their time series and mass spectra with external tracers and mass spectra from the AMS spectra database. Summary of PMF solutions are described in Table S1. The four-factor solution was chosen after carefully checking the quality of the fit parameter, mass spectra, correlation with external tracer and diurnal variability. A great reduction in the total residuals (Figure S1) is shown when going from one-factor to the four-factor solution. The rotational ambiguity of the four-factor solution was examined by varying the fpeak parameter from -1 to 1 in intervals of 0.1 (Table S1) and a little impact on the Q/Q_{exp} was observed for this parameter.

Table S1. Summary of PMF solutions.

Number of factors	Q/Q_{ext}	f_{peak}	Description
1-2	3.75 - 2.65		Large residuals at some time periods and m/z's
3	2.46		Three factors linked to BBOA, OOA and HOA. Total residuals are significantly reduced, however residuals are still large at specific m/z's, particularly m/z 43, 55, 60 and 73.
4	2.31		Optimum number of factors: Factor splitting shows a new factor linked to HOA. Residuals are significantly lower at m/z 43, 55, 60 and 73.
4	2.3105 - 2.311	-1 to 1	Little impact from f_{peak} on the Q/Q_{exp} . Factors are nearly identical for different f_{peak} .
5 - 8	2.17 - 1.85		Factor splitting appears as shown by unrealistic zeroes in factor time series with a single m/z peak in factor MS.

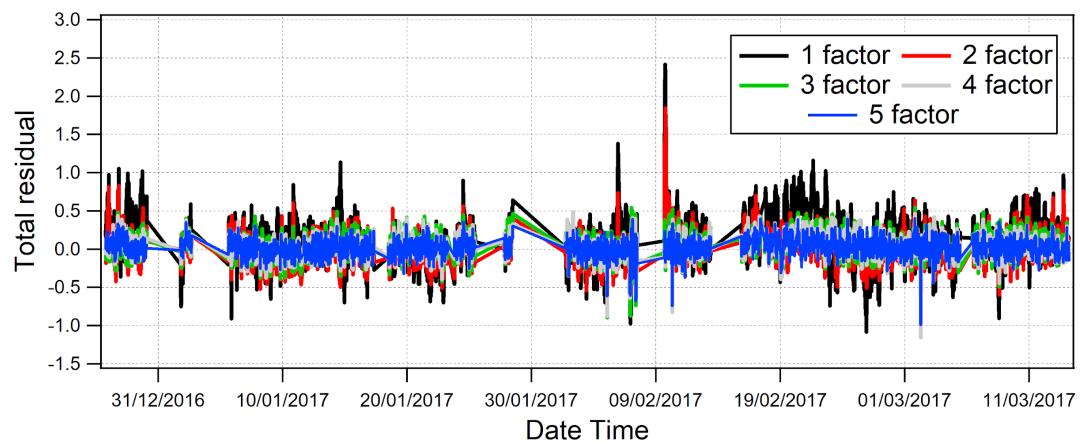


Figure S1 - Time series of total ion residuals from one factor PMF solution to five factors PMF solution.

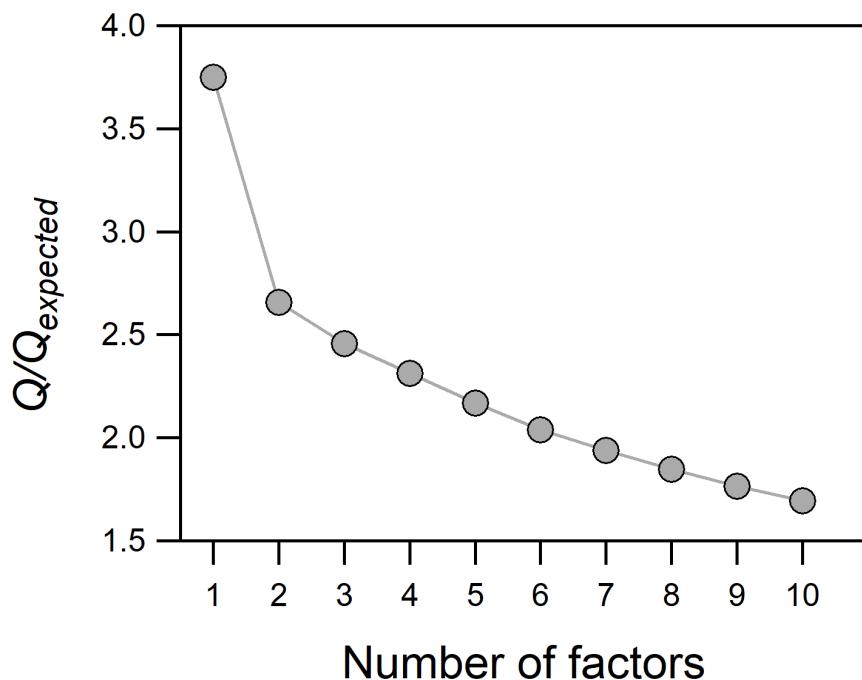


Figure S2 - Dependence of the quality-of-fit parameter Q/Q_{expected} on the number of factors

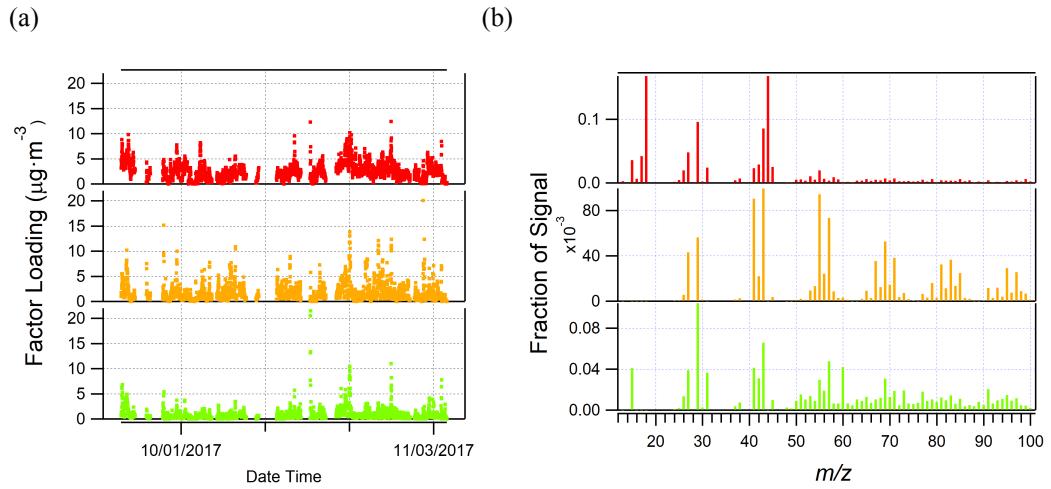


Figure S3 - Results of the PMF analysis for 3 factors: (a) time series of factor loadings and (b) factor profiles.

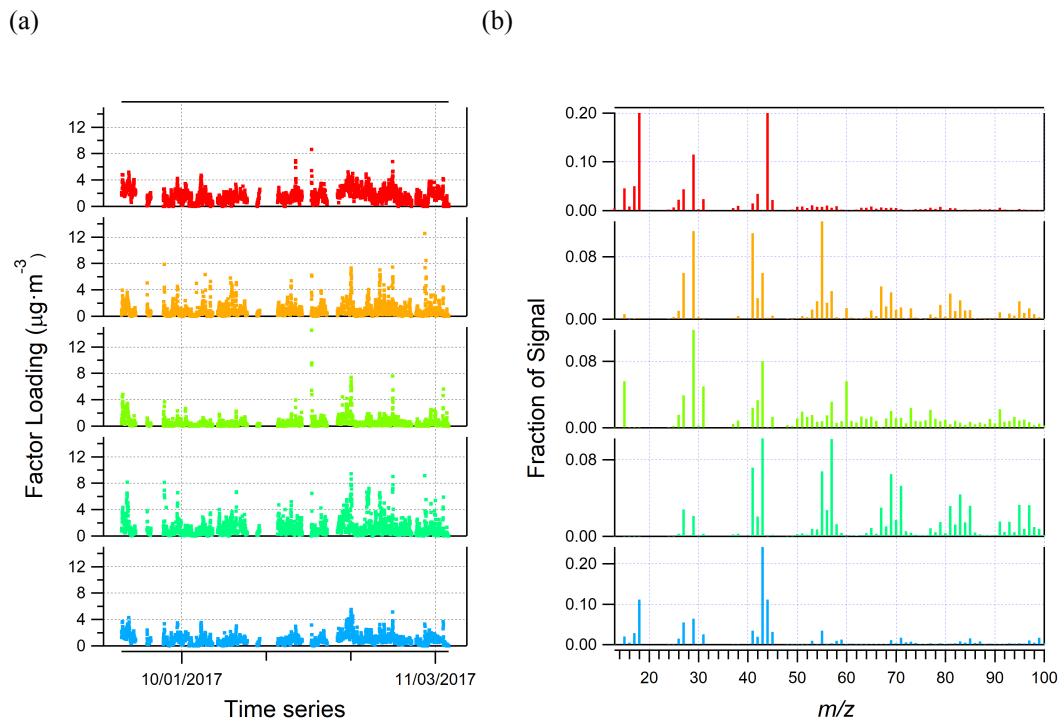


Figure S4 - Results of the PMF analysis for 5 factors: (a) time series of factor loadings and (b) factor profiles.

S2. Multilinear Regression (MLR) model

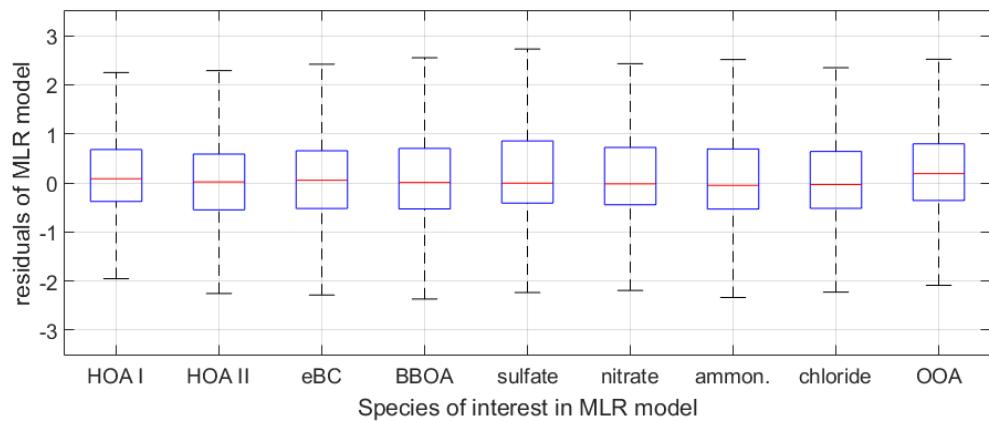


Figure S5 - Results of the MLR models: boxplot of studentized residuals for all species of interest. Time series of volume of particle size modes (i.e., nucleation, Aitken and accumulation) were used as predictors.

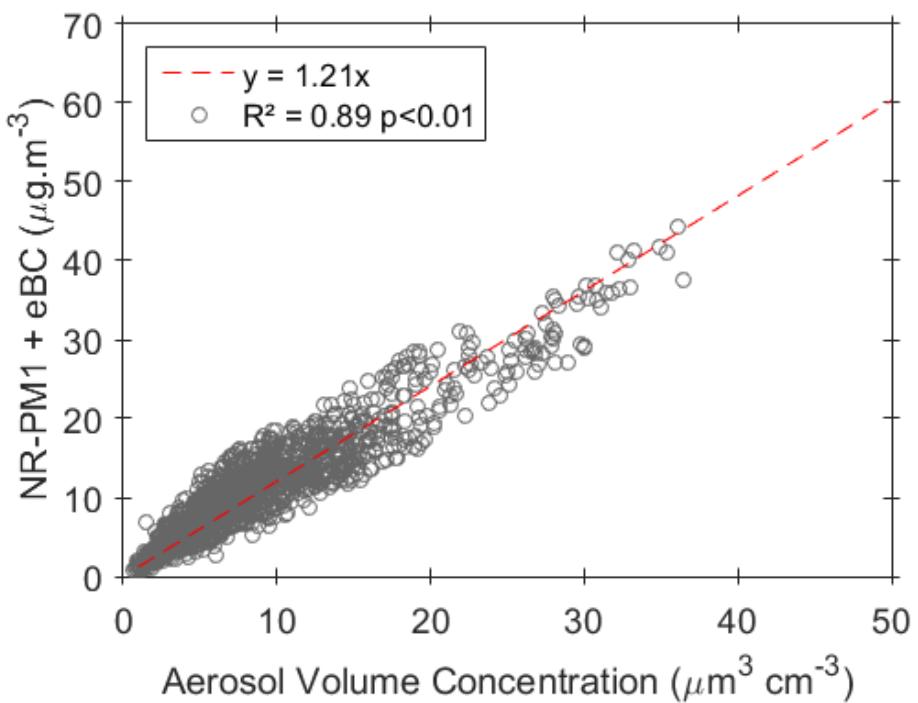


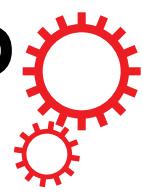
Figure S6 - Comparison of the PM₁ mass concentration (ACSM plus MAAP) with the aerosol volume concentration derived from the SMPS.

Apêndice D

Artigo 2 - Disentangling vehicular emission impact on urban air pollution using ethanol as a tracer (2018).

Brito, J., Carbone, S., **Monteiro dos Santos, D. A.**, Dominutti, P., de Oliveira Alves, N., Rizzo, L. V., & Artaxo, P. (2018). Disentangling vehicular emission impact on urban air pollution using ethanol as a tracer. Artigo publicado em *Scientific reports*, 8(1), 1-10.

SCIENTIFIC REPORTS



OPEN

Disentangling vehicular emission impact on urban air pollution using ethanol as a tracer

Received: 14 March 2018

Accepted: 4 July 2018

Published online: 16 July 2018

Joel Brito  ^{1,2}, Samara Carbone ³, Djacinto A. Monteiro dos Santos ¹, Pamela Dominutti  ², Nilmara de Oliveira Alves ⁴, Luciana V. Rizzo ⁵ & Paulo Artaxo  ¹

The São Paulo Metropolitan Area is a unique case worldwide due to the extensive use of biofuel, particularly ethanol, by its large fleet of nearly 8 million cars. Based on source apportionment analysis of Organic Aerosols in downtown São Paulo, and using ethanol as tracer of passenger vehicles, we have identified primary emissions from light-duty-vehicles (LDV) and heavy-duty-vehicles (HDV), as well as secondary process component. Each of those factors mirror a relevant primary source or secondary process in this densely occupied area. Using those factors as predictors in a multiple linear regression analysis of a wide range of pollutants, we have quantified the role of primary LDV or HDV emissions, as well as atmospheric secondary processes, on air quality degradation. Results show a significant contribution of HDV emissions, despite contributing only about 5% of vehicles number in the region. The latter is responsible, for example, of 40% and 47% of benzene and black carbon atmospheric concentration, respectively. This work describes an innovative use of biofuel as a tracer of passenger vehicle emissions, allowing to better understand the role of vehicular sources on air quality degradation in one of most populated megacities worldwide.

Large urban conglomerates are well-known air pollution hotspots, with impacts ranging from local air quality degradation¹ up to global climate^{2,3}, where emission from the transportation sector plays a pivotal role⁴. Within the São Paulo Metropolitan Area (SPMA), passenger vehicles outnumber buses by over 100 to 1, and trucks by over 30 to 1. Nonetheless, on a vehicle basis, buses and trucks emission of pollutants such as nitric oxide (NO) and particulate matter tends to exceed those of passenger vehicles by roughly the same order of magnitude^{5–7}. Furthermore, distinct vehicle circulation patterns lead to heterogeneous spatial and temporal air pollutant emissions. Combined with a complex atmospheric chemistry and dynamics, the identification and quantification of the role of vehicle types on air quality remains largely an open issue^{8–10}.

In 1975, the Brazilian government created a national program to stimulate the use of ethanol as vehicle fuel, which mandated its mixture in gasoline. Since then, ethanol penetration in Brazil has largely varied throughout the years, depending not only on available vehicle technology, but also on the price of oil, the price of sugarcane derivatives (e.g. sugar), government incentives and so forth. In early 1990s there was a peak in hydrous ethanol (E100) fuelled passenger cars within the SPMA, which accounted for half of the fleet, whereas the other half was gasohol fuelled (with 25% ethanol mix in gasoline, E25)¹¹. In 2003, with the introduction of flex-fuelled passenger vehicles, consumers were able to choose at the petrol station any mixture of ethanol between E25 and E100. Around the world, there is a tendency of increase of biofuel consumption by the transportation sector¹², nonetheless its global penetration remain fairly small. For a basis of comparison, in 2013 (the time of our measurements) average fuel consumption by passenger vehicles within SPMA amounted to 55% ethanol and 45% gasoline (on fleet-wide average, the equivalent of an E55 fuel). Conversely, in the UK the fraction of ethanol is about 5% (E5) and expected to rise in the near future to E10, a comparable fraction to other countries in the world.

Given that ethanol is used as fuel uniquely by Light Duty Vehicles (LDV, cars and motorcycles), in contrast to diesel fuelled Heavy Duty Vehicles (e.g. buses and trucks), we propose its use to disentangle traffic emissions on a number of atmospheric pollutants. To our knowledge, this study represents the first use of ethanol as a real-time

¹Institute of Physics, University of São Paulo, São Paulo, Brazil. ²Laboratory for Meteorological Physics (LaMP), Université Clermont Auvergne, F-63000, Clermont-Ferrand, France. ³Federal University of Uberlândia, Uberlândia, MG, Brazil. ⁴Department of Pathology, School of Medicine, University of São Paulo, São Paulo, Brazil. ⁵Departamento de Ciencias Ambientais, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, Brazil. Correspondence and requests for materials should be addressed to J.B. (email: joel.brito@uca.fr)

Variable and unit of measurement	Method	Data source	Median (and IQ)
PM ₁₀ mass concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Beta continuous	CETESB	28 (19–40)
PM ₁ mass concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)	ACSM + MAAP	Own	10.80 (7.49–16.31)
BC mass concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MAAP	Own	2.71 (1.55–4.27)
Aerosol particle larger than 7 nm (N) number concentration (10,000 cm^{-3})	DMPS	Own	1.36 (1.03–1.71)
CO mixing ratio (ppm)	IR Photometry	CETESB	0.6 (0.4–0.9)
NO mixing ratio (ppb)	Chemiluminescence	CETESB	23 (7–47)
Ozone mixing ratio (ppb)	UV Photometry	CETESB	21.9 (13.2–30.9)
Ethanol mixing ratio (ppb)	PTRMS	Own	24.20 (20.35–29.52)
Acetaldehyde mixing ratio (ppb)	PTRMS	Own	3.25 (2.28–4.33)
Benzene mixing ratio (ppb)	PTRMS	Own	0.58 (0.41–0.87)
Toluene mixing ratio (ppb)	PTRMS	Own	1.59 (0.99–2.59)

Table 1. Description of the different data sets used in this study and summary statistics. Measurement data has been averaged into 1-h bins, resulting in 741 valid data points from 08 February to 08 April 2013.

Variable and unit of measurement	Median (and IQ)
Factor LDV-OA ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.22 (0.73–1.80)
Factor HDV-OA ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.85 (0.44–1.60)
Factor OOA-I ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.68 (0.36–1.15)
Factor OOA-II ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.57 (0.78–2.78)
Organic Aerosol ($\mu\text{g m}^{-3}$)	4.91 (3.26–7.43)
Sulphate ($\mu\text{g m}^{-3}$)	1.64 (1.14–2.38)
Nitrate ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.44 (0.24–0.96)
Ammonium ($\mu\text{g m}^{-3}$)	0.66 (0.33–1.13)

Table 2. Concentration of PMF factor loadings and ambient concentration of chemical species in the submicrometric size range. Measurement data has been averaged into 1-h bins, from similar statistics as Table 1.

tracer of passenger car emissions on a source apportionment analysis. As biofuel use continue to rise worldwide¹², atmospheric ethanol concentration should prove a valuable tracer in understanding the primary emission of different fractions of transportation sector in urban environments. In times when understanding air pollution health effects are becoming deeper and wider¹³, policy makers should be presented clear paths to improve urban air quality.

Results and Discussion

The range of atmospheric measurements conducted in downtown São Paulo is described in Table 1. The basis of our study is the organic aerosol source apportionment analysis based on Positive Matrix Factorization (PMF) on nearly real-time Aerosol Mass Spectrometry measurements (Table 2)¹⁴. This type of analysis allows the identification of some primary sources (e.g. traffic¹⁵, cooking¹⁶, biomass burning¹⁷) and secondary processes (such as particulate matter formation via oxidation of isoprene¹⁸). The PMF factors identification is possible via spectral signatures analysis and correlation with known tracers (e.g. Carbon Monoxide, CO, for traffic or Ozone for secondary processes through photochemistry). The use of ethanol as tracer for factor identification is discussed in the following.

Ethanol is observed in high concentrations in downtown São Paulo and serves as tracer of LDV primary emission. Ethanol has been observed in downtown São Paulo in concentrations ranging from 20 to 30 ppbv (Table 1). This concentration range, although high, is lower than has been reported in downtown São Paulo some decades ago (average of 170 or 470 ppbv depending on the sampling site)^{19,20}. The decrease in ethanol concentration (despite the steep increase in vehicles number) is associated to both engine technology improvement, as well as increased use of gasoline/ethanol mixture in lieu of pure hydrous ethanol (E100)¹¹. To put those concentrations in context, in places where ethanol is not a vehicular fuel additive, typical remote/rural background concentration is in the range of 0.02 to 0.4 ppbv^{21–24}. Urban measurements in Pittsburgh, in early 2000s, reported ethanol values ranging from 0.6 to 3.5 ppbv²⁵, largely associated to industrial sources with a minor contribution of biogenic emissions²⁴. More recently, in London, where gasoline currently contains 5% of ethanol (E5), ethanol has been reported as the most abundant Volatile Organic Compound (VOC), with an average mixing ratio of 5 ppbv²⁶. Conversely, average ethanol concentration in 2010 in the Los Angeles Basin was reported at 9 ppbv, mostly associated to use as fuel additive (typically E10), a stark increase in concentration relative to few years prior²⁷. Such increase is also expected in other urban areas where ethanol usage is on the rise.

The PMF analysis conducted here has identified two Organic Aerosol (OA) factors containing typical traffic spectral signature, and two other factors linked to secondary processes, termed Oxygenated Organic Aerosol (OOA) I and II, the latter being more oxidized (typically more processed) than the former. Figure 1 shows linear fit results between ethanol ambient concentration and factor loadings, where the factor depicting high

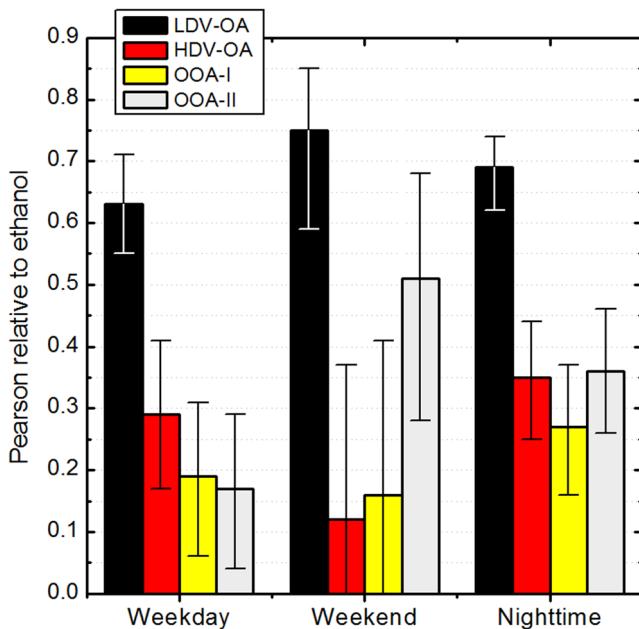


Figure 1. Linear fit Pearson correlation between ethanol and factors of organic aerosols resolved using PMF. Weekday (Monday thru Friday) and Weekend (Sunday only) refers for daytime data (06–18:00 LT) and Nighttime refers to 18:00–06:00 LT without day of the week separation. Range bars indicate confidence intervals. All fits are statistically meaningful ($p < 0.005$) except weekend data of HDV-OA and OOA-I.

correlation with ethanol has been termed Light-Duty-Vehicle Organic Aerosol (LDV-OA), and the other is Heavy-Duty-Vehicle Organic Aerosol (HDV-OA). An advantage of the use of ethanol as tracer for LDV emissions arises from fairly short lifetime (2.8 days)²⁴, and in comparable range as the traffic-related organic aerosol factor (1–3 days)^{28,29}. Nonetheless, it is important to note that ethanol tailpipe emission varies strongly throughout the driving cycle, being significantly high during engine cold start, levelling off after a few minutes³⁰. In addition, given its high volatility, a fraction of ethanol originates from evaporation (and thus will not be co-emitted with combustion emitted LDV-OA). Thirdly, ethanol measurements described here can suffer from a (minor) interference from formic acid³¹, further discussed in the methodology section. Taken those three aspects together, one does not expect a perfect correlation between LDV-OA loading and ethanol ambient concentration. Despite those caveats, the high ambient concentration and its significant correlation with a traffic-related OA factor supports its use as tracer of LDV emissions. It is important to note that observations were obtained from a single sampling site, and thus its results can be considered representative only of the surrounding (i.e. downtown) area. Furthermore, PMF analysis are known to be affected by uncertainties such as random errors and rotational ambiguities¹⁴, which were minimized by following state-of-the-art analysis procedures (Material and Methods).

