UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA Programa de Pós-Graduação em Química

GUILHERME MARTINS PEREIRA

Caracterização molecular e ocorrência de HPA, oxi, nitro-HPA, íons inorgânicos e traçadores de queima de biomassa em três sítios urbanos latino-americanos

Versão corrigida da Tese

São Paulo

Data do Depósito na SPG: 15/10/2018

GUILHERME MARTINS PEREIRA

Caracterização molecular e ocorrência de HPA, oxi, nitro-HPA, íons inorgânicos e traçadores de queima de biomassa em três sítios urbanos latino-americanos

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientadora: Prof.^aDr.^a Pérola de Castro Vasconcellos

São Paulo 2018

Dedico essa tese aos familiares e aos amigos que me apoiaram nesta conquista.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus familiares, que me apoiaram desde sempre, principalmente nesta longa jornada que foi o doutorado.

Agradeço em especial à Prof^a. Pérola de Castro Vasconcellos pelo auxílio e incentivo durante todo o período em que estive no GEQAt, sempre foi muito presente em sua orientação.

Agradeço aos amigos que fiz no GEQAt, seja pelo auxilio como pela amizade: Sofia, Daniela P., Yendry, Aleinnys, Nilmara, Emerson, Gabriela, Paulo, Arthur, Wesley, Pedro, Adriana, Laís, André, Danilo, Renata, Isabella, Sandra, Davi, Simone, Fernando, Bruna, Daniela Y., Eliakim, Gabriel, Daniel (póstumo).

Agradeço aos técnicos Maria Cristina, Luiz, Caroline e Armando pela serem tão prestativos e pela amizade.

Agradeço aos Profs. Josef Wilhelm Baader, Jorge César Masini e Marilda Rigobello-Masini e seus alunos por ceder seus laboratórios e equipamentos.

Agradeço aos Profs. Jaílson Bittencourt Andrade e Gisele Olímpio da Rocha por cederem os laboratórios para as análises na UFBA e ao pós doutorando Aldenor Gomes Santos pelo auxílio no laboratório e acolhimento em Salvador.

Agradeço pela oportunidade de estágio em seus laboratórios: Dr. Risto Hillamo no Instituto Meteorológico Finlandês, Prof. Prashant Kumar na Universidade de Surrey.

Agradeço à Prof^a. Maria de Fátima Andrade do IAG/USP pelo auxílio nas amostragens e na aplicação do modelo PMF.

Agradeço à CAPES, à FAPESP, ao CNPQ e ao INCT pelo apoio financeiro.

Agradeço aos funcionários do IQ/USP.

Por fim, agradeço aos amigos que fiz durante a graduação e a pós-graduação no IQ/USP e aos tantos outros amigos pelo apoio emocional neste período!

"A utopia está lá no horizonte. Me aproximo dois passos, ela se afasta dois passos. Caminho dez passos, e o horizonte corre dez passos. Por mais que eu caminhe, jamais alcançarei. Para que serve a utopia? Serve para isso: Para que eu não deixe de caminhar" -Eduardo Galeano (As Palavras Andantes)

RESUMO

(Pereira, G.M.) **Caracterização molecular e ocorrência de HPA, oxi, nitro-HPA, íons inorgânicos e traçadores de queima de biomassa em três sítios urbanos latino-americanos**. 2018. (173p). Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O material particulado nas frações fina e inalável (MP_{2.5} e MP₁₀) para três cidades da América Latina (São Paulo – Brasil, Lima – Peru e Medellín – Colômbia) foi analisado quimicamente para a avaliação de fontes de poluição atmosférica e dos riscos à saúde. Em São Paulo, uma campanha extensiva foi realizada ao longo de 2014 no campus da Universidade de São Paulo, com coletas de MP2,5 e MP10. Campanhas intensivas (no inverno) foram realizadas em São Paulo nos anos de 2010, 2013 e 2014, e em Lima e Medellín no ano de 2010. As espécies hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), íons orgânicos e inorgânicos, e monossacarídeos foram determinadas por técnicas cromatográficas; as espécies carbonáceas (carbono orgânico e elementar) foram determinadas por análise termo-óptica. Os elementos foram determinados por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado. Os riscos associados à exposição ao material particulado com base nas concentrações de HPA foram avaliados com os índices benzo(a)pireno equivalente (BaPE) e de risco de câncer de pulmão (RCPV). Nas campanhas intensivas de 2010, a concentração média do MP_{10} foi mais elevada em São Paulo do que nos outros dois sítios, 75% das amostras apresentaram concentrações acima do recomendado pela Organização Mundial da Saúde. A razão levoglucosano/manosano para São Paulo sugeriu a grande contribuição da queima da cana-de-acúcar, que em 2010 ocorreu em 70 % dos municípios do estado. Elementos relacionados às emissões veiculares (Fe, Cu) apresentaram maiores concentrações também em São Paulo. As e Pb tiveram concentrações mais elevadas em Medellín, atribuídos às emissões industriais. A concentração de Ni foi mais elevada em Lima, a espécie é associada às emissões de instalações de fundição de metal e à combustão de óleo em navios. Altos índices de BaPE e RCPV foram observados na maioria das amostras em São Paulo no ano de 2014, alcançando valores críticos no inverno (acima de 1 ng m⁻³ e 10⁻⁴, respectivamente). Além disso, as concentrações de HPA e tracadores de queima de biomassa foram mais elevadas no inverno. As espécies traçadoras de fontes veiculares também foram mais abundantes na campanha intensiva (inverno) devido à menor dispersão de poluentes, menos chuvas e maior frequência de inversões térmicas. A fatoração de matriz positiva permitiu uma melhor compreensão das contribuições de fontes de emissão que afetam o sítio (ressuspensão do solo, emissões industriais, emissão veicular, queima de biomassa e formação secundária). Os resultados enfatizaram a contribuição das emissões veiculares e uma contribuição significativa da queima de biomassa na estação seca (30,9 e 18,3 %, respectivamente). A maior parte do material particulado foi relacionada às fontes locais (veiculares), além da influência da queima de biomassa (cana-de-açúcar e queimas urbanas). Assim, os resultados destacaram a importância e a contribuição das atividades humanas na qualidade do ar nos três sítios latino-americanos.

Palavras-chave: Poluição atmosférica, material particulado, transporte de aerossol, íons solúveis em água, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, queima de biomassa

ABSTRACT

Pereira, G. M. Molecular characterization and occurrence of PAHs, oxy-, nitro-PAHs, inorganic ions and biomass burning tracers in three Latin American urban sites. 2018. (173 p.). PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The particulate matter in the fine and inhalable fractions $(PM_{2.5} \text{ and } PM_{10})$ collected in three Latin American cities (São Paulo, Brazil; Lima, Peru; and Medellín, Colombia) was chemically analysed in order to investigate the sources of atmospheric pollution and related health risks. In São Paulo, a year-round extensive campaign (2014) was conducted at the University of São Paulo campus (PM_{2.5} and PM₁₀). Intensive campaigns were performed in São Paulo (2010, 2013 and 2014) and in Lima and Medellín (2010). The species such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), organic and inorganic ions and the monosaccharides were determined by chromatographic techniques. The carbonaceous species (organic and elemental carbon) were determined by thermal-optical analysis. Trace elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. The associated risks to particulate matter exposure based on PAH concentrations were assessed with the indexes benzo[a]pyrene equivalent (BaPE) and lung cancer risk (LCR). In 2010, PM₁₀ average concentration was higher in São Paulo than in the other two sites; 75 % of the samples presented concentrations above that recommended by World Health Organization. Levoglucosan/mannosan ratios for São Paulo samples suggested sugarcane burning; in 2010 it occurred in 70 % of São Paulo state municipalities. Vehicular related elements (Fe and Cu) also presented higher concentrations in São Paulo. As and Pb concentrations were higher in Medellín, attributed to industrial emissions. Ni was abundant in Lima atmosphere and associated to emissions from metal smelting facilities and ship heavy oil combustion. High BaPE and LCR were observed in most of the samples in São Paulo in the year of 2014, reaching critical values in the wintertime (above 1 ng m⁻³ and 10^{-4} , respectively). Also, PAHs and biomass burning tracers concentrations were higher in this season. The vehicular tracer species were also more abundant in the intensive campaign (wintertime) suggesting the lower dispersion conditions, less rainfall and higher frequency of thermal inversions in that period. Positive matrix factorization provided a better comprehension over the contribution sources affecting the site; five different factors were identified: road dust, industrial emissions, vehicular exhaust, biomass burning and secondary formation. The results emphasized the contribution of vehicular emissions and the significant input from biomass combustion in the dry season (30,9 and 18,3 %, respectively). Most of the particulate matter was due to local sources (vehicular), besides the influence of pre-harvest sugarcane and urban biomass burning. Thus, the results emphasize the importance and contribution of the anthropogenic activities in the air quality for the three latin american cities.

Keywords: Atmospheric pollution, particulate matter, aerosol transportation, water-soluble ions, polycyclic aromatic hydrocarbons, biomass burning

LISTA DE FIGURAS

| Figura 17. (A) Corte em pequenos pedaços do filtro. (B) Extração em banho ultrassônico. (C) Determinação em CG-EM |
|--|
| Figura 16. Foto do cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent). |
| Figura 15. (A) Extração do material particulado orgânico. (B) Rotaevaporação (C) Fracionamento |
| Figura 14. Fluxograma com todos os procedimentos analíticos realizados |
| Figura 13. Período de coleta de material particulado na cidade de Medellín51 |
| Figura 12. Período de coleta de material particulado na cidade de Lima51 |
| Figura 11. Período de coleta de material particulado na cidade de São Paulo para as campanhas de 2010 (A), 2013 (B) e 2014 (C) |
| Figura 10. Mapa com os três sítios onde foram realizadas as amostragens. Adaptado de Google Maps |
| Figura 9. (A) Amostrador de grande volume. (B) Cabeça do MP_{2,5}. (C) Cabeça do MP₁₀. (D) Filtro antes da amostragem. (E) Filtro após a amostragem. Adaptado de SOUZA, 2011 e ENERGÉTICA, 2018 |
| Figura 8. Estruturas dos compostos formados na combustão da celulose (levoglucosano, manosano e galactosano). Adaptado de SCHKOLNIK; RUDICH, 2006; SOUZA, 201145 |
| Figura 7. Reação do antraceno com ozônio, com formação de antrona e 9,10-antraquinona. Adaptado de BANDOWE, 2010 |
| Figura 6. Formação de 2-Nitrofluoranteno a partir de fluoranteno gasoso, radical HO e NO ₂ . Adaptado de FINLAYSON-PITTS E, 199742 |
| Figura 5. Pirossíntese de HPA a partir do etano. Adaptado de RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008) |
| Figura 4. HPA prioritários pela EPA. Classificação: G – predominantemente gasoso, GP – gasoso e particulado, P – predominantemente particulado, NC – não carcinogênico, POC – possivelmente carcinogênico, PRC – provavelmente carcinogênico e NL – não listado. Adaptado de IARC, 2002, 2010; RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008 e NIST, 2018 |
| Figura 3. Mecanismos de formação do material particulado atmosférico. Figura adaptada de ALVES, 2005 |
| Figura 2. Características do material particulado de acordo com o tamanho. Figura adaptada de ALVES, 2005 |
| Figura 1. Efeitos de forçamento radiativo diretos e indiretos causados pelo aerossol e retroalimentação. Adaptado de PÖSCHL, (2005)26 |

| Figura 18. Gráficos de caixa para as concentrações de material particulado para as campanhas de Medellín, Lima e São Paulo (2010)68 |
|---|
| Figura 19. Concentrações de OC e EC para Medellín, Lima e São Paulo (2010)69 |
| Figura 20. <i>Clusters</i> de trajetórias de massas de ar (B) para os sítios de Medellín, Lima e São Paulo (altura de 500 m acima do nível do solo) |
| Figura 21. Fatores de enriquecimento (EF) para Medellín, Lima e São Paulo (2010)74 |
| Figura 22. Concentrações de MP ₁₀ para a campanha intensiva de São Paulo (2013) 80 |
| Figura 23. Trajetórias de massas de ar para o dia 01 de agosto de 2013 (500, 1500 e 3000m acima do nível do solo) |
| Figura 24. Regressão linear entre levoglucosano e manosano (acima), e levoglucosano e galactosano (abaixo) |
| Figura 25. Trajetórias de massas de ar para o dia 30 de julho de 2013 (500, 1500 e 3000 macima do nível do solo) |
| Figura 26. (A) Temperatura média diária (T), (B) Umidade relativa média do ar (UR), (C) precipitação (P), (D) velocidade média do vento (VV) e (E) MP ₁₀ para campanha extensiva. Adaptado de PEREIRA et al., 2017b |
| Figura 27. Concentrações de material particulado nas campanhas realizadas em São Paulo no ano de 2014 |
| Figura 28. Fatores de enriquecimento para cada campanha (FE) |
| Figura 29. Concentrações de OC e EC para as campanhas realizadas em São Paulo (2014). Adaptado de PEREIRA et al. (2017b) |
| Figura 30. Balanço de massa para as campanhas realizadas em São Paulo (2014) 107 |
| Figura 31. Riscos de câncer de pulmão (RCPV) para campanhas realizadas em São Paulo. Adaptado de PEREIRA et al. (2017b) |
| Figura 32. Concentrações de traçadores de queima de biomassa para as campanhas realizadas em São Paulo (2014). Adaptado de PEREIRA et al. (2017b) |
| Figura 33. Trajetórias de massas de ar (500, 1500 e 3000 m acima do nível do solo) para os dias (A) 01 de julho e (B) 13 de julho. Adaptado de PEREIRA et al. (2017b)117 |
| Figura 34. Fração das espécies químicas no material particulado fino e no grosso. Adaptado de PEREIRA et al. (2017b)119 |
| Figura 35. (A) Perfil de espécies para cada fator (FS – Formação secundária, QB – Queima de biomassa, VE - Veicular, IN - Industrial e RS – Ressuspensão do solo (B) Contribuição de fontes para cada campanha. Adaptado de PEREIRA et al. (2017b) |
| Figura 36 . Polar plots para contribuições de fontes em São Paulo (ng m ⁻³ e m s ⁻¹). Ressuspensão do solo (RS), industrial (IN), veicular (VE), queima de biomassa (QB) e formação secundária (FS). Adaptado de PEREIRA et al. (2017b) |
| Figura 37. Polar plots para diferentes espécies (LEV, Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , MSA ⁻ , Na ⁺ , Mg, Al, Ca, Flt, Cri, Cor, OC, EC e MP) (ng m ⁻³ e m s ⁻¹). Adaptado de PEREIRA et al. (2017b). 128 |
| Figura A1. Focos de incêndio para a América do Sul entre 14 e 29 de junho |

| Figura A2. Comparação das temperaturas médias mensais para 2014 e para o período entre 1991-2014. Em inglês adaptado de PEREIRA et al., (2017b) |
|---|
| Figura A3. Gráficos gerados no PMF. Contribuições dos fatores (A). Perfis dos fatores (B, C, D, E e F). Estimativas de erro (G, H, I, J e K) |
| Figura A3 (Continuação). Gráficos gerados no PMF. Contribuições dos fatores (A). Perfis dos fatores (B, C, D, E e F). Estimativas de erro (G, H, I, J e K) |
| Figura A3 (Continuação). Gráficos gerados no PMF. Contribuições dos fatores (A). Perfis dos fatores (B, C, D, E e F). Estimativas de erro (G, H, I, J e K) |
| Figura B1. Cromatograma de íons totais para soluções padrão de HPA (A), oxi-HPA (B) e nitro-HPA (C) em CG-EM (coluna VF-5ms da Agilent) |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1. Massa molar (MM), pontos de ebulição (PE) e fusão (PF), pressão de vapor (PV)e solubilidade em água (SA) dos HPA estudados. Adaptado de SRC INC, (2018) ^a e EPA,(2018) ^b |
|--|
| Tabela 2. Massa molar (MM), pontos de ebulição (PE) e fusão (PF), pressão de vapor (PV) e solubilidade em água (SA) de alguns oxi- e nitro-HPA. Adaptado de SRC INC, (2018) ^a e EPA, (2018) ^b |
| Tabela 3. Programa de temperaturas do forno do CG-EM para a determinação dos HPA56 |
| Tabela 4. Programa de temperaturas do forno do CG-EM para a determinação dos nitro-HPA |
| Tabela 5. Programa de temperaturas do forno do CG-EM para determinação dos oxi-HPA |
| Tabela 6. Programa de temperaturas do forno do CG-EM para monossacarídeos62 |
| Tabela 7. Espécies observadas para as campanhas realizadas em Medellín, São Paulo eLima (2010) |
| Tabela 8 . Concentrações médias, mínimas e máximas de elementos para Medellín, Lima eSão Paulo (2010) |
| Tabela 9 . Concentrações médias, mínimas e máximas de HPA para Medellín, Lima e SãoPaulo (2010) |
| Tabela 10. Concentrações médias, mínimas e máximas para oxi-HPA e nitro-HPA paraMedellín, Lima e São Paulo (2010 |
| Tabela 11. Espécies carbonáceas (OC e EC) e matéria particulada orgânica total (MOT)para 2013 em São Paulo.82 |
| Tabela 12. Monossacarídeos e íons solúveis em água para 2013 em São Paulo |
| Tabela 13. Razões LEV/MAN e LEV/OC para São Paulo em 2013 e outras localidades87 |
| Tabela 14. Concentrações mínimas, máximas e médias de HPA e BaPE para a campanhaintensiva de 2013.90 |
| Tabela 15. Razões diagnósticas de HPA médias, máximas e mínimas para a campanhaintensiva de 2013 |
| Tabela 16. Concentrações mínimas, máximas e médias para os derivados de HPA (oxi- enitro-HPA) para a campanha de 2013 |
| Tabela 17. Íons solúveis em água para as amostras coletadas em São Paulo (2014) |
| Tabela 18. Concentrações médias, máximas e mínimas de elementos para as amostras deSão Paulo (2014).104 |
| Tabela 19. HPA determinados para as campanhas realizadas em São Paulo (2014) 109 |
| Tabela 20. Derivados de HPA determinados para as campanhas realizadas em São Paulo(2014) |

| Tabela A1 . Espécies carbonáceas para Medellín, Lima e São Paulo (2010)157 |
|--|
| Tabela A2. Fatores de enriquecimento para Medellín, Lima e São Paulo (2010)157 |
| Tabela A3. Riscos ERC e QP para exposição aos elementos (crianças e adultos)157 |
| Tabela A3 (Continuação). Riscos ERC e QP para exposição aos elementos (crianças e adultos). 158 |
| Tabela A4. Coeficiente de correlações de Pearson para 2013 em São Paulo158 |
| Tabela A5. Correlações entre MP10, MP2,5 e variáveis meteorológicas. 158 |
| Tabela A6. Correlações de Pearson para a campanha extensiva MP2.5 (parte e inferior) eMP2.5-10 (parte superior).159 |
| Tabela A7. Fatores de enriquecimento para CI MP _{2,5} , CE MP _{2,5} e CE MP ₁₀ (São Paulo). |
| Tabela A8. Espécies carbonáceas para CI MP _{2,5} , CE MP _{2,5} e CE MP ₁₀ (São Paulo) 161 |
| Tabela A9. Traçadores de queima de biomassa para CI MP _{2,5} , CE MP _{2,5} e CE MP ₁₀ (São Paulo) |
| Tabela A10. Fração das espécies na moda fina e grossa.162 |
| Tabela A11. Análise de Q_R e Q_T para avaliar o número de fatores.162 |
| Tabela A12. Correlações entre os fatores (PMF) para MP ₁₀ (A) e MP _{2,5} (B)162 |
| Tabela B1. Equações das curvas, coeficientes de linearidade, limites de detecção e quantificação e porcentuais de recuperação para os analitos determinados no IQ/USP167 |
| Tabela B2. Linearidades, equações das curvas, limites de detecção e quantificação epercentuais de recuperação para os analitos determinados na UFBA. Adaptado deSANTOS, (2016).169 |
| Tabela B3. Linearidades, equações das retas, limites de detecção e quantificação epercentuais de recuperação para os analitos determinados na UFBA. Adaptado deSANTOS, (2016).169 |
| Tabela B3 (Continuação). Linearidades, equações das retas, limites de detecção equantificação e percentuais de recuperação para os analitos determinados na UFBA.Adaptado de SANTOS, (2016) |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Aci - Acenaftileno

ACN – Acetonitrila

Ace - Acenafteno

ANS – Acima do nível do solo

Ant – Antraceno

9,10-AQ – 9,10-Antraquinona

BaA – Benzo(a)antraceno

BaP - Benzo(a)pireno

BaP-EQC – BaP equivalente carcinogênico

BaP-EQM – BaP equivalente mutagênico

BaPE – Índice benzo(a)pireno equivalente

7,12-BAQ - Benzo(a)antra-7,12-quinona

BbF-Benzo(b)fluoranteno

BC – Do inglês *black carbon*

BeP-Benzo(e)pireno

BkF-Benzo(k)fluoranteno

1,4-BQ-1,4-Benzoquinona

CESAM – Centro de Estudos do Ambiente e do Mar (Aveiro, Portugal)

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CFC – Clorofluorocarbonetos

CI - Campanha intensiva

CE - Campanha extensiva

CG-EM – Cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

Cor-Coroneno

COV - Compostos Orgânicos Voláteis

Cri-Criseno

CTAAE-EM – Cromatógrafo de troca aniônica de alta eficiência acoplado a um espectrômetro de massas

DBA – Dibenzo(a,h)antraceno

DCM - Diclorometano

DMS-Dimetilsulfeto

EC – Do inglês elemental carbon

EEA – Do inglês European Environment Agency

EM-PIA – Espetrômetro de massas por plasma indutivamente acoplado

EPA – Do inglês United States Environmental Protection Agency

ERC_{adulto} – Excesso de risco de câncer por inalação em adultos

ERC_{criança} – Excesso de risco de câncer por inalação em crianças

FE – Fator de enriquecimento de elementos

Fen - Fenantreno

Flt - Fluoranteno

Flu - Fluoreno

9-FO – 9-Fluorenona

9,10-FQ - 9,10-Fenantraquinona

GAL – Galactosano

HEX – Hexano

HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

HPAL – HPA leves

HPAP - HPA pesados

IAG/USP – Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (Universidade de São Paulo).

IARC – Do inglês International Agency for Research on Cancer

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IDEAM – Do espanhol Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales (Colômbia) IN – Industrial InP – Indeno(1,2,3-c,d)pireno INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IO/USP _ Instituto de **O**uímica (Universidade de São Paulo) IV – Infravermelho IMF – Instituto Metorológico Finlandês Inc – Incerteza LD – limite de detecção LEV – Levoglucosano LIM – Lima LQ – Limite de quantificação MAN – Manosano 2-MAQ – 2-Metilantraquinona MAVDT - Do espanhol Ministerio de Ambiente Desarrollo Sostenible y (Colômbia) MED – Medellín 1-Metil-4-NNaf 1-Metil-4nitronaftaleno 1-Metil-5-NNaf 1-Metil-5nitronaftaleno 1-Metil-6-NNaf 1-Metil-6-_ Nitronaftaleno 2-Metil-4-NNaf 2-Metil-4-Nitronaftaleno MOT – Matéria orgânica particulada total MPO - Material particulado orgânico MMA – Do espanhol Ministério del Medio Ambiente (Chile)

MM – Massa molar MP – Material particulado MP_2 – Material particulado < 2 µm $MP_{2.5}$ – Material particulado < 2,5 µm MP_{2,5-10} – Material particulado entre 2,5 e 10 µm MSA⁻ – Metanosulfonato MSTFA _ N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida 5-NAce - 5-Nitroacenafteno 2-NAnt – 2-Nitroantraceno 9-NAnt - 9-Nitroantraceno Naf - Naftaleno 7-NBaA - 7-Nitrobenzo(a)antraceno 6-NBaP - 6-Nitrobenzo(a)pireno 1-NBeP-1-Nitrobenzo(e)pireno 3-NBeP – 3-Nitrobenzo(e)pireno 2-NBF - 2-Nitrobifenil 3-NBF – 3-Nitrobifenil 4-NBF-4-Nitrobifenil 3-NBA – 3-Nitrobenzantrona 6-NCri – 6-Nitrocriseno NDIR – Do inglês nondispersive infrared sensor 2-NFen – 2-Nitrofenantreno 3-NFen – 3-Nitrofenantreno 9-NFen – 9-Nitrofenantreno 2-NFlt - 2-Nitrofluoranteno 3-NFlt – 3-Nitrofluoranteno 2-NFlu – 2-Nitrofluoreno Nitro-HPA Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos nitrados 1-NNaf - 1-Nitronaftaleno 2-NNaf - 2-Nitronaftaleno

NOAA – Do inglês National Oceanic and Atmospheric Administration

1-NPir – 1-Nitropireno

2-NPir – 2-Nitropireno

4-NPir-4-Nitropireno

1,2-NQ - 1,2- Naftoquinona

1,4-NQ – 1,4- Naftoquinona

OC – Do inglês organic carbon

 OC_{CF} – OC de origem da queima de combustíveis fósseis

 OC_{QB} – OC de origem da queima de biomassa

OC_{SEC}-OC de formação secundária

OMS - Organização Mundial de Saúde

Oxi-HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos oxigenados

PCA – Do inglês Principal Component Analysis

PE – Ponto de ebulição

Per - Perileno

PF - Ponto de fusão

Pir - Pireno

PMF – Do inglês *Positive Matrix Factorization*

FS - Formação secundária

PTFE – Politetrafluoroetileno

PV – Pressão de vapor

QB – Queima de biomassa

QP – Quociente de perigo

Ret-Reteno

RCPV – Índice de risco de câncer de pulmão ao longo da vida

RS – Ressuspensão do solo

RSR - Razão sinal-ruído

SA – Solubilidade em água

SAEMC – Do inglês South American Emissions: Megacities

SENAMHI – Do espanhol Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología (Perú)

SIM – Do inglês selected ions monitoring

SNA - Sulfato, nitrato e amônio

Snm – Sal não marinho (não derivado do sal marinho).

SPA – São Paulo

TOL-Tolueno

UFBA – Universidade Federal da Bahia

UNC – Universidade Nacional da Singapura

UR – Umidade relativa do ar

URi – Unidade de Risco

UV/Vis - Ultravioleta / Visível

VE – Veicular

VV - Velocidade do vento

WHO – Do inglês World Health Organization

Sumário

| 1. | Intr | ntrodução17 | | | | |
|----------------|----------------|-------------|--|-----|--|--|
| 1.1 Estu | | | dos anteriores em São Paulo, Lima e Medellín | 19 | | |
| 1.2 Polu | | Polui | ição atmosférica | 21 | | |
| 1.3 Ma | | Mate | rial particulado atmosférico, suas fontes e efeitos | 24 | | |
| | 1.3.1 | | Íons solúveis em água | 30 | | |
| 1.3.2 1.3.3 | | .2 | Elementos traços | 34 | | |
| | | .3 | Espécies carbonáceas | 35 | | |
| | 1.3. | .4 | Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos | 37 | | |
| 1.3.5 | | .5 | HPA nitrados e oxigenados | 41 | | |
| | 1.3. | .6 | Monossacarídeos | 44 | | |
| 2 | Obj | etivos | s do projeto | 46 | | |
| 3 | Ma | teriais | s e métodos | 47 | | |
| 3.1 | A | Amost | ragem | 47 | | |
| | 3.1. | .1 | Sítios e períodos de amostragem | 48 | | |
| 3 | .2 | Dado | os meteorológicos | 52 | | |
| 3 | .3 | Proce | edimentos analíticos | 53 | | |
| | 3.3. | .1 | Fluxograma dos procedimentos | 53 | | |
| | 3.3.2 | | Determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus deriva 54 | dos | | |
| 3.3.3 3.3.4 | | .3 | Determinação dos monossacarídeos e dos íons solúveis em água | 60 | | |
| | | .4 | Determinação de espécies carbonáceas (OC e EC) | 62 | | |
| | 3.3.5 | | Determinação de elementos | 63 | | |
| | 3.4 Tr | | atamento de dados | 64 | | |
| 4 | Res | ultado | os e discussões | 67 | | |
| 4 | .1 | Cam | panha intensiva de 2010 – São Paulo, Lima e Medellín | 67 | | |
| | 4.1. | .1 | Material particulado e composição química | 67 | | |
| 4 | .2 | Cam | panha intensiva de 2013 – São Paulo | 80 | | |
| 4.2.1 | | .1 | Condições meteorológicas e concentrações de MP ₁₀ | 80 | | |
| | 4.2.2 4.2.3 | | Concentrações de espécies carbonáceas (OC e EC) | 82 | | |
| | | | Concentrações de monossacarídeos e íons solúveis em água | 83 | | |
| | 4.2.4 | | Concentrações de HPA e derivados | 90 | | |

| 4 | .3 Cam | panhas de 2014 – São Paulo | .95 | | | |
|-----|---|---|------|--|--|--|
| | 4.3.1 | Condições meteorológicas e concentrações de material particulado | .95 | | | |
| | 4.3.2 | Íons solúveis em água | . 99 | | | |
| | 4.3.3 | Elementos traços | 103 | | | |
| | 4.3.4 | Espécies carbonáceas e balanço de massa | 106 | | | |
| | 4.3.5 | Concentrações de HPA e derivados | 108 | | | |
| | 4.3.6 | Concentrações de monossacarídeos | 115 | | | |
| | 4.3.7 | Distribuição de espécies em partículas finas e grossas – Campanha extens 119 | iva | | | |
| | 4.3.8 | Fatoração de matriz positiva (PMF) e <i>polar plots</i> 1 | 121 | | | |
| 5 | Conclusões e sugestões para trabalhos futuros12 | | | | | |
| 6 | Bibliografia | | | | | |
| APÍ | APÊNDICE A – TABELAS E FIGURAS | | | | | |
| APÍ | APÊNDICE B – RESULTADOS ANALÍTICOS167 | | | | | |
| SÚN | SÚMULA CURRICULAR | | | | | |

1. Introdução

A América Latina é considerada uma das regiões mais urbanizadas do mundo, com 80 % de sua população vivendo em áreas urbanas. Assim, os efeitos à saúde e ao meio ambiente causados pela poluição do ar têm se tornado evidentes nas últimas décadas (UN-HABITAT, 2012; ROMERO-LANKAO; QIN; BORBOR-CORDOVA, 2013; WINCHESTER, 2015).

A região, de forma geral, ainda carece de leis mais rigorosas em relação ao controle da emissão de poluentes (ALVAREZ et al., 2013; KUMAR et al., 2016). No planejamento urbano nesta região, em geral, foi priorizado o transporte individual, com o uso predominante de automóveis e ônibus. As emissões industriais e o transporte de aerossol oriundo da queima de biomassa também contribuem para a degradação da qualidade do ar em sítios urbanos latino americanos (VASCONCELLOS et al., 2011a).

No Brasil, não somente incêndios florestais, como também a queima de cana-deaçúcar e do bagaço de cana já foram apontados como fonte de degradação da qualidade do ar (VASCONCELLOS et al., 2010; URBAN et al., 2016), embora uma lei estadual (São Paulo) tenha sido estabelecida no controle da queima, chegando ao banimento total no ano de 2017 (ANDRADE et al., 2017). No período da queima de cana-de-açúcar (maio a outubro) era possível verificar um aumento nas concentrações de material particulado em cidades do interior do estado de São Paulo (VASCONCELLOS et al., 2007) e que inclusive chegava a afetar a qualidade do ar na capital (VASCONCELLOS et al., 2011a).

Os aerossóis têm um papel importante sobre a química e a física da atmosfera, além do clima e da saúde pública (JACOBSON, 2002). O material particulado atmosférico afeta a biogeoquímica de ecossistemas, o ciclo hidrológico, a circulação atmosférica, a acidificação das chuvas e também a formação de nuvens (PÖSCHL, 2005; HE et al., 2012).

A exposição aos aerossóis pode levar ao desenvolvimento de doenças tanto respiratórias como cardiovasculares (PENG et al., 2009; NEWBY et al., 2015), além de ter efeitos genotóxicos (DE OLIVEIRA ALVES et al., 2014). Esses efeitos dependem de fatores como o tamanho, a concentração, a estrutura e a composição química das partículas (KELLY; FUSSELL, 2012).

O material particulado inalável, com tamanho igual ou inferior a 10 μ m (MP₁₀) tem a capacidade de penetrar o sistema respiratório; o material particulado inalável fino, com tamanho igual ou inferior a 2,5 μ m (MP_{2,5}), pode atingir os alvéolos pulmonares e induzir maiores impactos à saúde humana (KUMAR et al., 2014; CAI; SHAO; WANG, 2015). As crianças e os idosos são os mais susceptíveis aos efeitos à saúde provocados pelo material particulado fino (CANÇADO et al., 2006; SEGALIN et al., 2017). Como o número de idosos tem aumentado em São Paulo, problemas de saúde relacionados à exposição ao material particulado estão mais evidentes (SEADE, 2016; SEGALIN et al., 2017).

Compostos orgânicos (alcanos, álcoois, açúcares, ácidos graxos e compostos policíclicos) e inorgânicos (sais, óxidos) podem ser emitidos por diversas fontes, sejam antrópicas ou biogênicas, ou formados na atmosfera (formação secundária) (MIRANTE et al., 2013; WALGRAEVE et al., 2015). Desta forma, uma caracterização da composição química do aerossol é de grande interesse na compreensão das fontes que o afetam.

1.1 Estudos anteriores em São Paulo, Lima e Medellín

Uma série de estudos já foram realizados no sítio de São Paulo, uma das metrópoles latino-americanas mais problemáticas em relação aos índices de poluição atmosférica, especialmente nas épocas com redução de chuvas (outono e inverno) (MIRANDA; ANDRADE, 2005; VASCONCELLOS et al., 2010, 2011a; SOUZA et al., 2014a; CAUMO; CLAEYS; MAENHAUT, 2016). Contudo, poucos estudos foram realizados sobre o aerossol nas cidades de Lima (Peru) e Medellín (Colômbia).

Os três países ainda estabelecem leis pouco restritivas no que diz respeito ao controle das emissões de material particulado. As concentrações diárias (24 h) máximas recomendadas pela Organização Mundial da Saúde (OMS) para MP₁₀ e MP_{2,5} são de 50 e 25 μ g m⁻³ (WHO, 2006); o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), do Brasil, recomendava como limite diário de concentração de MP₁₀ o valor de 150 μ g m⁻³ até o ano de 2018, sem um limite definido para MP_{2,5} (CONAMA, 1990; PACHECO et al., 2017).

Os limites sobre a emissão de poluentes atmosféricos têm sido alterados nos últimos anos. A Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) até 2012 recomendava um limite diário de 150 μ g m⁻³ para MP₁₀, a partir de 2013 as concentrações diárias médias de MP_{2,5} e MP₁₀ foram limitadas em 120 e 60 μ g m⁻³ (CETESB, 2011, 2014a). Os parâmetros da CONAMA foram alterados no final do ano de 2018, limitando o MP₁₀ em 120 μ g m⁻³ e o MP_{2,5} em 60 μ g m⁻³, de forma a ficarem similares aos recomendados pela CETESB (CONAMA, 2018).

Na Colômbia o limite diário máximo de MP_{10} recomendado entre os anos de 2006 e 2010 era de 150 µg m⁻³; a partir de 2011 o limite para MP_{10} passou a ser de 100 µg m⁻³ e o $MP_{2,5}$ passou a ser limitado em 50 µg m⁻³ (SDA, 2007, 2011). No Peru os limites máximos diários para MP_{10} e $MP_{2,5}$ eram estabelecidos em 150 e 25 µg m⁻³ entre os anos de 2001 e 2017; esses limites foram alterados para 100 e 50 µg m⁻³ a partir de 2017 (INEI, 2018).

Alguns estudos de identificação de fontes foram realizados em São Paulo nas últimas décadas, contudo o sítio ainda carecia da abordagem com o modelo de fatoração de matriz positiva (PMF). Em 1989, um estudo destacou a importância das emissões relacionadas à queima de óleo residual e diesel para o MP_{2,5} e poeira do solo para a fase grossa do aerossol neste sítio (ANDRADE; ORSINI; MAENHAUT, 1994). O trabalho de DA ROCHA et al. (2012) identificou a emissão relacionada à queima de combustíveis e biomassa, da conversão gás-partícula e do spray marinho no material particulado na cidade durante o período de um ano (2003-2004).

Um estudo sobre as fontes de emissão de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) realizado no ano de 2002 (inverno) indicou um predomínio das emissões de diesel no MP_{2,5} (BOUROTTE et al., 2005). Em um estudo realizado entre 1997 e 1998 (CASTANHO; ARTAXO, 2001), poucas diferenças foram observadas nas fontes de poluição atmosférica entre o verão e o inverno; as principais fontes de MP_{2,5} foram o tráfego veicular e a poeira do solo, a influência da queima de biomassa não foi identificada nesse estudo.

O sítio de Lima ainda carece de mais estudos a respeito da composição química de seu aerossol e de suas fontes. Alguns deles já apontaram relações entre as emissões veiculares nessa cidade e problemas à saúde em crianças (ROBINSON et al., 2012; UNDERHILL et al., 2015).

O trabalho de SÁNCHEZ-CCOYLLO et al., (2015) determinou de forma quantitativa as fontes que afetam o MP_{10} em Lima com o uso de análise fatorial; as fontes

identificadas foram: ressupensão do solo, emissões industriais, queima de óleo combustível, emissões veiculares, *spray* marinho e aerossol secundário. ORDÓÑEZ-AQUINO; SÁNCHEZ-CCOYLLO, (2017) fizeram uma caracterização química e morfológica do aerossol na área metropolitana de Lima, utilizando uma técnica de microscopia eletrônica; partículas contendo silício, enxofre, cloretos, metais e espécies de origem biogênica foram identificadas. SILVA et al. (2017) estudaram a variação temporal da concentração de MP₁₀ entre 2010 e 2015.

Para o sítio de Medellín, os estudos a respeito da composição do material particulado são ainda mais escassos e a maioria dos trabalhos publicados foram sobre estudos realizados na capital Bogotá (VASCONCELLOS et al., 2011a; VARGAS et al., 2012; RAMÍREZ et al., 2018).

1.2 Poluição atmosférica

A biosfera é a parte do meio ambiente que mantém a vida (inclui os oceanos, superfície terrestre, atmosfera e solos); e influencia, e é influenciada por processos que ocorrem nesse ambiente. A composição gasosa original da atmosfera foi muito influenciada pelo desenvolvimento da vida no planeta, aumentando a abundância de oxigênio (KUMP; KASTING; CRANE, 2010).

Posteriormente, as demandas da crescente população humana, juntamente com a aspiração por padrões de consumo cada vez mais elevados, passaram a influenciar o planeta, resultando em um grande aumento nos níveis de poluição.

Os poluentes são substâncias liberadas pela atividade humana ou natural (erupções vulcânicas), que se encontram presentes em concentrações que possam levar a efeitos

nocivos sobre o meio ambiente. O tempo e o espaço são fatores que determinam o que pode ser considerado como poluente; um exemplo é o fosfato, que é considerado como um poluente em esgotos, mas que pode ser utilizado como fertilizante em plantações. Alguns contaminantes não são classificados como poluentes, caso não apresentem um efeito nocivo (MANAHAN, 2009; CALVO et al., 2013).

A resolução do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) define a poluição atmosférica como "qualquer forma de matéria ou energia com intensidade e em quantidade, concentração, tempo ou características em desacordo com os níveis estabelecidos, e que tornem ou possam tornar o ar impróprio, nocivo ou ofensivo à saúde, ou inconveniente ao bem-estar público, danoso aos materiais, à fauna e flora, ou prejudicial à segurança, ao uso e gozo da propriedade, e às atividades normais da comunidade" (CONAMA, 1990).

Os poluentes atmosféricos podem estar tanto na forma de material particulado como de gases ou vapores, se originar de forma primária ou secundária e ser orgânicos ou inorgânicos. A poluição do ar pode afetar a vegetação terrestre e aquática, a saúde de seres humanos e animais em geral, levar a alterações nos ciclos geoquímicos e mudanças climáticas globais (VANLOON; DUFFY, 2005).

O tempo de residência de uma espécie na atmosfera, pode variar entre segundos (radicais livres) até séculos (moléculas estáveis). As variabilidades temporais e espaciais das espécies são inversamente relacionadas aos seus respectivos tempos de meia vida. Por exemplo, os gases que possuem tempos de residência longos como os clorofluorocarbonetos (CFC) costumam ser observados ao longo da troposfera, enquanto radicais hidroxila (tempo de residência curto) exibem uma variabilidade temporal e espacial maior (BRASSEUR; ORLANDO; TYNDALL, 1999; JACOB, 1999).

O avanço da agricultura e da industrialização levou ao aumento da abundância de alguns gases traço. As concentrações globais de dióxido de carbono se mantiveram em relativo equilíbrio até a revolução industrial; desde o começo da era industrial (1750) a sua concentração aumentou em 40 %, de 278 \pm 5 ppm para 390,5 \pm 0,1 ppm (2011) (CIAIS et al., 2013), o aumento é atribuído principalmente à queima de combustíveis fósseis, além do desmatamento.

Outro gás poluente de grande importância é o ozônio, que exerce o papel de filtrar as radiações ultravioletas na estratosfera, mas é considerado um poluente na troposfera devido aos efeitos nocivos à saúde humana e plantas, além de também ser considerado gás estufa (BRASSEUR; ORLANDO; TYNDALL, 1999).

Os compostos orgânicos voláteis (COV) podem ser emitidos tanto por fontes biogênicas como antrópicas, além de serem formados por reações secundárias. O metano é um COV de grande importância, está ligado às emissões relacionadas à agricultura, à pecuária e ao uso de gás natural, e é considerado um gás estufa (ALVES, 2005; MANAHAN, 2009). A emissão de compostos CFC, inertes na troposfera, é nociva para o ozônio estratosférico; os átomos de cloro liberados catalisam um mecanismo de depleção do ozônio (JACOB, 1999).

O *smog* fotoquímico é um fenômeno produzido a partir de precursores de origem principalmente veicular, incluindo os hidrocarbonetos e os NO_x (NO e NO_2). Essas espécies sofrem reações químicas e fotoquímicas na atmosfera, formando uma série de compostos secundários. Tal fenômeno ocorre com a ação da radiação solar em condições de atmosfera estável e intensifica com o aumento da temperatura ambiente. O *smog*, uma mistura de hidrocarbonetos parcialmente oxidados, ozônio e outros oxidantes, é tipicamente observado entre o meio-dia e o fim da tarde. Tal fenômeno provoca irritação nos olhos, impacta o crescimento de plantas e oferece outros efeitos tóxicos ao meio ambiente (VANLOON; DUFFY, 2005).

1.3 Material particulado atmosférico, suas fontes e efeitos

O material particulado atmosférico é uma mistura de partículas líquidas e sólidas dispersas no meio gasoso atmosférico, compostas por espécies orgânicas e/ou inorgânicas, é comumente referido como aerossol e possui diâmetros que variam entre 0,002 e 100 µm.

O material particulado primário é aquele emitido diretamente para a atmosfera, podendo ser liberado em emissões antrópicas (emissões industriais, da queima de combustíveis fósseis e biomassa) ou naturais (aerossol marinho, pólen e poeiras provenientes do solo). O material particulado secundário é aquele formado em processos químicos e físicos na atmosfera, como nas conversões gás-partícula (BRASSEUR; ORLANDO; TYNDALL, 1999; PÖSCHL, 2005). A conversão gás-partícula pode ocorrer tanto com a formação de novas partículas por nucleação (nucleação homogênea), como com a condensação de espécies em partículas já existentes (condensação heterogênea) (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Em áreas urbanas, os aerossóis se originam principalmente pelas emissões industriais e veiculares, e pela formação secundária a partir de gases precursores antrópicos. Em áreas continentais e remotas, as principais fontes dos aerossóis são a ressuspensão da poeira do solo, o pólen, a cera de plantas e a formação secundária pela oxidação de espécies biogênicas primárias (SEINFELD; PANDIS, 2006). Em áreas rurais de países em desenvolvimento também se observa uma grande contribuição de emissões

relacionadas à queima de biomassa, utilizada para facilitar a colheita (URBAN et al., 2016).

A maior parte das emissões por queima de biomassa ocorre em áreas tropicais durante períodos de estiagem, chegando a ser uma fonte dominante de material particulado (SEINFELD; PANDIS, 2006). O transporte do aerossol oriundo da queima de biomassa pode influenciar a qualidade do ar em sítios urbanos nessas áreas (VASCONCELLOS et al., 2010). No Brasil observa-se, no período de estiagem, um aumento na emissão de aerossóis pela queima de biomassa em regiões de plantio de cana-de-açúcar, além de regiões de cerrado e de floresta amazônica (SANTOS, 2014; DE OLIVEIRA ALVES et al., 2015; URBAN et al., 2016). A emissão local pela queima de biomassa em áreas urbanas pode ocorrer pelo uso de lenha em restaurantes e pelo aquecimento de casas em áreas de clima frio (NAVA et al., 2015; KUMAR et al., 2016).

Os aerossóis, diferentemente dos gases, costumam ter efeitos climáticos menos uniformes geograficamente (CHARLSON et al., 1992). Os forçamentos radiativos são mudanças nos fluxos de energia solar e terrestre na atmosfera induzidas pelas interferências antrópicas ou naturais na composição atmosférica, pelas propriedades da superfície e pela atividade do Sol (Figura 1). Os forçamentos negativos são aqueles que resultam no esfriamento da superfície do planeta e ocorrem quando há espalhamento e reflexão da radiação solar por aerossóis e nuvens; os forçamentos positivos são aqueles que resultam no aquecimento da superfície do planeta, com a ocorrência de absorção da radiação terrestre por gases estufa e pelas nuvens (PÖSCHL, 2005).

Os efeitos diretos dos aerossóis sobre o clima são aqueles resultantes do espalhamento e absorção da radiação pelas partículas atmosféricas; os efeitos indiretos são

aqueles resultantes das atividades das partículas atmosféricas como núcleos de condensação de nuvens e gelo, influenciando assim a formação de nuvens e a precipitação.



Figura 1. Efeitos de forçamento radiativo diretos e indiretos causados pelo aerossol e retroalimentação. Adaptado de PÖSCHL, (2005).

Na Figura 1 se observa um padrão de retroalimentação climática (*feedback*); os aerossóis atmosféricos interagem com a radiação solar, as nuvens, a precipitação, a circulação geral e o ciclo hidrológico, e esses fenômenos por sua vez também influenciam a emissão de aerossóis antrópicos e naturais em escalas global e regional. A retroalimentação é considerada positiva quando os efeitos são reforçados, e negativa, quando são atenuados (PÖSCHL, 2005).