The diurnal variability during weekdays is shown in Fig. 2, with CO, ethanol, HDV-OA and LDV-OA modulated by rush-hour traffic emissions and atmospheric dynamics, such as boundary layer height and wind patterns. In contrast to the primary pollutant patterns, OOA-I and OOA-II depict a different diurnal variability, whether slightly constant concentration throughout the day, or significantly increasing in the afternoon, in line with similar source apportionment studies conducted in urban environments^{14,32}. The factor with highest contribution to OA concentration is OOA-II (Table 2), a typical result from urban environments^{28,33}, followed by LDV-OA, HDV-OA, and OOA-I. It is interesting to note that the estimates of primary (LDV-OA and HDV-OA) and secondary (OOA-I and OOA-II) organic aerosols obtained here are remarkably close to a recent study at the same sampling site via offline filter analysis³⁴. By applying a OC:OA ratio of 1.2 and 1.6 for primary and secondary OA components³⁵, our primary OC (LDV + HDV) average would be $1.7 \mu\text{g m}^{-3}$ versus filter estimation of $1.6 \mu\text{g m}^{-3}$ whereas secondary OC (OOA-I + OOA-II) would be $1.5 \mu\text{g m}^{-3}$ and filter estimates were $1.4 \mu\text{g m}^{-3}$.

The impact assessment of primary LDV and HDV emissions and secondary processes on ambient concentration of a range of pollutants in downtown Sao Paulo is achieved by using PMF factor loadings as predictors in a multivariate linear regression of a range of pollutants atmospheric concentration. The main advantage of this approach is that PMF factor loading (as the pollutant concentration) is the convolution between emission strength and subsequent atmospheric dispersion/processing. Therefore, by using PMF factors as predictors, the methodology intrinsically takes into account complex atmospheric dynamics between source emission and measurement, which can otherwise require an extensive amount of input data to properly parametrize (e.g. Salvo *et al.*³⁶). Conversely, a limitation of the methodology proposed here is to force species of interest to be described by the four PMF factors (lacking, for example, an industry factor as predictor). It is well-known, nonetheless, that traffic emissions are the main pollution source within SPMA¹¹. For example, in the 1980s and 1990s, many industries relocated from SPMA to other regions towards less stringent pollution emission regulations, significantly reducing industrial emissions contribution to air pollutants in Sao Paulo. In a background site of SPMA, a recent particulate matter source apportionment study has identified only a minor contribution of industrial (9.5%) and

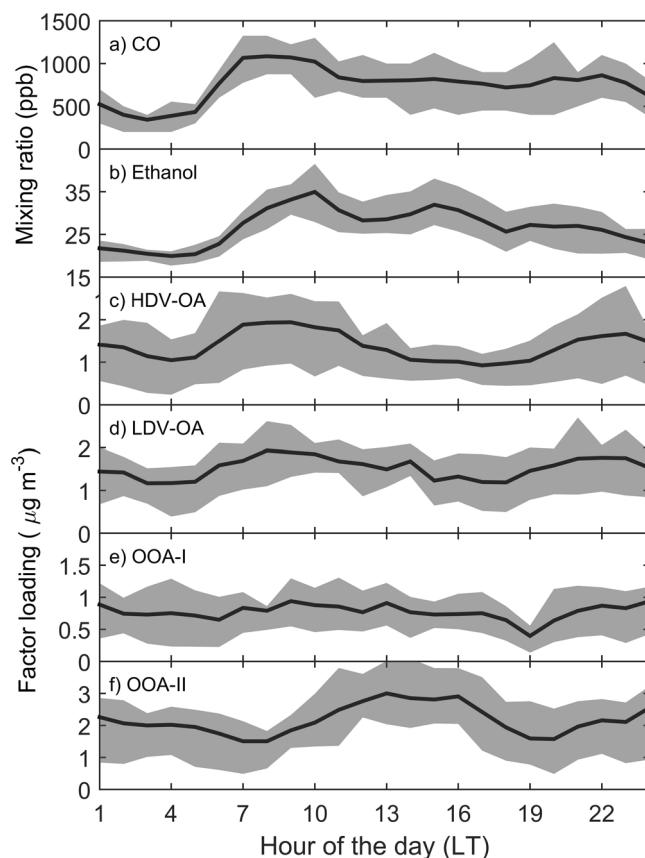


Figure 2. Weekday diurnal profile of CO (a), ethanol (b), HDV factor (c), LDV factor (d), OOA-I factor (e), OOA-II factor (f). Black line represents median and grey area the interquartile range.

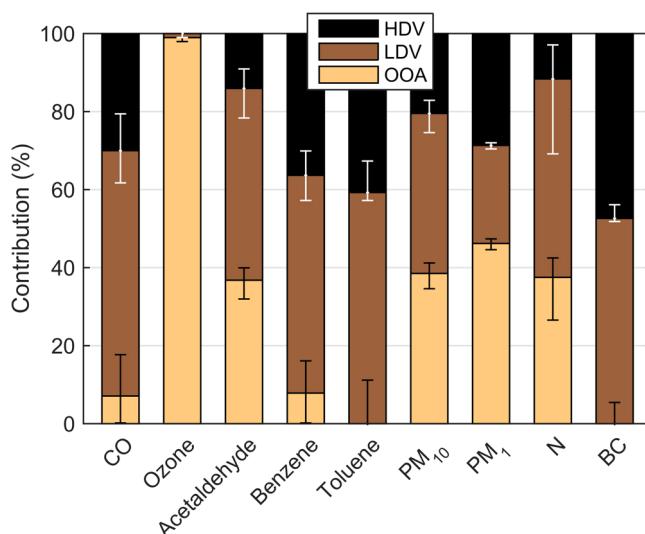


Figure 3. Relative contribution of primary (LDV, HDV) and secondary sources (OOA, the sum of OOA-I and OOA-II). Range bars represent 5th and 95th confidence interval.

biomass burning (7.6%) emissions³⁷. Our sampling site in downtown SPMA, surrounded by 12–35 km of highly dense urban occupation³⁸, is likely to be even less impacted by those sources.

Our main results are shown in Fig. 3, namely the estimated role of vehicle type on several pollutants ambient concentration in downtown Sao Paulo. The results presented here were filtered for pollutants yielding adjusted R^2 above 0.75. Pollutants regression results were analysed according to their typical atmospheric residence time and compared against emission inventories and/or literature estimates, when available.

CO, acetaldehyde, toluene and benzene are mostly apportioned to LDV emissions. According to our analysis, about 65% of CO measured at the downtown site is attributed to LDV emissions (Fig. 3). This is in general agreement with municipal official inventories apportioning passenger vehicles about 59% of total CO emission⁷, and an extra contribution of 26% of gasohol fuelled motorcycles. It is important to note that chemical lifetime of CO is significantly longer than LDV-OA (>3 months³⁹ compared to a few days^{28,29}, respectively), which can explain why a fraction (6%) of CO is also associated to aged air masses (the OOA factors).

Acetaldehyde is an important oxygenated VOC with well-established impacts on human health⁴⁰ and ozone formation⁴¹. Furthermore, acetaldehyde tailpipe emission is known to scale with ethanol content in gasoline⁴², and is one of secondary products of ethanol atmospheric oxidation⁴³, being typically considered one of the most important drawbacks of biofuel use in terms of urban air quality^{43,44}. Our analysis apportioned 49% and 14% of acetaldehyde concentration to LDV and HDV tailpipe emission, respectively. Secondarily formed acetaldehyde would be 37%, which is likely to originate from ethanol atmospheric oxidation at this site³⁸. It is important to note that despite the high ethanol use from LDV, tunnel measurements in the outskirts of SPMA have recently reported acetaldehyde emissions factors (per km) of heavy transport trucks to be three times higher than passenger vehicles (7.4 and 20 mg km⁻¹, respectively)⁴⁵. Nonetheless, by assuming that secondary acetaldehyde also originates from LDV emissions (through ethanol oxidation), the latter would be responsible for about 85% of acetaldehyde ambient concentration in this downtown site. Ozone, an important secondary pollutant under urban environments³⁹, is entirely attributed to OOA (Fig. 3), a well-established relationship¹⁴, thus mostly serving as corroboration of the methodology described here.

Benzene and toluene are also VOCs with important effects on human health⁴⁶ and relevant aerosol precursors⁴⁷. Results show that about 60% of both species are attributed to LDV emissions, whereas the remaining is mostly HDV. Whereas chemical lifetime of toluene (1.9 day)⁴¹ is comparable to LDV-OA, benzene is somewhat higher (9.4 day)⁴¹, which can explain why there is a fraction of the latter that is also attributed to aged air masses (the OOA factors), similarly as CO.

PM₁₀ is dominated by LDV and OOA. The composition of particulate matter less than 10 µm (PM₁₀) is known to be highly heterogeneous, with a typical atmospheric residence time from a few days to some weeks³⁹. Whereas the apportionment analysis described here rely solely on the temporal co-variability with organic aerosol factors, PM₁₀ sources can also be apportioned through its chemical composition. A recent study in a background site in SPMA, based on offline chemical composition PM₁₀ analysis, has identified that road dust and vehicular sources contributed 26% and 39%, respectively³⁷. Road dust in urban environments (particularly SPMA, far from desert areas) are typically associated to resuspension caused by traffic circulation³⁷. Furthermore, the MLR analysis presented here (using HDV-OA, LDV-OA and OOA as predictors) has explained more than 92% of PM₁₀ variability (Table S1), indicating little contribution of other sources than traffic (HDV/LDV) or secondary/long-range transport (OOA). Conversely, the results from Pereira *et al.* (2017)³⁷ show a combined contribution of dust and traffic to PM₁₀ of 64%, in good agreement with our analysis (Fig. 3, 41% LDV + 20% HDV = 61%). Nonetheless, whereas PM₁₀ attributed to OOA here certainly includes secondary species, it is also likely to account for aged air masses (e.g. intrusion of regional pollution into SPMA). The official particulate matter emissions inventory of SPMA attributes only 7% to LDV emissions, whereas city transit buses and urban cargo vehicles would account for roughly 30%⁷. However, the inventory considers only direct tailpipe emission, disregarding break dust, tyre wear and resuspension, which is known to comprise a significant fraction of PM₁₀ from traffic^{6,48}.

PM₁ and BC have comparable contribution of LDV and HDV. Approximately half of particulate matter less than 1 µm (PM₁) in downtown São Paulo is equally attributed to primary emission of LDV and HDV (Fig. 3). The non-primary fraction of PM₁, being the largest component, is mostly attributed to secondary formation as can be observed via its diurnal variability (Fig. 2) and contribution of secondary species, such as sulphate (Tables 1 and 2). The significant contribution of secondary process on fine particulate matter is in line with other megacities studies worldwide³³. It is important to note that a significant component of the inorganic component of PM₁, particularly sulphate, is likely to be mainly attributed to HDV, given the relatively high sulphur content in diesel at the time of the campaign (up to 1800 ppm, has been decreased nowadays to 500 ppm, with existing option down to 10 ppm). Nonetheless, adjusted R² for sulphate has been lower than other components (R² = 0.67, Supplementary Table S1), suggesting contribution from other sources (e.g. industrial) or too distinct atmospheric processing relative to OOA. As for the secondary organic aerosol, the role of diesel versus gasoline has been the subject of strong debate, with conflicting results from molecular and ambient analysis⁴⁹, and largely remains an open issue.

Black carbon is equally apportioned to LDV and HDV emissions, without a contribution of OOA factor, indicating to be mostly locally emitted (in contrast to being advected into the area). Tunnel measurements have obtained an HDV BC emission factor almost 30 times those of LDV⁵⁰, however recent roadside calculation of BC emission factors of HDV and LDV within São Paulo has estimated the former to be only four times the latter⁵¹, in strong contrast to previous tunnel measurements. Considering the comparable contribution of HDV and LDV emissions to BC presented here, and the number of vehicles in the vicinity of our sampling site (Supplemental material), we estimate a per vehicle BC emission of HDV to be roughly 23 times those of LDV. Therefore, our results are in line with tunnel measurements (HDV BC emission factor being a factor 30 relative to LDV)⁵⁰ rather than ambient estimates (a factor of four only)⁵¹.

LDV and OOA have largest contribution to aerosol number concentration. Aerosols in urban environments are mostly found in the ultrafine range (<50 nm)⁵², with significant potential for lung deposition and translocation to other parts of the body⁵³. Those ultrafine particles (UFP) are typically result of both primary

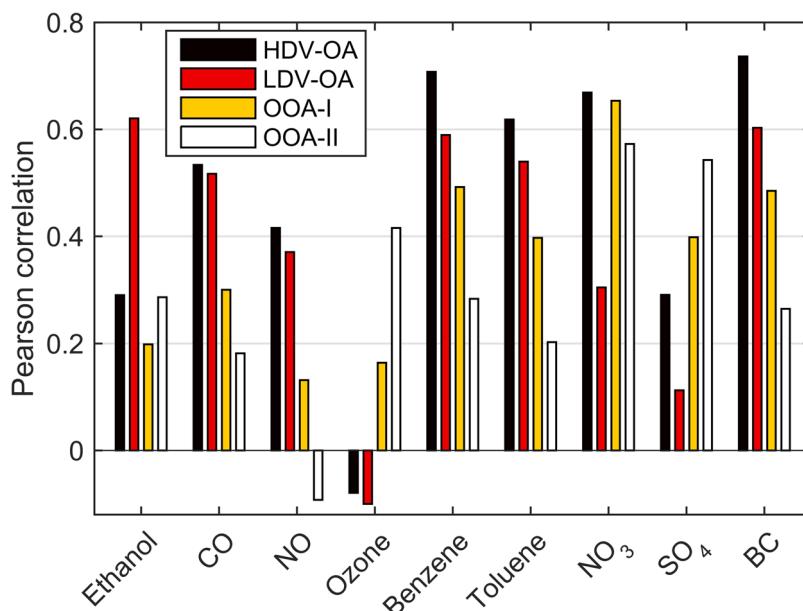


Figure 4. Pearson correlation between external tracers and PMF factors.

emission (e.g. traffic) and secondary gas-to-particle conversion resulting in new particles formation events⁵². Tunnel aerosol characterization in the outskirts of SPMA, for example, has identified an average diameter associated with LDV and HDV of 48 nm and 39 nm, respectively⁶. Conversely, a three-month field campaign in a background site within SPMA has identified secondary new particle formation events in 11% of the days⁴. Our analysis apportions about half of aerosol number particle concentration above 7 nm (N) to LDV primary emissions, 37% to secondary processes and 12% to HDV emissions (Fig. 3). The significant contribution of LDV to aerosol number concentration obtained here corroborates a recent study, which has observed a significant effect on UFP in a background sampling site in SPMA associated to the ethanol content used by passenger vehicles³⁶.

Implications for air quality policies. It is well-established that vehicular emissions have a pivotal role in air quality degradation in the SPMA^{11,36–38}. By the time of our field campaign, official records show about 8.8 million gasohol-fuelled vehicles (cars and motorcycles), whereas diesel fuelled vehicles amounted to some 0.5 million vehicles (220 000 heavy trucks, 110 000 buses/minibuses and 95 000 urban cargo vehicles, among others)⁵⁵. In addition to the extensive local fleet, SPMA is a large road transport hub, with a significant number of heavy transport trucks crossing its outer beltway (or within the city during nighttime).

The Brazilian vehicular emission standards (termed PROCONVE, Program for the Control of Air Pollution Emissions by Motor Vehicles) dictates for the past 30 years emission factor standards for LDV (now in phase 6) and HDV (phase 7). Prior the implementation of the program (and even during its early phases), yearly average CO concentration often reached about 20 ppmv, and has been steadily decreasing since 2000s to reach about 1 ppmv in recent years¹¹. For the same period, pollutant reduction for other species was less efficient, with PM_{10} decreasing from $80 \mu\text{g m}^{-3}$ to about $30 \mu\text{g m}^{-3}$ and ozone daily maxima keeping steady at about 120 ppbv for the past 30 years¹¹. Current regulatory emission factors tend to follow relatively close European emission standards, e.g. Euro 6 CO emission for passenger vehicles is 1.0 g km^{-1} whereas PROCONVE phase 6 is 1.3 g km^{-1} . Whether further reducing emission factors is certainly desired, it becomes increasingly challenging in terms technological/cost requirements, especially the significant shift to secondary (and often non-linear) processes often dominating air quality³³.

The results here show a significant contribution of HDV primary emissions to most pollutants, ranging from about 14% (acetaldehyde) up to 46% (BC) despite being significantly outnumbered by passenger vehicles. According to our model, a 10% reduction of the number of LDV (HDV) emission would translate into a decrease of about 0.16 ppbv (0.04 ppbv) of acetaldehyde, 0.03 ppbv (0.02 ppbv) of benzene, $1.18 \mu\text{g m}^{-3}$ ($0.59 \mu\text{g m}^{-3}$) of PM_{10} , $0.31 \mu\text{g m}^{-3}$ ($0.36 \mu\text{g m}^{-3}$) of PM_1 , 647 (147) aerosol number concentration and $0.17 \mu\text{g m}^{-3}$ ($0.16 \mu\text{g m}^{-3}$) of BC. It is important to note that some of these estimates are lower bounds by not considering the effect of the secondary component (particularly relevant for acetaldehyde and particulate matter). Furthermore, our field campaign took place in a relatively unpolluted period of time, with efficient pollutant dispersion and removal by precipitation³⁸, therefore such gains in emission reduction shall be significantly higher during dry, stagnant meteorological conditions typical of wintertime.

In addition to recommendation to scrap old vehicles (>10 years of age)¹¹, and expanding the metro grid, air quality improvement recommendations can be provided based from the results presented here. It is likely that significant improvement (and best cost-effective) would be to further restrict passenger vehicle circulation in the downtown area (reducing overall LDV emissions) coupled with reduction of transit buses emission factors (filters, fuel quality, etc.). Through the application of similar instrumentation of described here, and using ethanol as

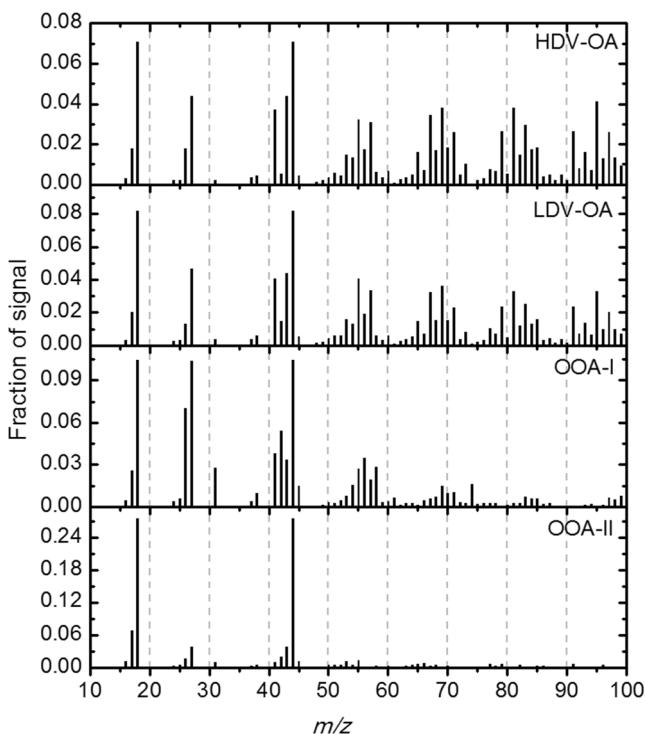


Figure 5. Mass spectra of identified factors of organic aerosol PMF analysis.

tracer of LDV emission, the effects of such air quality improvement policies should be quantifiable, and thus serve as guide to further mitigate deleterious effects of traffic emissions on its 20 million inhabitants.

Materials and Methods

Field campaign. The measurements were conducted from 08 February to 08 April 2013 at the Public Health Faculty ($23^{\circ} 33' 13.87''$ S, $46^{\circ} 40' 23.46''$ W), at the crossing of Dr. Arnaldo and Teodoro Sampaio avenues, in São Paulo downtown. The measurement of VOCs, non-refractory chemically speciated submicrometric aerosols, BC and aerosol number concentration were conducted at the third floor of the Public Health building, roughly 15 m above street level. Measurement points were averaged to 1 h time resolution and only included in the dataset if all instruments were operational (i.e., no missing data points), for comparable analysis.

Aerosol and gas sampling. Air was transferred for gas-phase sampling through an unheated 5 m long 1/8 in. O.D. PTFE tube to the sampling system. Aerosol sampling was conducted using a 1.5 m long 1/4 in. O.D. copper tubing with a sample flow of 16.7 lpm, through a 50% diameter cut-off of $2.5\text{ }\mu\text{m}$ and diffusion drier (<50% RH). The hourly concentration of ozone, NO, CO and PM_{10} was provided by the São Paulo State Environmental Agency (CETESB, Cerqueira César station), some 50 m from the sampling site.

Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS). A quadrupole PTR-MS (Ionicon Analytic, Austria) was used to provide VOC mixing ratios with a time resolution of 1 min. The system was operated under standard conditions (2.2 mbar drift tube pressure, 600 V drift voltage, E/N 140 Td). Every 60 min air was diverted through a catalytic converter (Supelco, Inc. with platinum pellets heated to 400°C) to assess the background signal for each species. A system calibration was performed during the campaign using permeation tubes stabilized at 40°C for benzene and toluene⁵⁶. Furthermore, both species and acetaldehyde were postcampaign calibrated using a set of gravimetrically prepared multicomponent mixtures (Apel Riemer Inc., USA) for a large range of humidity values. Concentration estimates of compounds calibrated by both methods agreed well within instrumental accuracy. Ethanol concentration was estimated from m/z 47, with calibration performed prior to the field campaign by Ionicon under similar operation conditions as applied here. It is important to note that ethanol measurements suffer from sensitivity issues, mainly attributed to fragmentation from H_3O^{+} and interference with formic acid³¹, which makes its quantification under typical background conditions (e.g. biogenic only) challenging²⁷. Similarly as other studies (e.g. Seco *et al.*⁵⁷), our sensitivity for ethanol is also relatively low (3.22 ncps ppbv⁻¹), in stark contrast to other species (e.g. methanol is 21.96 ncps ppbv⁻¹). Nonetheless, given the high abundance of this species in downtown São Paulo, the relatively low sensitivity does not affect data quality. Furthermore, formic acid concentrations measured at a São Paulo downtown site under similar meteorological conditions several years prior our field campaign yielded a formic acid concentration of 2.6 ppb⁵⁸ (about only 10% of estimated ethanol concentration here). Considering a comparable concentration at the time of the campaign, it does not impact ethanol concentration estimates significantly, and much less undermines the identification of the LDV-OA factor.

Aerosol measurements. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM, Aerodyne Research Inc., USA) was used to provide real-time (30 min resolution) chemically resolved mass concentrations of particulate ammonium, nitrate, sulphate, chloride, and organic species in the submicron size range⁵⁹. Mass calibration was conducted for 300 nm ammonium nitrate aerosols. The collection efficiency of the instrument has been calculated according to Middlebrook *et al.*⁶⁰, typically yielding 0.5, being corroborated by collocated submicrometric aerosol volume measurements. The concentration of BC was measured using a Multiangle Absorption Photometer (MAAP, Thermo Scientific model 5012). Aerosol number concentration has been integrated from a Differential mobility particle sizer (DMPS, 7–800 nm). Measurements were validated against an independently operated condensation particle counter (CPC, model 3022, TSI Inc., St. Paul, MN, USA), for aerosol concentration below 10^4 cm^{-3} , a range which CPC counts aerosol individually and thus depicts smaller uncertainties.

Organic aerosol source apportionment. Positive matrix factorization of OA has been conducted following the procedure as described by Ulbrich *et al.*⁶¹, where factor classification is conducted based on correlation analysis with known external tracers (Fig. 4), spectral analysis (Fig. 5) and their diurnal variability (Fig. 2 and S2). Detailing of the PMF procedure (residual depending on number of factors and peaks) is provided in the supplemental material.

Multiple Linear Regression. The Multiple Linear Regression analysis has been performed using OriginPro 8, with the PMF factor loadings as predictors and species of interest as dependent variable. For this analysis, intercept was set as 0, as it holds no physical significance in the source attribution. The contribution of each factor to pollutant concentration has been calculated for regressions with adjusted R^2 higher than 0.75, and using regression parameters and campaign averages (Supplementary Table S1). Confidence intervals were calculated according to regression results upper and lower limits.

Vehicle counts. The number of vehicles in the vicinity of the sampling site has been obtained from the 2013 road traffic performance from the São Paulo Traffic Engineering Company (CET)⁶². The reports describes a week worth of vehicular counts (13–21 October 2013) during commuting hours (morning 07:00–10:00 and evening 17:00–20:00) at the road transect at Dr. Arnaldo Avenue (Route 13G in the report), yielding average vehicle counts of 2670 h^{-1} and 115 h^{-1} , for passenger vehicles and city transit buses, respectively.

Data availability. The data archive can be accessed at <https://goo.gl/hyNduj>.

References

- Underwood, E. The polluted brain. *Science* (80–). **355**, 342–345 (2017).
- Gurjar, B. R., Butler, T. M., Lawrence, M. G. & Lelieveld, J. Evaluation of emissions and air quality in megacities. *Atmos. Environ.* **42**, 1593–1606 (2008).
- Beirle, S., Boersma, K. F., Platt, U., Lawrence, M. G. & Wagner, T. Megacity Emissions and Lifetimes of Nitrogen Oxides Probed from Space. *Science* (80–). **333**, 1737–1739 (2011).
- Molina, M. J. & Molina, L. T. Megacities and Atmospheric Pollution. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **54**, 644–680 (2004).
- Pérez-Martínez, P. J. *et al.* Emission factors of air pollutants from vehicles measured inside road tunnels in São Paulo: case study comparison. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **11**, 2155–2168 (2014).
- Brito, J. *et al.* Physical–chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. *Atmos. Chem. Phys.* **13**, 12199–12213 (2013).
- CETESB. *State of São Paulo vehicular emissions* (2013).
- Gentner, D. R. *et al.* Elucidating secondary organic aerosol from diesel and gasoline vehicles through detailed characterization of organic carbon emissions. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **109**, 18318–18323 (2012).
- Platt, S. M. *et al.* Gasoline cars produce more carbonaceous particulate matter than modern filter-equipped diesel cars. *Sci. Rep.* **7**, 4926 (2017).
- Bahreini, R. *et al.* Gasoline emissions dominate over diesel in formation of secondary organic aerosol mass. *Geophys. Res. Lett.* **39**, 2–7 (2012).
- Andrade, M. d. F. *et al.* Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. *Atmos. Environ.* **159**, 66–82 (2017).
- REN21. *Renewables 2017: global status report* (2017).
- Stone, V. *et al.* Nanomaterials Versus Ambient Ultrafine Particles: An Opportunity to Exchange Toxicology Knowledge. *Environ. Health Perspect.* **125**, 1–17 (2017).
- Zhang, Q. *et al.* Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: A review. *Anal. Bioanal. Chem.* **401**, 3045–3067 (2011).
- Kostendou, E. *et al.* Sources and chemical characterization of organic aerosol during the summer in the eastern Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 11355–11371 (2015).
- Paciga, A. *et al.* Volatility of organic aerosol and its components in the megacity of Paris. *Atmos. Chem. Phys.* **16**, 2013–2023 (2016).
- Brito, J. *et al.* Ground-based aerosol characterization during the South American Biomass Burning Analysis (SAMBBA) field experiment. *Atmos. Chem. Phys.* **14**, 12069–12083 (2014).
- Hu, W. W. *et al.* Characterization of a real-time tracer for isoprene epoxydiols-derived secondary organic aerosol (IEPOX-SOA) from aerosol mass spectrometer measurements. *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 11807–11833 (2015).
- Colon, M., Pleil, J. D., Hartlage, T. A., Guardani, M. L. & Martins, M. H. Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.* **35**, 4017–4031 (2001).
- Nguyen, H. T. H. *et al.* Atmospheric alcohols and aldehydes concentrations measured in Osaka, Japan and in São Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.* **35**, 3075–3083 (2001).
- Millet, D. B. *et al.* Volatile organic compound measurements at Trinidad Head, California, during ITCT 2K2: Analysis of sources, atmospheric composition, and aerosol residence times. *J. Geophys. Res. D Atmos.* **109**, 1–16 (2004).
- Millet, D. B. *et al.* Chemical characteristics of North American surface layer outflow: Insights from Chebogue Point, Nova Scotia. *J. Geophys. Res. Atmos.* **111**, 1–15 (2006).
- Singh, H. *et al.* Evidence from the Pacific troposphere for large global sources of oxygenated organic compounds. *Nature* **410**, 1078–1081 (2001).
- Naik, V. *et al.* Observational constraints on the global atmospheric budget of ethanol. *Atmos. Chem. Phys.* **10**, 5361–5370 (2010).

25. Millet, D. B. *et al.* Atmospheric volatile organic compound measurements during the Pittsburgh Air Quality Study: Results, interpretation, and quantification of primary and secondary contributions. *J. Geophys. Res. Atmos.* **110**, 1–17 (2005).
26. Dunmore, R. E. *et al.* Atmospheric ethanol in London and the potential impacts of future fuel formulations. *Faraday Discuss.* **189**, 105–120 (2016).
27. De Gouw, J. A. *et al.* Increasing atmospheric burden of ethanol in the United States. *Geophys. Res. Lett.* **39**, 1–6 (2012).
28. Spracklen, D. V. *et al.* Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget. *Atmos. Chem. Phys.* **11**, 12109–12136 (2011).
29. Palm, B. B. *et al.* Secondary organic aerosol formation from ambient air in an oxidation flow reactor in central Amazonia. *Atmos. Chem. Phys.* **18**, 467–493 (2018).
30. Suarez-Bertoa, R. *et al.* Intercomparison of ethanol, formaldehyde and acetaldehyde measurements from a flex-fuel vehicle exhaust during the WLTC. *Fuel* **203**, 330–340 (2017).
31. Inomata, S. & Tanimoto, H. A deuterium-labeling study on the reproduction of hydronium ions in the PTR-MS detection of ethanol. *Int. J. Mass Spectrom.* **285**, 95–99 (2009).
32. Crippa, M. *et al.* Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach. *Atmos. Chem. Phys.* **14**, 6159–6176 (2014).
33. Pandis, S. N. *et al.* Urban particulate matter pollution: a tale of five cities. *Faraday Discuss.* **189**, 277–290 (2016).
34. Monteiro dos Santos, D. A., Brito, J., Godoy, J. M. & Artaxo, P. Ambient concentrations and insights on organic and elemental carbon dynamics in São Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.* **144**, 226–233 (2016).
35. Aiken, A. C. *et al.* O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* **42**, 4478–4485 (2008).
36. Salvo, A., Brito, J., Artaxo, P. & Geiger, F. M. Reduced ultrafine particle levels in São Paulo's atmosphere during shifts from gasoline to ethanol use. *Nat. Commun.* **8**, 77 (2017).
37. Pereira, G. M. *et al.* Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment. *Atmos. Chem. Phys.* **17**, 11943–11969 (2017).
38. Brito, J. *et al.* Vehicular Emission Ratios of VOCs in a Megacity Impacted by Extensive Ethanol Use: Results of Ambient Measurements in São Paulo, Brazil. *Environ. Sci. Technol.* **49**, 11381–11387 (2015).
39. Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change 2nd Edition*. **1**, (John Wiley & Sons, Inc., 2006).
40. Woutersen, R. A., Appelman, L. M., Van Garderen-Hoetmer, A. & Feron, V. J. Inhalation toxicity of acetaldehyde in rats. III. *Carcinogenicity study*. *Toxicology* **41**, 213–231 (1986).
41. Atkinson, R. Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. *Atmos. Environ.* **34**, 2063–2101 (2000).
42. Yanowitz, J., Knoll, K., Kemper, J., Luecke, J. & McCormick, R. L. Impact of adaptation on flex-fuel vehicle emissions when fueled with E40. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 2990–2997 (2013).
43. Jacobson, M. Z. Effects of Ethanol (E85) versus Gasoline Vehicles on Cancer and Mortality in the United States. *Environ. Sci. Technol.* **41**, 4150–4157 (2007).
44. Gaffney, J. S. & Marley, N. A. The impacts of combustion emissions on air quality and climate - From coal to biofuels and beyond. *Atmos. Environ.* **43**, 23–36 (2009).
45. Nogueira, T. *et al.* On-road emissions of carbonyls from vehicles powered by biofuel blends in traffic tunnels in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. *Atmos. Environ.* **108**, 88–97 (2015).
46. Dean, B. J. Recent findings on the genetic toxicology of benzene, toluene, xylenes and phenols. *Mutat. Res. Genet. Toxicol.* **154**, 153–181 (1985).
47. Li, K., Wang, W., Ge, M., Li, J. & Wang, D. Optical properties of secondary organic aerosols generated by photooxidation of aromatic hydrocarbons. *Sci. Rep.* **4**, 4922 (2015).
48. Harrison, R. M., Jones, A. M., Gietl, J., Yin, J. & Green, D. C. Estimation of the Contributions of Brake Dust, Tire Wear, and Resuspension to Nonexhaust Traffic Particles Derived from Atmospheric Measurements. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 6523–6529 (2012).
49. Gentner, D. R. *et al.* Review of Urban Secondary Organic Aerosol Formation from Gasoline and Diesel Motor Vehicle Emissions. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 1074–1093 (2017).
50. Sánchez-Ccoyollo, O. R. *et al.* Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in São Paulo, Brazil. *Environ. Monit. Assess.* **149**, 241–249 (2009).
51. de Miranda, R. M., Perez-Martinez, P. J., de Fatima Andrade, M. & Ribeiro, F. N. D. Relationship between black carbon (BC) and heavy traffic in São Paulo, Brazil. *Transp. Res. Part D Transp. Environ.* **1**–15, <https://doi.org/10.1016/j.trd.2017.09.002> (2017).
52. Kumar, P. *et al.* Ultrafine particles in cities. *Environ. Int.* **66**, 1–10 (2014).
53. Choi, H. S. *et al.* Rapid translocation of nanoparticles from the lung airspaces to the body. *Nat. Biotechnol.* **28**, 1300–1303 (2010).
54. Backman, J. *et al.* On the diurnal cycle of urban aerosols, black carbon and the occurrence of new particle formation events in springtime São Paulo, Brazil. *Atmos. Chem. Phys.* **12**, 11733–11751 (2012).
55. DENATRAN. *National Department of Traffic Road* (2014).
56. Brito, J. & Zahn, A. An unheated permeation device for calibrating atmospheric VOC measurements. *Atmos. Meas. Tech.* **4**, 2143–2152 (2011).
57. Seco, R. *et al.* Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: urban and rural winter measurements during the DAURE campaign. *Atmos. Chem. Phys.* **13**, 4291–4306 (2013).
58. Souza, S. R. & Carvalho, L. R. F. Seasonality Influence in the Distribution of Formic and Acetic Acids in the Urban Atmosphere of São Paulo City, Brazil. *J. Braz. Chem. Soc.* **12**, 755–762 (2001).
59. Ng, N. L. *et al.* An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol. *Aerosol Sci. Technol.* **45**, 780–794 (2011).
60. Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L. & Canagaratna, M. R. Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data. *Aerosol Sci. Technol.* **46**, 258–271 (2012).
61. Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R. & Jimenez, J. L. Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 2891–2918 (2009).
62. CET. *Performance of main road system: volume and speed* (2013).

Acknowledgements

This work was supported by the Research Foundation of the State of São Paulo (FAPESP, process 2013/25058-1) and by the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq). We thank Ana Lucia Loureiro, Alcides Ribeiro, Fernando Moraes and Fabio Jorge for their valuable support before and during the campaigns. We thank the support from the School of Public Health staff that made the campaign possible. We acknowledge Nelson Alves, Gisele Birman Tonietto and Jose Marcus Godoy from project FONTES coordination. We gratefully acknowledge São Paulo state Environmental Agency (CETESB) for providing NO, CO, ozone and PM₁₀ data.

Author Contributions

P.A. and J.B. conceived the experiment, J.B. and D.A.M.d.S. conducted the experiments, J.B., S.C., L.V.R., P.D. and N.O.A. analysed the data and developed the source apportionment model. All authors reviewed the manuscript.

Additional Information

Supplementary information accompanies this paper at <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29138-7>.

Competing Interests: The authors declare no competing interests.

Publisher's note: Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons license, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons license and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

© The Author(s) 2018

Disentangling vehicular emission impact on urban air pollution using ethanol as a tracer

Joel Brito, Samara Carbone, Djacinto A. Monteiro dos Santos, Pamela Dominutti, Nilmara de Oliveira Alves, Luciana V. Rizzo, Paulo Artaxo.

SUPPLEMENTARY MATERIAL

Positive Matrix Factorization

Positive Matrix Factorization (PMF) has been conducted on unit mass resolution spectra of organic species for source apportionments. Organic data matrix and error matrix are generated from ACSM analysis software. The PMF Evaluation Toolkit (PET) software is utilized to process the data¹. Any “weak” m/z’s (signal-to-noise ratio between 0.2 and 2) are downweighted by a factor of 2, and “bad” m/z’s (SNR smaller than 0.2) are removed¹. The PMF solutions for the dataset has been obtained following the detailed procedure described in Zhang et al., (2011). For the dataset analyzed here, a 4-factor solution is chosen after carefully checking the quality of the fit parameter (Fig. S1), mass spectra (Fig. 5), correlation with external tracer (Fig. 4) and diurnal variability (Figures 2 and S2). Solutions with more than 4 factors depict no significant improvement resolving individual m/z’s (Fig. S2), as well as display splitting behavior of existing factors instead of providing new factors (Zhang et al., 2011). The rotational ambiguity of the 4-factor solution is examined by varying the FPEAK parameter, displaying a almost constant mass apportionment of LDV-OA and HDV-OA for a wide range of values, with FPEAK=-0.2 being chosen due to improved correlation with external tracers and mass spectra standards.

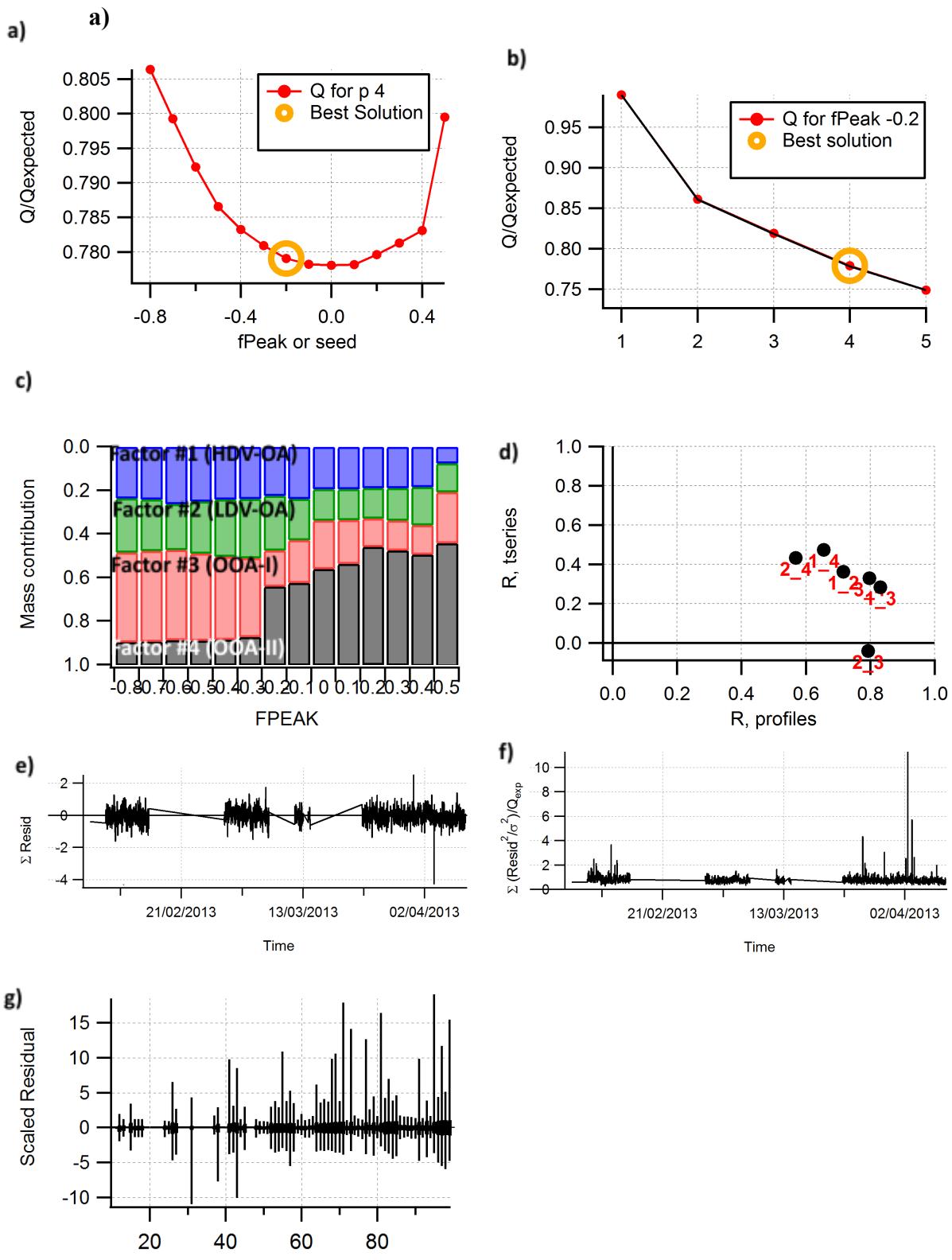


Fig. S1. Summary of key diagnostic plots of the PMF results. (a) Q/Q_{exp} as a function of number of factors. (b) Q/Q_{exp} as a function of $F\text{PEAK}$ for the 4-factor solution. (c) Mass fraction of PMF factors as a function of $F\text{PEAK}$. (d) Correlations of time series and mass spectra among PMF factors. (e) Variations of the residual (= measured - reconstructed) of the least-square-fit as a function of time. (f) The Q/Q_{exp} for each point as a function of time. (g) The Scaled Residuals for each m/z .

Weekend diurnal variability

The plot below shows same parameters as Fig 2 (main text) for weekend.

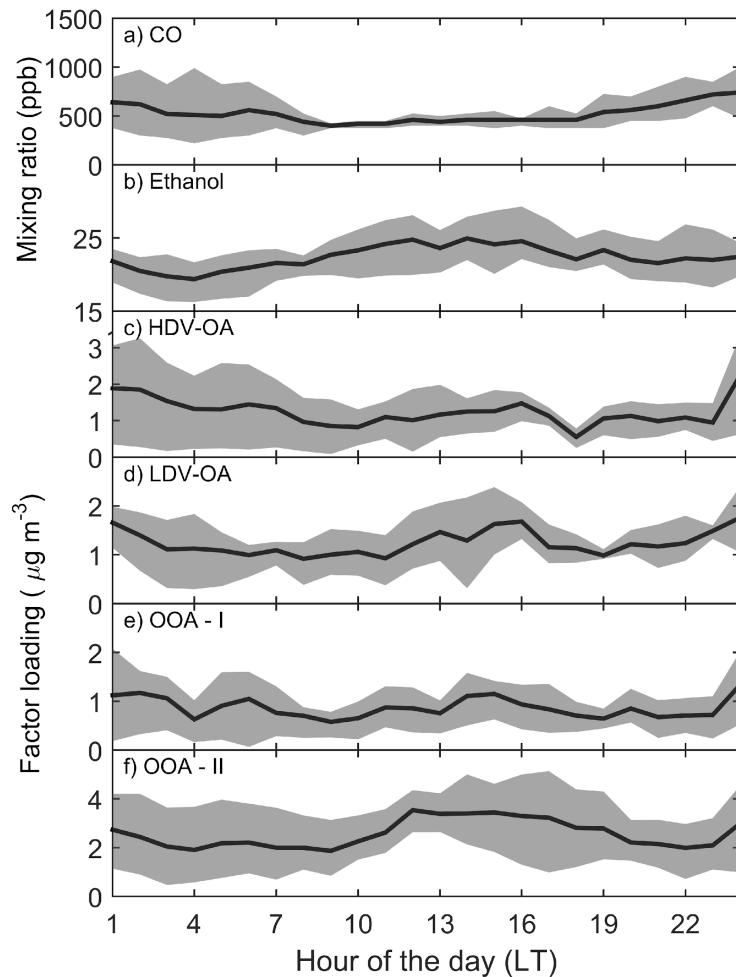


Figure S2. Weekend diurnal profile of CO (a), ethanol (b), HDV factor (c), LDV factor (d), OOA-I factor (e), OOA-II factor (f). Black line represents median and grey area the interquartile range.

Multiple Linear Regression results

Table S1. Adjusted R² and fit parameters of the Multiple Linear Regression results between PMF factors and species of interest.

	Adj. R ²	Normalized Mean Bias (%)	OOA-II	OOA-I	LDV-OA	HDV-OA
CO	0.84	8.0	0.002 (0.010)	0.051 (0.036)	0.280 (0.012)	0.145 (0.017)
NO	0.62	9.5	-6.271 (0.995)	-1.730 (3.434)	17.398 (1.217)	15.765 (1.618)
Ozone	0.79	-21.2	6.609 (0.479)	5.969 (1.583)	0.435 (0.507)	-4.473 (0.707)
Acetaldehyde	0.90	7.1	0.353 (0.039)	0.575 (0.137)	1.119 (0.047)	0.347 (0.064)
Benzene	0.90	5.0	-0.015 (0.008)	0.106 (0.028)	0.255 (0.010)	0.180 (0.013)
Toluene	0.83	4.7	-0.089 (0.032)	0.210 (0.111)	0.811 (0.039)	0.604 (0.052)
PM ₁₀	0.92	4.1	3.963 (0.317)	3.480 (1.113)	8.282 (0.387)	4.476 (0.521)
PM ₁	0.95	1.3	2.000 (0.108)	1.995 (0.378)	2.207 (0.131)	2.726 (0.177)
N	0.79	12.3	219.336 (262.618)	5132.916 (924.445)	4496.677 (318.442)	1002.329 (417.375)
Nitrate	0.69	-10.4	0.165 (0.023)	0.152 (0.082)	-0.065 (0.028)	0.396 (0.038)
Sulphate	0.67	5.8	0.688 (0.053)	0.447 (0.186)	0.148 (0.065)	0.015 (0.087)
BC	0.90	2.6	-0.147 (0.040)	0.185 (0.139)	1.219 (0.048)	1.189 (0.065)

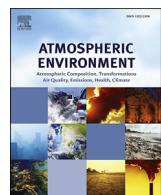
References

1. Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R. & Jimenez, J. L. Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmos. Chem. Phys.* **9**, 2891–2918 (2009).
2. Zhang, Q. *et al.* Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: A review. *Anal. Bioanal. Chem.* **401**, 3045–3067 (2011).

Apêndice E

Artigo 3 - Ambient concentrations and insights on
organic and elemental carbon dynamics in São Paulo,
Brazil (2016).

Monteiro dos Santos, D. A., Brito, J. F., Godoy, J. M., & Artaxo, P. (2016). Ambient concentrations and insights on organic and elemental carbon dynamics in São Paulo, Brazil. Artigo publicado em Atmospheric Environment, 144, 226-233.



Ambient concentrations and insights on organic and elemental carbon dynamics in São Paulo, Brazil



Djacinto A. Monteiro dos Santos ^{a,*}, Joel F. Brito ^{a,1}, José Marcus Godoy ^b, Paulo Artaxo ^a

^a Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Rua do Matão 1371, CEP 05508-090, São Paulo, SP, Brazil

^b Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente 225, Gávea, 22453-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

HIGHLIGHTS

- Carbonaceous particles dominate PM_{2.5} concentrations in São Paulo.
- Campaign averaged OC:EC ratio for the sampling sites ranged from 0.56 to 1.89.
- Contribution of secondary OC was estimated around 30–40% for all sites.
- The OC3 and OC4 fractions depict a more regional behavior across sampling sites.
- The OC1 fraction is identified to be more dependent of local sources.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 April 2016

Received in revised form

26 August 2016

Accepted 30 August 2016

Available online 31 August 2016

Keywords:

Carbonaceous aerosol

Megacity

Urban air pollution

ABSTRACT

The São Paulo Metropolitan Area (SPMA) is a megacity with about 20 million people and about 8 million vehicles, most of which are fueled with a significant fraction of ethanol - making it a unique case worldwide. This study presents organic and elemental carbon measurements using thermal-optical analysis from quartz filters collected in four sampling sites within the SPMA. Overall Organic Carbon (OC) concentration was comparable at all sites, where Street Canyon had the highest concentration ($3.37 \mu\text{g m}^{-3}$) and Park site the lowest ($2.65 \mu\text{g m}^{-3}$). Elemental Carbon (EC), emitted as result of incomplete combustion, has been significantly higher at the Street Canyon site ($6.11 \mu\text{g m}^{-3}$) in contrast to all other three sites, ranging from $2.25 \mu\text{g m}^{-3}$ (Downtown) to $1.50 \mu\text{g m}^{-3}$ (Park). For all sampling sites, the average OC:EC ratio are found on the lower bound (<2) of what is usually observed for other megacities, highlighting the significant contribution of EC in São Paulo. At the Street Canyon site, average OC:EC ratio was 0.56, to our knowledge the lowest value ever observed for any urban site. An approach for apportionment between primary and secondary organic carbon based on primary OC:EC ratio was evaluated. The secondary OC was estimated to be 30–40% of total OC concentrations throughout the various sampling sites.

The organic carbon dynamics has been further studied using each of the thermally-derived organic carbon fractions. Each of these has been studied regarding their correlation with EC and the correlation between different sites. The analyses have identified that the OC3 and OC4, i.e., the carbon fraction which evolves from the filter at temperatures above 450°C , presents a regional behavior, with high correlation among all sites. Conversely, OC1, the first fraction to evolve, has depicted a more local characteristic. Furthermore, the fraction of OC which becomes char during the temperature increase under inert atmosphere (the Pyrolytic Carbon-PC) has been the only fraction not to present a significant correlation with EC. Since that EC is assumed to be a primary emission marker, it indicates that PC is not significant in traffic emissions. This study provided innovative insights of the organic aerosol content associated with air pollution dynamics in a megacity impacted by a unique vehicular fleet. It also shows the need of implementation of EURO VI technology and to improve mass transport systems such a metro and more bus corridors to allow better transport for 19 million people in the SPMA.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author.

E-mail address: djunior@if.usp.br (D.A. Monteiro dos Santos).

¹ Now at: Laboratory for Meteorological Physics, University Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France.

1. Introduction

Air pollution in megacities threatens human health and significantly contribute to global greenhouse gases emissions (Beirle et al., 2011; Gurjar et al., 2008; Zhu et al., 2012). The São Paulo Metropolitan Area (SPMA) is a megacity located in the southeast of Brazil, with a population of about 19 million inhabitants and a fleet of more than 7 million vehicles (CETESB, 2015). A particularity of SPMA vehicle fleet is the significant amount of ethanol fueling light-duty vehicles, making SPMA a unique case of large-scale biofuel usage worldwide (Brito et al., 2015; Salvo and Geiger, 2014).

The large use of biofuel in Brazil is a direct result of governmental policies. Ethanol was first introduced by the implementation of the National Pro-Alcohol Program (Proalcool) in the early 1980s as an alternative to imported fossil fuel. Over the last 15 years, ethanol use has strongly increased due to the introduction of flex fuel vehicles (FFV), capable of using any proportion of ethanol/gasoline mixtures from 20% ethanol (mixed with gasoline, named gasohol or E20) to pure hydrous ethanol (E100). In 2013, the year of our study, the consumption of ethanol in São Paulo state was higher in volume than gasoline (9100 million m³ of ethanol and 8000 million m³ of gasoline). In 2004, a national program was implemented in order to stimulate the production and the use of biofuels, similar to Proalcool, as an alternative to decrease the dependence on imported diesel. Currently, heavy-duty vehicles in Brazil are fueled with 5% biodiesel content, while gasohol contains 23% ethanol mixed in the gasoline. Pure ethanol is also used as fuel, and its share varies with prices of gasoline versus ethanol (Salvo and Geiger, 2014).

Among the most important constituents of urban pollution, particulate matter smaller than 2.5 µm (PM_{2.5}) has been associated to both health issues (Pope and Dockery, 2006) and to significantly impact Earth's climate (Forster et al., 2007; Boucher et al., 2013). A significant fraction of the fine aerosol mass has been identified to be composed of carbonaceous material - around 80% in São Paulo during a recent springtime campaign (Almeida et al., 2014). Particulate carbon may be broadly treated as composed by organic carbon (OC), elemental carbon (EC) and inorganic carbon (IC), which is mostly present as carbonate carbon (Karanasiou et al., 2015).