As partículas inaláveis são aquelas com diâmetros inferiores ou iguais a 10 μ m (MP₁₀), a concentração é normalmente expressa em μ g m⁻³. Tais partículas se dividem em dois grupos diferentes: fino (MP_{2,5}, de tamanho inferior ou igual a 2,5 μ m) e grosso (MP_{2,5-10}, de tamanho superior a 2,5 μ m e inferior ou igual a 10 μ m). A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda os valores limites: diários (24 h) de 50 μ g m⁻³ para MP₁₀ e 25 μ g m⁻³ para MP_{2,5}; anuais de 20 μ g m⁻³ para MP₁₀ e 10 μ g m⁻³ para MP_{2,5} (WHO, 2006).

O tamanho das partículas atmosféricas influencia os efeitos que causam à saúde. A moda ultrafina abrange as partículas com diâmetros abaixo de 100 nm, referidas como ultrafinas (PM_{0,1}); essas partículas são muito ligadas às emissões veiculares em áreas urbanas e são potencialmente mais tóxicas. As partículas finas podem atingir os alvéolos pulmonares, enquanto as ultrafinas podem atingir o sistema circulatório e alcançar órgãos vitais como o coração e o cérebro (HOLMES, 2007; SEGALIN et al., 2017). Uma série de estudos apresentam relações positivas entre a exposição ao material particulado e efeitos adversos à saúde, incluindo o aumento da mortalidade, doenças cardiovasculares, respiratórias e alérgicas (CANÇADO et al., 2006; FAJERSZTAJN et al., 2013; PINHEIRO et al., 2014; DE OLIVEIRA ALVES et al., 2015).

As partículas podem ser representadas por distribuições gráficas envolvendo tamanho e número de partículas (Figura 2). A moda de nucleação ou Aitken inclui as partículas resultantes da conversão gás-partícula, com diâmetros entre 0,001 e 0,1 µm; na moda de acumulação as partículas são formadas por coagulação e condensação heterogênea, com diâmetros entre 0,1 e 2 µm; por fim, na moda grossa as partículas são principalmente oriundas de emissões primárias, formadas por processos mecânicos (antrópicos ou naturais), alguns exemplos são o aerossol marinho, a ressuspensão de poeira, das cinzas vulcânicas e o desgaste de freios e pneus (BRASSEUR; ORLANDO; TYNDALL, 1999; ALVES, 2005).



Figura 2. Características do material particulado de acordo com o tamanho. Figura adaptada de ALVES, 2005.

As partículas da moda grossa contêm elementos da crosta terrestre (Fe, Si, Ca, Al) e marinhos (Na, Cl), e possuem um diâmetro superior a 2,0 µm. As partículas com menos de 2 µm são consideradas como finas de acordo com essa classificação (BRASSEUR; ORLANDO; TYNDALL, 1999; ALVES, 2005).

Há duas formas de remoção do material particulado: deposição seca e úmida. A sedimentação ou deposição seca de partículas ocorre com aquelas que já alcançaram um tamanho suficiente para sedimentar após a coagulação. Na deposição úmida as gotas de

chuva e outras formas de precipitação arrastam as partículas atmosféricas. As taxas nas quais as partículas com diâmetros superiores a 1 μ m se depositam são explicadas pela lei de Stokes. As características de deposição de partículas com diâmetros inferiores a 1 μ m são explicadas pelo movimento Browniano, que resulta das colisões das partículas com moléculas do ar (MANAHAN, 2009).

O tempo de residência das partículas atmosféricas depende das suas propriedades e das condições meteorológicas, podendo variar entre horas e semanas (PÖSCHL, 2005). Alguns fatores são determinantes no tempo em que as partículas ficam suspensas no ar; as partículas de tamanho maior se depositam com maior facilidade. As partículas de tamanho entre 0,01 e 1 µm são geralmente suspensas por períodos maiores de tempo, o que faz com que sejam transportadas com mais facilidade (VANLOON; DUFFY, 2005).

A composição do aerossol atmosférico tem sido o objeto de intensa pesquisa e é uma mistura complexa de espécies químicas (Figura 3), a caracterização química dele se faz necessária na compreensão de cada tipo de fonte e de potenciais efeitos à saúde (ALVES, 2005). As espécies carbonáceas incluem o carbono orgânico e o elementar, também chamado de carbono grafítico (*black carbon*). Os aerossóis orgânicos (compostos policíclicos, monossacarídeos, alcanos, aldeídos, ácidos carboxílicos) e os inorgânicos (elementos traços, espécies iônicas) podem ser oriundos de fontes primárias ou de formação secundária (DA ROCHA et al., 2003; VASCONCELLOS et al., 2007, 2010). Muitas espécies podem se particionar entre as fases particulada e gasosa (SEINFELD; PANDIS, 2006).



Figura 3. Mecanismos de formação do material particulado atmosférico. Figura adaptada de ALVES, 2005.

A contribuição relativa das fontes primárias ou da formação secundária para o aerossol depende da natureza e da intensidade das fontes de emissão, além da composição química e das condições meteorológicas da atmosfera (SEINFELD; PANKOW, 2003). A determinação de traçadores ou marcadores moleculares é importante no estudo de fontes de emissão. Por exemplo, o potássio pode ser utilizado como traçador de queima de biomassa, enquanto magnésio ou cálcio, como traçadores de poeira do solo (SOUZA et al., 2014a). A seguir estão descritas as espécies determinadas neste estudo:

1.3.1 Íons solúveis em água

Os íons inorgânicos solúveis em água são alguns dos principais componentes do material particulado fino, normalmente compõem uma grande fração de sua massa (LANZACO et al., 2017). Estudos já mostraram a relação entre as espécies iônicas no

aerossol e efeitos de redução da visibilidade atmosférica, além da influência sobre formação de nuvens (LEE; SEQUEIRA, 2002; JUNG et al., 2009; CHENG et al., 2011). Essas espécies também têm o seu papel na acidificação das chuvas e nas mudanças climáticas (KHODER; HASSAN, 2008; YANG et al., 2015).

Os íons inorgânicos de formação secundária (SO_4^{2-} , NO_3^{-} e NH_4^+) representam a maior parte do total de íons na maioria dos estudos realizados em sítios urbanos (MOULI; MOHAN; REDDY, 2003; VASCONCELLOS et al., 2011a; HUANG et al., 2016). Nesses sítios, a formação de ácidos nítrico e sulfúrico no aerossol está principalmente ligada à transformação heterogênea de SO_2 e NO_x , gases principalmente emitidos por veículos automotores e fontes industriais. A formação destes compostos é uma das principais causas de precipitação não natural de chuva ácida em várias localidades (VANLOON; DUFFY, 2005; KASSOMENOS et al., 2014; CETESB, 2015; VIEIRA-FILHO; PEDROTTI; FORNARO, 2016).

A amônia já foi atribuída a uma variedade de fontes, emissões relacionadas ao esgoto, às indústrias, aos veículos (movidos à gasolina, com catalisadores de três vias), à pecuária, ao uso de fertilizantes e à decomposição de matéria orgânica (LAI et al., 2007; VASCONCELLOS et al., 2007; ZHANG et al., 2017). A presença do íon NH_4^+ no material particulado é atribuída à reação de vapores de amônia com espécies ácidas (ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico) presentes na atmosfera e pela reação e condensação de amônia gasosa na superfície ácida de partículas antrópicas (MOULI; MOHAN; REDDY, 2003; WANG et al., 2006; IANNIELLO et al., 2011), de acordo com as seguintes equações (Eq. 1-4):

$$H_2SO_4 + NH_3 \rightarrow NH_4HSO_4$$
 (Eq. 1)

$$NH_4HSO_4 + NH_3 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$$
 (Eq. 2)

$$HNO_3 + NH_3 \leftrightarrows NH_4NO_3$$
 (Eq. 3)

$$HCl+NH_3 \Rightarrow NH_4Cl$$
 (Eq. 4)

O nitrato atmosférico pode ser formado pela oxidação de gases precursores (Eq. 5-6) ou pela hidrólise heterogênea de N₂O₅ em partículas (Eq. 7-8) (KAI et al., 2007; PATHAK; WU; WANG, 2009; IANNIELLO et al., 2011). Essa espécie está principalmente associada ao NH₄NO₃ (espécie termicamente instável) no material particulado fino, um sal muito influenciado pela temperatura e umidade relativa do ar (Eq. 3) (RUSSELL; MCRAE; CASS, 1983). O ácido nítrico também pode reagir com o aerossol da moda grossa oriundo do solo e do spray marinho, em condições de aumento da temperatura e redução da umidade relativa do ar (XUE et al., 2014).

$$NO_2 + HO \rightarrow HNO_3$$
 (Eq. 5)

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$$
 (Eq. 6)

$$NO_2 + NO_3 \leftrightarrows N_2O_5$$
 (Eq. 7)

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 \text{ HNO}_3 \tag{Eq. 8}$$

O sulfato no aerossol pode ser formado pela oxidação de SO₂, contudo em áreas litorâneas o aerossol marinho também pode se originar a partir das reações do dimetil sulfeto, que é oriundo das emissões de micro-organismos marinhos (BELIS et al., 2013; CHITHRA; SHIVA NAGENDRA, 2013). A formação de sulfato no MP_{2,5} pode ocorrer tanto pela transformação homogênea (Eq. 9-11) como heterogênea do SO₂ (Eq. 12-13). O sulfato no material particulado grosso pode vir dos solos ou de reações entre SO₂ e partículas oriundas do solo (WANG et al., 2006; GUO et al., 2010; IANNIELLO et al., 2011). O ácido sulfúrico é normalmente formado em excesso na atmosfera; os sais de

sulfato atuam como núcleo de condensação de nuvens e também contribuem para refletividade das nuvens, um exemplo é o $(NH_4)_2SO_4$ formado na atmosfera (Eq. 1-2) (VANLOON; DUFFY, 2005; ABBATT et al., 2006).

$$SO_2 + HO \rightarrow HSO_3$$
 (Eq. 9)

$$HSO_3 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2 \tag{Eq. 10}$$

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
 (Eq. 11)

$$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$$
 (Eq. 12)

$$H_2SO_3 \to SO_3^{2-} + 2 H^+$$
 (Eq. 13)

O sódio e o cloreto são em geral atribuídos ao aerossol marinho (GODOY et al., 2009; CHITHRA; SHIVA NAGENDRA, 2013). Porém ambas espécies podem ser emitidas por outras fontes; o cloreto é associado à queima de cana-de-açúcar e de resíduos (POZZA et al., 2009; KUMAR et al., 2015), o sódio já foi associado a algumas fontes antrópicas (emissões veiculares diretas e ressuspensão de poeira de pavimentos), além da influência das fontes de saltação e jateamento (VIEIRA-FILHO; PEDROTTI; FORNARO, 2016).

O potássio é encontrado em partículas de origem de queima de biomassa, porém também está presente no aerossol de origem marinha, na poeira do solo, nos fertilizantes e na queima de combustíveis fósseis (DUAN et al., 2004; VASCONCELLOS et al., 2007; BOUGIATIOTI et al., 2013; ZHANG et al., 2015). O potássio no MP_{2,5} está mais associado à queima de biomassa, enquanto o potássio no MP_{2,5-10} está mais associado à spartículas do solo (ALLEN; CARDOSO; DA ROCHA, 2004; SCARAMBONI et al., 2015). O oxalato é um dos ânions orgânicos de maior concentração na atmosfera (VASCONCELLOS et al., 2010; SOUZA et al., 2014a) e pode estar presente tanto em

emissões primárias (veiculares, da queima de biomassa e biogênicas), como ser proveniente de transformações secundárias fotoquímicas (GUO et al., 2010).

1.3.2 Elementos traços

Os elementos traços podem ser emitidos por fontes tanto antrópicas como naturais, sendo uma importante fração do material particulado. Essas espécies são encontradas principalmente na forma de óxidos (ROGULA-KOZŁOWSKA, 2016). A determinação desses elementos é muito importante no entendimento das fontes que afetam o material particulado de uma determinada região (BOUROTTE et al., 2006). Os metais, por serem estáveis e característicos de fontes, são muito utilizados em modelos receptores, como a fatoração de matriz positiva (PMF), empregados na avaliação de fontes do aerossol (MORAWSKA; ZHANG, 2002; BROWN et al., 2015).

Alguns metais e semimetais presentes em aerossóis também podem afetar a saúde humana conforme estudos em sítios urbanos (CARVALHO-OLIVEIRA et al., 2005; KENNEDY, 2007; HU et al., 2012). Metais como o Al, As, Cd, Pb, Mn e Hg afetam o sistema neurológico e o acúmulo de metais no cérebro leva a um estresse oxidativo e danos neurais (AMATO et al., 2014).

Para o entendimento dos riscos à saúde oferecidos pela exposição aos elementos em material particulado alguns métodos de avaliação de risco à saúde são empregados. Os elementos As, Be, Cd, Co, Cr, Ni e Pb são identificados como aqueles que podem causar efeitos carcinogênicos à saúde, enquanto que elementos como Al e Mn causam efeitos apenas não carcinogênicos, de acordo com Agência Internacional de Pesquisa
sobre o Câncer (IARC) e a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) (BEHERA et al., 2015).

Alguns elementos são enriquecidos em relação às suas abundâncias na crosta terrestre. Os fatores de enriquecimento são utilizados para avaliar se as fontes dos elementos são antrópicas ou naturais (PETER, 1988; ALVES et al., 2015). Alguns elementos são comumente atribuídos à poeira do solo, como Si, Al, K, Na, Ca, Fe. As fontes veiculares podem emitir metais em emissões não exaustivas, como no desgaste do freio e dos pneus (Sr, Cu, Mo, Ba, Cd, Cr, Mn, Fe). As fontes industriais podem liberar alguns metais característicos na queima de óleo combustível (V e Ni) e fundições em geral emitem Ni, V, Mn e Cu (CALVO et al., 2013).

1.3.3 Espécies carbonáceas

As espécies carbonáceas do aerossol são divididas em carbono orgânico (do inglês *organic carbon*, OC) e carbono elementar (do inglês *elemental carbon*, EC) ou grafítico (do inglês *black carbon*, BC). O OC pode ser emitido tanto diretamente na queima de combustíveis fósseis e biomassa (aerossol orgânico primário), como ser formado secundariamente (aerossol orgânico secundário).

O aerossol orgânico secundário é formado nas reações químicas dos COV, que levam à formação de compostos menos voláteis, com a capacidade de condensar na fase particulada (ALVES, 2005). O processo de formação do aerossol orgânico secundário depende das condições meteorológicas (temperatura e umidade relativa do ar), de atividades fotoquímicas e do tempo que o aerossol levou até chegar ao receptor (PÖSCHL, 2005; PIO et al., 2011; AMATO et al., 2016). Os compostos orgânicos representam uma grande fração do material particulado atmosférico (20-90 % em massa) (RINGUET et al., 2012). As concentrações de carbono orgânico variam entre as ordens de pg m⁻³ e mg m⁻³. O conhecimento da variação espacial e temporal do material particulado orgânico (MPO) e sua composição química são fundamentais para a compreensão dos efeitos dele sobre o clima e a saúde humana (QADIR et al., 2013).

O carbono grafítico é definido como o material carbonáceo que se caracteriza por quatro propriedades físicas: absorve luz visível, é refratário com uma temperatura de vaporização próxima de 4000 K, é insolúvel em água e em muitos solventes orgânicos, e se constitui de pequenas esférulas de carbono. A medição do carbono elementar é realizada com base em propriedades de caráter mais térmico do que de absorção de luz; o EC é obtido quando se analisa a volatilização e combustão do material carbonáceo em um filtro, e a detecção do dióxido de carbono formado em função da temperatura. As medições de EC são utilizadas como equivalentes às medições de BC (BOND et al., 2013; BRIGGS; LONG, 2016).

O carbono elementar é derivado exclusivamente da queima incompleta de combustíveis fósseis e de biomassa. O EC é conhecido como um importante contribuidor para as mudanças climáticas, é a espécie que mais absorve radiação nos aerossóis (PÖSCHL, 2005; CALVO et al., 2013).

1.3.4 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) representam uma das classes de compostos mais estudadas devido ao seu caráter mutagênico, carcinogênico e teratogênico. A contaminação por HPA pode se dar tanto pela inalação como pela ingestão de alimentos e contaminação no processo de cozimento (ZHANG et al., 2009b). Os HPA, quando absorvidos diretamente da fase gasosa, são rapidamente metabolizados pelo organismo. Porém, na fase particulada a eliminação é mais demorada e pode levar semanas (NETTO et al., 2000). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) lista 16 HPA prioritários (desde o volátil naftaleno até o semi-volátil indeno(1,2,3-cd)pireno) (Figura 4), recentemente mais 17 compostos foram acrescentados como prioritários pela OMS (BARRADO et al., 2013a).



Figura 4. HPA prioritários pela EPA. Classificação: G – predominantemente gasoso, GP – gasoso e particulado, P – predominantemente particulado, NC – não carcinogênico, POC – possivelmente carcinogênico, PRC – provavelmente carcinogênico e NL – não listado. Adaptado de IARC, 2002, 2010; RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008 e NIST, 2018.

Os compostos de maior carcinogenicidade são: benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(a)pireno, indeno(1,2,3-cd)pireno e dibenzo(a,h)antraceno (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008). O benzo(a)pireno é um dos HPA mais estudados devido ao seu alto potencial carcinogênico. Contudo, o índice benzo(a)pireno equivalente (BaPE) passou a ser adotado para se estudar comparativamente o risco à saúde da exposição ao HPA ambiente, ao invés de se utilizar apenas as concentrações de benzo(a)pireno e é calculado utilizando as concentrações de cada composto carcinogênico (Eq. 15) (YASSAA et al., 2001):

$$BaPE = ([BaA] \times 0,06) + ([BbF] \times 0,07) + ([BkF] \times 0,07) + ([BaP] \times 1) + ([DBA] \times 0,6) + ([InP] \times 0,08)$$
(Eq. 14)

A análise do índice de risco de câncer de pulmão ao longo da vida (RCPV) é feita a partir de índices potenciais carcinogênico (BaP-EQC) e mutagênico (BaP-EQM), ao multiplicar BaP-EQC e BaP-EQM pela unidade de risco (URi) estabelecida pela OMS $(8,7\times10^{-5} \text{ (ng m}^{-3})^{-1})$ (WHO, 2000; DE OLIVEIRA ALVES et al., 2015). Os índices potenciais carcinogênico e mutagênico são calculados ao multiplicar as concentrações ambientais de cada HPA pelos fatores equivalentes carcinogênicos e mutagênicos individuais (JUNG et al., 2010):

$$(BaP - TEQ) = ([BaA] \times 0,1) + ([Chr] \times 0,01) + ([BbF] \times 0,1) + ([BkF] \times 0,1) + ([BaP] \times 1) + ([InP] \times 0,1) + ([DBA] \times 5) + ([BPe] \times 0,01)$$
(Eq. 15)

$$(BaP - MEQ) = ([BaA] \times 0,082) + ([Chr] \times 0,017) + ([BbF] \times 0,25) + ([BkF] \times 0,11 + BaP \times 1 + InP \times 0,31 + DBA \times 0,29 + BPe \times 0,19$$
(Eq. 16)

Os HPA são formados na combustão incompleta de matéria orgânica em altas temperaturas (acima de 500 °C) e em condições de pouco oxigênio. O processo envolve a formação de radicais livres liberados na ruptura das ligações dos hidrocarbonetos. Os HPA são emitidos na forma de vapor, porém se resfriam e condensam em partículas já existentes ou formam novas. A Figura 5 mostra a formação dos anéis aromáticos a partir do etano (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008):



Figura 5. Pirossíntese de HPA a partir do etano. Adaptado de RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008).

A composição dos HPA varia conforme a temperatura de combustão e o tipo de matéria orgânica que passa pelo processo (WILLIAMS; BESLER, 1994; VASCONCELLOS, 1996; MASTRAL et al., 2003).

Os HPA podem ser produzidos de forma natural, porém, em regiões habitadas prevalecem as fontes antrópicas (emissões veiculares, domésticas e industriais, além de atividades relacionadas à agricultura) (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008). Durante a década de 80, as fontes estacionárias representavam de 80 a 90 % das emissões globais de HPA. Porém, as fontes veiculares têm gradualmente assumido uma maior contribuição para os HPA em sítios urbanos (CHIANG et al., 2003; HANEDAR et al., 2011). Devido à baixa pressão de vapor, os HPA podem estar tanto na forma gasosa como particulada; a partição gás-partícula depende da temperatura do ar e pode variar ao longo do ano. Os HPA tendem a se condensar e adsorver em partículas suspensas em condições de baixa temperatura. Os HPA mais leves são encontrados quase exclusivamente na fase gasosa, enquanto os mais pesados encontram-se quase totalmente na fase particulada, principalmente na moda fina. Em geral os HPA são pouco solúveis em água (RAVINDRA et al., 2006; RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008; TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012) (Figura 4 e Tabela 1).

Tabela 1. Massa molar (MM), pontos de ebulição (PE) e fusão (PF), pressão de vapor (PV) e solubilidade em água (SA) dos HPA estudados. Adaptado de SRC INC, (2018)^a e EPA, (2018)^b.

| НРА | MM (g mol ⁻¹) | PE (°C) | PF (°C) | PV (25 °C) (mmHg) | SA (25 °C) (mg L ⁻¹) |
|------------------------|------------------------------|-------------------|------------------|-------------------------|--|
| Naftaleno | 128 | 218 ^a | 80 ^a | 8,5×10 ^{-2 a} | 31 ^a |
| Acenaftileno | 152 | 280 ^a | 93 ^a | 6,7×10 ^{-3 a} | 16,1 ^a |
| Acenafteno | 154 | 279 ^a | 93 ^a | 2,2×10 ^{-3 a} | 3,9 ^a |
| Fluoreno | 166 | 295 ^a | 115 ^a | 6,0×10 ^{-4 a} | 1,7 ^a |
| Fenantreno | 178 | 340 ^a | 99 ^b | $1,2 \times 10^{-4}$ a | 1,2 ^a |
| Antraceno | 178 | 340 ^a | 215 ^a | 6,5×10 ^{-6 a} | $0,04^{a}(24^{o}C)$ |
| Fluoranteno | 202 | 384 ^a | 108 ^a | 9,2×10 ^{-6 a} | 0,26 ^a |
| Pireno | 202 | 404 ^a | 151 ^a | 4,5×10 ^{-6 a} | 0,14 ^a |
| Benzo(a)antraceno | 228 | 437 ^b | 159 ^b | 2,1×10 ^{-7 a} | 0,009 ^a |
| Criseno | 228 | 448^{a} | 258 ^a | 6,2×10 ^{-9 a} | 0,002 ^a |
| Benzo(b)fluoranteno | 252 | 446 ^{b1} | 168 ^a | 5,0×10 ^{-7 a} | 0,0015 ^a |
| Benzo(k)fluoranteno | 252 | 480 ^a | 217 ^a | 9,7×10 ^{-10 a} | 0,0008 ^a |
| Benzo(e)pireno | 252 | 455 ^{b1} | 178 ^a | 5,7×10 ^{-9 a} | 0,0063 ^a |
| Benzo(a)pireno | 252 | 495 ^a | 177 ^a | 5,5×10 ^{-9 a} | 0,0016 ^a |
| Indeno(1,2,3-cd)pireno | 276 | 536 ^a | 164 ^a | 1,3×10 ^{-10 a} | 0,00019 ^a |
| Benzo(g,h,i)perileno | 276 | 500 ^b | 278 ^a | 1,0×10 ^{-10 a} | 0,00026 ^a |
| Dibenzo(a,h)antraceno | 278 | 524 ^a | 270 ^a | 9,6×10 ^{-10 a} | 0,0025 ^a |
| Coroneno | 300 | 525 ^a | 438 ^a | 2,2×10 ^{-12 a} | 0,00014 ^a |

¹Valor médio previsto.²Valor médio previsto e unidade convertida.