Tunnel measurements within the SPMA (Brito et al., 2013) have identified that the PM_{2.5} emissions due to light duty vehicles and heavy duty vehicles are mostly composed of organic matter (42% and 39%) and elemental carbon (17% and 52%), corresponding to a significant fraction of carbonaceous material directly emitted by vehicles. Furthermore, during the past decade several studies around the globe have identified a high importance of secondary organic aerosols to total OC (Hu et al., 2015; Jimenez et al., 2009; Xu et al., 2015). Also, a recent numerical study estimated that about 30% of PM_{2.5} in the SPMA is secondarily formed in the atmosphere from gaseous precursors from vehicular origin (Vara-Vela et al., 2015). Despite substantial improvements in the understanding of SOA formation mechanisms, models often do not correctly predict the ambient concentrations of organic aerosol, usually underestimating it (Heald et al., 2005; Spracklen et al., 2011).

To quantitatively determine the concentration of carbonaceous aerosol in ambient air, thermal optical analysis is widely used and is currently considered a reference method (Karanasiou et al., 2015). A well-established thermal optical analysis, the EUSAAR2 protocol (Cavalli et al., 2010), was used to evaluate OC and EC concentrations. Such protocol provides a separation and quantification of OC and EC fractions according to their volatility profile. But it is important to mention that other commonly used protocols such as NIOSH and IMPROVE provides different values for EC and OC and its components (Karanasiou et al., 2015).

The transport system in São Paulo is basically done through buses and automobiles, since the metro extent is very limited. There are approximately 18,000 buses in the SPMA. It is important to emphasize that buses in São Paulo have very basic emission controls. Most of the buses are old Euro III emission standards. This and other studies shows the importance of implementing EURO-6 standard in the large bus fleet, as well as a larger use of hybrids and electrical buses.

The goal of this work is to describe the OC and EC levels at the atmosphere of SPMA, as well as individual fractions of OC separated by the EUSAAR2 analytical protocol. Moreover, the sources and processing of organic carbon, including its individual fractions, are studied taking in account its relative changes to EC, and their correlation between different sampling sites.

2. Experimental

The sampling campaign took place in São Paulo, Brazil, from September to November 2013, i.e. the austral spring. Average temperature during the campaign was 20.6 ± 3.3 °C with total precipitation of about 360 mm. Aerosols were sampled with 24 h-time resolution on four different sites, identified as Street Canyon, Downtown, Park and University site, shown in Fig. 1 and described in section 3.1.

2.1. Sampling sites

The Street Canyon site (23° 36' 58.94" S, 46° 39' 48.33" W, 760 m ASL) is located at the crossing of two heavy traffic avenues (Bandeirantes and 23 de Maio avenues), within the air quality monitoring sampling site Congonhas, from the São Paulo State Environmental Agency (CETESB). The majority of the traffic is composed of light duty vehicles, with a significant contribution of heavy trucks and buses. As the name implies, the sampling site is located in a street canyon, with rather reduced pollutant dispersion.

The Downtown site (23° 33' 12.38" S, 46° 40' 21.74" W, 817 m ASL) is also subject to strong traffic emissions, however with different fleet profile and pollutant dispersion than the Street Canyon site. Vehicular emissions at the site is mostly dominated by cars, as well as some contribution of metropolitan buses (Brito et al., 2015). Sampling was carried out at the rooftop of Public Health Faculty of the University of São Paulo at about 20 m AGL.

The Park site is located in the Ibirapuera park (23° 35' 30.66" S, 46° 39' 38.31" W, 750 m ASL), a green area of over 1.5 km² surrounded by a densely urbanized area. Sampling was carried out within the Ibirapuera CETESB air quality monitoring sampling station. Most of the traffic surrounding the park consists of cars. Furthermore, given the large emissions of biogenic volatile organic compounds, the park is one of the areas of the city that most often exceeds ozone standards (CETESB, 2015).

The University site (23° 33' 38.41" S, 46° 44' 4.85" W, 750 m ASL) is located roughly 10 km from the city center, at the campus of the University of São Paulo. The university campus is a vast green area of 5.5 km² with low impact of direct vehicular emissions (Almeida et al., 2014; Backman et al., 2012). The aerosol sampler was deployed at the rooftop of an 8-floor building, sampling at 34 AGL in a well-ventilated area, collecting well-mixed aged air masses from the city.

2.2. Instrumental setup

Aerosol were sampled on 47 mm quartz membrane fiber (Pall Life Science) using a low-volume sampler with a flow rate of 16.6 Lpm equipped with 2.5 µm Sierra Andersen inlet. Measurements of

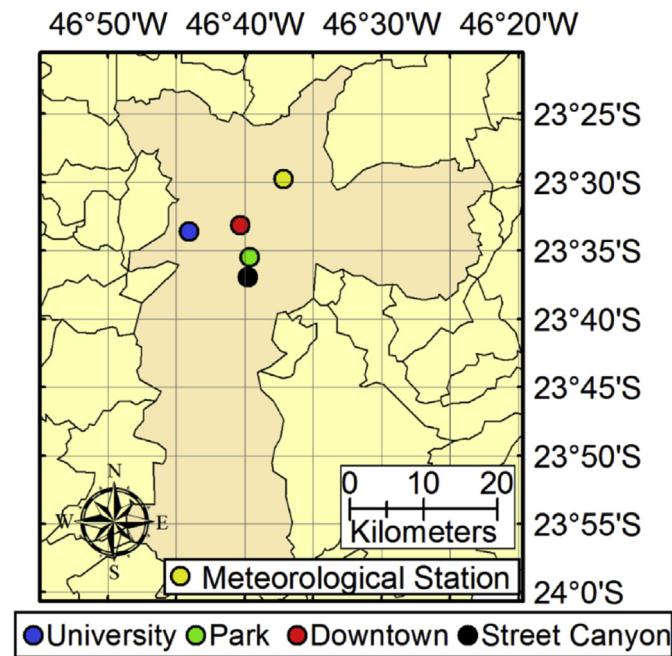


Fig. 1. Map of the SPMA region showing the location of the 4 sampling sites used in this study and the location of Brazilian Meteorological Institute INMET (that provided meteorological parameters). The stations cover the region directly impacted by vehicular emissions as well as aged aerosol relatively far from direct sources.

OC and EC were performed using thermal-optical transmittance analysis (TOT) (Sunset Laboratory Inc. (USA)) (Birch and Carya, 1996). In this analysis, the carbonaceous material contained in aerosol particles collected on quartz-fiber filters evolves thermally under different temperature steps according to a prescribed temperature protocol, first in a completely oxygen-free helium atmosphere and then in an oxidizing atmosphere containing a 2% oxygen/helium mixture. Ideally, organic compounds are vaporized in the inert atmosphere stage and oxidized to carbon dioxide in an oxidizer oven with MnO_2 catalyst. However, during the first phase there are usually some organic compounds that are converted to elemental carbon. This pyrolytic conversion is continuously monitored by measuring the transmission of a laser through the filter and automatically corrected. Many steps were taken to ensure an accurate determination of the EC and OC concentrations, such as regular split point determination for the pyrolytic carbon determination, and regular analysis of blank filters. We have not used stacked quartz filters for OC artifact correction.

The TOT analysis was performed using the optimized thermal evolution protocol EUAAR_2 (Cavalli et al., 2010). In the first stage (He), the conditions of temperature and time steps are: 200 °C for 120s, 300 °C for 150s, 450 °C for 180s and 650 °C for 180s. In the second stage (He-O₂), the four steps are 500 °C for 120s, 550 °C for 120s, 700 °C for 70s and 850 °C for 80s. Therefore, nine temperature-resolved carbon fractions were provided: four organic carbons (OC₁₋₄), four elemental carbons (EC₁₋₄) and the organic pyrolyzed carbon fraction (OP). Total OC is operationally defined as OC₁ + OC₂ + OC₃ + OC₄ + PC, total EC is defined as EC₁ + EC₂ + EC₃ + EC₄ – PC and the total carbon concentration (TC) is the sum of OC and EC.

Hourly data from PM₁₀, PM_{2.5} and trace gases (CO, O₃, NO_x and SO₂) were provided by São Paulo State Environmental Protection Agency (CETESB) monitoring stations nearest to the samplers. For Street Canyon and Park sampling sites, the samplers are collocated with instrumentation from CETESB. The Downtown site is located

about 30 m from CETESB station Cerqueira Cesar and the University site is some 200 m from IPEN-USP station. Meteorological parameters are provided by the Brazilian Meteorological Institute INMET, and the station is located at 23° 29' 46" S, 46° 37' 11" W, 792 m ASL.

3. Results and discussion

3.1. Sampling sites characterization

Average concentrations of PM and other pollutants (CO, O₃, NO_x and SO₂) provided by CETESB monitoring stations are shown in Table 1. The Street Canyon site has presented the highest CO levels, compatible to poor local dispersion and intense local traffic. Overall, the average NO_x:CO ratio for the sampling sites are compatible to light-duty vehicles emissions derived from tunnel measurements (0.049 ± 0.05 , Brito et al., 2013), namely 0.06 ± 0.03 , 0.04 ± 0.03 and 0.04 ± 0.03 for Downtown, Park and University sites, respectively. These numbers contrast strongly to NO_x:CO ratio associated to heavy-duty vehicles emission (2.4 ± 1.6) (Pérez-Martínez et al., 2014). Also notice the importance of coarse mode particles, especially at the Street Canyon and Downtown sites, heavily impacted by local traffic.

3.2. Concentrations of OC and EC

Time series of OC and EC concentrations are shown in Fig. 2, while averages and standard deviations (including the different fractions of OC and EC; OC:EC and EC:TC ratio) are given in Table 2. Both OC and EC concentrations are lower in the Park and University sites compared to the Street Canyon and the Downtown site. The average concentration of EC is 2.7 times higher at the Street Canyon site than in the Downtown site and almost 4 times higher than in the Park and University sites. Average OC:EC ratio at Downtown, University, Park and Street Canyon sites were 1.57 ± 0.69 , 1.88 ± 0.68 , 1.89 ± 0.56 and 0.56 ± 0.13 , respectively. The significantly lower OC:EC ratio observed at the Street Canyon site is a clear indication of the strong impact of heavy-duty vehicle emissions on elemental carbon. Previous tunnel studies in the SPMA reported values of OC:EC ratio of 1.5 for light duty vehicles and close to 0.5 for heavy duty vehicles (Brito et al., 2013). Despite the strong contribution of EC at this site, similar to heavy duty tunnel measurements, impact of atmospheric dilution can play a significant role on other species. The OC:EC ratios observed at Downtown, Park and University sites ranging from 1.6 to 1.9 can be attributed to comparable carbonaceous aerosol sources, with important impacts from light-duty vehicles (although they differ in absolute concentration), combined to some extent to secondary organic aerosol formation, a topic discussed in a later section.

Table 2 also shows the average concentrations of each carbon fractions for the four sites. Interestingly, the concentration of the EC₁ fraction was comparable among all sites, ranging from $0.41 \mu\text{g m}^{-3}$ (University) to $0.51 \mu\text{g m}^{-3}$ (Downtown). The

Table 1

Averages and standard deviations for particulate matter mass concentrations in $\mu\text{g m}^{-3}$ and gas mixing ratios in ppb. Average values calculated during the measurement campaign.

Pollutant	Street canyon	Downtown	Park	University
PM2.5	19 ± 10	12 ± 10	10 ± 3	11 ± 10
PM10	34 ± 17	35 ± 21	27 ± 21	22 ± 8
NO _x	—	45.0 ± 37.3	22.0 ± 20.0	14.6 ± 21.9
SO ₂	2.0 ± 1.3	1.3 ± 1.2	—	—
CO	1107 ± 487	708 ± 380	504 ± 316	369 ± 354
mid-day O ₃	—	—	32.3 ± 15.0	33.7 ± 14.5

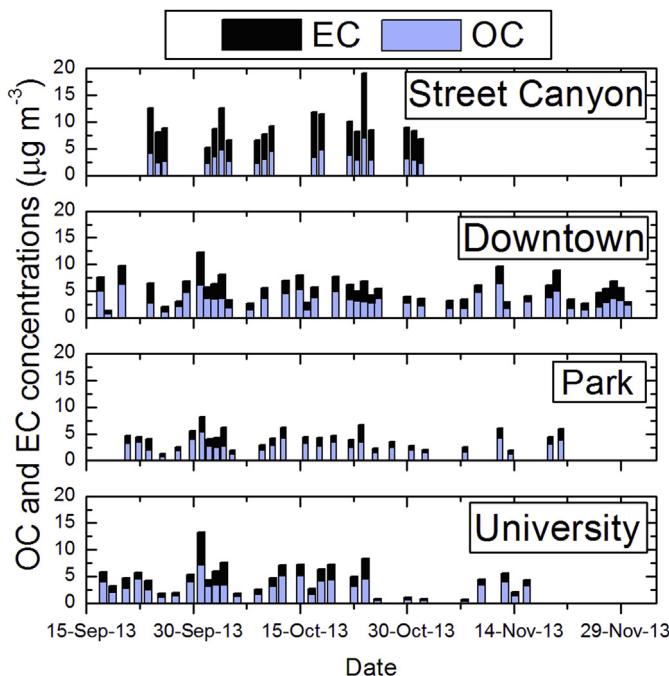


Fig. 2. Time series of OC and EC concentrations at Street Canyon, Downtown, Park and University sites.

Table 2

Average concentrations and standard deviations for OC, EC and their fractions. Also show are the values of OC:EC and EC:TC ratios.^a Concentrations are reported in $\mu\text{g m}^{-3}$. N samples is the number of collected samples at each site.

N samples	Street canyon site	Downtown site	Park site	University site
	19	41	28	30
OC ^a	3.37 ± 1.17	3.24 ± 1.44	2.65 ± 1.07	2.91 ± 1.62
EC ^a	6.11 ± 2.01	2.25 ± 1.12	1.50 ± 0.73	1.70 ± 1.26
OC1 ^a	0.47 ± 0.19	0.24 ± 0.17	0.13 ± 0.14	0.21 ± 0.16
OC2 ^a	1.41 ± 0.49	1.08 ± 0.42	0.81 ± 0.36	0.93 ± 0.49
OC3 ^a	0.59 ± 0.35	0.54 ± 0.32	0.41 ± 0.28	0.54 ± 0.38
OC4 ^a	0.63 ± 0.22	0.61 ± 0.27	0.40 ± 0.17	0.55 ± 0.29
PC ^a	0.27 ± 0.30	0.75 ± 0.51	0.81 ± 0.45	0.69 ± 0.46
EC1 ^a	0.48 ± 0.19	0.51 ± 0.31	0.43 ± 0.26	0.41 ± 0.29
EC2 ^a	0.96 ± 0.41	0.76 ± 0.42	0.61 ± 0.32	0.56 ± 0.38
EC3 ^a	2.84 ± 1.24	1.30 ± 0.67	0.92 ± 0.46	0.99 ± 0.71
EC4 ^a	2.08 ± 1.20	0.55 ± 0.35	0.29 ± 0.25	0.44 ± 0.43
EC:TC	0.64 ± 0.05	0.41 ± 0.09	0.36 ± 0.08	0.37 ± 0.08
OC:EC	0.56 ± 0.13	1.57 ± 0.69	1.89 ± 0.56	1.88 ± 0.68

concentration of EC2, however, has depicted a more significant variability between sites, with values of 0.96, 0.76, 0.61 and $0.56 \mu\text{g m}^{-3}$, for Street Canyon, Downtown, Park and University, respectively. EC3 was the dominant elemental carbon fraction at all sites in present study. The average values of EC3 were higher at the direct vehicular impacted sites, Downtown ($1.30 \mu\text{g m}^{-3}$) and Street Canyon ($2.84 \mu\text{g m}^{-3}$), than Park ($0.92 \mu\text{g m}^{-3}$) and University ($0.99 \mu\text{g m}^{-3}$). This result is an indication that the EC3 fraction might be more strongly associated with heavy vehicles emission. Consistently, previous studies (Cao et al., 2006; Watson et al., 1994) has shown that EC fraction which evolved nearly 750°C is the most abundant in the exhaust of diesel-fueled vehicles. Moreover, results of source apportionment of carbonaceous fractions inside tunnel (Zhu et al., 2010) has identified a diesel factor with significantly higher concentrations of EC fraction that evolves at 740°C than that in gasoline. Finally, EC4 fraction showed quite different behavior at each site. In Downtown and University sites, the levels of EC4 were

comparable to the EC1 fraction. At the Street Canyon site, EC4 was the second most abundant elemental carbon fraction, with average concentration of $2.08 \mu\text{g m}^{-3}$. In contrast, the Park site average concentration of EC4 was $0.3 \mu\text{g m}^{-3}$, representing the smallest fraction of EC at this site.

The highest contribution of the OC fractions was from the OC2 for all sites (Fig. 3) representing from 30 to 40% of total OC concentrations. The Street Canyon site presents higher levels of OC1 and OC2 fractions, while OC3 and OC4 depicted comparable concentrations at all sites (with average values ranging from 0.40 to $0.60 \mu\text{g m}^{-3}$). Consistently, Zhu et al. (2014) has attributed high levels of OC1 to fresh vehicle exhaust and poor dilution conditions, while Cao et al. (2006) found that OC2 were mainly derived from diesel exhaust. Similar levels of PC fraction were found at Park, University and Downtown sites, depicting an average value ranging from 0.69 to $0.81 \mu\text{g m}^{-3}$. The PC fraction contributed 20–30% of total OC at Downtown, Park and University sites, while at Street Canyon it represents less than 10% of OC. Similarly, previous source apportionment results (Zhu et al., 2010) obtained lower abundance of PC fractions in diesel emissions than those in gasoline factor.

3.3. Estimation of secondary organic carbon

The OC:EC ratio can be a rough indicator of sources as well as the processes undergone from emission to sampling, such as removal and condensation of species into preexisting aerosol particles. This ratio also depends on analytical protocols, artefact corrections, split point between OC and EC determination, the kind of optical correction (i.e. reflectance or transmittance) (Chow et al., 2004) and other factors. The formation of secondary organic aerosol (SOA) is an atmospheric process which leads to an increase in the OC:EC ratio. Castro et al. (1999) proposed that the minimum value of OC:EC ratio at a given sampling site would be representative of the least contribution of SOA, and thus enhancement from this value could be used to estimate Secondary OC (SOC). According to Pio et al. (2011), this method could be used as a tool to differentiate OC from primary and secondary sources, with two major exceptions: aerosols from biomass burning and plume of wild fires, sources that not presented high impact at sampling sites of present work (Castanho et al., 2001). Given that one cannot know the true OC:EC ratio from the sources at a given site to be used as reference, the SOC value calculated using this method are considered to be a lower bound estimate. Another important aspect of the methodology is the underlying assumption that the dominating primary aerosol source is fairly constant throughout the whole campaign (about three months here). The estimate of SOC is as follows:

$$\text{SOC} = \text{OC}_{\text{total}} - \text{ref} \left(\frac{\text{OC}}{\text{EC}} \right) \times \text{EC}_{\text{total}}$$

where $\text{ref}(\text{OC:EC})$ was chosen here as the 5th percentile of the OC:EC ratio for each sampling site. This value is considered less prone to outliers which affect the minimum value, as has been used in other works. Possible changes in semi-volatile sampling efficiency, which can severely affect SOC estimates, are considered negligible here given a fairly constant temperature throughout the campaign (Section 2.1).

The values of $\text{ref}(\text{OC:EC})$ obtained in this study were 0.39, 0.80, 0.89 and 1.03 at Street Canyon, Downtown, Park and University sites, respectively. Previous observations in Europe (Pio et al., 2011) reports minimum OC:EC ratio was in the range of 1.1–1.4 in background air and 0.3–0.4 near emission sources. Estimates of SOC and POC concentrations are shown in Fig. 4 indicating (a) absolute and (b) percentage assignments. These results represent an average contribution of 43, 46 and 38% of total OC attributable to SOC at

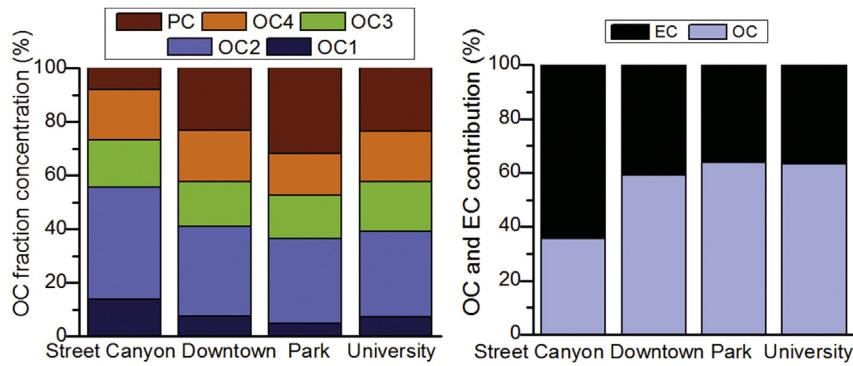


Fig. 3. Average percentage contribution of (a) OC fractions to the total OC concentrations, and (b) of OC and EC to TC at Street Canyon, Downtown, Park and University sites.

Downtown, Park and University sampling sites, respectively. On the other hand, Street Canyon shows a different profile with the SOC fraction represents only 27% of total OC. The lower secondary formation is consistent with the high impact of primary sources at this site. Studies using this method in other urban areas with comparable meteorological conditions have also estimated a contribution of secondary OC ranging from 30% to 65% (Mancilla et al., 2015; Na et al., 2004; Zhang et al., 2012) and somewhat lower contribution in winter (17–37%) (Castro et al., 1999).

3.4. Correlations of OC fractions and EC

As a product of incomplete combustion (Bond et al., 2013), temporal correlation of EC eventually could provide insights on the nature of the OC fractions. Since the EC is assumed to be essentially primary, this correlation analysis can indicate the relationship of EC with these OC fractions. Calculated Pearson correlation coefficients between each OC fraction and EC concentrations for all sampling sites are presented in Table 3.

Results show that most of the OC fractions present a statistically

significant correlation with EC, excepting the PC fraction (ranging from –0.45 at the Street Canyon site to 0.40 at the University site). Anti-correlation of PC with EC (especially at Street Canyon) could show that PC is not present in significant levels in traffic emissions (Kim et al., 2016; Sahu et al., 2011). The enhancement of PC levels in filters were previously attributed to water-soluble organic carbon (WSOC), which in turn is a proxy for secondary organic aerosol (SOA) (Tang et al., 2016; Yu et al., 2002). Interestingly, if one were to apportion PC to SOC described in the previous section, it would explain about 30%–60% of the secondary OC. It is important to take into account that the method described in Section 3.3 assumed to be a lower estimate of total SOC, not limiting the contribution of other OC fractions as well.

3.5. Correlations of OC fractions between sampling sites

The spatial variability of the OC fractions in the SPMA can be investigated by studying the temporal correlation between different sampling sites. Fig. 5 shows the correlation coefficient for OC1, OC2, OC3, OC4 and PC according to the distance between sites pairwise, which ranged from 3 to 10 km.

The OC3 and OC4 fractions depict high correlation for all sites, indicating a joint variability and homogenous distribution in the atmosphere of SPMA. Such regional behavior, coupled to high correlation with EC (Section 4.4), allows us to speculate that these fractions are linked to whether well-processed primary aerosols from vehicular sources, or secondarily formed from anthropogenic gaseous precursors. The assumption of homogeneous distribution of the OC3 and OC4 in the atmosphere is supported by similar average concentrations of these fractions at all sites (Table 2). Hourly resolved measurements of OC and EC conducted elsewhere have also identified that OC3 and OC4 contribution to OC tends to increase in the afternoon (Vodička et al., 2015), thus depicting a behavior similar to the widely observed low-volatility oxygenated organic aerosol (LV-OOA) factor from the Aerosol Mass Spectrometer community, linked to highly processed organic material

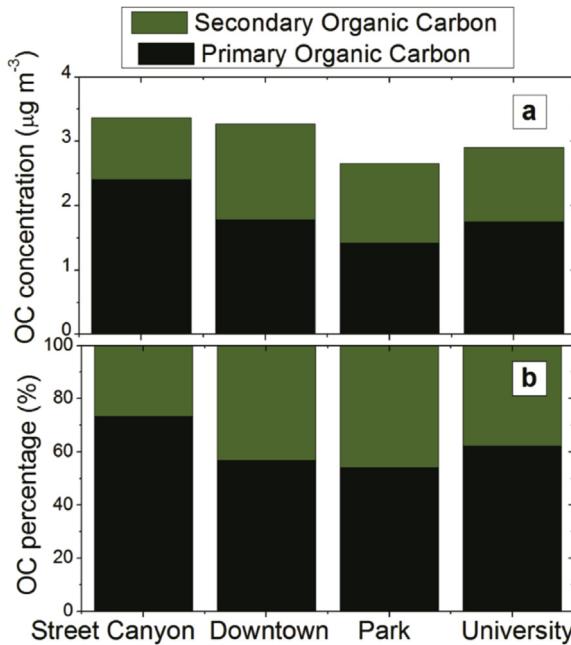


Fig. 4. Average concentration and percentage of total OC attributable to the estimated secondary and primary organic carbon at Street Canyon, Downtown, Park and University sites.

Table 3

Pearson's correlation coefficients (R) between OC fractions and EC for Street Canyon, Downtown, Park and University sites. All the values for the first 4 variables were statistically significant within the 95 percent confidence interval. ^aValues out of the 95 percent confidence interval.

	Street canyon site	Downtown site	Park site	University site
OC1	0.85	0.74	0.56	0.73
OC2	0.95	0.79	0.77	0.85
OC3	0.86	0.76	0.75	0.83
OC4	0.80	0.81	0.78	0.86
PC	–0.45 ^a	–0.04 ^a	0.19 ^a	0.40 ^a

(Jimenez et al., 2009).

Conversely, OC2 and PC also depict good correlation among sampling sites, excepting the Street Canyon. The fact that the PC fraction depicts fairly good correlation among sampling sites, but does not correlate with EC suggests a secondary nature from potentially biogenic source. Such results certainly motivate further studies. At last, the correlation coefficient of OC1 depicts a decreasing tendency with increasing distance between sites, indicating a more local characteristic than the other components. Interestingly, this fraction had the smallest contribution to OC in most sites.

4. Conclusions

Carbonaceous aerosols were collected in four sampling sites within the SPMA. The analysis of thermally-derived organic carbon fractions, namely OC1, OC2, OC3, OC4 and PC allowed further insights on the dynamics of OC. The OC concentrations were comparable at all sampling sites from $2.65 \mu\text{g m}^{-3}$ (Park) to $3.37 \mu\text{g m}^{-3}$ (Street Canyon). However, results shown significantly higher EC concentrations at the Street Canyon site ($6.11 \mu\text{g m}^{-3}$) in contrast to all other three sites, ranging from $2.25 \mu\text{g m}^{-3}$ (Downtown) to $1.50 \mu\text{g m}^{-3}$ (Park).

The average OC:EC ratio for samples collected in Downtown, Park and University site was 1.57 ± 0.69 , 1.88 ± 0.68 , 1.89 ± 0.56 , respectively. The OC:EC ratios observed for these sites fall on the lower bound of values typical observed for other megacities under similar meteorology such as Los Angeles (3.6) (Hasheminassab et al., 2014), Beijing (2.5) (Zhang et al., 2013), Paris (2.1) (Bressi et al., 2013) indicating an important contribution of EC to

ambient aerosol. With an even lower OC:EC ratio, the samples from Street Canyon site had an average value of 0.56 ± 0.13 , a value very close to diesel-fueled HDV results reported from tunnel measurements in the SPMA, presenting to our knowledge the lowest OC:EC ratio ever reported for any urban site.

The contribution of secondary organic carbon to the total OC concentrations was estimated using a method based on primary OC:EC ratio. Considering the 5th percentile of OC:EC ratio as the primary source for each location was estimated a participation of 43, 46 and 38% of total OC attributable to SOC at Downtown, Park and University sampling sites, respectively. At the Street Canyon site, the SOC fraction represents only 27% of total OC.

Results from correlation of each OC fraction with EC have identified significant correlations from EC with OC1, OC2, OC3 and OC4 for all sampling stations, interpreted as having a common source, vehicular emissions. On the other hand, no significant correlations were observed between EC to PC fraction, i.e., it does not scale with direct vehicular sources.

The correlation between different sites provided evidence of a well-mixed urban atmosphere. As expected, correlation coefficients from Street Canyon with other sampling sites are weaker, since this site is the most isolated and most impacted by very local traffic sources. Results have shown that OC3 and OC4 fractions correlate well among all sites, thus providing evidence that these organic fractions have a uniform distribution in the atmosphere of SPMA. The fractions OC2 and PC correlate well among different sites excepting the Street Canyon site, whereas OC1 depicts a more local behavior, decreasing correlation coefficient with distance.

Results showed the high impact of carbonaceous particles in São Paulo PM_{2.5} aerosols. This study slows characteristics of carbonaceous aerosols at the metropolitan area of São Paulo with high population density and strong traffic using high emitting buses and a large fraction of ethanol in the fuel of cars. The different components of the carbonaceous aerosol carbon fractions were characterized according to local and urban behavior. The high diesel impacted sampling site shows different profiles than all other sites. These profiles of carbon fractions could be used to identify sources and atmospheric processes. This study shows clearly that is necessary to improve buses emissions rates in the SPMA, with the implementation of EURO VI technology. It is also important to improve mass transport systems such a metro and more bus corridors to allow better transport for 19 million people. The intensification of an automobile inspection system is also clearly necessary, since this essential service is not implemented anymore in the SPMA.

Acknowledgements

This work was supported by Petrobras as part of the FONTES research project. We acknowledge support from the Research Foundation of the State of São Paulo (FAPESP, process 2013/25058-1) and by the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq, process 135515/2014-9). We thank Ana Lucia Loureiro, Andrea Arana, Alcides Ribeiro, Fernando Morais and Fabio Jorge for their valuable support during the sampling campaigns and analysis. We gratefully acknowledge the São Paulo State Environmental Agency (CETESB) for providing support during filter collection and the particulate and trace gas data. DMS acknowledges scholarship from CNPq.

References

- Almeida, G.P., Brito, J., Morales, C.A., Andrade, M.F., Artaxo, P., 2014. Measured and modelled cloud condensation nuclei (CCN) concentration in São Paulo, Brazil: the importance of aerosol size-resolved chemical composition on CCN

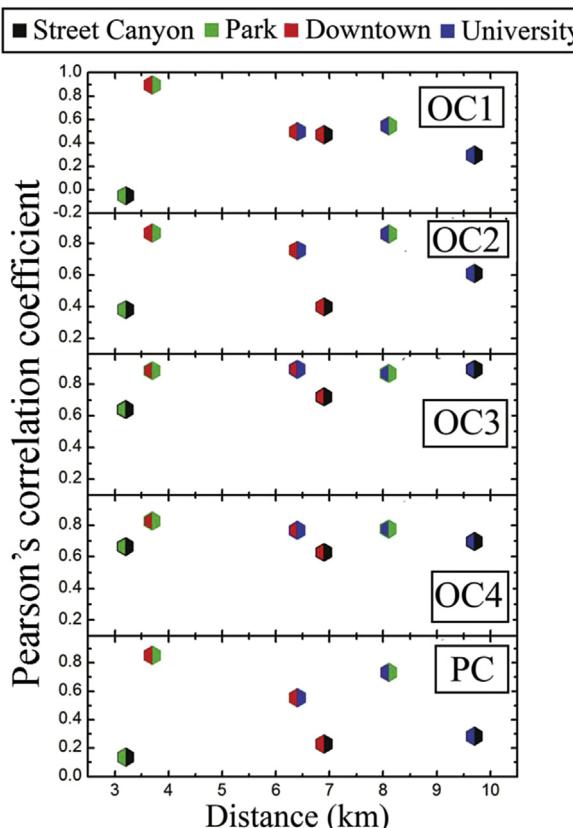


Fig. 5. Pearson's correlation coefficients (R) for the organic components OC1, OC2, OC3, OC4 and PC according to the pairwise distance between the different sampling sites.

- winter. *Sci. Total Environ.* 518–519, 424–433. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.029>.
- Watson, J.G., Chow, J.C., Lowenthal, D.H., Pritchett, L.C., Frazier, C.A., Neuroth, G.R., Robbins, R., 1994. Differences in the carbon composition of source profiles for diesel- and gasoline-powered vehicles. *Atmos. Environ.* 28, 2493–2505. [http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310\(94\)90400-6](http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310(94)90400-6).
- Xu, L., Guo, H., Boyd, C.M., Klein, M., Bougiatioti, A., Cerully, K.M., Hite, J.R., Isaacman-VanWertz, G., Kreisberg, N.M., Knote, C., Olson, K., Koss, A., Goldstein, A.H., Hering, S.V., de Gouw, J., Baumann, K., Lee, S.-H., Nenes, A., Weber, R.J., Ng, N.L., 2015. Effects of anthropogenic emissions on aerosol formation from isoprene and monoterpenes in the southeastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 37–42. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1417609112>.
- Yu, J.Z., Xu, J., Yang, H., 2002. Charring characteristics of atmospheric organic particulate matter in thermal analysis. *Environ. Sci. Technol.* 36, 754–761. <http://dx.doi.org/10.1021/es015540q>.
- Zhang, R., Jing, J., Tao, J., Hsu, S.C., Wang, G., Cao, J., Lee, C.S.L., Zhu, L., Chen, Z., Zhao, Y., Shen, Z., 2013. Chemical characterization and source apportionment of PM2.5 in Beijing: seasonal perspective. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 7053–7074. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-7053-2013>.
- Zhang, X.Y., Wang, Y.Q., Niu, T., Zhang, X.C., Gong, S.L., Zhang, Y.M., Sun, J.Y., 2012. Atmospheric aerosol compositions in China: spatial/temporal variability, chemical signature, regional haze distribution and comparisons with global aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 779–799. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-12-779-2012>.
- Zhu, C., Cao, J., Tsai, C., Shen, Z., 2014. Comparison and implications of PM 2.5 carbon fractions in different environments. *Sci. Total Environ.* 466–467, 203–209. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.029>.
- Zhu, C., Chen, C., Cao, J., Tsai, C., Chou, C.C., Liu, S., Roam, G., 2010. Characterization of carbon fractions for atmospheric fine particles and nanoparticles in a highway tunnel. *Atmos. Environ.* 44, 2668–2673. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.04.042>.
- Zhu, T., Melamed, M., Parrish, D., Gauss, M., Klenner, G.L., Konare, A., Liousse, C., 2012. WMO/IIGAC impacts of megacities on air pollution and climate. *Urban Clim.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2012.10.004>.

Apêndice F

Artigo 4 - Organic aerosol association with particle size, absorption, and scattering properties in the São Paulo Macrometropolis (2021).

Monteiro dos Santos, D., Rizzo, L. V., Carbone, S., Schlag, P., Franco, M. A., Morais, F. G., Ponczek, M., Machado L. A. T. & Artaxo, P. (2021). Organic aerosol association with particle size, absorption, and scattering properties in the São Paulo Macrometropolis. Artigo em processo de submissão em *Atmospheric Environment*.

Organic aerosol association with particle size, absorption, and scattering properties in the São Paulo Macrometropolis

Djacinto Monteiro dos Santos¹, Luciana V. Rizzo², Samara Carbone³, Patrick Schlag^{1a}, Marco Aurélio Franco¹, Fernando G. Moraes¹, Milena Ponczek¹, Luiz A. Toledo Machado¹, Paulo Artaxo¹

¹Institute of Physics, University of São Paulo, Rua do Matão 1371, CEP 05508-090, São Paulo, S.P., Brazil.

²Federal University of São Paulo, Campus Diadema, Diadema, São Paulo, Brazil

³Federal University of Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, Brazil

^anow at: Shimadzu Deutschland GmbH, 47269 Duisburg, Germany

Correspondence to: Djacinto Monteiro dos Santos (djunior@if.usp.br), P. Artaxo (artaxo@if.usp.br).

Keywords: atmospheric aerosols, urban air pollution, optical properties, biomass burning

Abstract. Organic aerosols (OA) are composed of complex mixtures of species, which have important climatic effects by scattering and absorbing radiation but are still poorly described. In this study, the relationships between chemical composition, size, and optical properties of submicron particles (PM_1) were analyzed at an urban site in the Metropolitan Area of Campinas (MAC), one of the metropolitan areas that make up the São Paulo Macro Metropolis (SPMM), in the south-eastern part of Brazil. The measurement experiment covers the period from July 05, 2017, to November 10, 2017, and represents the transition from winter to spring season. Particle number size distributions (PNSD) were measured using TSI Scanning Mobility Particle Sizer 3082, aerosol scattering coefficient at 450, 525, and 635 nm was measured using Nephelometer Aurora 3000. The chemical composition of non-refractory PM_1 was measured using a Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitor (Q-ACSM). Moreover, an aethalometer (AE33, Magee Scientific) was used to measure the aerosol light

absorption at seven wavelengths (370, 470, 520, 590, 660, 880, and 950 nm). Positive Matrix Factorization (PMF) and multilinear regression analysis helped study the relationship between optical properties and aerosol composition. The results showed that, on average, PM_1 mass concentration was $13.4 \pm 10.1 \mu\text{g.m}^{-3}$, slightly higher than observations in the Metropolitan Area of São Paulo (MASP) during summertime and springtime. Organic material dominates the PM_1 composition (58%), followed by sulfate (15%), equivalent Black Carbon (eBC, 14%) and small contributions of nitrate (6%), ammonium (7%), and chloride (0.5%). Four OA factors were resolved through PMF analysis, including hydrocarbon-like OA (HOA), biomass burning OA (BBOA), and two oxygenated OA (OOA) factors. Secondary inorganic aerosols are mainly associated with the Aitken-mode. Accumulation mode is dominated by secondary organic aerosols (SOA) and eBC. Mass scattering efficiency (MSE) of both organic and inorganic aerosol was estimated, including PMF-factors, showing

ammonium nitrate, ammonium sulfate, and BBOA as the most efficient species in terms of light scattering. The contribution of OA on aerosol light absorption (σ_{abs}) was estimated, showing good agreement with BrC calculations, and 30% of σ_{abs} at 470 nm can be attributed to OA. The estimations of single scattering albedo (SSA) for OA were 0.93 at 450 nm, 0.96 at 525 nm, 0.98 at 636 nm, revealing the wavelength-dependence of SSA for OA, usually considered unity. The innovative methodologies presented here have shown to be powerful in estimating BC from fossil fuel (BC_{FF}) and wood-burning (BC_{WB}) and improve the commonly used aethalometer model. Considering BBOA and BC_{WB} , biomass burning represented 19% of PM_1 , revealing it as an important PM source, in addition to traffic-related emissions in the SPMM.

1 Introduction

The Sao Paulo Macro Metropolis (SPMM) is a group of urban regions in the south-eastern part of Brazil, comprising 174 municipalities, with more than 30 million people and approximately 53,000 km² (Campello Torres et al., 2021, Monteiro dos Santos et al., 2021). The macro-region comprises two urban agglomerations, a micro-region, and five metropolitan regions, including the Metropolitan Area of Sao Paulo (MASP) and Campinas. Although several studies have been made in the SPMM in recent years (Andrade et al., 2017, Backman et al., 2012), few were being conducted in regions outside of MASP. Nonetheless, the transport of atmospheric pollutants on a regional scale is recognized as an important driver of air pollution across the whole SPMM (Boian and Andrade et al., 2012; Squizzato et al., 2021).

Vehicular emissions are well established as the main source of both primary and secondary aerosols in the SPMM (Castanho and Artaxo, 2001; Andrade et al., 2012; de Miranda et al.,

2008; de Miranda et al., 2012; Brito et al., 2018). However, wood-burning has been shown as a significant primary aerosol source (Kumar et al., 2016), particularly during sugarcane harvest in the Sao Paulo State (Pereira et al., 2017). In terms of chemical composition, submicron particles (PM_1) are dominated by organic aerosols (OA) in the region, primarily secondary OA (SOA) (Brito et al., 2018; Monteiro dos Santos et al., 2021), similarly to the observed in other urban regions in the world (Jimenez et al., 2009). Nevertheless, the main mechanisms of production and the aging of SOA in the atmosphere are still under characterized in SPMM, mainly due to the significant anthropogenic emission of volatile organic compounds (VOC) by the vehicular fleet largely impacted by the use of biofuel (Brito et al., 2015).

One of the main issues concerning OA is their radiative effects, which directly influence the climate (Boucher 2013). Although OA is often considered scattering particles, which has mainly cooling effects on climate, several studies have shown that OA can also be significant to aerosol light absorption, as brown carbon (BrC) aerosol (Andreae and Gelencsér, 2006). Besides, light absorption by organic compounds is wavelength dependent, with a strong influence at the near-ultraviolet (UV). The BrC contribution to the total aerosol light absorption can be larger than 20-50%, especially for particles impacted by biomass burning emissions and biofuel use (Feng et al., 2013). In addition, OA can increase the mass absorption efficiency (MAE) of black carbon (BC) through the lensing effect, which leads to absorption enhancement (Zhang et al., 2018, Sun et al., 2020). Despite their relevance on climate, optical properties of OA are still an open question, mostly due to the dependency on oxidation state, size distribution, and mixing state (Shrivastava et al., 2017; Wu et al., 2020, Nascimento et al., 2021).

Therefore, this study investigates the physical and chemical properties of urban aerosols in SPMM under the influence of biomass burning emissions in the MAC region and their connections to optical properties. Positive matrix factorization (PMF) was used to quantify both primary and secondary aerosol sources and processes. In this study, the PM_1 chemical composition was estimated by distinguishing aerosol size modes through multilinear regressions (MLR) models. Moreover, an innovative approach is proposed to access wavelength-dependence of OA optical properties, including both scattering and absorption coefficients (σ_{scat} and σ_{abs}), as well as the single scattering albedo (SSA). The estimation of optical parameters for individual aerosol species is necessary to reduce the uncertainties in the estimates of aerosol radiative effect in models, particularly for OA.

2 Methods

The aerosol and trace gas monitoring station was operated at the State University of Campinas (UNICAMP, $22^{\circ}48'53''$ S $47^{\circ}03'28''$ W, 660 m above mean sea level), in the Metropolitan Area of Campinas (MAC, Fig. 1). The MAC is a 3.2 million people metropolitan region, with 20 municipalities, about 100 Km from the Metropolitan Area of São Paulo (MASP).

The O_3 and SO_2 concentrations were measured with Thermo 49i and Thermo 43i, respectively, and NO_2 concentrations were measured by a Cavity Attenuated Phase Shift analyzer (CAPS, Aerodyne Research Inc.). Particle number size distributions (PNSD) in the range 10-450 nm were measured every 2 minutes, with a TSI-SMPM Model 3082, associated with a TSI-CPC Model 3022. The aerosol scattering coefficient (σ_{scat}) was measured in three wavelengths (450, 525, and 635 nm), with an integrating Nephelometer Aurora 3000 (Ecotech Inc.), compensated for truncation errors according

to Müller et al. (2011). A dual-spot aethalometer (AE33, Magee Scientific) was used to measure the aerosol light absorption at seven wavelengths (370, 470, 520, 590, 660, 880, and 950 nm). The chemical composition of non-refractory PM_1 was obtained by a Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitor (Q-ACSM, Aerodyne Research Inc., Ng et al., 2011). For the ACSM measurements, the collection efficiency was calculated using the parametrization of Middlebrook et al. (2012).

Ambient aerosols were sampled under dry conditions ($\text{RH}<40\%$) with a Nafion dryer, and the concentrations were compensated for standard temperature and pressure conditions (1013.25 mbar; 273.15 K). Moreover, aerosol and trace gas measurements were averaged in periods of 30 min. Meteorological parameters, including wind speed, air temperature, and precipitation, were provided by the Center for Meteorological and Climatic Research Applied to Agriculture (CEPAGRI), in the University of Campinas (UNICAMP).

The Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model (Stein et al., 2015) was used to simulate the 72-h backward trajectories (3 days) of air masses that reached the site. The number of fires was provided by satellite MODIS and integrated daily during the campaign period using HYSPLIT back trajectories. The number of fires was calculated considering only fires along the back trajectories that reach the sampling site.

The PMF model was applied to the organic mass spectra data to identify chemical classes of OA with the Source Finder (SoFi) software tool (Canonaco et al., 2013). The SoFi runs on Igor PRO and uses the Multilinear Engine (ME-2) (Paatero et al., 1999). According to their mass spectra, the OA-factors were resolved, their diurnal patterns, and the correlation with external tracers, as Ulbrich et al. (2009) described. Details of the PMF analysis are given in the Supplementary Material.

A multivariable linear regression model (MLR) was used to analyze the relationship between the mass absorption and mass scattering efficiencies with the PMF organic aerosol factors. In addition, MLR was also used to analyze the association between PMF factors and aerosol number size distribution modes.

3 Results and Discussion

3.1 Meteorological parameters and PM₁ composition

This study covers the period from July 05, 2017, to November 10, 2017 (137 days), which represents the transition from winter to the spring season. On average, the air temperature (\pm standard deviation) was $21 \pm 5^\circ\text{C}$, with daily averages ranging from 13 to 28°C . The average wind speed was 2.3 ± 1.2 m/s (Table 1) for the whole period. The accumulated precipitation was about 220 mm, varying from 40 mm in July, August, and September, and up to 80 mm in October, with the highest in November (230mm).

Regarding gas-phase species (Table 1), the mixing ratio of SO₂ was 0.6 ± 1.1 ppb on average, similar to the observed in previous studies in the MASP (Monteiro dos Santos et al., 2021). For NO₂, the mixing ratio was 7.2 ± 8.4 ppb on average, significantly lower than the values observed in the MASP (Andrade et al., 2017), in agreement with the lower presence of vehicular sources in the MAC region. It is worth noting that in recent years, the emission of primary pollutants, including CO, NO₂, and SO₂, has been reduced in the MASP as a consequence of the implementation of regulation programs by governmental agencies. Although the successful implementation of such programs, secondary pollutants, such as ozone, and secondary aerosols, are still uncontrolled.

The average mixing ratio for mid-day O₃ (between 10h and 18h) was 48.0 ± 19.5 ppb, significantly higher than the observed in the

MASP, both in a suburban site (Monteiro dos Santos et al., 2021) and in a Park site (Monteiro dos Santos et al., 2016) regions. In the MASP, O₃ concentrations are mainly explained by photochemical processes, and it is well-established as more sensitive to variations in VOC emissions than to variations in NO_x emissions, which are affected by biofuels consumption, especially ethanol (Brito et al., 2015). Boian and Andrade (2012) showed that the O₃ concentrations in Campinas could be associated with the transport of O₃ and its precursors from the MASP, in addition to local emissions. Additionally, Squizzato et al. (2021) showed that the emissions from MASP could account for up to 80% of the O₃ concentration in communities over 200 km away.

The PM₁ mass concentration (eBC + NR-PM₁) in the MAC was $13.4 \pm 10.1 \mu\text{g.m}^{-3}$, on average, with daily averages ranging from $2.6 \mu\text{g.m}^{-3}$ to $41.7 \mu\text{g.m}^{-3}$. The PM₁ levels presented here are slightly higher than those observed during summertime and springtime in São Paulo Downtown (Brito et al., 2018) and suburban regions of the MASP (Monteiro dos Santos et al., 2021). Other studies reported higher PM_{2.5} concentrations during the winter in the MAC for one-year measurements in the downtown area (Miranda et al., 2008). Increases in PM concentration during the winter are related to unfavorable conditions for dispersion of the pollutants and frequent thermal inversion episodes. The time series of the main PM₁ components is presented in Figure 2. On average, organic material dominates the PM₁ composition (58%), followed by sulfate (15%) and eBC (14%). Nitrate, ammonium, and chloride account for 6%, 7%, and 0.5% of total PM₁ mass loading.

The PMF model resolved four factors, including the hydrocarbon-like OA (HOA), biomass burning OA (BBOA), and two oxygenated OA (OOA) components. According to their mass spectra, the OA-factors were obtained, their diurnal patterns, and the correlation with

external tracers, following Ulbrich et al. (2009). Figure 3 presents the mass spectra of PMF-factors, and more specific details are available in the Supplementary Material.

The HOA-factor was identified by the remarkable presence of fragments of saturated hydrocarbons compounds (C_xH_y family) in its mass spectrum, particularly at m/z 43 and m/z 57. The HOA-factor has the lower oxidation state among the PMF-factors, expressed by the low f44-to-f43 ratio, and has been associated with primary OA (POA) freshly emitted from traffic (Alfarra et al., 2007; Zhang et al., 2011). The diurnal cycle of HOA (Figure 3) presents a characteristic peak in the early morning, which coincides with the rush hour, and their time series shows a good correlation with NO_2 ($R=0.61$) and eBC ($R=0.78$), well-established markers for vehicular emissions. The average HOA loading was $1.3 \mu\text{g.m}^{-3}$, representing 19% of the OA mass concentration explained by PMF. Contrastingly, Brito et al. (2018) found HOA levels of $2.2 \mu\text{g.m}^{-3}$ in São Paulo Downtown, accounting for half of the total OA.

The BBOA-factor was characterized by the high signal at the ions $C_2H_4O_2^+$ (m/z 60) and $C_3H_5O_2^+$ (m/z 73), which are fragments of levoglucosan and other anhydrous sugars that result from pyrolysis of cellulose during biomass burning. On average, BBOA accounted for 16% of OA mass, with daily mean ranging from 0.6 to $6.7 \mu\text{g.m}^{-3}$. This component presented a high variability related to the incidence of fires in the sampling site region, as shown in Figure 4. The highlighted period in Figure 4, from September 05 to September 25, presents no precipitation simultaneously to a high incidence of fires. Moreover, during this period, the moving average of BBOA is higher than $1 \mu\text{g.m}^{-3}$. Therefore, we define the period from September 05 to September 25 as the “BB period,” which is analyzed in detail as follows.

At the BB period, the BBOA average concentration was $3.1 (2.7) \mu\text{g.m}^{-3}$. Also, the PM_{1} concentration increases up to $24.2 (13.7) \mu\text{g.m}^{-3}$, twice the campaign average, and the contribution of OA reaches 69% of the PM_{1} mass. In addition to primary BBOA particles, the increase in the OA component may be due to SOA formation from the aging of biomass burning aerosol.

Besides POA (HOA plus BBOA), two OOA factors were identified in this study, which have been related to SOA, representing a significant fraction of OA in urban areas (Jimenez et al., 2009). The more-oxidized OOA factor (MO-OOA), was the dominant OA factor, accounting for 46% of OA, and was characterized by a remarkable peak at m/z 44 (CO_2^+ ion). Moreover, the diurnal cycle of MO-OOA exhibits a daily maximum in the afternoon, simultaneously with the O_3 daily maximum. This can be related to SOA production from photooxidation of VOC and further oxidation of pre-existing OA, producing highly oxidized species.

A less-oxidized OOA factor (LO-OOA) was also identified, accounting for 19% of OA. Such OA-factor has been associated with semi-volatile species and related to freshly formed SOA, linked to quick atmospheric processes, such as the oxidation of primary sources (Jimenez et al., 2009). This hypothesis is in good agreement with the correlation of LO-OOA with primary emission tracers ($RBC = 0.63$, $RHOA = 0.79$), the correlation with semi-volatile species ($RNO_3 = 0.61$), unlike with low-volatile species ($RSO_4 = 0.26$). Furthermore, the correlation of the time series of LO-OOA with the time series of BBOA ($R = 0.89$) can indicate aged BBOA to LO-OOA. Similarly, Stavroulas et al. (2019) attributed a large fraction of semi-volatile OA to the fast oxidation of BBOA at an urban site in Athens.