Os aerossóis liberados na combustão de diesel são mais ricos em HPA mais leves, enquanto nas emissões derivadas da combustão de gasolina há um predomínio dos HPA mais pesados (PERRONE et al., 2014). Diferentes tratamentos têm sido utilizados para analisar as fontes destes compostos, como as razões diagnósticas, a análise de componentes principais e fatoração de matriz positiva (PMF) (VASCONCELLOS et al., 2011a; CALLÉN; ITURMENDI; LÓPEZ, 2014; DE OLIVEIRA ALVES et al., 2015). As razões diagnósticas apenas indicam as fontes potenciais, sem quantificar a contribuição de cada fonte (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012).

1.3.5 HPA nitrados e oxigenados

Os HPA nitrados e oxigenados (nitro e oxi-HPA) têm atraído grande interesse de estudo devido ao potencial carcinogênico mais elevado, quando comparado aos seus HPA precursores (SOUZA et al., 2014b; DE OLIVEIRA GALVÃO et al., 2018). Em um estudo realizado com extratos orgânicos de material particulado coletado nas cidades de São Paulo, Araraquara, Paulínia e Piracicaba, foi observado que a fração de nitro e oxi-HPA apresentou maior mutagenicidade em bactérias Salmonela (FRANCO, 2006).

Alguns nitro e oxi-HPA têm a sua alta mutagenicidade atribuída à sua habilidade de agir como mutagênicos diretos, sem necessidade de ativação metabólica como os seus precursores (DE OLIVEIRA GALVÃO et al., 2018). A maioria dos estudos sobre os riscos desses compostos foi realizada em condições de laboratório; estudos em campo ainda são escassos (LIN et al., 2014).

Os nitro-HPA podem originar tanto de emissões primárias (especialmente na queima do diesel), como de formações secundárias. O 2-nitrofluoreno e o 1-nitropireno são compostos normalmente encontrados na exaustão de diesel e são considerados como carcinogênicos (DRAPER, 1986; FUJIMOTO et al., 2003; RINGUET et al., 2012; CARRERAS et al., 2013).

Os nitro-HPA podem ser formados a partir de reações gasosas entre os HPA e radicais NO₂, HO ou NO₃, um exemplo é a formação de nitroacenaftenos. Os HPA no material particulado também podem sofrer reações heterogêneas com N_2O_5 e NO₂, produzindo compostos como 1-nitropireno, 3-nitrofluoranteno, 8-nitrofluoranteno, 6-nitrocriseno, 7-nitrobenzo(a)pireno, 1-nitrotrifenileno e 2-nitrotrifenileno (ZHOU; WENGER, 2013; ZIMMERMANN et al., 2013).

O 2-nitropireno e 2-nitrofluoranteno podem ser formados em reações envolvendo HPA particulado, radical HO e N_2O_5 . A Figura 6 esquematiza a formação de 2nitrofluoranteno a partir de fluoranteno gasoso, radical HO e adição de NO_2 (PITTS et al., 1985; VASCONCELLOS, 1996; FINLAYSON-PITTS; PITTS, 1997).



Figura 6. Formação de 2-Nitrofluoranteno a partir de fluoranteno gasoso, radical HO e NO₂. Adaptado de FINLAYSON-PITTS E, 1997.

As pressões de vapor dos nitro-HPA são inferiores às dos HPA precursores devido ao efeito do grupo nitrado (Tabela 2). Assim, os nitro-HPA de quatro ou mais anéis podem ocorrer na forma particulada até mesmo em temperaturas ambientes de 40 °C, enquanto os compostos de dois ou três anéis aparecem nas duas fases (BARRADO et al., 2013b).

PV SA MM PE PF (25 °C) (25 °C) Compostos $(g mol^{-1})$ (°C) (°C) $(mg L^{-1})$ (mmHg) 304^a 61 ^a 173 4.8×10^{-4} a 9.18^a 1-Nitronaftaleno 79 ^a 2,6×10^{-4 a} 9,24 ^a 314 ^a 2-Nitronaftaleno 173 0,91 ^a 344 b1 102^b 2,7×10^{-5 a} 5-Nitroacenafteno 199 157^{b} 375^b 2-Nitrofluoreno 211 9.5×10^{-6 a} 0.22^a 0,47^{b2} 382 ^{b1} 146^{b1} 2,9×10^{-6 b1} 223 2-Nitrofenantreno $149 \ ^{b1}$ 0,56 ^{b2} 8,9×10^{-7 b1} 382 b1 223 **3-Nitrofenantreno** 382 ^{b1} 0,46^{b2} 3,0×10^{-6 b1} 223 146^{b1} 2-Nitroantraceno 318 ^b 143^{b} 223 1.4×10^{-6 a} 0,11^a 9-Nitroantraceno 0,83^{b2} 378 ^{b1} 139 ^{b1} 1,6×10^{-6 b1} 223 9-Nitrofenantreno 405 b1 0,04 ^{b2} 167 ^{b1} 6,3×10^{-8 b1} 247 2-Nitrofluoranteno 404 ^{b1} $160^{\ b1}$ 5.5×10^{-8 a} 0.02^{a} **3-Nitrofluoranteno** 247 422 ^{b1} 5,5×10^{-8 a} 247 155^{a} 0.012^{a} 1-Nitropireno 426^{b1} 5,8×10^{-8 b1} 175^{b1} 0.05^{b2} 247 2-Nitropireno 424 ^{b1} 5,6×10^{-8 b1} 0,07 ^{b2} 170^{b1} 4-Nitropireno 247 458 ^{b1} 1,1×10^{-8 b1} 0.03 b2 180^{b1} 273 6-Nitrocriseno 0,03 ^{b2} 456 b1 1,3×10^{-8 b1} 177^{b1} 273 7-Nitrobenzo(a)antraceno $198 \ ^{b1}$ 2,6×10^{-8 b1} 0,03 ^{b2} 491^{b1} 3-Nitrobenzo(e)pireno 297 494 ^{b1} 201 b1 3,5×10^{-9 b1} 0,01^{b2} 297 6-Nitrobenzo(a)pireno 180^b 114^b 0,09^a 1,4-Benzoquinona 108 11100 (18 °C)^a 291 b1 9,9×10^{-5 a} 1,2-Naftoquinona 158 146^{a} 181^a 294 b1 1,4-Naftoquinona 158 129 ^a 1.8×10^{-4} a 668 ^a 342 ^a 84 ^a 5.7×10^{-5 a} 25.2^a 180 9-Fluorenona 360^{a} 2,3×10^{-6 a} 7.5^{a} 9,10-Fenantraquinona 208 209^{a} 377 ^a 1,2×10^{-7 a} 1.35 ^a 208 286^a 9,10-Antraquinona 369 ^{b1} 8,7×10^{-7 a} 1,61 ^a 222 177^a 2-Metilantraquinona 429 ^{b1} 3,5×10^{-8 a} Benzo(a)antra-7,12-quinona 258 169-171^a 0,29^a

Tabela 2. Massa molar (MM), pontos de ebulição (PE) e fusão (PF), pressão de vapor (PV) e solubilidade em água (SA) de alguns oxi- e nitro-HPA. Adaptado de SRC INC, (2018)^a e EPA, (2018)^b.

.¹Valor médio previsto.²Valor médio previsto e unidade convertida.

O conhecimento dos efeitos à saúde e da concentração atmosférica dos oxi-HPA ainda é escasso se comparado ao dos demais compostos policíclicos. Esses compostos podem ser emitidos tanto por fontes primárias, como formados secundariamente pela oxidação dos HPA por ozônio (Figura 7) ou espécies radicalares como HO e NO₃, além de processos biológicos (LUNDSTEDT et al., 2007; BANDOWE, 2010; BANDOWE et al., 2014).

Os oxi-HPA geralmente possuem massa molecular superior aos dos HPA precursores, portanto apresentam menores pressões de vapor (HOWARD; MEYLAN, 1997; GOLDFARB; SUUBERG, 2008). Logo, esses compostos se encontram em grande

parte na forma de material particulado (VIONE et al., 2004). Esses compostos são mais polares em comparação aos HPA precursores, o que faz com que sejam mais solúveis em água, resultando em uma maior biodisponibilidade e lixiviabilidade (LUNDSTEDT et al., 2007).



Figura 7. Reação do antraceno com ozônio, com formação de antrona e 9,10-antraquinona. Adaptado de BANDOWE, 2010.

Com relação aos efeitos sobre a saúde, os mecanismos envolvendo a toxicidade dos oxi-HPA são complexos e ainda não são completamente compreendidos. Estudos têm apontado que são consideravelmente tóxicos aos seres humanos e ao meio ambiente (LUNDSTEDT et al., 2007), e provavelmente mais tóxicos do que seus HPA precursores (YU, 2002; WALGRAEVE et al., 2010). As quinonas podem participar de um ciclo redox que leva à formação de oxigênio reativo nos epitélios do pulmão humano; os compostos 1,2-naftoquinona e 2-metil-1,4-naftoquinona mostraram causar um dano considerável ao DNA (SHANG; LU, 2014).

1.3.6 Monossacarídeos

Os monossacarídeos levoglucosano, manosano e galactosano indicam exclusivamente a contribuição da queima de biomassa em uma amostra de material particulado. Os compostos são produzidos unicamente na pirólise de materiais constituídos de celulose e hemicelulose acima dos 300°C (Figura 8) (SIMONEIT, 2002; SCHKOLNIK; RUDICH,

2006). As atividades de cozimento ou de torrar alimentos não são suficientes para pirolisar os carboidratos e formar levoglucosano, logo estes processos não são uma fonte significativa (SIMONEIT et al., 1999).



Figura 8. Estruturas dos compostos formados na combustão da celulose (levoglucosano, manosano e galactosano). Adaptado de SCHKOLNIK; RUDICH, 2006; SOUZA, 2011.

Em contraste com outros marcadores moleculares de queima de biomassa, o levoglucosano é emitido em grandes quantidades e apresenta estabilidade química suficiente para o uso como marcador de queima de biomassa (SIMONEIT et al., 1999; PASHYNSKA et al., 2002). Estudos mostraram que o composto não sofre degradação após oito horas de exposição às condições ambientes e à luz solar (LOCKER, 1988). Todavia, estudos recentes apontaram que o levoglucosano pode não ser estável em condições de altos índices de radicais HO e alta umidade relativa do ar (MAENHAUT et al., 2012).

2 Objetivos do projeto

- A) Identificar e quantificar HPA, nitro e oxi-HPA, monossacarídeos, elementos traços, espécies carbonáceas e íons solúveis em água encontrados no material particulado atmosférico em três cidades latino-americanas (São Paulo, Lima e Medellín).
- B) Estimar efeitos potenciais carcinogênicos e mutagênicos da exposição ao material particulado com o cálculo de índices.
- C) Correlacionar as espécies químicas observadas com a contribuição de veículos automotores, queima de biomassa, formação secundária, fontes estacionárias e emissões naturais.
- D) Estudar a influência do transporte de contaminantes de outras áreas para o local de estudo a partir de trajetórias de massas de ar.
- E) Identificar fontes a partir de tratamentos como a análise de componentes principais (PCA) e fatoração de matriz positiva (PMF).

3 Materiais e métodos

3.1 Amostragem

Na etapa da amostragem, foram utilizados amostradores de grande volume (Figura 9A). Estes equipamentos são comumente recomendados pelos órgãos de monitoramento (EPA, 1999; CETESB, 2018) na amostragem do material particulado atmosférico. O ar ambiente é bombeado para o interior do amostrador e passa por uma cabeça de separação (*inlet*) que seleciona as partículas do tamanho desejado (MP_{2,5} e MP₁₀). Dentro das cabeças de separação as partículas são selecionadas por impactação e as de interesse ficam retidas no filtro escolhido (Figura 9B e 9C) (ENERGÉTICA, 2018).



Figura 9. (A) Amostrador de grande volume. (B) Cabeça do MP_{2,5}. (C) Cabeça do MP₁₀.
(D) Filtro antes da amostragem. (E) Filtro após a amostragem. Adaptado de SOUZA, 2011 e ENERGÉTICA, 2018.

As coletas foram realizadas em períodos de 24 h e fluxo de 1,13 m³ min⁻¹, começando às 9:00. Antes das amostragens, os filtros de fibra de quartzo (20 cm \times 25 cm, Millipore, EUA) foram descontaminados com o aquecimento em mufla a 800 °C, por 8 horas. Após a descontaminação foram equilibrados em temperatura e umidade constantes (25°C e 50 %) e pesados em microbalança antes e após a amostragem, para o cálculo da concentração do material particulado. Posteriormente, os filtros foram envolvidos por folha laminada e armazenados em refrigerador a 5 °C para evitar volatilização e/ou reações dos analitos até a realização dos procedimentos analíticos (Figura 9D e 9E) (SOUZA et al., 2014a; DE OLIVEIRA ALVES et al., 2015).

3.1.1 Sítios e períodos de amostragem

As amostragens foram realizadas em São Paulo (SPA – Brasil) nos anos de 2010, 2013 e 2014, e em Lima (LIM – Perú) e Medellín (MED – Colômbia) no ano de 2010 (Figura 10). As campanhas do ano de 2010 foram realizadas simultaneamente nas cidades sulamericanas como parte do Projeto South American Emissions: Megacities (SAEMC), coordenado por pesquisadores da Universidade do Chile.





Área metropolitana de São Paulo

Em São Paulo (23°33'34.0"S 46°44'00.7"W) três campanhas intensivas e uma extensiva foram incluídas neste trabalho. Na Figura 11 estão representados os períodos de

coleta de material particulado para esse sítio. Uma campanha foi realizada no ano de 2010 durante 12 dias (junho) coletando MP₁₀, entre o final do outono e começo do inverno. A outra campanha intensiva foi realizada durante 11 dias no inverno de 2013 (julho e agosto, MP₁₀), na semana de volta às aulas. E por último, uma amostragem foi realizada durante 12 dias no inverno de 2014 (julho) coletando MP_{2,5}, esta amostragem abrangeu dias da Copa do Mundo. Uma campanha extensiva (a cada 7 dias), foi realizada durante todo o ano de 2014; 38 amostras de MP₁₀ foram coletadas entre janeiro e dezembro, e 28 amostras de MP_{2,5}, entre janeiro e outubro (32 amostras, ao incluir 4 amostras da campanha intensiva).



Figura 11. Período de coleta de material particulado na cidade de São Paulo para as campanhas de 2010 (A), 2013 (B) e 2014 (C).

As amostragens foram realizadas na Cidade Universitária, no terraço do edifício do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da USP. A Cidade Universitária sofre fortes influências das emissões de veículos leves e pesados, uma vez que se localiza vizinha a uma extensa e movimentada via expressa (Marginal Pinheiros). São Paulo é a maior cidade no Brasil e no Hemisfério Sul, com cerca de 11,3 milhões de habitantes (censo de 2010), o número de veículos era estimado em 7,1 milhões na região metropolitana em 2013 (IBGE, 2010; CETESB, 2015).

Além da influência veicular, a cidade pode receber material particulado de origem da queima da biomassa proveniente do interior do estado, em especial da queima da cana-de-açúcar (VASCONCELLOS et al., 2010). São Paulo se situa a cerca de 45 km do Oceano Atlântico, e conta com condições topográficas desfavoráveis à dispersão de poluentes (CETESB, 2009; ÁVILA, 2010).

A cidade conta com um clima subtropical úmido e as condições meteorológicas no inverno e no outono (estação seca) tornam-se desfavoráveis para a dispersão de poluentes, com redução das temperaturas, da umidade relativa do ar e da precipitação (SÁNCHEZ-CCOYLLO; ANDRADE, 2002). As brisas vindas do oceano Atlântico influenciam a circulação de ar, assim como as frentes frias no período de inverno (VASCONCELLOS et al., 2007). A temperatura média anual é de 19,3 °C e a pluviosidade média anual é de 1455 mm (CETESB, 2011).

Área Metropolitana de Lima

As amostragens em Lima foram realizadas no Campo de Marte, o maior parque urbano da cidade, localizado na região central. A campanha ocorreu no mês de junho com a coleta de 9 amostras de MP₁₀ (Figura 12).

Lima é a capital e maior cidade do Perú, com 8,4 milhões de habitantes em 2007 e cerca de 1 milhão de veículos em 2010 (DAWIDOWSKI; SÁNCHEZ CCOYLLO; ALARCÓN, 2014; SILVA et al., 2017).



Figura 12. Período de coleta de material particulado na cidade de Lima.

O clima da cidade é classificado como deserto tropical e subtropical pela classificação de Köppen (PEEL; FINLAYSON; MCMAHON, 2007). A temperatura média anual para a área metropolitana é de 20 °C. A região é caracterizada por uma pluviosidade anual baixa, 7,6 mm. As concentrações mais baixas de material particulado são observadas entre o final do outono e início do inverno (de maio a setembro) (PEEL; FINLAYSON; MCMAHON, 2007; ROBINSON et al., 2012; SILVA et al., 2017).

Área Metropolitana do Vale do Aburrá (Medellín)

A campanha de Medellín foi realizada na zona de monitoramento do bairro de Poblado, que é próxima de avenidas com elevado tráfego de automóveis (1955 veículos por hora). A campanha ocorreu no mês de junho (MP₁₀) com a coleta de 12 amostras (Figura 13).



Figura 13. Período de coleta de material particulado na cidade de Medellín.

Medellín é a segunda maior cidade na Colômbia, com uma população estimada em 2,6 milhões de habitantes em 2010, a frota na área metropolitana (Vale do Aburrá) contava com 643 mil veículos em 2009 (MEDELLÍN TOWN COUNCIL, 2006; AMVA, 2010). O clima de Medellín, situada a 1500 m acima do nível do mar em um vale nos Andes, exibe

estações de baixa e alta pluviosidade, sem grandes variações em sua temperatura ao longo do ano (média anual de 22,5 °C). A pluviosidade anual é de 1750 mm (IDEAM, 2018). As concentrações de material particulado no mês de junho são tipicamente as mais baixas do ano (SANCHEZ; LONDOÑO, 2014).

3.2 Dados meteorológicos

Os dados meteorológicos (temperatura ambiente, umidade relativa do ar, precipitação e velocidade do vento) de São Paulo foram coletados a partir do boletim climatológico da estação meteorológica do IAG/USP (IAG 2014 e 2013), em Medellín no Instituto de Hidrologia, Meteorologia e Estudos Ambientais da Colômbia (IDEAM), e em Lima no Serviço Nacional de Meteorologia do Peru (SENAMHI).

As imagens de satélite de focos de queimadas foram obtidas para os períodos das campanhas, com base no banco de dados do INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). As trajetórias de massas de ar também foram traçadas para todos os dias de amostragens, utilizando o HYSPLIT da NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), a partir da plataforma READY (DRAXLER; ROLPH, 2003).

3.3 Procedimentos analíticos

3.3.1 Fluxograma dos procedimentos

O fluxograma a seguir resume todos procedimentos utilizados na determinação das espécies estudadas (Figura 14):



Figura 14. Fluxograma com todos os procedimentos analíticos realizados.

3.3.2 Determinação dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados

No Grupo de Estudos em Química Atmosférica (IQ/USP), os filtros coletados em São Paulo (2010 e 2013), em Lima e em Medellín (2010) passaram por um procedimento de extração (recortes circulares de 47 mm de diâmetro) com o uso de diclorometano em três ciclos de 20 minutos (volume total de 240 mL), empregando um sistema de agitação ultrassônica (Figura 15A) (PEREIRA et al., 2017b). Após a extração, a solução foi rotaevaporada e concentrada até cerca de 1 mL (Figura 15B) (PEREIRA et al., 2017a).



Figura 15. (**A**) Extração do material particulado orgânico. (**B**) Rotaevaporação (**C**) Fracionamento.

Os extratos foram avolumados com *n*-hexano e fracionados em coluna cromatográfica (0,8 cm de diâmetro e 32 cm de comprimento). Uma coluna preenchida com sílica gel (3,2 g) e alumina (1,8 g) foi utilizada para a separação cromatográfica (Figura 15C).

Inicialmente a coluna preenchida foi lavada com 20 mL de hexano. Uma primeira eluição foi feita com 40 mL de *n*-hexano, para obter a fração dos *n*-alcanos; a segunda eluição foi feita com 100 mL de uma mistura diclorometano:*n*-hexano (1:1), para a obtenção da fração dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA, oxi-HPA e

nitro-HPA) (DE OLIVEIRA ALVES et al., 2015). Logo após o procedimento de fracionamento, as frações das amostras foram filtradas (poro de 0,45 µm) esecas sob fluxo de nitrogênio, e analisadas.

Para a identificação e quantificação dos HPA e dos derivados, as amostras foram analisadas com um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent, EM 5975 e CG 7820A) (Figura 16), com monitoramento de íons selecionados (SIM). Para a determinação destes compostos foi utilizada uma coluna VF-5ms da Agilent com fase estacionária de 5 % fenil-metil e dimensões de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. O gás hélio foi utilizado como gás de arraste, com um fluxo de 1,3 mL min⁻¹ para a determinação dos HPA.



Figura 16. Foto do cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (Agilent).

Uma solução em diclorometano contendo os HPA foi preparada para as curvas de calibração: fenantreno (Fen, m/z = 178), antraceno (Ant, m/z = 178), fluoranteno (Flt, m/z = 202), pireno (Pir, m/z = 202), reteno (Ret, m/z = 219), benzo(a)antraceno (BaA, m/z = 228), criseno (Cri, m/z = 228), benzo(b)fluoranteno (BbF, m/z = 252),

benzo(k)fluoranteno (BkF, m/z = 252), benzo(a)pireno (BaP, m/z = 252), indeno(1,2,3c,d)pireno (InP, m/z = 276), dibenzo(a,h)antraceno (DBA, m/z = 278), benzo(g,h,i)perileno (BPe, m/z = 276) (mix de HPA produzido pela Supelco, EUA), benzo(e)pireno (BeP, m/z = 252) (Supelco, EUA) e coroneno (Cor, m/z = 300) (Sigma-Aldrich, Alemanha). A faixa de concentração da curva analítica dos HPA foi de 125 -8000 ng mL⁻¹. A Tabela 3 mostra o programa do forno para os HPA:

| | Taxa (°C min ⁻¹) | Temperatura (°C) | Tempo de isoterma (min) |
|--------|------------------------------|------------------|-------------------------|
| | | 80 | 4 |
| Rampa1 | 20 | 200 | 2 |
| Rampa2 | 4 | 270 | 2 |
| Rampa3 | 5 | 280 | 6,5 |
| Rampa4 | 5 | 290 | 10 |

Tabela 3. Programa de temperaturas do forno do CG-EM para a determinação dos HPA.