Laboratory studies (Hennigan et al., 2011) have shown that BBOA mass spectrum becomes similar to LO-OOA after some photochemical aging. The fast oxidation of levoglucosan can

result in the rapid decay of the signal at m/z 60 and m/z 73, leading the BBOA mass spectrum to lose its characteristic signature. Similarly, Wu et al. (2021) showed that, after ~1h of transport, aged BB aerosols are mainly semi-volatile OA and can evolve entirely into low-volatility OOA after half-day of transport.

Based on PMF analysis, secondary processes (LO-OOA and MO-OOA) were identified as the dominant source of OA (65%) in the MAC, significantly higher than the estimate in the MASP (Brito et al., 2018; Monteiro dos Santos et al., 2021). Therefore, based on aerosol chemical composition, the sampling site can be considered as an urban background, moderately impacted by primary anthropogenic sources and biomass burning emissions.

3.2 Chemical composition of aerosol size modes

The total number concentration for the whole campaign was $6.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, with a diameter geometric mean (DGM) at 43.9 (11.7) nm. The particle number size distributions (PNSD) were adjusted into lognormal size modes, including nucleation, Aitken, and accumulation-mode using gaussian fits based on the approach of Hussein et al. (2005). As a result, the number concentration was dominated by Aitken (39%), followed by accumulation (31%) and nucleation-mode (29%). Interestingly, during the BB period, the aerosol particle number size distribution radically changes, making concentration in accumulation mode 2.4 times larger, becoming the dominant size mode, with 49% of total number concentration. Contrastingly, the contribution of Aitken mode decreased by a factor of 1.6, representing only 20% of the total number concentrations during the BB period. Thus, it can indicate the growth of Aitken mode particles into accumulation mode during plume aging, as observed by Wu et al. (2021).

The relationships between chemical composition and particle size were further

investigated using a multilinear regression model (MLR), as proposed by Monteiro dos Santos et al. (2021). In the model, time series of PM_{l} species are used as dependent variables, including eBC, inorganic aerosol, and PMF-factors. In addition, the volume at Aitken and accumulation mode are used as predictors. However, nucleation mode is not used. Moreover, nucleation mode represents only a small fraction of total aerosol volume concentration, and hence, a small contribution in terms of aerosol mass concentration. Details of the MLR model are presented in Supplementary Material, including residuals and regression parameters.

The relative contribution of each species in Aitken and accumulation mode is presented in figure 5. Secondary inorganic aerosol (sulfate, nitrate, and ammonium) have significant contributions to the Aitken mass loading (51%), similar to the observed by Monteiro dos Santos et al. (2021) in the MASP. It can be attributed to gas-to-particle conversion from SO_2 and NO_2 from anthropogenic sources. Accumulation mode represents 83% of explained PM_{l} mass concentration and is dominated by OA, mostly SOA (41%), and eBC (17%). It can be associated with particle growth both by atmospheric aging of primary emissions and SOA formation, including the condensation of organic species internally mixed with BC particles.

3.3 Scattering Efficiency of Organic and Inorganic Aerosols

The aerosol optical properties were evaluated, including scattering and absorption properties. The mass scattering efficiency (MSE) was estimated for organic and inorganic aerosols using the MLR model. In this case, light scattering components were used as predictors in the model, including ammonium nitrate and ammonium sulfate (calculated based on stoichiometric ratio) and OA PMF-factors. Ammonium sulfate and ammonium nitrate were used to minimize

multicollinearity effects, reducing the number of predictors. Regression coefficients β_i are directly interpreted as the MSE of individual species (Table 2).

Considering MSE of inorganic aerosols, ammonium sulfate and ammonium nitrate exhibit relatively near results ($6.4 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and $8.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, respectively), both in upper limits compared to the typically reported in the literature (Hand et al., 2007, Cheng et al., 2015, Tao et al., 2019). Such results are similar to those observed in urban areas impacted by regional air pollution in Barcelona (Ealo et al., 2018). Moreover, increasing MSE has been associated with inorganic species in urban aerosols (Morgan et al., 2010; Bai et al., 2020). As discussed in sec. 3.2, mass loading at Aitken-mode was mostly associated with ammonium sulfate and ammonium nitrate, which can explain the large MSE for inorganic aerosols since small particles are expected to be more efficiently scattering than larger particles.

In the case of OA components, the results of the MLR model showed distinct MSE for each PMF-factor. For traffic-related HOA-factor, the MSE was $3.2 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Contrastingly, for SOA components, higher values were observed, with $\text{MSE} = 3.9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for MO-OOA and $\text{MSE} = 5.1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for LO-OOA. These results are similar to Cappa et al. (2020), which show an increase in the scattering efficiency of OA with photochemical aging. Moreover, laboratory studies have shown that the oxidation of biomass burning emissions forming semi-volatile species increases the light scattering (Mcmeeking et al., 2014). The results of MSE for HOA and OOA factors are in the range of those observed for OA in other urban areas (Hand et al., 2007; Cheng et al., 2015), typically between 1.4 e $4.6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

For the BBOA-factor, the estimation of MSE shows the larger value among OA-factors, with an $\text{MSE} = 7.3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. In agreement, Laing et al. (2016) observed an increase in MSE and values higher than $6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ for aged plumes of biomass

burning. In accordance, chamber smog studies (Smith et al., 2020) have shown a substantial increase in aerosol light scattering cross-section during photooxidation of the wood-burning plume. It also can explain the large MSE of LO-OOA (McMeeking et al., 2014).

Figure 6 shows the attribution of σ_{scat} at 450, 525 e 635 nm for organic and inorganic aerosol. The contribution of OA to the aerosol light scattering is between 60% and 65% for the studied wavelengths. Despite BBOA having a small contribution to PM_1 mass concentration (8%), it represents a substantial fraction of total scattering (~15%) because of their large MSE. Consequently, during the BB period (Figure 4), the BBOA contribution for light scattering is 20-25%. Oxygenated species (MO-OOA and LO-OOA) dominate the light scattering, representing 43% at 450 nm, 40% at 525 nm, and 36% at 635 nm. The contribution of inorganic aerosol is 34%, 37%, and 40% at 450, 525, and 635 nm, respectively.

3.4 Estimation of OA light absorption: a new approach using MLR

As discussed, despite often considered scattering particles, OA can contribute to aerosol light absorption due to the BrC optical properties and the lensing effect. The absorption properties, including the wavelength-dependent σ_{abs} , were further investigated.

The average values of σ_{abs} decrease from 19.1 Mm^{-1} (for $\lambda = 370 \text{ nm}$) to 2.2 Mm^{-1} (at 950 nm). Strong light absorption at near-UV wavelength has been associated with the presence of BrC (Andreae and Gelencsér et al., 2006). The absorption angstrom exponent (AAE; Rizzo et al., 2011) provides information about the spectral dependence of σ_{abs} , as follow:

$$AAE = - \frac{\ln\left(\frac{\sigma_{abs}(\lambda_1)}{\sigma_{abs}(\lambda_2)}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)}, \quad (1)$$

On average, the AAE value was 2.2 for the whole period, with a standard deviation of 0.5. It is well-established that urban aerosol typically presents AAE near unity, while biomass burning particles result in aerosol populations with AAE varying from 2 to 7 (Andreae and Gelencsér, 2006). One of the possible reasons for higher AAE values and the enhancement of BrC in the presence of organic species resulting from wood-burning like levoglucosan, polycyclic aromatic hydrocarbons, and humic substances (Sandradewi et al., 2008; Lack et al., 2013). In agreement, during the BB period, with an increase in the number of fires, the average AAE was 2.6 (0.5).

The PNSD also influences the AAE values, as shown in figure 7a. For AAE values lower than 1.5, the median PNSD was centered at 30 nm. By increasing AAE values, the PNSD shifts from Aitken to accumulation-mode, and for AAE higher than 2.3, the median PNSD presents a peak in 100 nm, suggesting that particle growth mechanisms are related to absorption enhancement at near-UV wavelengths.

The absorption enhancement associated with particle growth has been related to the so-called lensing effect. As a consequence, BC particles in internal mixture with scattering species. In accordance, the attribution of eBC and OA majority to the accumulation mode in this study, as discussed in sec. 3.2 can indicate coagulation and condensation of organic species onto BC cores, which results in the lensing effect (Liu et al., 2017). Moreover, recent studies have shown that the lensing effect can be induced by aerosol aging, SOA formation, and coating in BC cores by semi-volatile species (Zhang et al., 2018; Sun et al., 2020). Such processes can partially

explain the association between σ_{abs} and diameter geometric mean (Figure 7b).

Based on this evidence of the large impact of BrC in the MAC, another MLR model was used to estimate the contribution of OA to the σ_{abs} at distinct wavelengths. In the MLR model, the values of σ_{abs} were used as independent variables, and the concentrations of OA and so-defined “pure BC” were used as predictors. Since BrC is expected to have negligible contributions at 880 nm (Shamjad et al., 2016), the concentration of eBC calculated at 880 nm was assumed as “pure BC”. The MLR results, including the regressions coefficients, are presented in Supplementary Material.

Based on MLR results, the contributions of OA and BC to the σ_{abs} , ($\sigma_{abs,OA}$ and $\sigma_{abs,BC}$, respectively) were estimated by multiplying the MLR coefficients by OA e eBC mass concentrations as a function of wavelength (Figure 8). The results showed substantial contributions of OA to σ_{abs} at near-UV wavelengths, representing 46%, 29% e 21% of σ_{abs} at 370 nm, and 470 nm e 520 nm. As expected, the values of $\sigma_{abs,OA}$ are inversely proportional to wavelengths, decreasing to 14% and 7% of total σ_{abs} at 590 nm and 660 nm, respectively.

To assess the reliability of the results, we compare the $\sigma_{abs,OA}$ obtained at 470 nm by MLR model with BrC estimations using the algorithm proposed by Wang et al. (2016), largely used on aethalometer measurements (Figure 9). Details on the BrC estimations are provided in Supplementary Material. The comparison between the models presents a statistically significant correlation ($R^2 = 0.55$, $p < 0.01$) between $\sigma_{abs,OA}$, and σ_{BrC} and a slope of 1.02. The constant term in the regression was positive (1.3 Mm^{-1}), suggesting that even when there is no BrC absorption, OA has a small contribution to σ_{abs} at 470 nm, which makes sense, considering the contribution of lensing effect by organic condensation species into BC cores. It also corroborates the attribution of

OA and BC to accumulation mode since condensation of small particles can lead aerosol particles to this size mode.

Since we calculate the σ_{abs} and the σ_{abs} attributed to OA, it was possible to estimate single scattering albedo (SSA) values for OA, defined as the ratio between aerosol light scattering and aerosol light extinction (scattering plus absorption). The estimations of SSA were 0.93 at 450 nm, 0.96 at 525 nm, 0.98 at 636 nm. It shows that to assume an SSA of 1 for OA (only scattering) is not reasonable and also that the SSA of OA is wavelength dependent. This result is particularly important for chemical models and estimations of radiative effects of aerosol particles based on chemical composition.

Considering $\sigma_{abs} = \sigma_{abs,BC} + \sigma_{abs,OA}$, one advantage of the MLR model is to calculate AAE attributed only to BC, discounting the contribution of OA and using $\sigma_{abs,BC}$ in equation 1. Taking that into account, the AAE average was 1.6 (0.2), almost 30% lower than AAE calculated using σ_{abs} total. This result indicates a substantial increase in the AAE estimations due to absorbing OA species in urban aerosols. The AAE adjusted for BC-only was intermediate between expected AAE for traffic-related BC emissions and wood-burning BC emissions. It agrees with the characterization of the sampling site as an urban background site under the influence of regional biomass burning emissions. The source apportionment of BC concentrations into wood burning (BC_{WB}) and fossil fuel (BC_{FF}) is essential to developing strategies for reducing PM concentrations in urban areas. It is usually done using the so-called aethalometer model (Sandradewi et al., 2008), as discussed in the next section.

3.5 Black Carbon Source Apportionment: Contributions from Biomass Burning and Fossil Fuel

Source apportionment of BC was performed to quantify the contribution of fossil

fuels and wood-burning to the ambient concentrations. The algorithm proposed by Sandradewi et al. (2008) was used. One critical point of this model is the need to predefine AAE values from fossil fuel (AAE_{FF}) and wood-burning (AAE_{WB}), based on references provided by the literature. However, several studies have shown that such values vary largely, mostly in the case of AAE_{WB} , which strongly depends on the type of wood, humidity, and the combustion conditions (flaming or smoldering) (Lack et al., 2013). For this reason, we perform a sensibility analysis for the choice of $AAEFF$ and $AAEWB$.

Initially, AAE_{WB} was fixed, and the linear regression between BC_{WB} and biomass burning tracers (m/z 60 and BBOA) was analyzed, varying only the $AAEFF$. Such analysis has shown low sensibility to the choice of AAE_{FF} , similarly to the reported by Dunka et al. (2018). Next, AAE_{FF} was fixed, and the regression between vehicular tracers (NO_2 and HOA) and BC_{FF} was analyzed for several values of AAE_{WB} . The values of $AAE_{WB}=2.7$ and $AAE_{FF}=0.9$ were defined based on some criteria, such as the linear coefficient (expected to be zero for regression between vehicular tracers), R^2 , and pValue (Please, see the Supplementary Material).

Moreover, a modification in the aethalometer model was proposed here, using $\sigma_{abs,BC}$ instead of σ_{abs} total, as discussed in the last section. Following this methodology, the model is expected to calculate BC_{FF} and BC_{WB} , reducing the impact of OA in the absorption enhancement.

The modified model, discounting the contribution of OA to σ_{abs} , presented an increase in the correlation between vehicular tracers and BC_{FF} (Table Supplementary). In addition, the diurnal cycle of BC_{FF} presents a remarkable morning rush-hour peak (Figure 10) in the modified model. These results indicate that the model can perform BC source apportionment more accurately if the contribution of OA to σ_{abs} is taken into account.

The average contribution of BC_{FF} to BC total concentrations was 67% in this study, as expected since vehicular emissions are the main PM source in SPMM regionally. However, during the BB period, the contribution of BC_{WB} exceeds 50% of BC mass in many days, representing an important source. Considering the sum of BBOA and BC_{WB} as a lower limit for biomass burning impact (since it also contributes to SOA formation), it represents 19% of PM₁ in the sampling site.

4 Summary and Conclusions

Physical and chemical properties of urban aerosols were studied in the SPMM, focusing on the relationships between size, composition, and optical properties of OA. With high concentrations of secondary pollutants, such as O₃, and SOA, the sampling site was characterized as urban regional background, moderately impacted by primary anthropogenic sources and biomass burning emissions. The average PM₁ mass concentration (13.4 µg.m⁻³), slightly higher than the observed in recent studies in SPMM, is also influenced by meteorological conditions since the campaign was conducted during winter with low precipitation.

Chemical composition was dominated by carbonaceous material, mostly OA (58%) and eBC (14%). For inorganic aerosols, the contributions of sulfate, ammonium, and nitrate were 15%, 7%, and 6%, respectively. Using PMF analysis, four OA classes were identified, including hydrocarbon-like OA (HOA), biomass burning OA (BBOA), and two oxygenated OA factors, one of them being less-oxidized (LO-OOA) and the other more-oxidized (MO-OOA). Secondary organic aerosols (MO-OOA + LO-OOA) dominated OA mass loadings (65%), followed by HOA (19%) and BBOA (16%). In the case of BBOA, the concentrations are strongly related to the number of fires calculated over air mass back-trajectories on a regional scale. During the so-classified biomass burning period (BB period),

from September 05 to September 25, presented an average BBOA concentration of 3.1 µg.m⁻³, no precipitation, and high fire incidence. For the BB period, both optical, physical, and chemical properties of urban aerosols were affected.

Based on MLR models, the relationships between aerosol size modes and PM₁ chemical composition were assessed. The Aitken mode was dominated by secondary inorganic aerosol, mostly sulfate, nitrate, and ammonium, which may be associated with the growth of nucleation particles and condensation processes. Moreover, Aitken mode presents more acidity, similarly to a previous study conducted in MASP using the same methodology. In the case of the accumulation mode, OA, mostly OOA, are the main fractions of mass loadings, suggesting the association between particle growth and SOA formation and aging mechanisms. In addition, accumulation mode has a large contribution from eBC and HOA, from vehicular emissions.

Mass scattering efficiency (MSE) of both organic and inorganic aerosol was estimated. Overall, inorganic aerosols presented the higher scattering efficiency, with MSE = 6.4 m²g⁻¹, for ammonium sulfate, and MSE = 8.3 m²g⁻¹, for ammonium nitrate, at 635 nm, both in upper limits compared to the typically reported in the literature. In the OA components, the HOA factor shows the lower MSE (3.2 m²g⁻¹, at 635 nm), while OOA factors have MSE = 3.9 m²g⁻¹ and 5.1 m²g⁻¹ at the same wavelength for MO-OOA and LO-OOA. Among OA factors, BBOA was the most efficient in terms of scattering, with an MSE of 7.3 m²g⁻¹ at 635 nm.

The impact of OA on aerosol light absorption was also estimated by the MLR model, using OA and eBC (calculated at 880 nm) as predictors for σ_{abs} at different wavelengths. The results showed good agreement with BrC estimations, with attribution of 30% of σ_{abs} to OA at 470 nm. Based on σ_{abs} and the σ_{abs} attributed to OA, it was possible to estimate the values of

single scattering albedo (SSA) for OA. The estimations of SSA were 0.93 at 450 nm, 0.96 at 525 nm, 0.98 at 636 nm, revealing the wavelength-dependence of SSA for OA, usually considered unity.

The separation between $\sigma_{\text{abs},\text{BC}}$ and $\sigma_{\text{abs},\text{OA}}$ was used to improve the estimation of BC_{FF} and BC_{WB} , based on Sandradewi et al. (2008) algorithm. The contribution of BC_{WB} was 33% for BC total. Primary emissions from biomass burning ($\text{BBOA} + \text{BC}_{\text{WB}}$) represent 19% of PM_1 .

The results presented here highlight the heavy impact of SOA and ozone in background areas of SPMM, under the influence of regional air pollution. In addition to traffic-related emissions, wood-burning was an important source of both primary and secondary aerosols concentrations, mainly during the so-classified BB period. The determination of the chemical composition of PM_1 divided into size modes provided innovative

insights into the mechanisms that govern the physical properties of particles in the atmosphere. Moreover, optical properties of organic and inorganic aerosols, including MSE and absorption spectra, provide important information in terms of the climate effects of urban aerosols.

Acknowledgments

We thank the Center for Meteorological and Climatic Research Applied to Agriculture (CEPAGRI) at the University of Campinas (UNICAMP) for supporting the sampling campaign. We thank FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo), through grants 2017/17047-0. In addition, the authors would like to thank Fabio de Oliveira Moraes Jorge for his help during the sampling campaign

References

- Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Szidat, S., Sandradewi, J., Weimer, S., Lanz, V. A., Schreiber, D., Mohr, M., and Baltensperger, U.: Identification of the Mass Spectral Signature of Organic Aerosols from Wood Burning Emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5770–5777, <https://doi.org/10.1021/es062289b>, 2007.
- Andrade, M. F., Kumar, P., de Freitas, E. D., Ynoue, R. Y., Martins, J., Martins, L. D., Nogueira, T., Perez-Martinez, P., de Miranda, R. M., Albuquerque, T., Gonçalves, F. L. T., Oyama, B., and Zhang, Y.: Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives, *Atmos. Environ.*, 159, 66–82, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.051>, 2017.
- Andrade, M. F., Miranda, R. M., Fornaro, A., Kerr, A., Oyama, B., de Andre, P. A., and Saldiva, P.: Vehicle emissions and $\text{PM}_{2.5}$ mass concentrations in six Brazilian cities, *Air Qual. Atmos. Hlth.*, 5, 79–88, <https://doi.org/10.1007/s11869-010-0104-5>, 2012.
- Andreae M. O., Gelencsér A., Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 6, p. 3131, <https://doi.org/10.5194/acp-6-3131-2006>, 2006
- Backman, J., L. V. Rizzo, J. Hakala, T. Nieminen, H. E. Manninen, F. Morais, P. P. Aalto, E. Siivola, S. Carbone, R. Hillamo, P. Artaxo, T. Petaja, and M. Kulmala. On the diurnal cycle of urban aerosols, black carbon and the occurrence of new particle formation events in springtime São Paulo, Brazil. *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, 11733–11751. doi:10.5194/acp-12-11733-2012. <http://www.atmos-chem-phys.net/12/11733/2012/>, 2012

Bai D., Wang H., Tan Y., Yin Y., Wu Z., Guo S., Shen L., Zhu B., Wang J., Kong X., Optical properties of aerosols and chemical composition apportionment under different pollution levels in Wuhan during January 2018, *Atmosphere*, vol. 11, p. 17, <https://doi.org/10.3390/atmos11010017>, 2020

Boian C., Andrade M. d. F., Characterization of ozone transport among metropolitan regions, *Revista Brasileira de Meteorologia*, 2012, vol. 27, p. 229

Boucher O., Randall D., Artaxo P., Bretherton C., Feingold G., Forster P., Kerminen V.-M., Kondo Y., Liao H., Lohmann U., et al., 2013 in: Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press pp 571–657

Brito, J., Carbone, S., dos Santos, D. A. M., Dominutti, P., de Oliveira Alves, N., Rizzo, L. V., and Artaxo, P.: Disentangling vehicular emission impact on urban air pollution using ethanol as a tracer, *Sci. Rep.*, 8, 10679, [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(17\)30505-6](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(17)30505-6), 2018.

Brito, J., Wurm, F., Yanez-Serrano, A. M., de Assunçāo, J. V., Godoy, J. M., and Artaxo, P.: Vehicular emission ratios of VOCs in a megacity impacted by extensive ethanol use: results of ambient measurements in São Paulo, Brazil, *Environ. Sci. Technol.*, 49, 11381–11387, <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03281>, 2015.

Campello Torres, P. H., Gonçalves, D. A., Mendes de Almeida Collaço, F., Lopes dos Santos, K., Canil, K., Cabral de Sousa Júnior, W., & Jacobi, P. R. (2021). Vulnerability of the São Paulo Macro Metropolis to Droughts and Natural Disasters: Local to Regional Climate Risk Assessments and Policy Responses. *Sustainability*, 13(1), 114.

Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J. G., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data, *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 3649–3661, <https://doi.org/10.5194/amt-6-3649-2013>, 2013.

Cappa C. D., Lim C. Y., Hagan D. H., Coggon M., Koss A., Sekimoto K., de Gouw J., Onasch T. B., Warneke C., Kroll J. H., Biomass-burning-derived particles from a wide variety of fuels – Part 2: Effects of photochemical aging on particle optical and chemical properties, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, vol. 20, p. 8511

Castanho, A. and Artaxo, P.: Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study, *Atmos. Environ.*, 35, 4889–4902, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00357-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00357-0), 2001

Cheng Z., Jiang J., Chen C., Gao J., Wang S., Watson J. G., Wang H., Deng J., Wang, B., Zhou M., et al., estimation of aerosol mass scattering efficiencies under high mass loading: case study for the megacity of Shanghai, China, *Environmental science & technology*, 2015, vol. 49, p. 831

de Miranda R. M. d., de Fatima Andrade M., Fornaro A., Astolfo R., de Andre P. A., Saldiva P., Urban air pollution: a representative survey of PM 2.5 mass concentrations in six Brazilian cities, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2012, vol. 5, p. 63

de Miranda R., Tomaz E., Characterization of urban aerosol in Campinas, São Paulo, Brazil, *Atmospheric Research - ATMOS RES*, 2008, vol. 87, p. 147

Dumka U., Kaskaoutis D., Tiwari S., Safai P., Attri S., Soni V., Singh N., Mihalopoulos N., Assessment of biomass burning and fossil fuel contribution to black carbon concentrations in Delhi during winter, *Atmospheric Environment*, 2018, vol. 194, p. 93

Ealo, M., Alastuey, A., Pérez, N., Ripoll, A., Querol, X., and Pandolfi, M.: Impact of aerosol particle sources on optical properties in urban, regional and remote areas in the north western Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 1149–1169, <https://doi.org/10.5194/acp-18-1149-2018>, 2018.

Feng Y., Ramanathan V., Kotamarthi V., Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation?, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 8607

Hand J., Malm W., Review of aerosol mass scattering efficiencies from ground-based measurements since 1990, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, vol. 112

Hennigan C., Miracolo M., Engelhart G., May A., Presto A., Lee T., Sullivan A., McMeeking G., Coe H., Wold C., et al., Chemical and physical transformations of organic aerosol from the photooxidation of open biomass burning emissions in an environmental chamber, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, vol. 11, p. 7669

Hussein, T., Dal Maso, M., Petaja, T., Koponen, I. K., Paatero, P., Aalto, P. P., Hameri, K., and Kulmala, M.: Evaluation of an automatic algorithm for fitting the particle number size distributions, *Boreal Environ. Res.*, 10, 337–355, 2005.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M., Donahue, N., Prevot, A., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of organic aerosols in the atmosphere, *Science*, 326, 1525–1529, <https://doi.org/10.1126/science.1180353>, 2009.

Kumar, P., de Fatima Andrade, M., Ynoue, R. Y., Fornaro, A., Dias de Freitas, E., Martins, J., Martins, L. D., Albuquerque, T., Zhang, Y., and Morawska, L.: New directions: from biofuels to wood stoves: the modern and ancient air quality challenges in the megacity of São Paulo, *Atmos. Environ.*, 140, 364–369, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.059>, 2016.

Lack D., Langridge J., On the attribution of black and brown carbon light absorption using the Angström exponent, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, vol. 13, p. 10535.

Laing J. R., Jaffe D. A., Hee J. R., Physical and optical properties of aged biomass burning aerosol from wildfires in Siberia and the Western USA at the Mt. Bachelor Observatory, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, vol. 16, p. 15185.

Liu D., Whitehead J., Alfarra M. R., Reyes-Villegas E., Spracklen D. V., Reddington C. L., Kong S., Williams P. I., Ting Y.-C., Haslett S., et al., Black-carbon absorption enhancement in the atmosphere determined by particle mixing state, *Nature Geoscience*, 2017, vol. 10, p. 184

McMeeking G., Fortner E., Onasch T., Taylor J., Flynn M., Coe H., Kreidenweis S., Impacts of non-refractory material on light absorption by aerosols emitted from biomass burning, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2014, vol. 119, p. 12

Middlebrook, A., Bahreini, R., Jimenez, J., and Cana Garatna, M.: Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data, *Aerosol Sci. Tech.*, 46, 258–271, <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.620041>, 2011.

Monteiro dos Santos, D. A., Brito, J., Godoy, J., and Artaxo, P.: Ambient concentrations and insights on organic and elemental carbon dynamics in São Paulo, Brazil, *Atmos. Environ.*, 144, 226–233, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.08.081>, 2016.

Monteiro dos Santos, D., Rizzo, L. V., Carbone, S., Schlag, P., and Artaxo, P.: Physical and chemical properties of urban aerosols in São Paulo, Brazil: links between composition and size distribution of submicron particles, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 8761–8773, <https://doi.org/10.5194/acp-21-8761-2021>, 2021.

Morgan W. T., Allan J. D., Bower K. N., Esselborn M., Harris B., Henzing J. S., HighwoodE. J., Kiendler-Scharr A., McMeeking G. R., Mensah A. A., Northway M. J., OsborneS., Williams P. I., Krejci R., Coe H., Enhancement of the aerosol direct radiative effect by semi-volatile aerosol components: airborne measurements in North-Western Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, vol. 10, p. 8151

Muller, T., Henzing, J. S., de Leeuw, G., Wiedensohler, A., Alastuey, A., Angelov, H., Bizjak, M., Collaud Coen, M., Engstrom, J. E., Gruening, C., Hillamo, R., Hoffer, A., Imre, K., Ivanow, P., Jennings, G., Sun, J. Y., Kalivitis, N., Karlsson, H., Komppula, M., Laj, P., Li, S.-M., Lunder, C., Marinoni, A., Martins dos Santos, S., Moerman, M., Nowak, A., Ogren, J. A., Petzold, A., Pichon, J. M., Rodriguez, S., Sharma, S., Sheridan, P. J., Teinila, K., Tuch, T., Viana, M., Virkkula, A., Weingartner, E., Wilhelm, R., and Wang, Y. Q.: Characterization and intercomparison of aerosol absorption photometers: result of two intercomparison workshops, *Atmos. Meas. Tech.*, 4, 245–268, doi:10.5194/amt-4-245-2011, 2011.

Nascimento, J. P., Bela, M. M., Meller, B., Banducci, A. L., Rizzo, L. V., Vara-Vela, A. L., Barbosa, H. M. J., Gomes, H., Rafiee, S. A. A., Franco, M. A., Carbone, S., Cirino, G. G., Souza, R. A. F., McKeen, S. A., and Artaxo, P.: Aerosols from anthropogenic and biogenic sources and their interactions: modeling aerosol formation, optical properties and impacts over the central Amazon Basin. *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 6755–6779, 2021, <https://doi.org/10.5194/acp-21-6755-2021>. 2021

Ng, N., Herndon, S., Trimborn, A., Croteau, P., Onasch, T., Sueper, D., Worsnop, D., Zhang, Q., Sun, Y., and Jayne, J.: An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol, *Aerosol Sci. Tech.*, 45, 780–794, <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.560211>, 2011

Paatero, P.: The Multilinear Engine – A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model, *J. Comput. Graph. Stat.*, 8, 854–888, <https://doi.org/10.1080/10618600.1999.10474853>, 1999.

Pereira, G. M., Teinilä, K., Custódio, D., Gomes Santos, A., Xian, H., Hillamo, R., Alves, C. A., Bittencourt de Andrade, J., Olímpio da Rocha, G., Kumar, P., Balasubramanian, R., Andrade, M. D. F., and de Castro Vasconcellos, P.: Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 11943–11969, <https://doi.org/10.5194/acp-17-11943-2017>, 2017.

Rizzo, L. V., Correia, a. L., Artaxo, P., Procópio, a. S., and Andreae, M. O.: Spectral dependence of aerosol light absorption over the Amazon Basin, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 8899– 8912, doi:10.5194/acp-11-8899-2011, 2011.

Sandradewi J., Prévôt A. S., Szidat S., Perron N., Alfara M. R., Lanz V. A., Weingartner E., Baltensperger U., Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter, *Environmental science & technology*, 2008, vol. 42, p. 3316

Shamjad P., Tripathi S., Thamban N. M., Vreeland H., Refractive index and absorption attribution of highly absorbing brown carbon aerosols from an urban Indian City-Kanpur, *Scientific reports*, 2016, vol. 6, p. 1

Shrivastava M., Cappa C. D., Fan J., Goldstein A. H., Guenther A. B., Jimenez J. L., Kuang C., Laskin A., Martin S. T., Ng N. L., et al., Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing, *Reviews of Geophysics*, 2017, vol. 55, p. 509

Smith D. M., Fiddler M. N., Pokhrel R. P., Bililign S., Laboratory studies of fresh and aged biomass burning aerosol emitted from east African biomass fuels – Part 1: Optical properties, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, vol. 20, p. 10149

Squizzato R., Nogueira T., Martins L. D., Martins J. A., Astolfo R., Machado C. B., de Fatima Andrade M., de Freitas E. D., Beyond megacities: tracking air pollution from urban areas and biomass burning in Brazil, *npj Climate and Atmospheric Science*, 2021, vol. 4, p. 1

Stavroulas I., Bougiatioti A., Grivas G., Paraskevopoulou D., Tsagkaraki M., ZarmpasP., Liakakou E., Gerasopoulos E., Mihalopoulos N., Sources and processes that control the submicron organic aerosol composition in an urban Mediterranean environment(Athens): a high temporal-resolution chemical composition measurement study, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, vol. 19, p. 901

Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J., Cohen, M. D., & Ngan, F.. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 96(12), 2059-2077, <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>, 2015.

Sun, J. Y., Wu, C., Wu, D., Cheng, C., Li, M., Li, L., Deng, T., Yu, J. Z., Li, Y. J., Zhou, Q., Liang, Y., Sun, T., Song, L., Cheng, P., Yang, W., Pei, C., Chen, Y., Cen, Y., Nian, H., and Zhou, Z.: Amplification of black carbon light absorption induced by atmospheric aging: temporal variation at seasonal and diel scales in urban Guangzhou, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 2445–2470, <https://doi.org/10.5194/acp-20-2445-2020>, 2020.

Tao J., Zhang Z., Wu Y., Zhang L., Wu Z., Cheng P., Li M., Chen L., Zhang R., Cao J., Impact of particle number and mass size distributions of major chemical components on particle mass scattering efficiency in urban Guangzhou in southern China, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, vol. 19, p. 8471

Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2891–2918, <https://doi.org/10.5194/acp-9- 2891-2009>, 2009

Wang X., Heald C. L., Sedlacek A. J., Sá S. S. d., Martin S. T., Alexander M. L., Watson T. B., Aiken A. C., Springston S. R., Artaxo P., Deriving brown carbon from multiwavelength absorption measurements: method and application to AERONET and Aetha-lometer observations, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, vol. 16, p. 12733

Wu, H., Taylor, J. W., Langridge, J. M., Yu, C., Allan, J. D., Szpek, K., Cotterell, M. I., Williams, P. I., Flynn, M., Barker, P., Fox, C., Allen, G., Lee, J., and Coe, H.: Rapid transformation of ambient absorbing aerosols from West African biomass burning, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 9417–9440, <https://doi.org/10.5194/acp-21-9417-2021>, 2021.

Zhang Y., Favez O., Canonaco F., Liu D., Mochnik G., Amodeo T., Sciare J., Prevot A., Gros V., Albinet A., Evidence of major secondary organic aerosol contribution to lensing effect black carbon absorption enhancement, *npj Climate and Atmospheric Science*, 2018, vol. 1

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R., and Sun, Y.: Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review, *Anal. Bioanal. Chem.*, 401, 3045–3067, <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5355-y>, 2011.

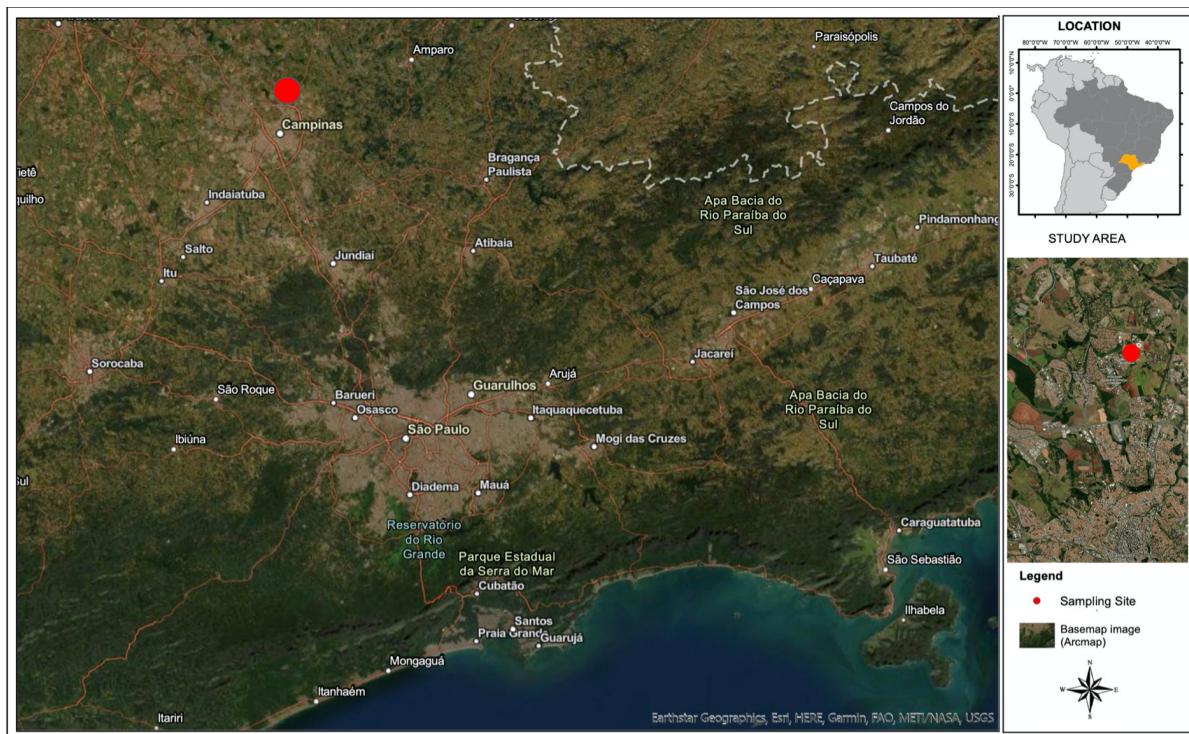


Figure 1: A detailed view of the sampling site (red point), located in São Paulo state, Brazil, a portion of the São Paulo Metropolitan area. Source: Earthstar Geographics, Esri, HERE, Garmin, FAO, METI/NASA, USGS.

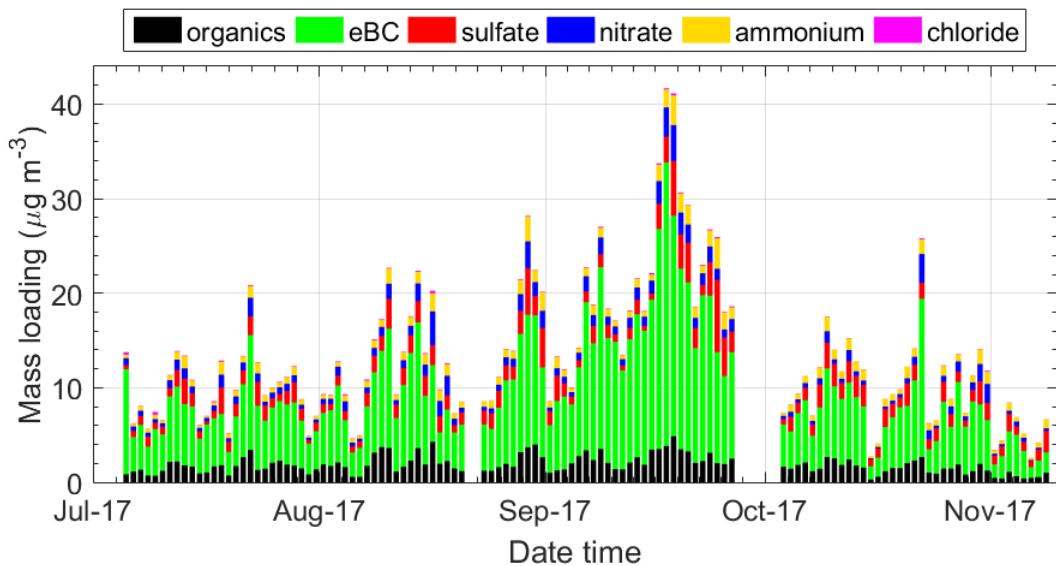


Figure 2: Time series of mass concentrations of carbonaceous and inorganic chemical species in PM_1 . Each bin represents the average of measured data in 7-days intervals.

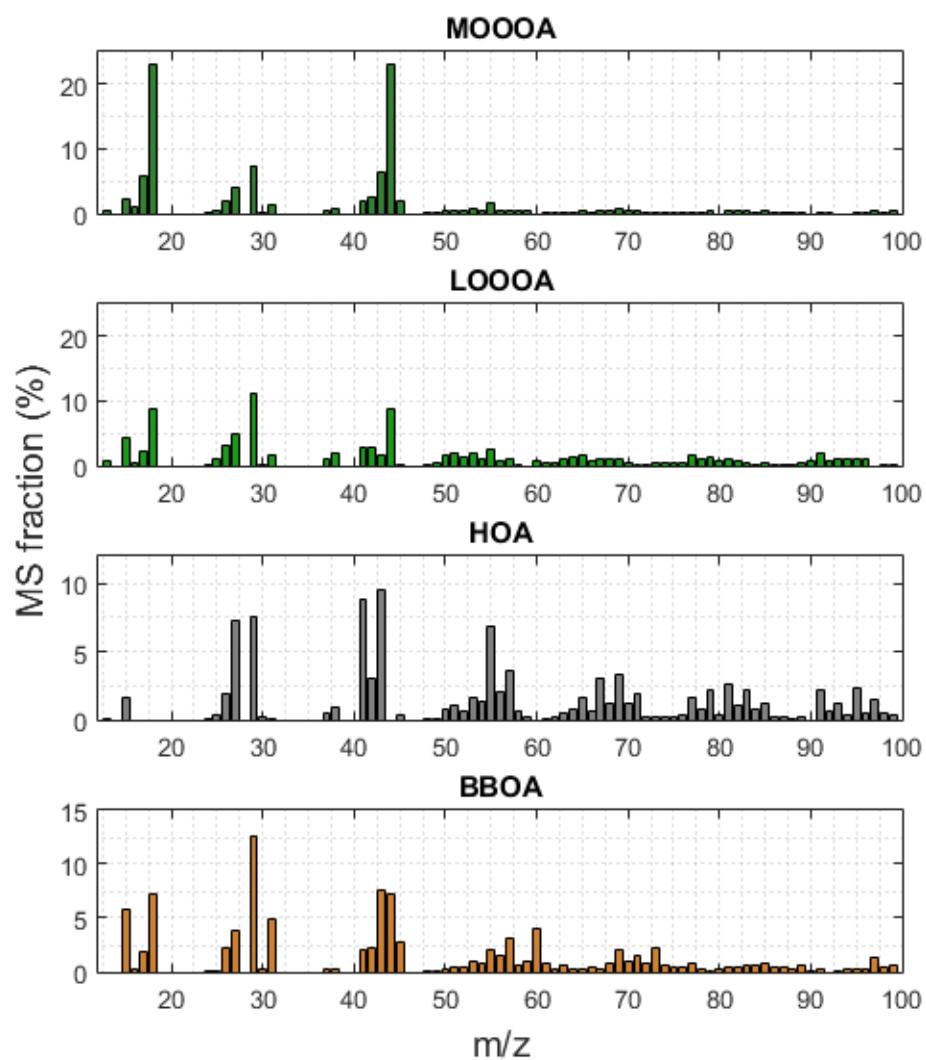


Figure 3: Positive Matrix Factorization of the organic components. Four components were obtained, and the mass spectrum of the 4-factor solution PMF is shown.

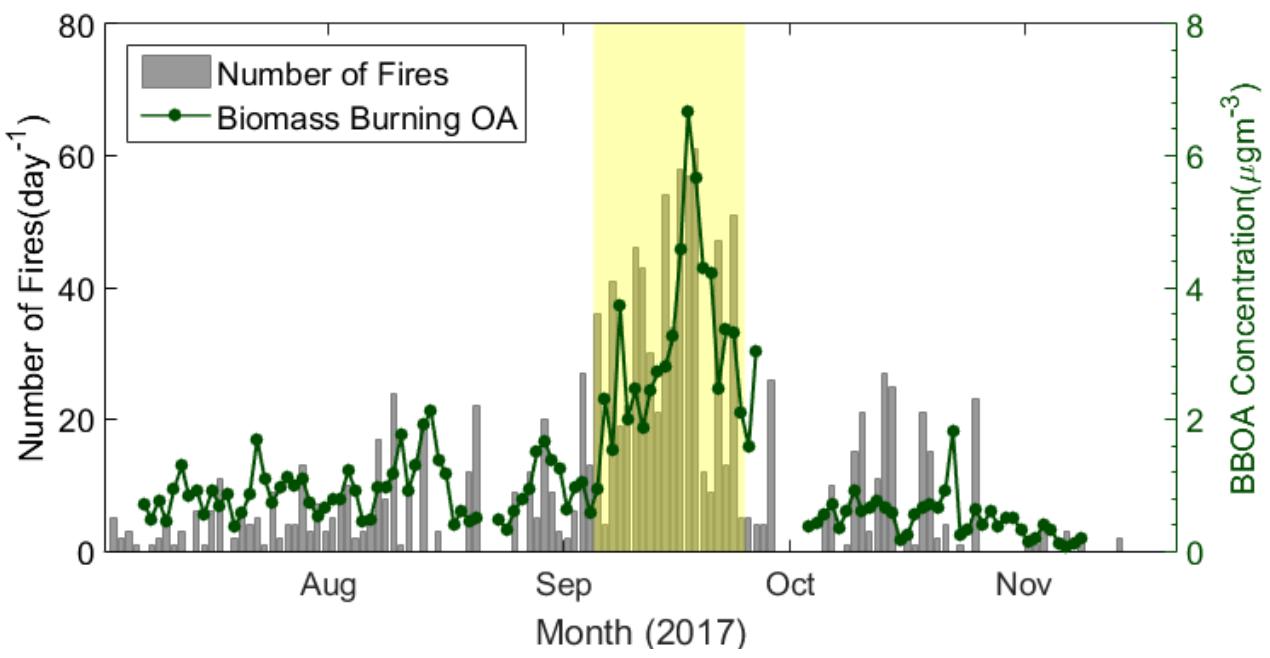


Figure 4: Time series of the number of fires and The PMF factor BBOA 24h-average. The number of fires was calculated considering only fires along the back trajectories that reach the sampling site. The number of fires provided by MODIS was integrated for every day during the campaign period along the derived HYSPLIT back trajectories.

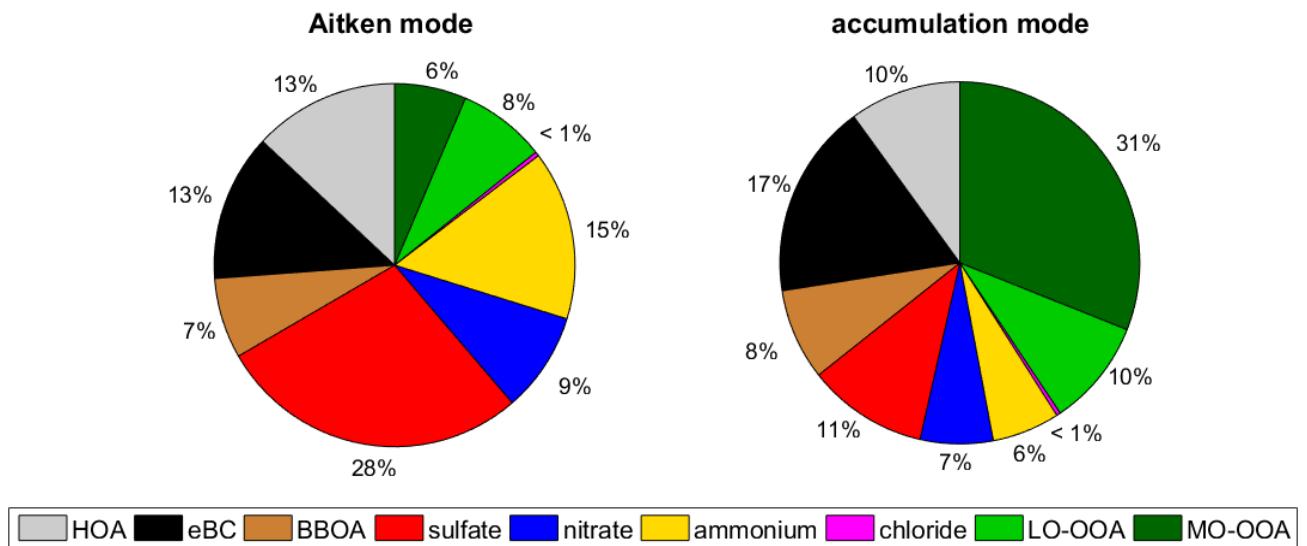


Figure 5: Results from the attribution of Aitken and accumulation-mode mass to chemical components of PM_1 , including organic and inorganic aerosols and eBC.

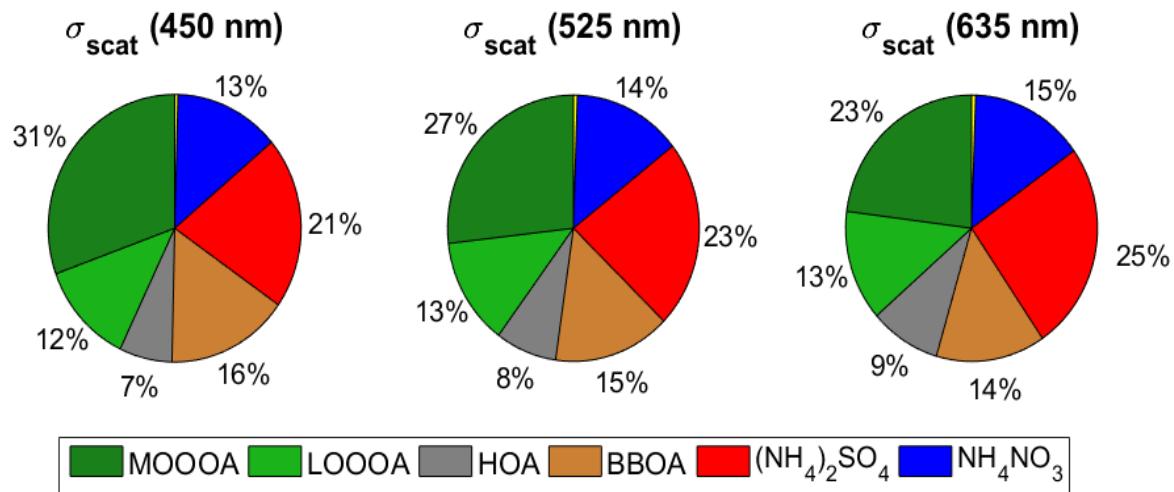


Figure 6: Results from the attribution of scattering coefficient (σ_{scat}) for organic and inorganic aerosols by multiple linear regression.

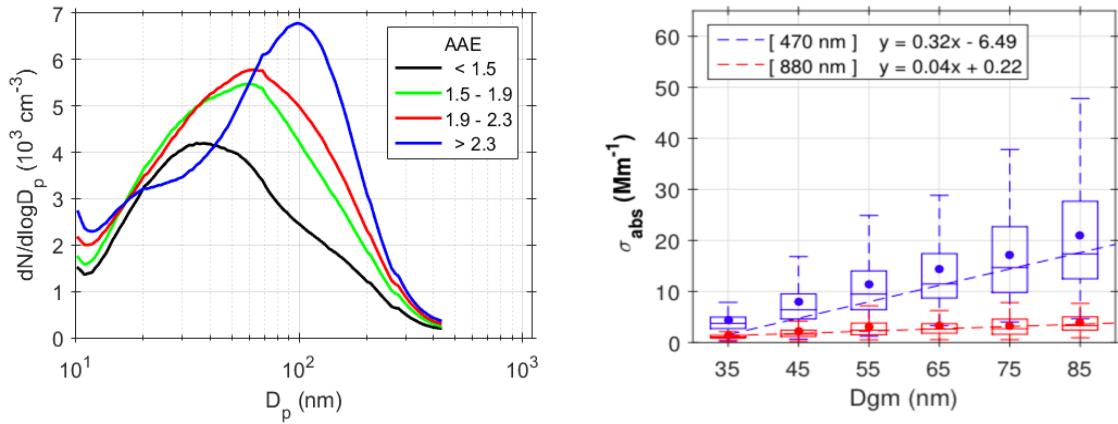


Figure 7 – Association between absorption Angstrom exponent to the aerosol size distribution modes. (a) Median PNSD for distinct AAE ranges and (b) regression between σ_{abs} and diameter geometric mean (DGM) for 470 nm and 880 nm.