A quantificação e a identificação dos nitro-HPA foram feitas em CG-EM, com monitoramento de íons selecionados (SIM) de acordo com o método adaptado de SANTOS et al. (2016). O fluxo do gás de arraste (hélio) foi de 1,0 mL min⁻¹. Para as curvas de calibração, uma solução de nitro-HPA em diclorometano foi preparada contendo: 9nitrofenantreno (9-NFen, m/z = 223), 3-nitrofluoranteno (3-NFlt, m/z = 247), 1nitropireno (1-NPir, m/z = 247), 7-nitrobenzo(a)antraceno (7-NBaA, m/z = 215), 6nitrocriseno (6-NCri, m/z = 215) (todos da AccuStandard, EUA) e 4-nitropireno (4-NPir, m/z = 247), (Dr.Ehrenstorfer GMBH, Alemanha). A faixa de concentração da curva analítica dos nitro-HPA foi de 100 - 3200 ng mL⁻¹. A Tabela 4 mostra o programa do forno:

| | Taxa (°C min ⁻¹) | Temperatura (°C) | Tempo de isoterma (min) |
|--------|------------------------------|------------------|-------------------------|
| | | 70 | 2 |
| Rampa1 | 30 | 200 | 5 |
| Rampa2 | 5 | 330 | 3 |

Tabela 4. Programa de temperaturas do forno do CG-EM para a determinação dos nitro-HPA.

Os oxi-HPA foram quantificados em CG-EM, com monitoramento de íons selecionados (SIM) (CRIMMINS; BAKER, 2006). O fluxo do gás de arraste foi de 1,2 mL min⁻¹. Para a curva dos oxi-HPA foi utilizada uma solução em diclorometano de 9-fluorenona (9-FO, m/z = 180), benzo(a)antra-7,12-quinona (7,12-BAQ, m/z = 258), 2-metilantraquinona (2-MAQ, m/z = 222) (todas adquiridos da Sigma-Aldrich, Alemanha) e 9,10-antraquinona (9,10-AQ, m/z = 180) (Chem Service, EUA). A faixa de concentração da curva analítica dos oxi-HPA foi de 100 - 3200 ng mL⁻¹. A Tabela 5 mostra o programa do forno para determinação dos oxi-HPA:

Tabela 5. Programa de temperaturas do forno do CG-EM para determinação dos oxi-HPA.

| | Taxa (°C min ⁻¹) | Temperatura (°C) | Tempo de isoterma (min) |
|--------|------------------------------|------------------|-------------------------|
| | | 80 | 4 |
| Rampa1 | 40 | 150 | 5 |
| Rampa2 | 5 | 300 | 10 |

Os limites de detecção (LD) foram determinados pelo método visual, com a análise de soluções padrão, reduzindo as concentrações do analito até a menor em que se conseguia distinguir o sinal analítico do sinal de ruído. O LD pode ser definido por uma razão sinal-ruído de 3, e o limite de quantificação (LQ), por uma razão sinal-ruído de 10 (ICH, 2005; EPA, 2010; SHRIVASTAVA; GUPTA, 2011; NATA, 2012; PEREIRA, 2018). Em um estudo recente envolvendo métodos de determinação de limites de detecção e quantificação para compostos orgânicos, os métodos de estimativa visual forneceram valores mais realistas (ŞENGÜL, 2016).

A exatidão do método foi avaliada com testes de recuperação e a precisão, com o monitoramento diário de soluções padrão dos analitos estudados (com variação dentro de 10 %). Os testes de recuperação foram realizados com o acréscimo de quantidades conhecidas de padrões certificados no filtro de quartzo branco, seguido dos posteriores procedimentos de extração, fracionamento e análise (SOUZA, 2011). A quantidade percentual recuperada foi calculada com a fórmula exibida a seguir, em que C1 é a concentração do composto obtida para o filtro com adição de padrão, C2, a obtida para o filtro branco e C3 é a concentração esperada do padrão:

REC (%) = *REC* (%) =
$$\left[\frac{C1-C2}{C3}\right] x \ 100$$
 (Eq. 17)

As amostras de São Paulo das campanhas realizadas em 2014 foram analisadas em colaboração com a Universidade Federal da Bahia para determinação dos HPA e derivados. Uma área de 4,2 cm² do filtro foi cortada em pequenos pedaços (Figura 17A), e foram imersos em uma solução de 0,5 mL de uma mistura de 18 % de acetonitrila em diclorometano e submetido a um banho ultrassônico por 23 min, utilizando filtros Whatman (Whatman Mini[™] UniPrep Filters, Whatman, USA) (Figura 17B).



Figura 17. (A) Corte em pequenos pedaços do filtro. (B) Extração em banho ultrassônico. (C) Determinação em CG-EM.

A determinação foi realizada em CG-EM (Figura 17C) (SANTOS et al., 2016). Os HPA, oxi-HPA (quinonas) e nitro-HPA foram determinados em apenas uma corrida. O benzo(e)pireno foi quantificado com a mesma curva de calibração que o benzo(a)pireno, pois ambos possuem o mesmo padrão de fragmentação molecular (ROBBAT; WILTON, 2014).

Para as amostras analisadas na UFBA os HPA determinados foram: naftaleno (Naf, m/z = 128), acenafteno (Ace, m/z = 153), acenaftileno (Aci, m/z = 152), fluoreno (Flu, m/z = 166), fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno, perileno (Per, m/z = 252), indeno(cd)pireno, dibenzo(a,h)antraceno, benzo(g,h,i)perileno e coroneno (padrões adquiridos da Supelco e Sigma-Aldrich, EUA). A faixa de concentração da curva analítica foi de 2,5 - 200 ng mL⁻¹.

Os oxi-HPA determinados foram: 1,4-benzoquinona (1,4-BQ, m/z = 108), 9,10fenantraquinona (9,10-FQ, m/z = 180), 9,10-antraquinona, 1,2-naftoquinona (1,2-NQ, m/z = 130) e 1,4-naftoquinona (1,4-NQ, m/z = 158) (padrões adquiridos da Sigma-Aldrich e da Fluka, EUA). A faixa de concentração da curva analítica para os oxi-HPA foi de 25-10000 ng mL⁻¹.

Os nitro-HPA determinados foram: 1-nitronaftaleno, 2-nitronaftaleno, 1-metil-4nitronaftaleno (1-Metil-4-NNaf, m/z = 187), 1-metil-5-nitronaftaleno (1-Metil-5-NNaf, m/z = 187), 1-metil-6-nitronaftaleno (1-Metil-6-NNaf, m/z = 187), 2-metil-4-nitronaftaleno (2metil-4-NNaf, m/z = 187), 2-nitrobifenil (2-NBF, m/z = 199), 3-nitrobifenil (3-NBF, m/z = 199), 4-nitrobifenil (4-NBF, m/z = 199), 5-nitroacenafteno, 2-nitrofluoreno, 2-nitrofenantreno (2-NFen, m/z = 223), 3-nitrofenantreno (3-NFen, m/z = 223), 9-nitrofenantreno, 2-nitroantraceno (2-NAnt, m/z = 223), 9-nitroantraceno (9-NAnt, m/z = 223), 2-nitrofluoranteno (2-NFlt, m/z = 247), 3-nitrofluoranteno, 1-nitropireno, 2-nitropireno (2-NPir, m/z = 247), 4-nitropireno, 6- nitrocriseno, 7-nitrobenz(a)antraceno, 3-nitrobenzantrona (3-NBA, m/z = 245), 6-nitrobenzo(a)pireno (6-NBaP, m/z = 297), 1-nitrobenzo(e)pireno (1-NBeP, m/z = 297), e 3-nitrobenzo(e)pireno (3-NBeP, m/z = 297) (mix certificados SRM 2264 e 2265 da NIST, EUA). A faixa de concentração da curva analítica foi de 50-1000 ng mL⁻¹ para os nitro-HPA

3.3.3 Determinação dos monossacarídeos e dos íons solúveis em água

A determinação dos monossacarídeos e de íons solúveis em água para as amostras de Lima, Medellín (2010) e das campanhas de São Paulo (2013 e 2014), foi realizada no Instituto Meteorológico Finlandês.

Uma seção de 1 cm² do filtro foi submetida à extração com 5 mL de água deionizada em 10 min de agitação suave (Milli-Q, resistividade de 18,2 M Ω .cm a 25 °C, Merck Millipore, EUA) com metil- β -D-arabinopiranosídeo como padrão interno (solução final de 100 ng mL⁻¹) (Aldrich Chemical Co., EUA) (SAARNIO et al., 2013). Após a extração as amostras foram filtradas com filtros Acrodisc® (poro de 0,45 µm).

Os monossacarídeos foram determinados com a técnica de cromatografia de troca aniônica de alta eficiência (Dionex ICS-3000) acoplada a um espectrômetro de massas (Dionex MSQ^{TM}) (CTAAE-EM). Os fragmentos característicos *m/z* foram 161 para levoglucosano, manosano e galactosano.

Os padrões de levoglucosano (1,6-anidro- β -D-glucopiranose, Acros Organics, EUA), de manosano (1,6-anidro- β -D-manopiranose; Sigma-Aldrich, EUA), e de galactosano (1,6-anidro- β -D-galactopiranose; Sigma-Aldrich, EUA) foram utilizados na curva de calibração, dissolvidos em água. Os limites de detecção foram de 1 ng mL⁻¹ para manosano e galactosano e de 2 ng mL⁻¹ para levoglucosano. Os limites de quantificação foram de 3 ng mL⁻¹ para manosano e galactosano e de 5 ng mL⁻¹ para

levoglucosano. A faixa de concentração foi de 0 - 500 ng mL⁻¹ para levoglucosano e 0 - 50 ng mL⁻¹ para manosano e galactosano (SAARNIO et al., 2010).

A extração dos íons (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, metilsulfonato, Na⁺, K⁺, NH₄⁺) foi realizada com seções de 1 cm² do filtro com 10 mL de água deionizada e 10 min de agitação suave. A determinação foi realizada com dois sistemas de cromatografia de íons operando simultaneamente (ICS 2000, Dionex). Os cátions foram determinados com uma coluna CG12A/CS12A com um supressor eletroquímico CSRS ULTRA II, 4 mm e os ânions uma coluna AG11/AS11 com um supressor eletroquímico ASRS ULTRA II, 4 mm. A detecção foi por condutividade elétrica (SAARIKOSKI et al., 2007). Os limites de detecção foram de 1 ng mL⁻¹ para todas espécies.

Os monossacarídeos e íons solúveis em água para as amostras de São Paulo de 2010 foram determinados no IQ/USP. Os monossacarídeos foram determinados por uma metodologia similar à descrita por PASHYNSKA et al., (2002). A extração dos monossacarídeos foi realizada com seções dos filtros (diâmetros de 47 mm), em três ciclos de 30 min, com soluções de diclorometano e metanol (total de 60 mL e proporção 4:1) em agitação ultrassônica. Os extratos foram rotaevaporados até cerca de 1 mL, filtrados e secos em fluxo de nitrogênio. Posteriormente o extrato foi derivatizado com 40 μ L de uma mistura de N-Metil-N-trimetilsilil-trifluoroacetamida (MSTFA) e piridina (2:1, em volume) por 60 min a 70 °C. O padrão de levoglucosano foi adquirido da Acros Organics (EUA), o MSTFA, o manosano e o galactosano, da Sigma-Aldrich (EUA).

Posteriormente as determinações foram realizadas em CG-EM de acordo com o programa descrito na Tabela 6. O fragmento de íon m/z 217 foi utilizado na quantificação.

| | Taxa (°C min ⁻¹) | Temperatura (°C) | Tempo de isoterma (min) |
|--------|------------------------------|------------------|-------------------------|
| | | 120 | 2 |
| Rampa1 | 5 | 200 | 2 |
| Rampa2 | 20 | 300 | 2 |

Tabela 6. Programa de temperaturas do forno do CG-EM para monossacarídeos.

Os íons solúveis em água foram extraídos dos filtros (diâmetro de 47 mm) com 20 mL de água deionizada ultrapura (Milli-Q, resistividade de 18,2 M Ω .cm a 25 °C, Merck Millipore, EUA) em mesa agitadora por 90 min. Posteriormente os extratos foram filtrados e analisados para cátions e ânions em um cromatógrafo de íons (Metrohm AG, Suiça). Os ânions (SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e C₂O₄²⁻) foram determinados com uma coluna Metrosep A Supp 5 250/4,0 mm, o eluente utilizado foi uma mistura de 1,0 mmol L⁻¹ de NaHCO₃ e 3,2 mmol L⁻¹ Na₂CO₃ e a supressão realizada com uma solução 50 mmol L⁻¹ de H₂SO₄, juntamente com água deionizada. Os cátions (K⁺, NH₄⁺ e Na⁺) foram determinados com uma coluna Metrosep C2 150/4,0 mm e o eluente foi uma solução 2,7 mmol L⁻¹ de ácido oxálico, sem supressão (VASCONCELLOS et al., 2010). Os padrões de SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, C₂O₄²⁻, K⁺ e Na⁺ foram adquiridos da SpecSol (Brasil) e o padrão de NH₄⁺, da Fluka (Suiça).

3.3.4 Determinação de espécies carbonáceas (OC e EC)

A determinação das espécies carbonáceas, carbono orgânico e elementar, foi realizada na Universidade de Aveiro (Portugal), por colaboradores (Prof. Célia Alves e Dr. Danilo Custódio). Dois recortes de filtro com diâmetros de 9 mm (127,2 mm²) foram utilizados na determinação das espécies carbonáceas; OC e EC foram

determinados em um sistema de análise termo-óptica desenvolvido pelo próprio grupo português (ALVES et al., 2015).

O sistema consiste em um tubo de quartzo com duas regiões de aquecimento, um laser pulsado e um analisador infravermelho não dispersivo de dióxido de carbono (NDIR). Os filtros foram posicionados verticalmente dentro do tubo de quartzo, na primeira região de aquecimento. Foram e n t ã o aquecidos a 600 °C em atmosfera de nitrogênio, para a vaporização da fração orgânica.

O EC foi então determinado com um aquecimento sequencial a 850 °C, em atmosfera contendo 4% de oxigênio. O procedimento assegura a total oxidação a dióxido de carbono do carbono volatilizado; o CO_2 é então quantificado pelo analisador NDIR. O equipamento tem uma correção para a contribuição da formação por pirólise de EC, com o monitoramento da transmissão de luz dentro do filtro com o uso de laser (ALVES et al., 2015). Os limites de detecção foram de 262 ng m⁻³ para OC e 14 ng m⁻³ (volume de ar amostrado) para EC.

3.3.5 Determinação de elementos

As amostras passaram por um procedimento de digestão em micro-ondas para a determinação dos elementos (MLS-1200 mega, Milestone Inc., Itália) na Universidade Nacional de Cingapura (Prof. Rajasekhar Balabramanian e Dr. Huang Xian, UNC). Os filtros (47 mm) foram cortados em pedaços pequenos e adicionados em recipientes de PTFE com 4 mL de HNO₃ (Merck), 2 mL de H_2O_2 (Merck) e 0,2 mL de HF (Merck). Os recipientes foram então submetidos a uma digestão em três estágios no digestor de micro-ondas (250 W por 5 min, 400 W por 5 min e 600 W por 2 min). Após o procedimento de

digestão, os extratos foram filtrados com filtros de seringa de PTFE de 0,45 μ m, diluídos 8 vezes e armazenados a frio (4 °C).

As concentrações dos elementos foram determinadas por espectrometria de massas por plasma indutivamente acoplado (EM-PIA, Agilent 7700, EUA) em triplicatas. Os parâmetros instrumentais utilizados durante as corridas das amostras foram: gás plasmático (15,0 L min⁻¹), gás auxiliar (1,0 L min⁻¹) e gás nebulizador (1,0 L min⁻¹). Padrões certificados (High-Pure Standards, EUA) foram utilizados para a calibração. Os limites de detecção dos elementos estiveram entre 0,0002 e 0,16 µg por amostra (PEREIRA et al., 2017b).

3.4 Tratamento de dados

Os coeficientes de Pearson foram calculados utilizando o software STATISTICA. Tal análise determina o quanto os valores das variáveis são linearmente correlacionados. Os coeficientes (R) foram considerados significativos quando os valores p de significância estavam abaixo de 0,05. Os *polar plots* foram construídos com as concentrações de massa de uma determinada espécie em função da velocidade e direção do vento (software R x64 3.3.2).

Os modelos receptores de múltiplas variáveis são muito empregados para examinar padrões em amostras ambientais. O modelo de fatoração de matriz positiva (PMF) foi empregado neste estudo (software EPA PMF5.0) e trouxe resultados mais satisfatórios do que o método de análise de componentes principais (PCA). Esse modelo decompõe a matriz de dados de concentração das espécies em duas matrizes: contribuição de fatores e perfil de fatores. Deste modo, é possível quantificar a contribuição de fontes que impactam o sítio em estudo. Os programas mais utilizados são o PMF2 e o ME-2; o EPA PMF, que é gratuitamente disponibilizado pela EPA, utiliza o programa ME-2 (PAATERO; TAPPER, 1994; BROWN et al., 2015).

As variáveis foram classificadas como "fortes, fracas e ruins" de acordo com: a razão sinal-ruído (RSR), o número de amostras abaixo do limite de detecção (PAATERO; HOPKE, 2003; AMATO et al., 2016; CONTINI et al., 2016) e a estabilidade térmica das espécies. As espécies foram categorizadas como "ruins" quando o RSR estava abaixo de 0,2 e "fracas" com RSR entre 0,2 e 2 (LANG et al., 2015). Espécies com razões RSR acima de 2 foram consideradas como "fortes". Variáveis "ruins" foram excluídas do modelo, enquanto as "fracas" tiveram suas incertezas aumentadas em um fator de 3, como descrito no manual do EPA PMF (Fundamentals and User Guide, NORRIS et al., 2014).

Quando as concentrações estavam abaixo do limite de detecção, eram substituídas pela metade do limite de detecção (*LD*). Os dados faltantes foram substituídos pela mediana (*M*) de todos os valores de concentração para cada espécie (BROWN et al., 2015). As incertezas foram calculadas de acordo com a equação a seguir (Eq. 18) (NORRIS et al., 2014) no caso de concentrações abaixo do *LD*:

$$Inc = 5/6 \times LD \tag{Eq. 18}$$

As incertezas para os dados faltantes foram dadas pela Eq. 19 (BROWN et al., 2015), de forma a evitar a influência dos valores substituídos na solução:

$$Inc = 4 \times M \tag{Eq. 19}$$

Para concentrações acima do LD, a Eq. 20 foi empregada, na qual E é a fração de erro e C é a concentração da espécie:

$$Inc = ([E \times C]^2 + [0.5 \times LD]^2)^{1/2}$$
(Eq. 20)

O valor Q robusto (Q_R) é um parâmetro de qualidade de ajuste obtido com a exclusão de pontos que não se encaixam no modelo. Para avaliar o número de fatores, Q_R foi comparado com o valor Q teórico (Q_T). No ponto em que as mudanças Q_R/Q_T se tornam menores com o acréscimo de fatores, pode ser considerar que já há um número excessivo de fatores (BROWN et al., 2015). O valor Q_T foi estimado pela Eq. 21 (Lang et al., 2015):

$$Q_T = (n_a \times n_e) - \left(\left[n_a \times n_f \right] + \left[n_e \times n_f \right] \right)$$
(Eq. 21)

Onde n_a é o número de amostras, n_e é o número de espécies fortes, e n_f é o número de fatores.

:

4 Resultados e discussões

4.1 Campanha intensiva de 2010 – São Paulo, Lima e Medellín

4.1.1 Material particulado e composição química

As campanhas realizadas em 2010 foram feitas concomitantemente nas 3 cidades sul-americanas, com o objetivo de comparar a qualidade do ar em grandes cidades (projeto SAEMC). Nesta seção os resultados serão brevemente discutidos. Nessa campanha realizada no mês de junho (n = 12), as temperaturas em São Paulo (SPA) variaram entre 12 e 24 °C, com registro de chuvas em apenas dois dos dias de amostragem. A umidade relativa média foi de cerca de 76 % (IAG, 2010). As temperaturas em Medellín (MED) variaram entre 17 e 27 °C durante a campanha, com chuvas em dez dias de amostragem (n = 12), a umidade relativa média do ar foi de 75 % (IDEAM, 2018). Em Lima (LIM, n = 9) as temperaturas variaram entre 15 e 17 °C, com uma média de umidade relativa do ar de 93 % (SENAMHI, 2013).

As concentrações de MP₁₀ estão apresentadas na Figura 18. A campanha intensiva de Medellín apresentou uma média de 46 μ g m⁻³ para o MP₁₀ similar ao observado em Lima, 44 μ g m⁻³, porém o valor médio em São Paulo foi mais elevado (68 μ g m⁻³); como observado em estudos anteriores, valores altos de material particulado durante o inverno em São Paulo estão associados à redução na precipitação e às condições de estagnação do ar, e a maior quantidade de veículos na capital paulista (VASCONCELLOS et al., 2010, 2011a). As concentrações de MP₁₀ em Lima são geralmente mais baixas no inverno e no outono, quando tipicamente há um aumento na umidade relativa do ar (SENAMHI, 2013).



Figura 18. Gráficos de caixa para as concentrações de material particulado para as campanhas de Medellín, Lima e São Paulo (2010).

Em Medellín, as concentrações de MP_{10} estiveram acima do limite diário recomendado pela OMS (50 µg m⁻³) em cerca de 40 % das amostras, em Lima, em cerca de 20 % e São Paulo teve maior percentual, com 75 %. As agências nacionais dos três países recomendam limites menos restritivos, com um limite diário de 150 µg m⁻³ para MP_{10} (CONAMA, 1990; MAVDT, 2006; SENAMHI, 2013); considerando esse valor todas amostras nos três sítios apresentaram concentrações dentro do recomendado.

As concentrações de OC e EC foram mais elevadas em Medellín e São Paulo, com médias de, respectivamente, 9,1 e 6,7, e 9,6 e 6,6 µg m⁻³, enquanto em Lima as médias foram de 3,9 e 1,8 µg m⁻³ (Figura 19 e Tabela A1). As razões OC/EC menores que 1 são normalmente observadas em túneis rodoviários e característicos de emissões veiculares locais (PIO et al., 2011). O estudo de AMATO et al. (2016) encontrou valores dessa razão entre 1,8 e 3,7 em sítios urbanos de fundo (*background*) utilizando protocolos de medida similares; esses valores mais elevados foram atribuídos à distância das principais ruas e estradas, aumentando a contribuição de OC secundário (PIO et al., 2011). A média das

razões OC/EC para São Paulo e Medellín (1,5 e 1,4) foram atribuídas a uma combinação de emissões veiculares diretas e da formação de aerossol secundário. A razão para Lima, de 2,2, sugere uma maior contribuição de OC secundário.



Figura 19. Concentrações de OC e EC para Medellín, Lima e São Paulo (2010).

Estimativas foram obtidas para o carbono orgânico: OC_{QB} para queima de biomassa, OC_{CF} para emissões de combustíveis fósseis e OC_{SEC} para formação secundária, de acordo com o tratamento realizado por PIO et al. (2008), porém considerando uma razão de OC_{QB}/LEV de 12,3, obtida em um estudo realizado na estação seca em Rondônia (GRAHAM et al., 2003). O sítio de São Paulo apresentou uma maior contribuição da queima de biomassa e de combustíveis fósseis para OC no período (47 e 42 % – OC_{QB} e OC_{CF}). Uma redução nas concentrações de OC_{CF} foi observada nos dias de final de semana, com a redução do tráfego (27 e 28 % nos dias 19 e 20 de junho). O sítio de Medellín apresentou uma maior contribuição de combustíveis fósseis do que da queima de biomassa ou formação secundária de OC (71 % - OC_{CF}); uma redução de OC_{CF} também foi observada nos finais de semana (53 e 58 % nos dias 19 e 26 de junho). O sítio de Lima apresentou contribuições mais altas para OC emitido por combustíveis fósseis e formado secundariamente, e uma contribuição muito baixa para queima de biomassa quando comparado aos demais sítios (51 e 45 % para OC_{CF} e OC_{SEC}, respectivamente).

As concentrações de levoglucosano foram mais elevadas em São Paulo (442 ng m⁻³) e mais baixas em Lima (14 ng m⁻³) (Tabela 7). O levoglucosano chegou a 5 % de OC em São Paulo, 1 % em Medellín e 0,4 % em Lima, o que ressalta a importância das emissões da queima de biomassa neste período em São Paulo.

| Espécies | Medellín | Lima | São Paulo |
|--------------------------------------|-------------------|---------------------|--------------------|
| $(ng m^{-3})$ | Méd (Mín-Máx) | Méd (Mín-Máx) | Méd (Mín-Máx) |
| LEV | 98 (15 - 178) | 14 (3 - 27) | 442 (15 - 948) |
| MAN | 5 (1 - 13) | 0,9 (0,3 - 1,7) | 52 (3 - 132) |
| GAL | 5 (1 - 11) | 1,0 (0,4 - 1,7) | 29 (1 - 61) |
| Cl | 42 (3 - 113) | 1002 (412 - 1888) | 840 (53 - 1971) |
| NO ₃ | 429 (184 - 828) | 2527 (309 -7431) | 2411 (887 - 3285) |
| SO ₄ ²⁻ | 2160 (572 - 4150) | 8941 (4446 - 13081) | 2878 (1292 - 4745) |
| Snm-SO ₄ ²⁻ | 1980 (507 - 3878) | 8311 (4323-12029) | 2811 (1258-4707) |
| $C_2 O_4^{2-}$ | 99 (19 - 173) | 229 (117 - 386) | 309 (36 - 474) |
| Na^+ | 733 (265 - 1227) | 2561 (499 - 4278) | 274 (7 - 730) |
| $\mathbf{NH_4}^+$ | 139 (41 - 233) | 1282 (317 - 2078) | 1179 (371 - 2701) |
| \mathbf{K}^+ | 240 (23 - 387) | 198 (45 - 363) | 788 (148 - 1263) |
| Snm-K ⁺ | 214 (14 - 347) | 106 (27 - 209) | 776 (142 - 1248) |
| SNA | 2728 | 12750 | 6468 |
| Total | 3843 | 16741 | 8678 |
| SNA/Total (%) | 71 | 76 | 75 |
| SNA/PM ₁₀ (%) | 6 | 29 | 9 |
| SO_4^2/NO_3^2 | 5,0 | 3,5 | 1,2 |
| Snm-K ⁺ /Lev | 2,2 | 7,4 | 1,8 |
| Lev/Man | 18,5 | 16,7 | 8,4 |

Tabela 7. Espécies observadas para as campanhas realizadas em Medellín, São Paulo eLima (2010).

As razões médias LEV/MAN para Medellín e Lima foram próximas a 18, similar ao observado anteriormente em áreas impactadas pela queima de biomassa na região da Amazônia, no estado de Rondônia (valores entre 15 e 24) (GRAHAM et al., 2002;
DECESARI et al., 2006). As razões LEV/MAN em São Paulo são comparáveis com os valores observados para a queima de cana-de-açúcar realizada em câmara (valor igual a 10) (HALL et al., 2012). O procedimento da queima de folhas de cana-de-açúcar foi completamente banido em 2017, porém em 2010 cerca de 70 % dos municípios no estado ainda adotavam tal procedimento (PARAISO; GOUVEIA, 2015).

Em São Paulo, a maioria das trajetórias (67 %) passaram pelo norte e noroeste do estado de São Paulo (Figura 20), uma parte pequena passou pelo oceano (17 %). Em Lima grande parte das trajetórias passou pelo continente (89 %), atravessando o leste da área metropolitana antes de atingir o sítio; 11 % das trajetórias passaram pelo oceano, contudo essas massas de ar oriundas do oceano podem estar subestimadas. Em Medellín uma grande parte das trajetórias (58 %) são pouco extensas, refletindo uma contribuição local, enquanto algumas passaram pela região da Amazônia (41 %).



Figura 20. *Clusters* de trajetórias de massas de ar (B) para os sítios de Medellín, Lima e São Paulo (altura de 500 m acima do nível do solo).

As imagens de satélite dos focos de incêndio foram obtidas para o período das campanhas (entre 14 e 29 junho) (Figura A1) (INPE, 2010). Os focos de incêndio foram observados principalmente na região central do Brasil e alguns na Amazônia. Vários focos foram observados no estado de São Paulo, até mesmo nas proximidades da cidade de São Paulo.

O sítio de Lima apresentou uma concentração maior de íons totais (16741 ng m⁻³) (Tabela 7). Os íons de maior concentração para Lima e Medellín foram SO_4^{2-} , Na⁺ e NO_3^{-} ; o sulfato representou quase a metade dos íons totais em Lima. Os íons mais abundantes para São Paulo foram aqueles formados secundariamente (SO_4^{2-} , NO_3^{-} e NH_4^{+}) como observado para o MP₁₀ em outras campanhas realizadas no sítio, em 1999, 2008 e 2013 (BOUROTTE et al., 2011; VASCONCELLOS et al., 2011a; PEREIRA et al., 2017a).

Concentrações mais elevadas de SO_4^{2-} foram observadas em Lima (8941 ng m⁻³) do que em São Paulo e Medellín (2878 e 2160 ng m⁻³). O sulfato pode ser formado na oxidação de SO_2 , porém em sítios próximos do oceano o aerossol marinho também pode ser uma fonte importante de SO_4^{2-} no material particulado (CHITHRA; SHIVA NAGENDRA, 2013). O sulfato em São Paulo é muito associado à transformação secundária do SO_x de emissões antrópicas (VASCONCELLOS et al., 2010; DA ROCHA et al., 2012).

De acordo com as estimativas, há uma emissão muito mais elevada de óxidos de enxofre em Lima do que nos demais sítios, o que pode influenciar a alta concentração de sulfato. O valor estimado para fontes móveis e estacionárias foi de 11261 e 40281 toneladas por ano de SO₂, para fontes móveis e estacionárias (anos de 2010 e 2000), respectivamente (DIGESA, 2005; SENAMHI, 2013). Em São Paulo foram estimados em 2010 valores de 3110 e 5590 toneladas por ano de SO_x para emissões móveis e estacionárias (CETESB, 2011); em Medellín, valores de 1669 e 5647 toneladas por ano de SO_x (2009), respectivamente (AMVA, 2010).

A concentração média de oxalato foi mais elevada em São Paulo (309 ng m⁻³), do que em Lima (229 ng m⁻³) e Medellín (99 ng m⁻³). Correlações significativas foram observadas entre $C_2O_4^{2-}$ e snm-K⁺, e $C_2O_4^{2-}$ e levoglucosano em São Paulo (R > 0,5), contudo as correlações também foram significativas com NO_3^- (R = 0,6), sugerindo formação secundária e queima de biomassa como fontes para a espécie. Em Lima e Medellín, $C_2O_4^{2-}$ teve correlações significativas com NO_3^- e SO_4^{2-} (R > 0,65) para Medellín, e para Lima (R > 0,8).

Lima apresentou concentrações mais elevadas de sódio e cloreto (2561 e 1002 ng m⁻³), associados ao aerossol marinho (CHITHRA; SHIVA NAGENDRA, 2013). Correlações significativas foram encontradas entre Cl⁻ e LEV, em São Paulo (R = 0,6); um estudo anterior com a queima da cana-de-açúcar revelou uma maior proporção do elemento Cl do que K para o material particulado fino (POZZA et al., 2009).

As concentrações de potássio de origem não marinha (snm-K⁺) foram calculadas com base nas razões dos íons presentes na água do mar [sm-K⁺] = $[Na^+] \times 0,036$ (SEINFELD; PANDIS, 2006; NAYEBARE et al., 2016). As concentrações médias de snm-K⁺ foram mais elevadas em São Paulo do que nos outros sítios (776 ng m⁻³); essa espécie iônica é associada à queima de biomassa (VASCONCELLOS et al., 2011a).

As concentrações de elementos para os sítios estão apresentadas na Tabela 8. O estrôncio foi mais elevado em Medellín (16,2 ng m⁻³) do que em Lima e São Paulo (8,6 e 4,1 ng m⁻³), esta espécie foi associada à ressuspensão do solo em estudos anteriores (BEHERA et al., 2015). O fator de enriquecimento (FE) é uma aproximação muitas vezes utilizada para identificar o grau no qual um elemento no aerossol é enriquecido ou reduzido. Os fatores de enriquecimento (FE) foram calculados utilizando Sr como metal de referência (LEE, 1999) (Figura 21 e Tabela A2). Os elementos com FE abaixo de 10 foram considerados como de origem de fontes crustais (não enriquecidos) e elementos com FE acima de 10, como de origem não crustal (anomalamente enriquecidos) (PEREIRA et al., 2007).

| Espécies (ng m ⁻³) | Medellín Méd (Mín – Máx) | Lima Méd (Mín – Máx) | São Paulo Méd (Mín – Máx) | |
|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------|------------------------------|--|
| K | 995(643-1239) | 443 (103-691) | 805 (490-1309) | |
| Fe | 829 (303-1231) | 625 (423-1055) | 1761 (835-2693) | |
| Zn | 321 (104-579) | 165 (42-777) | 350 (152-834) | |
| Mn | 19 (9-28) | 18 (12-25) | 34 (16-50) | |
| Со | 0,9 (0,2-1,5) | 0,29 (0,21-0,43) | 0,42 (0,15-0,75) | |
| Ni | 5,4 (2,1-8,8) | 6,7 (4,2-15,2) | 4,3 (1,1-8,8) | |
| Cu | 46 (36-66) | 17 (12-23) | 123 (51-212) | |
| As | 5,3 (1,2-8,1) | 3,6 (2,0-5,2) | 4,0 (0,5-19,8) | |
| Rb | 2,6 (1,2-3,6) | 1,4 (0,6-2,3) | 3,9 (1,1-6,3) | |
| Sr | 16,2 (7,9-20,6) | 8,6 (5,0-14,0) | 4,1 (1,6-7,9) | |
| Cd | 2,0 (0,2-3,7) | 0,7 (0,3-1,1) | 1,6 (0,3-3,1) | |
| Cs | 0,21 (0,11-0,28) | 0,24 (0,16-0,35) | 0,18 (0,07-0,56) | |
| Tl | 0,56 (0,05-1,35) | 0,12 (0,05-0,20) | 0,16 (0,06-0,29) | |
| Pb | 126 (10-468) | 24 (11-44) | 55 (14-124) | |

Tabela 8. Concentrações médias, mínimas e máximas de elementos para Medellín, Lima e
São Paulo (2010).





Os elementos que apresentaram fator de enriquecimento abaixo de 10 foram K, Mn, Fe, Co, Ni e Cs. As concentrações de ferro foram mais elevadas em São Paulo (1761 ng m⁻³); o elemento é frequentemente atribuído à ressuspensão do solo (DA ROCHA et al., 2012) e é comumente encontrado em maiores concentrações neste período em São Paulo (estação seca). A espécie também pode ser emitida a partir de fontes veiculares e industriais (CHITHRA; SHIVA NAGENDRA, 2013; BAKER et al., 2016). As concentrações de potássio foram mais elevadas nos sítios de São Paulo e Medellín (805 e 995 ng m⁻³), sugerindo maior contribuição da queima de biomassa e fontes de poeira do solo para esses locais (BOUROTTE et al., 2011).

Apesar de estar associada principalmente às fontes antrópicas, os fatores de enriquecimento de Ni foram inferiores a 10 para os três locais; a espécie teve FE maior em São Paulo (4,1) e menor em Medellín (1,3), o que sugere uma maior influência crustal para esta espécie no segundo sítio.

As espécies que apresentaram fatores de enriquecimento acima de 10 foram Cu, Zn, As, Cd, Tl e Pb. A concentração de cobre foi mais elevada em São Paulo (123 ng m⁻³); a espécie está associada ao desgaste dos freios e à queima do etanol combustível (SÁNCHEZ-CCOYLLO et al., 2009; BRITO et al., 2013). O zinco está associado às emissões industriais e ao tráfego, a concentração foi mais elevada em São Paulo e Medellín (350 e 321 ng m⁻³). O ditiofosfato de zinco é adicionado ao óleo de motor devido às suas propriedades antidesgaste e antioxidante (DA SILVA et al., 2010). Cu apresentou correlações moderadas com Zn em São Paulo (R = 0,5); sugerindo fontes veiculares para ambas as espécies; Cu, Zn e Pb já foram associados às emissões veiculares em São Paulo em estudos em túnel e medições de laboratório (ANDRADE et al., 2012).

O chumbo foi mais elevado em Medellín do que nos outros locais (126 ng m⁻³). Estudos anteriores em Bogotá (Colômbia) atribuíram fontes industriais para Pb, uma vez que próximo de uma área industrial as concentrações desta espécie alcançaram valores de 4000 ng m⁻³ (PACHON; SARMIENTO VELA, 2008; RAMÍREZ et al., 2018), Pb tem sido eliminado dos combustíveis na Colômbia desde 1991 (VARGAS et al., 2012). O arsênico foi mais elevado em Medellín (5,3, 3,6 e 4,0 ng m⁻³ para Medellín, Lima e São Paulo, respectivamente). As, como o Pb tem sido associado às fontes industriais (indústria pesada, não ferrosa e de cobre) (CALVO et al., 2013). O cádmio apresentou uma maior concentração em Medellín e São Paulo (2,0 e 1,6 ng m⁻³); Cd apresentou correlações significativas com As em todos os sítios (R > 0,6), sugerindo emissões industriais a carvão em Medellín, e queima de resíduos para os três sítios (GENG et al., 2013).

Os riscos carcinogênicos de inalação para os elementos (Co, Ni, As, Cd e Pb) foram avaliados nas campanhas utilizando os índices $\text{ERC}_{\text{criança}}$ e $\text{ERC}_{\text{adulto}}$ (Tabela A3). Todos os elementos tiveram $\text{ERC}_{\text{criança}}$ e $\text{ERC}_{\text{adulto}}$ abaixo do limite aceito de 10⁻⁴ nos três locais de amostragem (HU et al., 2012; JENA; SINGH, 2017). Os riscos carcinogênicos totais para os elementos foram maiores em Medellín e menores em Lima (as somas de $\text{ERC}_{\text{criança}}$ e $\text{ERC}_{\text{adulto}}$ foram de 3,9×10⁻⁶ e 1,6×10⁻⁵ para MED, de 2,5×10⁻⁶ e 1,0×10⁻⁵ para SPA e de 2,0×10⁻⁶ e 7,8×10⁻⁶ para LIM), o que pode ser atribuído às concentrações muito mais altas de Pb em Medellín. Os quocientes de perigo (QP) não carcinogênicos de inalação foram calculados para Mn, Co, Ni, As e Cd (HU et al., 2012); a soma dos QP foi maior para São Paulo e Medellín para crianças e adultos (1,27 e 1,20, para São Paulo e Medellín, respectivamente), ambos excedendo o nível seguro de 1.

A soma das concentrações de HPA foi mais elevada para São Paulo (23,1, 8,9 e 2,0 ng m⁻³, para SPA, MED e LIM, respectivamente) (Tabela 9). Os índices de BaPE foram mais elevados para São Paulo e Medellín (2,4 e 1,3 ng m⁻³); os índices estavam acima de 1 ng m⁻³, associados a um alto risco de câncer (YASSAA et al., 2001; PEREIRA et al., 2017b).

| Espécies | Medellín | Lima | São Paulo |
|---------------|------------------|--------------------|----------------|
| $(ng m^{-3})$ | Méd (Mín-Máx) | Méd (Mín-Máx) | Méd (Mín-Máx) |
| Flu | 0,08 (0,02-0,17) | 0,11 (0,02-0,54) | 0,7 (0,3-2,0) |
| Fen | 0,26 (0,04-0,57) | 0,24 (0,08-0,64) | 0,8 (0,2-5,5) |
| Ant | 0,07 (0,01-0,17) | 0,04 (0,005-0,195) | 0,4 (0,2-1,8) |
| Flt | 0,28 (0,08-0,53) | 0,04 (0,01-0,06) | 1,0 (0,4-2,1) |
| Pir | 0,22 (0,06-0,53) | 0,20 (0,13-0,28) | 0,9 (0,3-2,0) |
| BaA | 0,33 (0,11-0,65) | 0,08 (0,01-0,24) | 1,2 (0,4-3,5) |
| Cri | 0,51 (0,20-0,90) | 0,15 (0,02-0,42) | 0,9 (0,3-2,8) |
| BbF | 1,31 (0,27-2,21) | 0,31 (0,17-0,60) | 2,9 (0,6-10,1) |
| BkF | 0,56 (0,14-0,86) | 0,28 (0,11-0,45) | 1,0 (0,4-3,7) |
| BeP | 0,81 (0,15-1,32) | 0,12 (0,05-0,21) | 1,5 (0,3-4,4) |
| BaP | 0,97 (0,16-1,73) | 0,08 (0,02-0,18) | 1,1 (0,3-3,0) |
| InP | 1,15 (0,18-1,75) | 0,11 (0,08-0,20) | 4,6 (0,3-10,1) |
| DBA | 0,17 (0,14-0,23) | 0,10 (0,07-0,15) | 1,0 (0,4-2,2) |
| BPe | 1,86 (0,31-2,87) | 0,13 (0,09-0,29) | 2,5 (0,5-5,9) |
| Cor | 0,38 (0,10-0,74) | 0,11 (0,09-0,21) | 2,4 (0,4-5,9) |
| Total | 8,9 (2,1-14,5) | 2,0 (1,0-3,4) | 23,1(6,7-49,9) |
| BaPE | 1,3 (0,2-2,2) | 0,16 (0,05-0,38) | 2,4 (0,6-5,9) |
| | | | |
| ΣΗΡΑΙ/ΣΗΡΑΡ | 0,2 | 0,7 | 0,4 |
| Flt/(Flt+Pir) | 0,6 | 0,2 | 0,5 |
| InP/(InP+BPe) | 0,4 | 0,5 | 0,7 |
| BaP/(BaP+BeP) | 0,6 | 0,4 | 0,4 |

Tabela 9. Concentrações médias, mínimas e máximas de HPA para Medellín, Lima e São
Paulo (2010).

A concentração de HPA total para Lima foi relativamente baixa para uma área urbana e comparável à observada em Córdoba (Argentina) durante o outono de 2008 (HPA total de 2,88 ng m⁻³) (CARRERAS et al., 2013) e os valores BaPE para Lima foram inferiores a 1 ng m⁻³ em todas as amostras. Esses valores mais baixos podem ser atribuídos ao fato de que essas amostras foram coletadas em um período mais úmido em Lima e em um local que tipicamente apresenta menores índices de poluição (SENAMHI, 2013).

Os índices de risco de câncer de pulmão ao longo da vida (Lung Cancer Risk – RCPV) pela exposição aos HPA foram mais elevados para São Paulo (RCPV-BaP-EQC e LCR-BaP-EQM: $6,4\times10^{-4}$ e $3,7\times10^{-4}$, respectivamente) e Medellín ($1,9\times10^{-4}$ e $1,9\times10^{-4}$, respectivamente); ambos os valores foram mais elevados que 10^{-4} , representando um alto risco. Os valores de RCPV foram mais baixos para Lima ($5,7\times10^{-5}$ e $2,5\times10^{-5}$,

respectivamente), entre 10^{-4} e 10^{-6} , o que sugere riscos potenciais. Os valores mais baixos que 10^{-6} representam riscos desprezíveis (CHEN; LIAO, 2006; DE OLIVEIRA GALVÃO et al., 2018).

As razões diagnósticas de HPA foram obtidas e elas podem caracterizar determinadas fontes de emissão (MACKAY; SHIU; MA, 2006). No entanto, tais índices devem ser usados com cautela, devido a peculiaridade dos combustíveis utilizados na frota automotiva dos três países. Os valores das razões de HPA também pode ser afetados devido à partição entre as fases gasosa e particulada e à degradação química (TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012).

Em Lima e Medellín uma grande parte da frota veicular era movida a diesel na época das campanhas (44 e 40 %, respectivamente) (DEUMAN AND WALSH, 2005; AMVA, 2010; DAWIDOWSKI; SÁNCHEZ CCOYLLO; ALARCÓN, 2014), em São Paulo, apenas 5 % (CETESB, 2011). Uma razão entre os HPA leves e os pesados (Σ HPAL/ Σ HPAP) foi calculada (HPAL – Três ou quatro anéis aromáticos; HPAP – Cinco ou mais anéis aromáticos). A razão mais elevada em Lima (0,7) pode ser explicada pelo alto percentual de veículos movidos a diesel no sítio; os HPAL são mais associados às emissões de veículos a diesel e os HPAP, às emissões de veículos a gasolina. Em Medellín, a razão mais baixa (0,2) pode ser explicada pela tendência dos HPAL da fase particulada volatilizarem; as temperaturas foram mais elevadas durante a campanha nesse sítio (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008; AMARILLO; CARRERAS, 2016).

As razões Flt/(Flt+Pir) para Medellín e São Paulo (acima de 0,5) estavam dentro do observado para combustão de gramíneas, madeira ou carvão (maior que 0,5), embora não tenham sido encontradas correlações entre Flt e Pir com LEV. Em Lima essa razão foi próxima de 0,2 e está associada às fontes petrogênicas (<0,4) (DE LA TORRE-ROCHE;

LEE; CAMPOS-DÍAZ, 2009), o que pode ser explicado pela presença de refinarias na área metropolitana da cidade. As razões InP/(InP+BPe) para Medellín e Lima (0,4 e 0,5) estão associadas à combustão de petróleo (YUNKER et al., 2002). O valor de InP/(InP+BPe) para São Paulo foi similar ao observado no estudo realizado no Túnel Jânio Quadros (0,55), impactado por veículos leves (BRITO et al., 2013).

Os oxi-HPA 9-FO, 9,10-AQ, 2-MAQ e 7,12-BAQ tiveram concentrações mais elevadas em SPA do que em MED (Tabela 10); a formação de oxi-HPA pode ser influenciada por reações fotoquímicas de precursores de HPA (RINGUET et al., 2012). O composto 9,10-AQ é classificado como possivelmente carcinogênico para humanos (2B), esta espécie pode se originar de fontes primárias e secundárias (SOUZA et al., 2014b). Para que fosse possível a determinação dos nitro-HPA um *pool* (mistura) de amostras foi necessário para Lima e Medellín. Os nitro-HPA apresentaram concentrações mais elevadas em São Paulo e Medellín do que em Lima, assim como o observado para os HPA. O 3-NFlt apresentou uma concentração mais elevada em MED; essa espécie tem sido associada às emissões dos motores a diesel (ZIELINSKA et al., 2004; ALBINET et al., 2007; CARRERAS et al., 2013; ALVES et al., 2016b).