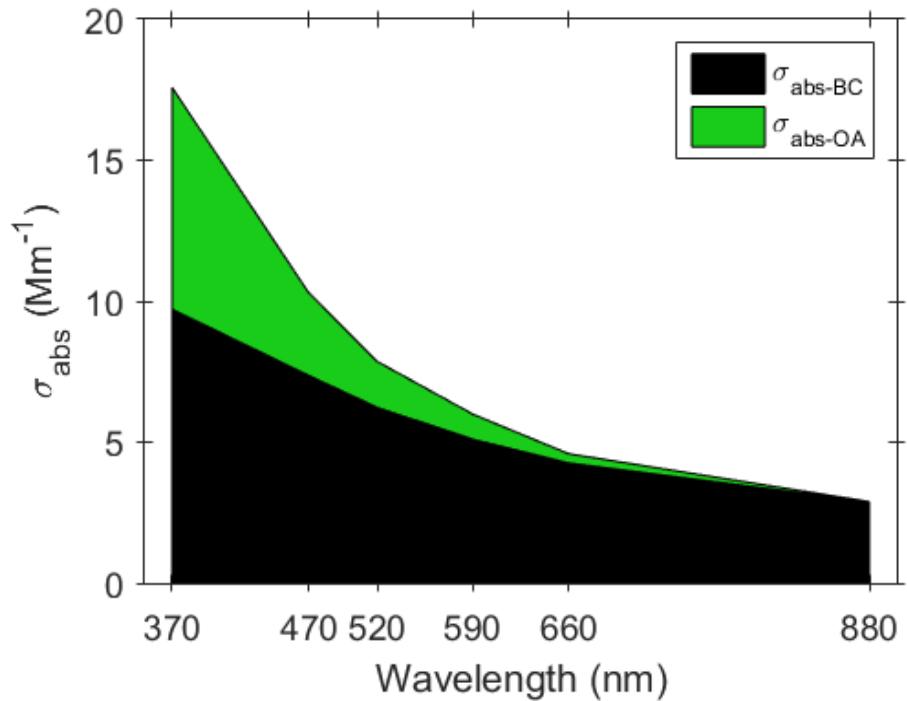


Figure 8: Attribution of the absorption components of OC and BC (σ_{abs}) as a function of wavelength using multiple linear regression.

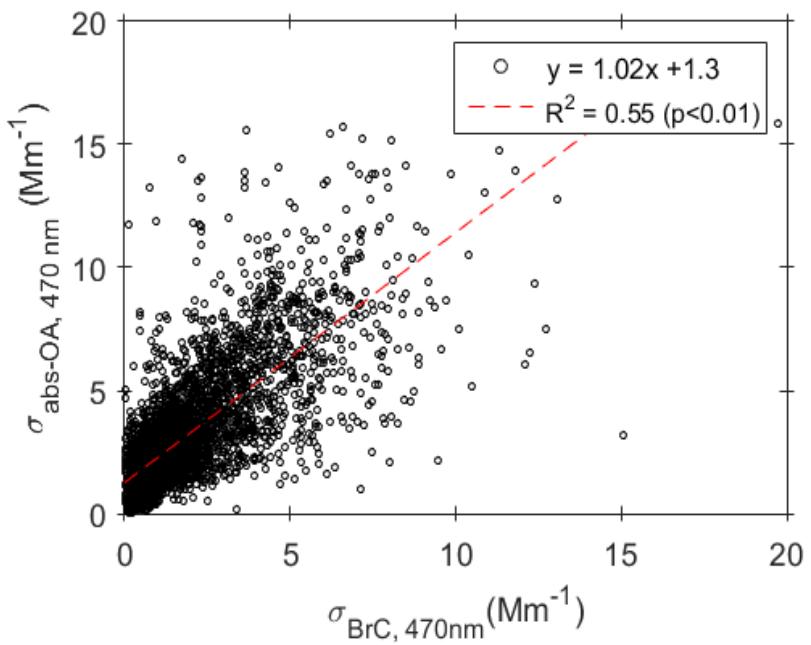


Figure 9: Analysis of the association between BrC and the absorption of organic aerosols. Regression between σ_{abs} attributed to OA by MLR model and the estimation of σ_{abs} attributed to BrC.

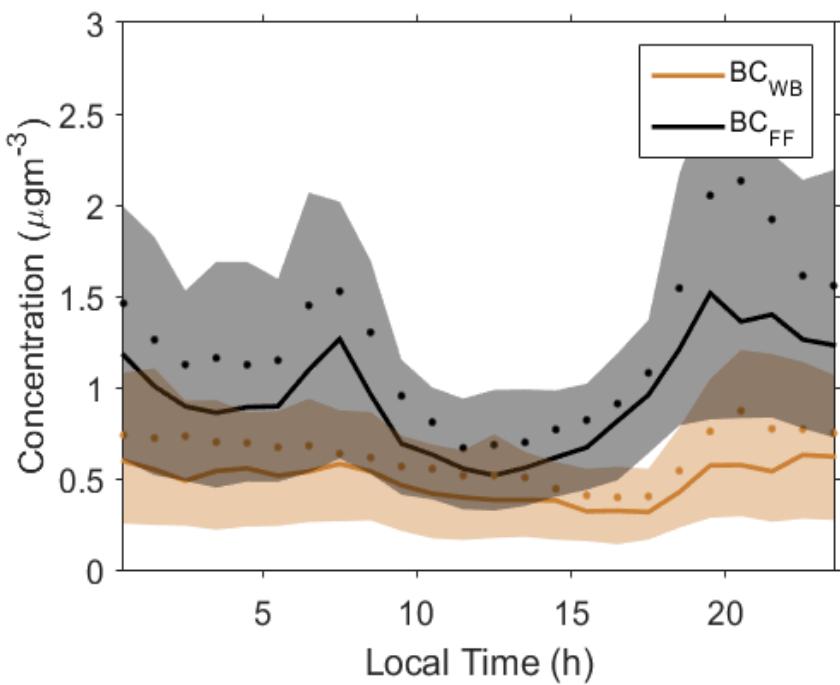


Figure 10 - Diurnal cycle for eBC concentrations attributed to wood-burning (BC_{wb}) and fossil fuel (BC_{ff}).

variables and units	mean (and σ)	median (and IQ)
air temperature ($^{\circ}$ C)	21 (5)	20 (17 - 25)
wind speed (m/s)	2.6 (1.4)	2.2 (1.6 - 3.5)
mid-day O ₃ (ppb)	48.0 (19.5)	45.5 (34.6 - 60.0)
NO ₂ (ppb)	7.2 (8.4)	4.5 (1.9 - 9.5)
SO ₂ (ppb)	0.6 (1.1)	0.3 (0.2 - 0.6)

Table 1. Summary statistics of meteorological data and mixing ratios of gas-phase from July 05, 2017, to November 10, 2017, including mean concentration, standard deviation (σ), median and interquartile interval (IQ).

Fit parameters	450 nm	525 nm	635 nm
β MO-OOA	9,26 ± 0,11	6,48 ± 0,10	4,16 ± 0,08
β LO-OOA	8,93 ± 0,34	7,44 ± 0,29	5,75 ± 0,25
β HOA	4,55 ± 0,24	4,20 ± 0,21	3,64 ± 0,18
β BBOA	12,54 ± 0,27	9,50 ± 0,23	6,67 ± 0,19
β Ammonium nitrate	8,17 ± 0,15	7,17 ± 0,13	6,00 ± 0,11
β Ammonium sulfate	9,77 ± 0,24	8,06 ± 0,21	6,38 ± 0,18
Intercept	-3,02 ± 0,30	-2,74 ± 0,26	-2,32 ± 0,22
Adj-R ²	0,97	0,96	0,95

Table 2. Fit parameters of the MLR model for scattering coefficients at 450 nm, 525 nm, and 635 nm. Both OA PMF-factors and inorganic species were used as predictors. All correlation coefficients had statistically significant coefficients with pValue < 0.01.

Supplement Information

Organic aerosol association with particle size, absorption, and scattering properties in the São Paulo Macrometropolis

Djacinto Monteiro dos Santos¹, Luciana V. Rizzo², Samara Carbone³, Patrick Schlag^{1a}, Marco Aurélio Franco¹, Fernando G. Morais¹, Milena Ponczek¹, Luiz A. Toledo Machado¹, Paulo Artaxo¹

¹Institute of Physics, University of São Paulo, Rua do Matão 1371, CEP 05508-090, São Paulo, S.P., Brazil.

²Federal University of São Paulo, Campus Diadema, Diadema, São Paulo, Brazil

³Federal University of Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, Brazil

^anow at: Shimadzu Deutschland GmbH, 47269 Duisburg, Germany

Correspondence to: Djacinto Monteiro dos Santos (djunior@if.usp.br), P. Artaxo (artaxo@if.usp.br).

Positive Matrix Factorization Analysis

Time series of mass spectra for the organic component measured by ACSM from m/z 12 to m/z 100 was analyzed by Positive Matrix Factorization (PMF), using the IGOR™-based Source Finder (SoFi). Before analysis, the errors from incorrect and non-representative spikes were eliminated. The “weak” m/z’s (signal-to-noise ratio between 0.2 and 2) were down-weighted by a factor of 2, and the “bad” m/z’s (signal-to-noise ratio smaller than 0.2) were removed. The identification of PMF factors was based on the correlation of their time series and mass spectra with external tracers and mass spectra from the AMS spectra database. The summary of PMF solutions is described in Table S1.

The analysis was run for a number of factors from 1 to 10. The four-factor solution was chosen after carefully checking the quality of the fit parameter, mass spectra, correlation with external tracer, and diurnal variability. A great reduction in the total residuals (Figure S1) is shown when going from one-factor to the four-factor solution. Moreover, the rotational ambiguity of the four-factor solution was examined by varying the Fpeak parameter from -1 to 1 in intervals of 0.1 (Table S1) and a little impact on the Q/Q_{exp} was observed for this parameter.

Table S1. Summary of PMF solutions.

Number of factors	Q/Q_{ext}	fpeak	Description
1-2	4.13 - 3.67		Large residuals at most of m/z's
3	3.47		Three factors linked to BBOA, OOA and HOA. Total residuals are significantly reduced, however, residuals are still large at specific m/z's, particularly m/z 29, 43, 44, and 60.
4	3.34		The optimum number of factors: Factor splitting shows two factors linked to OOA (MO-OOA and LO-OOA). Residuals are significantly lower at m/z 29, 43, 44, and 60.
4	3.3356 - 3.3685	-1 to 1	Little impact from <i>fpeak</i> on the Q/Q_{exp} . Factors are nearly identical for different <i>fpeak</i> .
5	3.22		The LO-OOA split into two factors. The residuals increase at m/z 29 and 44.
6 - 10	3.07 - 2.67		Factor splitting appears as shown by unrealistic zeroes in factor time series with a single m/z peak in factor MS.

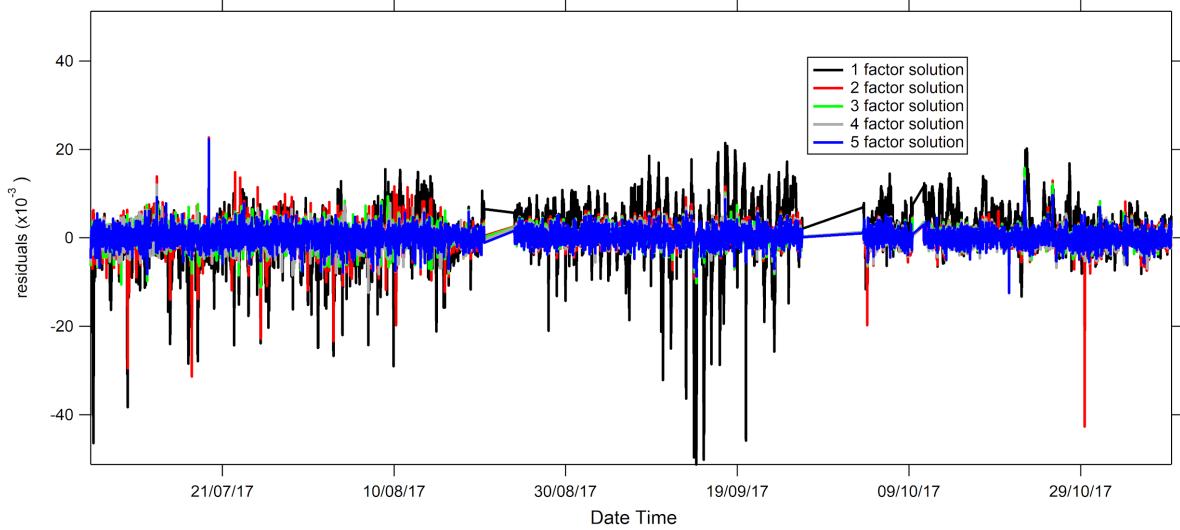


Figure S1 - Time series of total ion residuals of PMF analysis from one to five factors solution.

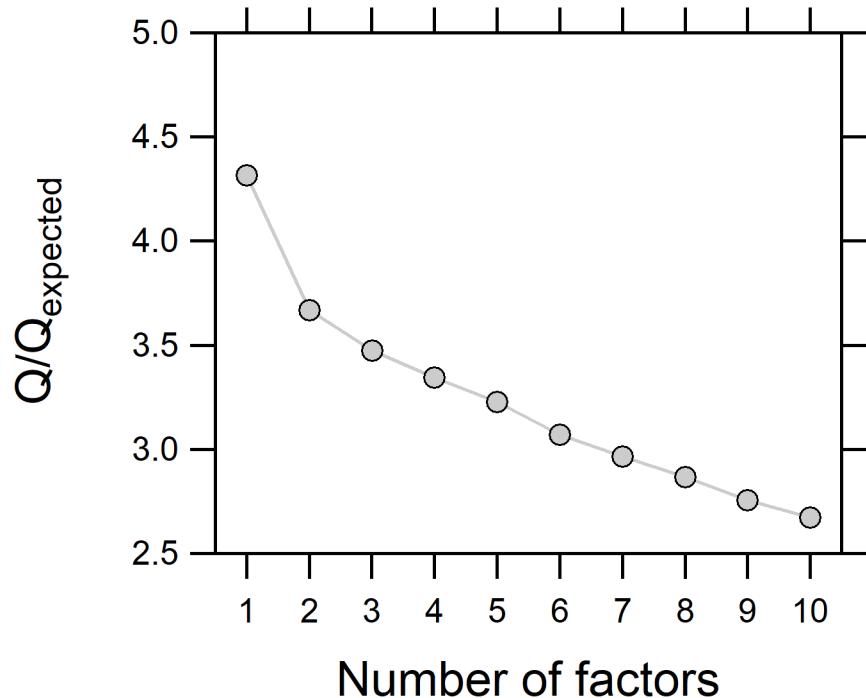


Figure S2 - Quality-of-fit parameter Q/Q_{expected} from one to ten factors solutions.

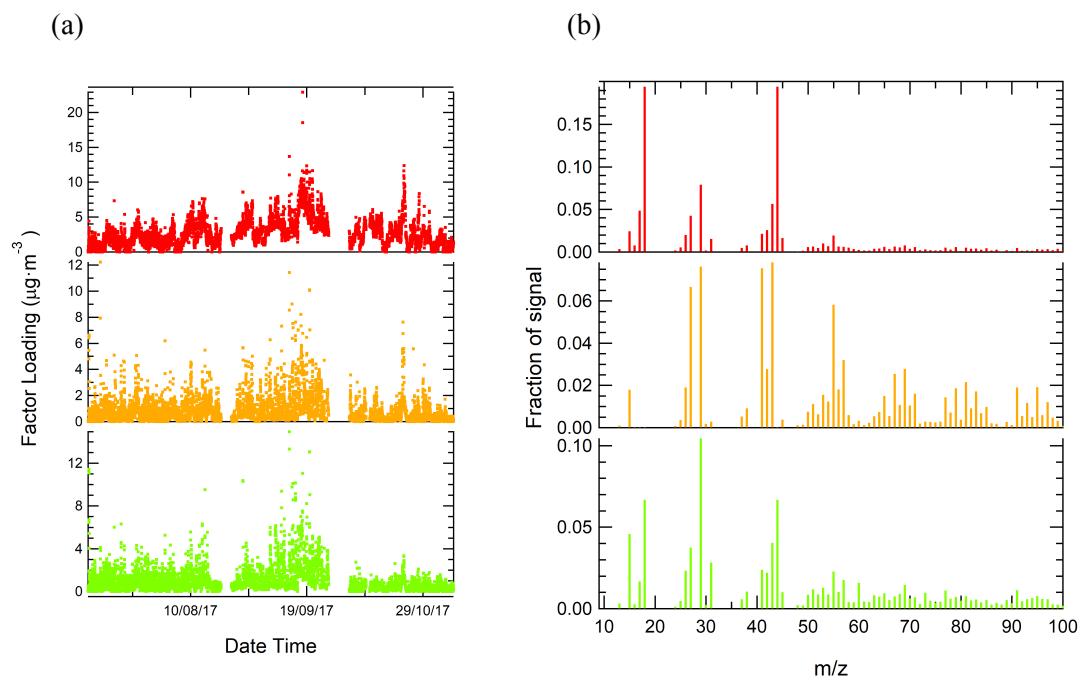


Figure S3 - (a) time series of factor loadings and (b) factor profiles for 3 factors PMF analysis.

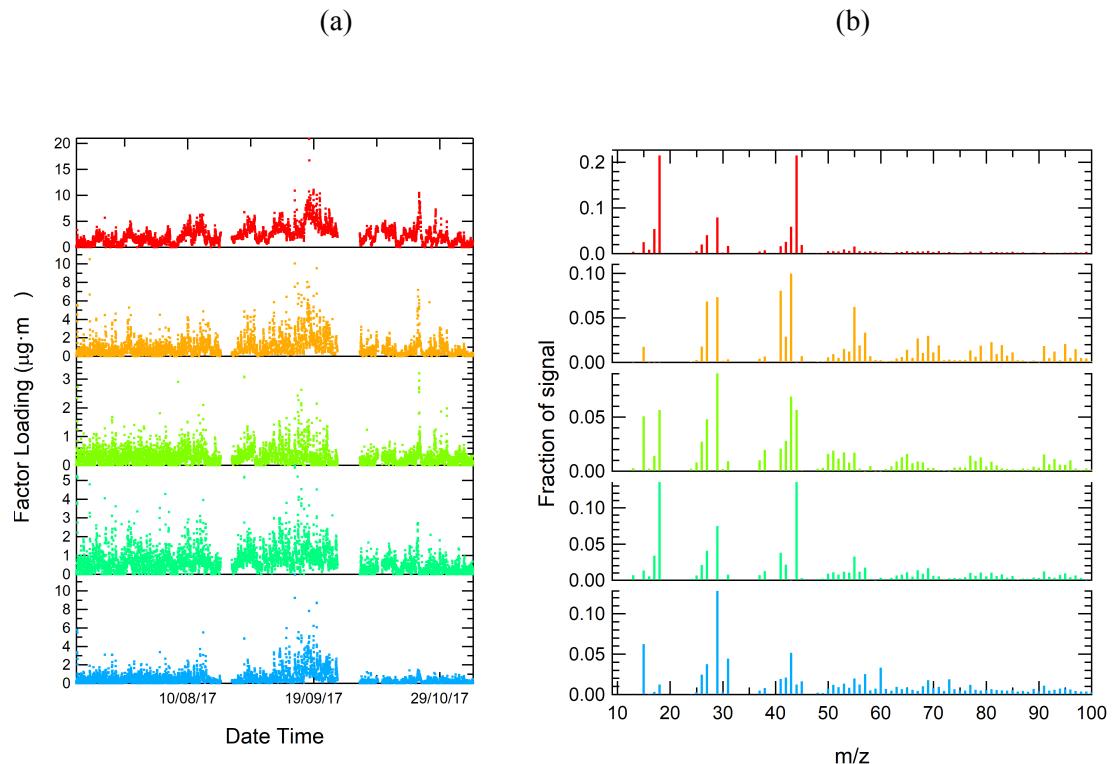


Figure S4 - (a) time series of factor loadings and (b) factor profiles for 5 factors PMF analysis.

Residuals of Multilinear Regression (MLR) models

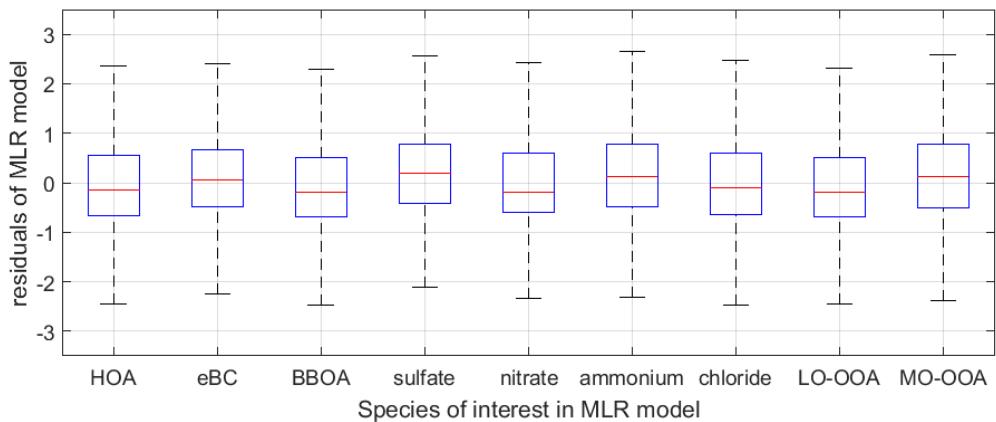


Figure S5 - Boxplot of studentized residuals for MLR models for aerosol size modes. For each MLR model, a distinct species was used as a variable of interest. The time series of the total volume concentration at Aitken and accumulation modes were used as predictors.

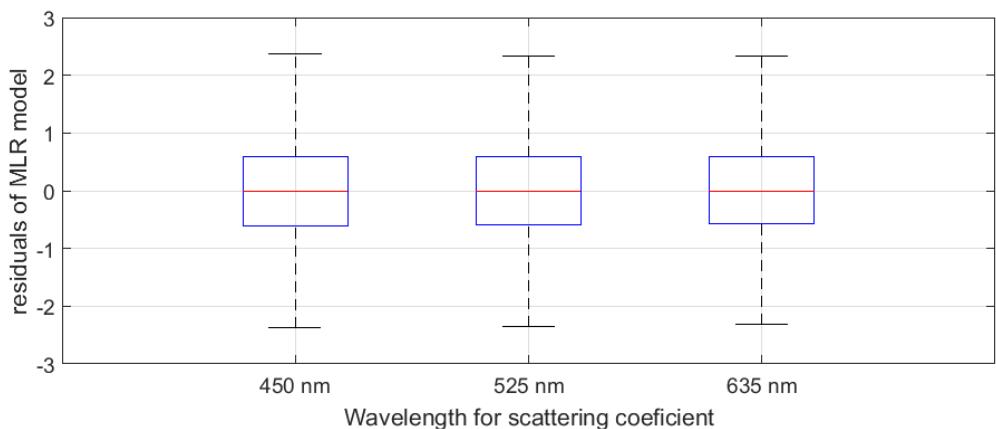


Figure S6 - Boxplot of studentized residuals for MLR models for aerosol light scattering. The scattering coefficients at 450 nm, 525 nm, and 635 nm were used as a variable of interest. The time series of organics, ammonium sulfate, and ammonium nitrate were used as predictors.

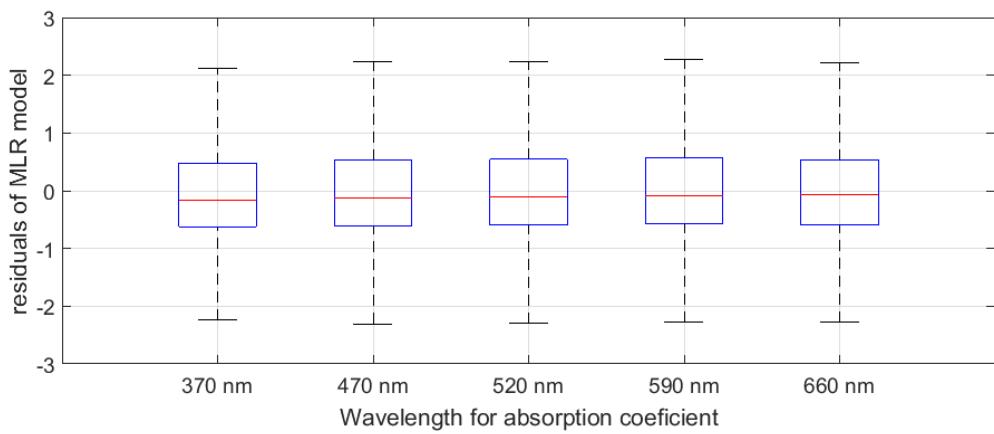


Figure S7 - Boxplot of studentized residuals for MLR models for aerosol light absorption. The absorption coefficients at 370 nm, 470 nm, 520 nm, 590 nm, and 660 nm were used as a variable of interest. The time series of organics and eBC (calculated at 880 nm) were used as predictors.

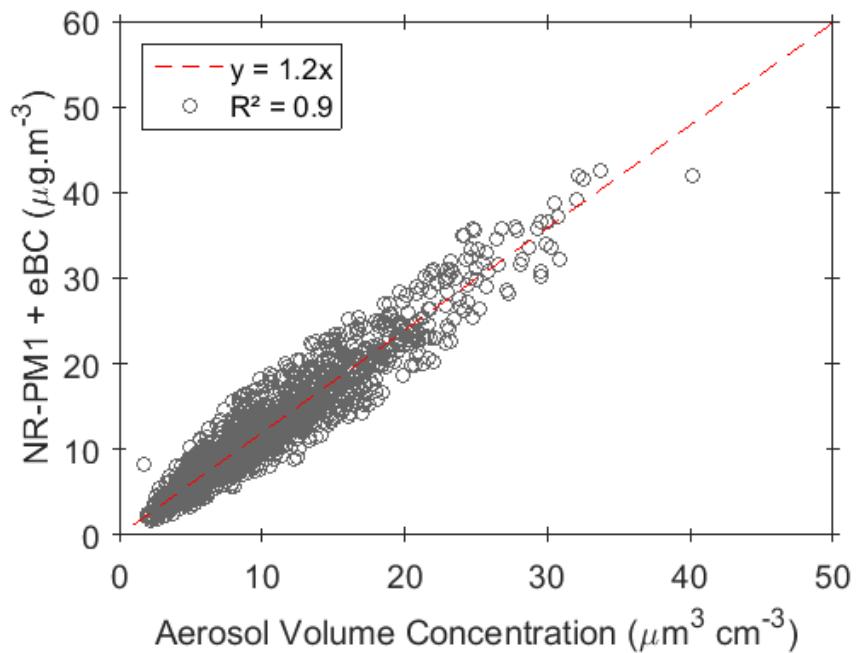


Figure S8 - PM₁ mass concentration from ACSM and AE33, and total aerosol volume concentration derived from the SMPS.