Tabela 10. Concentrações médias, mínimas e máximas para oxi-HPA e nitro-HPA paraMedellín, Lima e São Paulo (2010).

| | | | | _ |
|-----------------------------------|--|--|--|---|
| Espécies (pg m ⁻³) | Medellín Méd (Mín-Máx) | Lima Méd (Mín-Máx) | São Paulo Méd (Mín-Máx) | |
| | | | | |
| 9-FO | 44 (<ld-61)< td=""><td>47 (<ld-49)< td=""><td>288 (<ld-452)< td=""><td></td></ld-452)<></td></ld-49)<></td></ld-61)<> | 47 (<ld-49)< td=""><td>288 (<ld-452)< td=""><td></td></ld-452)<></td></ld-49)<> | 288 (<ld-452)< td=""><td></td></ld-452)<> | |
| 9,10-AO | 328 (275-468) | 381 (<lo-553)< td=""><td>1064 (368-4129)</td><td></td></lo-553)<> | 1064 (368-4129) | |
| 2-MAO | 45 (<ld-50)< td=""><td>66 (<ld-89)< td=""><td>502 (165-951)</td><td></td></ld-89)<></td></ld-50)<> | 66 (<ld-89)< td=""><td>502 (165-951)</td><td></td></ld-89)<> | 502 (165-951) | |
| 7,12-BAO | <ld< td=""><td><ld< td=""><td>795 (<lq-1448)< td=""><td></td></lq-1448)<></td></ld<></td></ld<> | <ld< td=""><td>795 (<lq-1448)< td=""><td></td></lq-1448)<></td></ld<> | 795 (<lq-1448)< td=""><td></td></lq-1448)<> | |
| (Pool*) | | | | |
| 9-NFen | 119* | <ld< td=""><td>253 (<ld-758)< td=""><td></td></ld-758)<></td></ld<> | 253 (<ld-758)< td=""><td></td></ld-758)<> | |
| 3-NFlt | 337* | 51* | 112 (<ld-208)< td=""><td></td></ld-208)<> | |
| 4-NPir | 51* | 33* | 128 (31-301) | |
| 1-NPir | 108* | 72* | 99 (41-209) | |
| 7-NBaA | 90* | <l0< td=""><td>209 (41-526)</td><td></td></l0<> | 209 (41-526) | |
| 6-NCri | <ld< td=""><td><ld< td=""><td>358 (38-728)</td><td></td></ld<></td></ld<> | <ld< td=""><td>358 (38-728)</td><td></td></ld<> | 358 (38-728) | |

4.2 Campanha intensiva de 2013 – São Paulo

4.2.1 Condições meteorológicas e concentrações de MP₁₀

Os dados obtidos na campanha de 2013 foram publicados recentemente (PEREIRA et al., 2017a). As amostragens da campanha intensiva iniciaram-se após a passagem de uma intensa frente fria, a maioria dos dias de amostragem tiveram redução da umidade relativa durante as tardes (mínima de 30 %) com temperaturas médias em torno de 18 °C e com redução de temperatura durante as madrugadas (média de 11 °C) (IAG, 2013). Não foram registradas chuvas na estação IAG/USP, apenas uma entrada de massa de ar frio no dia 04 de agosto, acompanhada de um aumento da umidade relativa do ar.

As concentrações de MP_{10} variaram entre 42 e 147 µg m⁻³, com uma média de 93 µg m⁻³ (Figura 22). O valor foi mais elevado do que o observado na campanha intensiva realizada no ano de 2008 no mesmo sítio, que apresentou uma média de 64 µg m⁻³ (VASCONCELLOS et al., 2011a).



Figura 22. Concentrações de MP₁₀ para a campanha intensiva de São Paulo (2013).

A campanha intensiva de 2013 teve 80 % das amostras com ultrapassagens do valor recomendado pela OMS (50 μ g m⁻³) (WHO, 2006). O valor médio de concentração de material particulado foi próximo do dobro do valor recomendado, porém mais baixo do que o recomendado pela CONAMA (150 μ g m⁻³) e pela CETESB (120 μ g m⁻³) (CONAMA, 1990; PACHECO et al., 2017).

O valor da concentração média de MP_{10} observada nesta campanha é comparável ao observado em outras cidades latino americanas em períodos poluídos. Em Santiago (Chile) foram observadas, em um estudo também realizado em 2013, concentrações médias acima de 80 µg m⁻³ nos meses mais poluídos (outono e inverno) em duas estações localizadas próximas ao centro da cidade (VILLALOBOS et al., 2015). Na Cidade do México, foi observada uma média de MP₁₀ de 82,1 µg m⁻³ em um período frio e seco, entre 2006 e 2007 (VALLE-HERNÁNDEZ et al., 2010).

A amostragem ocorreu durante a estação seca, na qual queimadas costumavam ocorrer principalmente em plantações da cana-de-açúcar no noroeste do estado de São Paulo, essas emissões são frequentemente transportadas para a capital do estado (VASCONCELLOS et al., 2007). Nos períodos de colheita as concentrações altas de material particulado são observadas em localidades próximas às queimas. Alguns estudos em áreas de plantação de cana-de-açúcar (Araraquara) mostraram concentrações de MP₁₀ variando entre 41 e 181 μ g m⁻³ durante a época de colheita e entre 12 e 47 μ g m⁻³ nas demais épocas do ano (DE ANDRADE et al., 2010). Em VASCONCELLOS et al. (2007) a média de concentração de MP₁₀ para Araraquara foi de 76 μ g m⁻³ no inverno, similar ao observado na cidade de São Paulo neste período (68 μ g m⁻³).

4.2.2 Concentrações de espécies carbonáceas (OC e EC)

As concentrações médias de carbono orgânico e elementar (OC e EC) foram de 11,0 e 9,5 μ g m⁻³, respectivamente, variando entre 6,9 e 15,8 μ g m⁻³ (OC), e 3,6 e 17,6 μ g m⁻³ (EC) (Tabela 11). As concentrações de OC foram ligeiramente maiores do que as de EC nesta campanha com uma média da razão OC/EC = 1,2; o carbono total representou de 11 a 35 % da massa de MP₁₀.

Tabela 11. Espécies carbonáceas (OC e EC) e matéria particulada orgânica total (MOT)para 2013 em São Paulo.

| (µg m ⁻³) | Mínimo | Máximo | Média | Média/MP ₁₀ (%) |
|-----------------------|--------|--------|-------|----------------------------|
| OC | 6,9 | 15,8 | 11,0 | 12 |
| EC | 3,6 | 17,6 | 9,5 | 10 |
| ТС | 10,5 | 32,7 | 20,5 | 22 |
| MOT | 11,0 | 25,3 | 17,6 | 19 |
| OC/EC | - | - | 1,2 | - |

O uso de protocolos diferentes nas análises termo-ópticas pode levar à obtenção de concentrações diferentes para as espécies carbonáceas. As concentrações de OC e EC para 2013 também foram determinadas na Universidade de Ghent com o protocolo NIOSH; as concentrações de OC foram similares, porém as concentrações de EC foram consideravelmente mais baixas e uma razão OC/EC mais elevada foi obtida. Tipicamente concentrações mais baixas de EC são obtidas quando se utiliza o protocolo NIOSH (MAENHAUT et al., 2012; PEREIRA et al., 2017a).

A concentração média de matéria orgânica particulada total (MOT) foi de 17,6 μ g m⁻³, o que representa 19 % do MP₁₀; a MOT foi calculada utilizando a razão da massa de compostos orgânicos pela massa de carbono orgânico, um valor de 1,6 (TIMONEN et al., 2013). Nos quatro primeiros dias de campanha (30 de julho a 02 de agosto) as concentrações e OC e EC foram mais elevadas (média de 15 e 15 μ g m⁻³,

respectivamente), coincidindo com dias de menor umidade relativa mínima e temperaturas mínimas (médias de 26 % e 9 $^{\circ}$ C).

As concentrações de OC foram similares as da campanhas intensivas de inverno de 2008 (SOUZA et al., 2014a), que variaram entre 5,5 e 15 μ g m⁻³. As concentrações de EC foram menores, variando entre 0,8 e 11 μ g m⁻³. No mesmo estudo citado anteriormente as concentrações de OC e EC na cidade de Piracicaba, (período de queima de biomassa) variaram entre 2,8 e 6,9 μ g m⁻³, e 1,1 e 2,6 μ g m⁻³, respectivamente. A razão OC/EC média foi mais alta no sítio de Piracicaba do que em São Paulo em 2008 (3 e 2, respectivamente), sendo atribuída a uma predominância da queima de cana-de-açúcar na região.

Para a campanha de 2013, a correlação entre essas espécies carbonáceas foi alta (R > 0,8), o que sugere que uma fração significativa do OC é emitida por uma fonte primária dominante. Quando há mais de uma fonte dominante, a razão OC/EC não é constante e as correlações tendem a ser menores (SZIDAT et al., 2006). A cidade de São Paulo é muito afetada por emissões veiculares ao longo do ano, além da influência da queima de biomassa no período de seca. O baixo valor de OC/EC (1,2) observado em 2013 pode ser associado à à predominância de emissões primárias de veículos a diesel e a gasolina (PIO et al., 2011). Os valores para esta campanha estiveram próximos de 1 (veicular), exceto para três amostras (2,1, 1,9 e 2,3 para os dias 03, 04 e 05 de agosto, respectivamente).

4.2.3 Concentrações de monossacarídeos e íons solúveis em água

As concentrações de levoglucosano variaram entre 179 e 1086 ng m⁻³ (Tabela 12). A média observada foi de 474 ng m⁻³, mais que o dobro do observado na campanha intensiva de 2008 (201 ng m⁻³) e mais elevado do que o observado para a campanha de 2007 (estação chuvosa, 39 ng m⁻³) (VASCONCELLOS et al., 2010). Os monossacarídeos manosano e galactosano tiveram concentrações médias de 39 e 31 ng m⁻³, respectivamente.

| (ng m ⁻³) | Mínimo | Máximo | Média | Média/MP ₁₀ (%) |
|--------------------------------------|--------|--------|-------|----------------------------|
| Monossacarídeos | | | | |
| LEV | 179 | 1086 | 474 | 0,51 |
| MAN | 12 | 92 | 39 | 0,04 |
| GAL | 13 | 59 | 31 | 0,03 |
| Íons solúveis em água | | | | |
| Cl | 229 | 1347 | 668 | 0,72 |
| NO ₃ | 1771 | 4457 | 2774 | 2,98 |
| SO ₄ ²⁻ | 2080 | 9811 | 4670 | 5,02 |
| MSA | 37 | 288 | 98 | 0,11 |
| $C_2 O_4^{2-}$ | 366 | 1090 | 610 | 0,66 |
| Na ⁺ | 198 | 1104 | 412 | 0,44 |
| $\mathbf{NH_4}^+$ | 661 | 3844 | 1620 | 1,74 |
| Snm-K ⁺ | 494 | 922 | 678 | 0,73 |

 Tabela 12. Monossacarídeos e íons solúveis em água para 2013 em São Paulo.

Em uma campanha realizada na Mata Atlântica durante o inverno, em um sítio localizado próximo ao litoral, a concentração foi de apenas 11 ng m⁻³. A concentração média também foi mais elevada do que o observado na campanha de 2012 (média de 331 ng m⁻³). As concentrações mais altas em 2013 foram atribuídas a uma maior produção de cana-de-açúcar no ano de 2013, ou seja, uma maior queima da palha; com uma produção de 329923 mil toneladas em 2013, e 302230 mil toneladas em 2012 (CAUMO; CLAEYS; MAENHAUT, 2016).

As concentrações mais elevadas de monossacarídeos foram observadas no dia 01 de agosto, com valores de 1086, 92 e 59 ng m⁻³, para LEV, MAN e GAL. As trajetórias de massas de ar passaram por áreas ao norte do estado de São Paulo antes de chegar ao sítio (Figura 23):



Figura 23. Trajetórias de massas de ar para o dia 01 de agosto de 2013 (500, 1500 e 3000 m acima do nível do solo).

No período da campanha 236 pontos de queimadas foram detectados no estado de São Paulo, a maioria nas regiões norte e noroeste, de acordo com os satélites de monitoramento. A trajetória também passa por rodovias e áreas urbanas antes de atingir o sítio de amostragem. O mês de agosto foi o que apresentou maior número de queimadas registradas (497) no estado de São Paulo no ano de 2013 (INPE, 2013). As trajetórias passaram por regiões de produção de cana-de-açúcar em 60 % dos dias de amostragem.

No estudo realizado em Santiago (2013), previamente citado, as maiores concentrações de levoglucosano foram observadas nos meses de junho e julho (outono e inverno), com a concentração média atingindo o valor de 1789 ng m⁻³ nos dois meses. A alta concentração no sítio chileno é atribuída a um maior consumo de madeira para aquecimento residencial nos meses de frio. Um estudo anterior, entre os anos de 2010 e 2012, em uma região agroindustrial no estado de São Paulo (Araraquara e Ourinhos), indicou médias de 138, 19 e 11 ng m⁻³ de levoglucosano, manosano e galactosano no período de queima, reduzindo para apenas 73, 11 e 7 ng m⁻³ no outro período sem queima intensiva (URBAN et al., 2014).

A análise de regressão linear dos três traçadores de queima de biomassa mostrou altas correlações entre esses; levoglucosano teve altas correlações com manosano e galactosano ($\mathbb{R}^2 > 0,9$), sendo que os coeficientes de Pearson corroboram a forte associação (Figura 24 e Tabela A4). As altas correlações entre os monossacarídeos são comumente observadas em outros estudos; em um programa de monitoramento realizado em sete sítios diferentes em Flandres na Bélgica (épocas diferentes do ano, 2010 e 2011) as correlações entre os traçadores foram superiores a 0,95 (MAENHAUT et al., 2012), e em um estudo em Daejeon (Coréia do Sul), em um período de colheita de arroz, as correlações do levoglucosano com manosano foi de 0,60, e com galactosano, de 0,89 (JUNG et al., 2014).



Figura 24. Regressão linear entre levoglucosano e manosano (acima), e levoglucosano e galactosano (abaixo).

As concentrações de potássio de origem não marinha (snm-K⁺) variaram entre 494 e 922 ng m⁻³, com uma média de 678 ng m⁻³, similar àquela observada na campanha de inverno de 2008, 634 ng m⁻³ (VASCONCELLOS et al., 2011a). O snm-K⁺ esteve fortemente correlacionado com os monossacarídeos na análise de Pearson (Tabela A4), sugerindo uma grande influência da queima de biomassa para tal espécie no período estudado. Contudo, o potássio é também atribuído à ressuspensão de solo e ao aerossol marinho (PIO et al., 2008).

Um trabalho realizado em uma região da floresta amazônica apontou para uma alta correlação entre levoglucosano e potássio ($R^2 = 0.8$) (SCHKOLNIK et al., 2005), enquanto em uma região agroindustrial de São Paulo a correlação foi mais baixa, com R = 0.4 (SCARAMBONI et al., 2015); nesse último a ressuspensão de poeira do solo e o uso de fertilizantes podem ter afetado as concentrações da espécie iônica.

A razão levoglucosano/manosano (LEV/MAN) foi próxima de 12 na campanha de 2013 (Tabela 13). A razão foi similar ao observado na queima de cana-de-açúcar em câmara (LEV/MAN = 10) (HALL et al., 2012). Em Ourinhos e Araraquara, áreas impactadas pela queima da cana-de-açúcar, a razão LEV/MAN foi de cerca de 9 (URBAN et al., 2014).

| Biomassa | Período | Localidade | LEV/MAN | LEV/OC | Referência |
|----------------|------------------------------------|--------------------------------------|---------|--------|---------------------------|
| Palha de arroz | Inverno Colheita | Douliou, Taiwan | 14,9 | 3,88 | (ENGLING et al., 2013) |
| Palha de arroz | Verão Colheita | Douliou, Taiwan | 60,7 | 4,68 | |
| Palha de arroz | Outono | Daejeon, Coréia do Sul | 6,7 | 3 | (JUNG et al., 2014) |
| Cana-de-açúcar | Primavera e verão – Colheita | Araraquara e Ourinhos, Brasil. | 9 | - | (URBAN et al., |
| Cana-de-açúcar | Não Colheita | Araraquara e Ourinhos, Brasil. | 9 | - | 2014) |
| Cana-de-açúcar | Câmara | Flórida, EUA | 10 | - | (HALL et al., 2012) |
| Cana-de-açúcar | Inverno | São Paulo, Brasil | 12,2 | 4,32 | (PEREIRA et al., 2017a) |

 Tabela 13. Razões LEV/MAN e LEV/OC para São Paulo em 2013 e outras localidades.

As razões LEV/MAN mais baixas (de 3 a 7) são geralmente associadas à queima de madeiras coníferas, enquanto os valores mais elevados (10-83) estão associados à queima de madeira de lei e resíduos agrícolas. A razão é relacionada ao conteúdo de glicose em relação à manose presente no material queimado; as madeiras coníferas apresentam maior proporção de manose do que as madeiras de lei (ZHANG et al., 2015).

A porcentagem de levoglucosano sobre a concentração de carbono orgânico (LEV/OC) chegou a 4,3 % em 2013, comparável com o observado em outros estudos realizados em áreas impactadas pela queima de biomassa. Contudo no sítio de São Paulo há outras fontes que podem influenciar o conteúdo de OC e esta razão, como a combustão de diesel e gasolina e o aerossol orgânico de formação secundária (CASTANHO; ARTAXO, 2001).

A razão snm-K⁺/LEV para a campanha de 2013 foi de 1,4. Em um estudo realizado em Rondônia durante um evento de queima de biomassa esta razão variou entre 0,3 e 1,2, sendo atribuída a uma combinação de processos de queima com chama e sem chama (KUNDU et al., 2010). As emissões de levoglucosano e potássio dependem dos processos da queima de biomassa. O processo de combustão com chama leva ao aumento de emissões de potássio (LEE et al., 2010), enquanto o processo de combustão sem chama aumenta as emissões de levoglucosano (SCHKOLNIK et al., 2005; JUNG et al., 2014).

Os monossacarídeos se correlacionaram fortemente com carbono orgânico (Tabela A4); os coeficientes de Pearson para levoglucosano, manosano foram de, respectivamente, 0,70 e 0,75. As correlações fortes com os monossacarídeos sugerem uma grande influência da queima de biomassa para o carbono orgânico neste período com o transporte de massas de ar de áreas de queima, além das emissões veiculares. O carbono elementar se correlacionou bem com levoglucosano e manosano (R > 0,75); as boas correlações sugerem

que o transporte da pluma de queimadas pode também ter influenciado o carbono elementar na cidade durante o período.

Os íons solúveis em água mais abundantes neste trabalho foram $SO_4^{2^-}$, NO_3^- e NH_4^+ , similar ao observado nas campanhas intensivas de 2008 (MP₁₀), 2010 (MP₁₀) e 2014 (MP_{2,5}) (VASCONCELLOS et al., 2011a; PEREIRA et al., 2017b). As maiores concentrações de $SO_4^{2^-}$ e NO_3^- no aerossol indicam uma maior influência da transformação heterogênea de SO_2 e NO_x , compostos associados às emissões veiculares e industriais em sítios urbanos como São Paulo (IANNIELLO et al., 2011; CETESB, 2015). A correlação entre as duas espécies foi alta (R > 0,8); correlações altas entre elas são normalmente encontradas, uma vez que estas espécies podem ser formadas por mecanismos similares na atmosfera (KONG et al., 2014); ambas espécies podem ser formadas a partir de seus óxidos precursores e os mesmos radicais.

O sódio foi o cátion estudado que apresentou concentração mais baixa, com uma média de 412 ng m⁻³. Esta espécie é frequentemente atribuída ao aerossol marinho, contudo foi observado que a influência marinha pode não ser tão importante para o aumento de suas concentrações em São Paulo. Fontes como as emissões veiculares podem influenciar as concentrações desta espécie no sítio (VIEIRA-FILHO; PEDROTTI; FORNARO, 2013, 2016).

O NH₄⁺ apresentou correlações, forte com SO₄²⁻ (R > 0,75), e moderadas com Cl⁻ e NO₃⁻ (R > 0,5, respectivamente). O NH₄⁺ pode ter fontes diferentes das de SO₄²⁻, Cl⁻ e NO₃⁻, mas reage com tais espécies, formando sais. Alguns estudos em áreas urbanas mostraram a formação de (NH₄)₂SO₄ no material particulado fino em metrópoles, como Xangai e Singapura (KARTHIKEYAN; BALASUBRAMANIAN, 2006; DU et al., 2011). As concentrações de NO₃⁻ e NH₄⁺ foram mais elevadas nos dias entre 30 de julho e 03 de

agosto, quando temperaturas mais baixas foram observadas. As temperaturas mais baixas favorecem a formação de NH₄NO₃ no aerossol (ZHAO et al., 2011).

4.2.4 Concentrações de HPA e derivados

As concentrações de HPA para 2013 estão na Tabela 14 e foram comparadas com as concentrações da campanha intensiva realizada no ano de 2012 (PEREIRA et al., 2017a). Na campanha intensiva de 2013, a concentração total de HPA foi de 8,7 ng m⁻³, um valor similar ao observado em 2012 (8,2 ng m⁻³). Os resultados foram mais baixos do que o observado para a campanha intensiva de 2008 (25,9 ng m⁻³) e na intensiva de 2003 (27,4 ng m⁻³) (VASCONCELLOS et al., 2011a), o que pode ser explicado por uma redução considerável nas concentrações de HPA após a passagem de uma frente fria na campanha de 2013.

| (ng m ⁻³) | Mínimo | Máximo | Média | |
|-----------------------|--------|--------|-------|--|
| HPA | | | | |
| Fen | 0,02 | 0,40 | 0,21 | |
| Ant | 0,01 | 0,26 | 0,06 | |
| Flt | 0,05 | 1,91 | 0,35 | |
| Pir | 0,04 | 0,95 | 0,22 | |
| Ret | 0,04 | 0,27 | 0,14 | |
| BaA | 0,1 | 1,2 | 0,4 | |
| Cri | 0,1 | 1,5 | 0,7 | |
| BbF | 0,6 | 3,0 | 1,6 | |
| BkF | 0,2 | 2,1 | 0,7 | |
| BeP | 0,3 | 2,3 | 0,8 | |
| BaP | 0,2 | 1,5 | 0,8 | |
| InP | 0,5 | 2,5 | 1,1 | |
| DBA | 0,1 | 3,0 | 0,6 | |
| BPe | 0,4 | 2,0 | 1,1 | |
| Total | 3,3 | 18,9 | 8,7 | |
| BaPE | 0.4 | 2,8 | 1,4 | |

Tabela 14. Concentrações mínimas, máximas e médias de HPA e BaPE para a campanhaintensiva de 2013.

Os HPA em ordem de abundância foram BbF > BPe = InP para a campanha de 2013 e Fen > DBA = Ant para 2012. Os valores mais elevados de Fen podem tanto ser associados com emissões da combustão do diesel, como da queima de gramíneas (MAGALHÃES; BRUNS; VASCONCELLOS, 2007; RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008). O BbF esteve entre os HPA mais abundantes em estudos anteriores em São Paulo (VASCONCELLOS et al., 2010) e é considerado carcinogênico (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008).

Os índices benzo(a)pireno equivalentes (BaPE) para 2013 e 2012 variaram entre 0,4 e 2,8 ng m⁻³, e 0,4 e 3,4 ng m⁻³, respectivamente. Ambas campanhas apresentaram valores acima de 1 ng m⁻³ (1,4 e 1,1 ng m⁻³, para 2013 e 2012, respectivamente), que representa um risco de câncer mais elevado (ALVES, 2008). No estudo comparativo de campanhas intensivas realizado em 2008, amostras de São Paulo, Buenos Aires e Bogotá apresentaram valores de BaPE acima de 1 ng m⁻³. Naquele estudo, o valor de BAPE chegou a 12 ng m⁻³ em uma das amostras em São Paulo (VASCONCELLOS et al., 2011a).

Os índices de risco de câncer de pulmão ao longo da vida (Lung Cancer Risk – RCPV) foram calculados para São Paulo em 2013; RCPV-BaP-EQC e RCPV-BaP-EQM foram de, respectivamente, $3,69\times10^{-4}$ e $1,75\times10^{-4}$. O valor obtido para RCPV-BaP-EQC foi mais elevado em 2012 ($4,92\times10^{-4}$) e para RCPV-BaP-EQM, mais baixo ($1,02\times10^{-4}$). Ambos valores representam altos riscos (acima de 10^{-4}) (CHEN; LIAO, 2006; DE OLIVEIRA GALVÃO et al., 2018).

A maior concentração de HPA total foi observada no primeiro dia de campanha (30 de julho), quando as trajetórias de massas de ar atravessaram uma grande parte da área metropolitana (Figura 25). Os HPA de maior massa molecular tiveram concentrações mais altas nesse dia (soma dos HPA com cinco ou mais anéis aromáticos = 12,5 ng m⁻³), especialmente DBA (1,1 ng m⁻³); o que sugere uma contribuição de emissões estacionárias e de combustão de gasolina (VASCONCELLOS et al., 2011b; PERRONE et al., 2014).

Alguns estudos colocam o DBA como 10 vezes mais carcinogênico que o BaP (OKONA-MENSAH et al., 2005; VASCONCELLOS et al., 2010). As condições meteorológicas também podem ter favorecido uma maior concentração de HPA no MP₁₀, com temperatura e umidade relativa do ar mínimas de 6,7 °C e 25 %, respectivamente (IAG, 2013).



Figura 25. Trajetórias de massas de ar para o dia 30 de julho de 2013 (500, 1500 e 3000 m acima do nível do solo).

Nos quatro primeiros dias de campanha (30 de julho a 02 de agosto), as concentrações de HPA foram mais altas do que o resto do período (soma de HPA para o período: 13,9 ng m⁻³), em um padrão similar ao das concentrações de OC. As amostras coletadas no final de semana (03 e 04 de agosto) tiveram concentrações mais baixas de HPA (3,5 e 4,4 ng m⁻³), pela redução do tráfego de automóveis.

As razões de HPA calculadas para a campanha de 2013 foram comparadas com as de 2012 (Tabela 15). A razão Fen/(Fen+Ant) para a campanha de 2013 indicou um valor similar ao obtido para a queima de óleo em veículos (0,8) como observado em SICRE et al. (1987). A razão Flt/(Flt+Pir) apontou uma influência de queima óleo veicular e exaustão de motores a gasolina para campanha de 2012 (0,39) e combustão de madeira, gramíneas e

carvão para 2013 (0,6) (DE LA TORRE-ROCHE; LEE; CAMPOS-DÍAZ, 2009), o que pode ser justificado pela queima de biomassa ou da lenha em churrascarias e pizzarias (VASCONCELLOS et al., 2011a; KUMAR et al., 2016).

Tabela 15. Razões diagnósticas de HPA médias, máximas e mínimas para a campanha intensiva de 2013.

| Razão | Mínimo | Máximo | Média | |
|---------------|--------|--------|-------|--|
| Fen/(Fen+Ant) | 0,6 | 0,9 | 0,8 | |
| Flt/(Flt+Pir) | 0,3 | 0,7 | 0,6 | |
| BaP/(BaP+BeP) | 0,3 | 0,7 | 0,5 | |

A razão BaP/(BaP+BeP) está relacionada com a fotólise desses HPA, uma vez que o BaP tem uma tendência a sofrer fotólise ou oxidação, valores mais próximos de 0,5 são típicos de emissões próximas da fonte (OLIVEIRA et al., 2011; TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, 2012). O valor obtido na campanha de 2013 foi de 0,5, similar ao obtido para emissões locais.

Ao desconsiderar a amostra coletada no primeiro dia, a correlação entre o traçador levoglucosano e Flt foi elevada (0,75) para a campanha de 2013; esse HPA já foi atribuído à queima de biomassa em estudo anterior (MAGALHÃES; BRUNS; VASCONCELLOS, 2007). A correlação entre o levoglucosano e o reteno foi baixa para essa campanha, esse HPA é considerado como um marcador da queima de biomassa. Em alguns estudos realizados na Amazônia se observaram boas correlações entre os dois compostos em um período de queima (DE OLIVEIRA ALVES et al., 2015).

As concentrações dos derivados de HPA (oxi- e nitro-HPA) para 2013 estão apresentadas na Tabela 16. Os compostos 9-FO, 9,10-AQ 7,12-BAQ foram os oxi-HPA com concentrações médias mais elevadas, ambos atingiram valores altos no primeiro dia da campanha (2356, 2337 e 2428 pg m⁻³), no qual as concentrações de HPA também foram as mais elevadas. 2-MAQ teve as concentrações mais baixas neste estudo, não sendo

quantificado na maior parte das amostras; em um estudo realizado em um período de queima intensa de biomassa na Amazônia foi o oxi-HPA mais abundante (acima de 250 pg m^{-3}), o que sugere que tal espécie possa estar ligada à queima de biomassa naquele sítio (DE OLIVEIRA GALVÃO et al., 2018).

| | | F | |
|-----------------------|--|--------|-------|
| (pg m ⁻³) | Mínimo | Máximo | Média |
| Oxi-HPA | | | |
| 9-FO | <ld< th=""><th>2356</th><th>938</th></ld<> | 2356 | 938 |
| 9,10-AQ | <lq< th=""><th>2337</th><th>758</th></lq<> | 2337 | 758 |
| 2-MAQ | <ld< th=""><th>67</th><th>53</th></ld<> | 67 | 53 |
| 7,12-BAQ | <lq< th=""><th>2428</th><th>660</th></lq<> | 2428 | 660 |
| Nitro-HPA | | | |
| 9-NFen | <ld< th=""><th>655</th><th>501</th></ld<> | 655 | 501 |
| 3-NFlt | <ld< th=""><th>396</th><th>317</th></ld<> | 396 | 317 |
| 4-NPir | <ld< th=""><th>185</th><th>171</th></ld<> | 185 | 171 |
| 1-NPir | <lq< th=""><th>420</th><th>351</th></lq<> | 420 | 351 |
| 7-NBaA | <ld< th=""><th>769</th><th>538</th></ld<> | 769 | 538 |
| 6-NCri | <ld< th=""><th>346</th><th>311</th></ld<> | 346 | 311 |

Tabela 16. Concentrações mínimas, máximas e médias para os derivados de HPA (oxi- e
nitro-HPA) para a campanha de 2013.

Os nitro-HPA não foram quantificados em todas as amostras, contudo nos dias com maior índice de poluição (MP₁₀) um número maior destes compostos foi quantificado. Os compostos 7-NBaA, 9-NFen e 1-NPir foram os nitro-HPA com concentrações médias mais elevadas (538, 501 e 351 pg m⁻³). No mesmo estudo realizado em uma época de queima de biomassa intensa na Amazônia, 2-NFlt, 7-NBaA e 1-NPir foram os nitro-HPA mais concentrados; as concentrações de 1-NPir e 7-NBaA foram de 125 e 141 pg m⁻³, respectivamente (DE OLIVEIRA GALVÃO et al., 2018). 1-NPir, 6-NCri são classificados como carcinógenos prováveis (grupo 2A) e 4-NPir e 9,10-AQ como possíveis carcinógenos (grupo 2B) (IARC, 2014).

4.3 Campanhas de 2014 – São Paulo

4.3.1 Condições meteorológicas e concentrações de material particulado

A figura a seguir descreve as concentrações de material particulado e as condições meteorológicas observadas para as campanhas intensiva ($MP_{2,5}$) e extensivas ($MP_{2,5}$ e MP_{10}) realizadas em São Paulo, em 2014:



Figura 26. (**A**) Temperatura média diária (T), (**B**) Umidade relativa média do ar (UR), (**C**) precipitação (P), (**D**) velocidade média do vento (VV) e (**E**) MP₁₀ para campanha extensiva. Adaptado de PEREIRA et al., 2017b.

As campanhas extensivas para $MP_{2,5}$ e MP_{10} foram realizadas durante um ano e os dados obtidos foram publicados em PEREIRA et al. (2017b). As condições meteorológicas variaram bastante ao longo da campanha. A temperatura média durante a campanha variou entre 14 e 26 °C e a velocidade média dos ventos entre 0,6 e 2,6 m s⁻¹, a maior parte das amostragens foi realizada em dias sem precipitação (Figura 26) (PEREIRA et al., 2017b).

Correlações negativas foram observadas entre MP_{10} e: a velocidade média do vento, a umidade relativa do ar média e mínima; entre $MP_{2,5}$ e: a velocidade média do vento e a umidade relativa mínima do ar (Tabela A5). As condições de umidade relativa do ar mais baixa e menores velocidades de vento podem favorecer o aumento da concentração de material particulado (SÁNCHEZ-CCOYLLO; ANDRADE, 2002; MOLINA et al., 2017).

As concentrações de material particulado nas campanhas extensivas tiveram uma grande variação. As concentrações de $MP_{2,5}$ variaram entre 8 e 78 µg m⁻³ (média de 30 µg m⁻³), enquanto que os valores de MP_{10} variaram entre 12 e 113 µg m⁻³ (média de 44 µg m⁻³), e esses dados são comparados com os da campanha intensiva na Figura 27. Um estudo realizado por VASCONCELLOS et al. (2011b) cerca de uma década antes (2003/2004) na cidade, mostrou uma média similar de MP_{10} (46 µg m⁻³). De acordo com a CETESB, as concentrações anuais médias de MP_{10} (considerando todas as estações de monitoramento na área metropolitana) variaram entre 33 e 41 µg m⁻³ entre os anos de 2005 e 2014 (CETESB, 2015).

Os valores médios anuais de $MP_{2,5}$ e MP_{10} em São Paulo são em geral maiores do que o observado em grandes cidades na Europa. Esses valores de $MP_{2,5}$ foram mais elevados do que o observado em um estudo de um ano (2005) em sítios impactados pelo tráfego em duas metrópoles europeias em um período quente: Londres (19,40 µg m⁻³) e Madri (20,63 μ g m⁻³). A União Europeia estabelece um controle maior sobre as emissões de poluentes; uma média anual de 40 μ g m⁻³ é limitada para MP₁₀ e 25 μ g m⁻³ para MP_{2,5} (KASSOMENOS et al., 2014).



Figura 27. Concentrações de material particulado nas campanhas realizadas em São Paulo no ano de 2014.

Contudo, as médias de concentração de material particulado obtidas em São Paulo são mais baixas do que se observa em estudos em cidades chinesas; em 2014, o estudo de ZHENG et al. (2016) avaliou as concentrações de $MP_{2,5}$ em 161 cidades chinesas e relatou uma concentração média anual média de $MP_{2,5}$ de 62 µg m⁻³.

Cerca da metade do total das amostras de $MP_{2,5}$ (n = 17) estava acima do limite recomendado pela OMS, e também 29 % (n = 11) das amostras de MP_{10} . Para uma avaliação de risco adequada é recomendada uma cobertura das concentrações de material particulado em 90 % do ano (Diretiva Europeia de Qualidade do Ar Ambiente), porém uma cobertura de 75 % é por vezes, aceita (EEA, 2016); o estudo não atingiu tal extensão porém os dados foram apresentados de forma comparativa para o enriquecimento da discussão. Considerando os padrões CONAMA e CETESB para MP_{10} , (150 e 120 µg m⁻³), todas amostras tiveram concentrações dentro do recomendado.

A campanha extensiva foi dividida em dois períodos: seco (abril a setembro) e chuvoso (outubro a março); a média de MP_{10} foi de 52 µg m⁻³ no período seco (acima do limite recomendado pela OMS) e de 35 µg m⁻³ no período de chuva (abaixo do limite).

Neste estudo foi observado que 60 % do material particulado inalável era composto de MP_{2,5}; em um exemplo diferente, em um estudo de dois anos realizado em áreas urbanas da cidade do Rio de Janeiro, foi observado que a fração grossa representou de 60 a 70 % da concentração de MP (GODOY et al., 2009). As razões MP_{2,5}/MP₁₀ podem variar conforme as fontes que afetam o sítio de estudo (queima de biomassa, emissões veiculares, aerossol marinho, ressuspensão de poeira) e as condições meteorológicas que afetam um determinado sítio (CETESB, 2015); no caso de São Paulo há uma grande relevância da fração fina, mais prejudicial à saúde, que tem origem principalmente das emissões veiculares.

A campanha intensiva de 2014 começou com altas concentrações de $MP_{2,5}$, atingindo um máximo de 88 µg m⁻³ no dia 02 de julho e baixa umidade relativa do ar (mínimo de 21%). As temperaturas médias variaram entre 15 a 21 °C e a velocidade do vento variou entre 0,6 e 2,2 m s⁻¹. As concentrações de $MP_{2,5}$ na campanha intensiva variaram entre 15 e 88 µg m⁻³, com uma média de 45 µg m⁻³; similar ao obtido na campanha intensiva de 2008, 47 µg m⁻³ (SOUZA et al., 2014a). A partir do dia 12 de julho as massas de ar passaram pelo oceano antes de chegar ao sítio e as concentrações de $MP_{2,5}$ reduziram (as concentrações de $MP_{2,5}$ foram, respectivamente, de 26 e 29 µg m⁻³ para os dias 12 e 13 de julho). As amostras nesta campanha tiveram concentrações de $MP_{2,5}$ acima do recomendado pela OMS em 92 % dos dias de amostragem.

A concentração média de $MP_{2,5}$ foi mais elevada na campanha intensiva (45 µg m⁻³) do que na extensiva (30 µg m⁻³). As amostras foram coletadas na estação seca (inverno), com condições meteorológicas mais desfavoráveis para a dispersão de poluentes e aumento da incidência da queima da biomassa (SÁNCHEZ-CCOYLLO; ANDRADE, 2002; DA ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005; VASCONCELLOS et al., 2010; DA ROCHA et al., 2012; PEREIRA et al., 2017b).

4.3.2 Íons solúveis em água

Os íons de formação secundária, sulfato, nitrato e amônio (SNA) foram os mais abundantes em todas as campanhas (Tabela 17); isso já foi observado em estudo anterior no sítio durante uma campanha de inverno (VASCONCELLOS et al., 2011a). As contribuições dos íons SNA em relação ao total de íons foram de 74 % para a campanha intensiva (MP_{2,5}) e 82 e 79 % para as extensivas (MP_{2,5} e MP₁₀).

| Espécies | CI MP _{2,5} | CE MP _{2,5} | CE MP ₁₀ |
|----------------------------------|----------------------|-----------------------------|---------------------|
| $(ng m^{-3})$ | Méd (Mín-Máx) | Méd (Mín–Máx) | Méd (Mín–Máx) |
| Cľ | 964 (107-4549) | 330 (16–1427) | 641 (76–5904) |
| NO ₃ | 2678 (667-6873) | 1430 (183–3419) | 2872(437-8880) |
| SO_4^{2-} | 3266 (1252-5959) | 3197 (922-6300) | 3680 (569–9361) |
| MSA ⁻ | 84 (15–214) | 63 (13–226) | 107 (28–444) |
| $C_2 O_4^{2-}$ | 478 (176–753) | 282 (57–726) | 367 (50-1180) |
| Na ⁺ | 350 (46-869) | 238 (64–512) | 571 (76–1908) |
| NH4 ⁺ | 1712 (613-4075) | 1370 (281–2845) | 1336 (57–4436) |
| Snm-K ⁺ | 809 (237-2007) | 366 (49–1137) | 413 (63–1181) |
| SNA | 7655 | 5997 | 7888 |
| Total | 10334 | 7276 | 9986 |
| SO_4^2/NO_3^2 | 1,2 | 2,2 | 1,3 |
| Cl ⁻ /Na ⁺ | 2,7 | 1,4 | 1,1 |
| SNA/Total (%) | 74 | 82 | 79 |

Tabela 17. Íons solúveis em água para as amostras coletadas em São Paulo (2014).

Os SNA tipicamente representam uma grande fração dos íons inorgânicos totais em vários estudos. Em um estudo realizado em 17 sítios na China, os SNA representaram em

média 90 % dos íons totais e 50 % da massa do $MP_{2,5}$ (ZHENG et al., 2016). Os níveis de SNA presentes no aerossol em locais urbanos são influenciados pelas emissões antrópicas dos precursores SO₂, NO_x e NH₃ (WANG et al., 2013).

As concentrações de sulfato variaram menos que as de nitrato entre as campanhas intensiva e extensiva (MP_{2,5}) em 2014; a baixa variação de sulfato também foi observada por VILLALOBOS et al., (2015) no estudo realizado em Santiago em 2013. No mesmo estudo realizado em Santiago, a concentração média anual de sulfato (2 μ g m⁻³) foi consideravelmente menor que as observadas na campanha intensiva (MP_{2,5}) realizada em São Paulo (3197 ng m⁻³).

As concentrações de sulfato no aerossol de Santiago têm sido reduzidas desde que novas leis limitaram em 15 ppm o teor de enxofre no diesel e gasolina (MMA, 2014). No Brasil, a gasolina S-50 (50 ppm de enxofre) substituiu a S-800 no ano de 2014 e o diesel S-10 substituiu o diesel S-50 em 2013, porém veículos mais antigos ainda estão autorizados a usar diesel S-500 (CETESB, 2015). Durante estudos realizados em vários sítios urbanos na China as concentrações de sulfato variaram entre 4,2 e 23 μ g m⁻³, maiores do que as observadas em São Paulo, e também de 5 a 10 vezes mais elevadas do que as observadas em sítios da Europa e dos Estados Unidos (PUTAUD et al., 2004; HIDY, 2009; ZHENG et al., 2016).

A relação $SO_4^{2^-}/NO_3^-$ foi quase duas vezes maior na campanha extensiva do que na intensiva (MP_{2,5}) no ano de 2014; em condições de maior temperatura ambiente, o NO_3^- presente no material particulado fino pode ser volatilizado com maior facilidade, aumentando a razão $SO_4^{2^-}/NO_3^-$ (RASTOGI; SARIN, 2009; SOUZA et al., 2014a). As temperaturas mais baixas na campanha intensiva podem ter levado a um aumento a formação do sal NH₄NO₃ no material particulado fino, uma vez que existe um equilíbrio

reversível entre HNO_3 e NH_3 (TANG et al., 2016). As concentrações de amônio não foram estatisticamente diferentes e foram mais elevadas na campanha intensiva (1712 ng m⁻³) do que na extensiva (1370 ng m⁻³) (MP_{2.5}).

As concentrações de potássio de origem não marinha (snm-K⁺) foram significativamente mais elevadas na campanha intensiva (MP_{2,5}) do que na extensiva (MP_{2,5}), com concentrações médias de 809 e 366 ng m⁻³, respectivamente; as maiores concentrações nas campanhas intensivas já foram atribuídas à queima da biomassa em estudos anteriores (VASCONCELLOS et al., 2011a; PEREIRA et al., 2017a). Contudo, o potássio também pode ser originário da ressuspensão do solo (RAM; SARIN; TRIPATHI, 2010; TIWARI et al., 2016), que é predominante em MP_{2,5-10}. Na campanha de inverno de 2008, SOUZA et al., (2014a) encontraram uma concentração média de potássio (MP_{2,5}) de 524 ng m⁻³, comparável à obtida nas campanhas intensivas de 2013 (678 ng m⁻³, no MP₁₀) e 2014 (809 ng m⁻³, no MP_{2,5}) em São Paulo.

As concentrações de cloreto foram mais elevadas na campanha intensiva (964 ng m⁻³) do que na campanha extensiva (MP_{2,5}) (330 ng m⁻³), apesar de não estatisticamente diferentes; o cloreto no material particulado fino pode ser atribuído à queima de biomassa (ALLEN; CARDOSO; DA ROCHA, 2004). Todavia, o cloreto no particulado grosso é comumente atribuído ao aerossol marinho (CONTINI et al., 2014). As razões CI⁻/Na⁺ estiveram abaixo de 1,8 nas campanhas extensivas e acima, na campanha intensiva; essas razões próximas de 1,8 são geralmente atribuídas a uma influência maior do aerossol marinho (SOUZA et al., 2014a), contudo o maior valor na campanha intensiva (2,7) foi atribuída às maiores concentrações do cloreto emitido na queima de biomassa.

As concentrações de cada espécie foram estimadas para a moda grossa ($MP_{2,5-10}$). As correlações de Pearson foram obtidas entre: as espécies determinadas no estudo, as variáveis meteorológicas (temperatura, umidade relativa do ar e velocidade do ar), e as concentrações de espécies gasosas (NO_x e CO) (Tabela A6) obtidas na base de dados da CETESB (CETESB, 2014b). As concentrações de NO_x e CO utilizadas foram as medidas pelas estações IPEN (dentro do campus) e Pinheiros, respectivamente. Em estudos anteriores altas correlações foram verificadas entre as concentrações de poluentes na estação IPEN e no sítio de amostragem (IAG/USP) (OYAMA et al., 2016; VARA-VELA et al., 2016).

 Na^+ teve altas correlações com Cl⁻ no MP_{2,5} (R > 0,75). Essas espécies podem ser parcialmente atribuídas ao aerossol marinho neste sítio (GODOY et al., 2009; DA ROCHA et al., 2012). Em São Paulo, o Na⁺ além da fonte marítima pode ser oriundo de fonte veicular (VIEIRA-FILHO; PEDROTTI; FORNARO, 2016).

Correlações altas e moderadas foram observadas entre as espécies de formação secundária. NO_3^- e SO_4^{2-} apresentaram correlações moderadas na campanha extensiva coletada em MP_{2,5} e MP_{2,5-10} (R > 0,5, respectivamente). Em um estudo realizado em Beijing, as fortes correlações entre estes íons secundários foram atribuídas a uma formação através processos dentro das nuvens (LI et al., 2012).

O NH₄⁺ teve correlações moderadas e fortes com C₂O₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ na campanha extensiva realizada em MP_{2,5} (R = 0,66, 0,62, 0,85 e 0,79, respectivamente), sugerindo a neutralização dos ácidos oxálico, clorídrico, nítrico e sulfúrico pela amônia gasosa. A formação de (NH₄)₂SO₄ (espécie estável), pode ser via processo gás-partícula e contribuir para a formação de novas partículas através da nucleação (DA ROCHA; ALLEN; CARDOSO, 2005; MKOMA et al., 2014), a espécie contribui para a formação de núcleos de condensação de nuvens. Assim, as espécies NH₄NO₃ e o NH₄Cl são importantes no balanço radiativo da Terra e nos processos de deposição ácida (TANG et al., 2016).

As correlações foram de moderadas a elevadas entre $C_2O_4^{2-}$ e as espécies NO_3^{-} e SO_4^{2-} e snm-K⁺ (R = 0,67, 0,61 e 0,68, respectivamente); o oxalato pode ser atribuído a diversas fontes (queima de biomassa e conversão secundária de gases de origem natural ou antrópica) (CUSTÓDIO et al., 2016). As espécies de formação secundária tiveram correlações negativas com a velocidade do vento, com R entre -0,40 e -0,70; as condições de pouco vento podem favorecer a formação de espécies iônicas secundárias devido ao acúmulo de espécies precursoras (YU et al., 2017).

4.3.3 Elementos traços

As concentrações médias, máximas e mínimas de elementos traço estão apresentadas na Tabela 18. Mg, Al, K, Ca, Fe, Cu e Zn foram os elementos mais abundantes na maioria das campanhas, similarmente àquelas encontradas no estudo de VASCONCELLOS et al., (2011a) para a campanha intensiva de 2008. Todas as concentrações foram mais elevadas na campanha intensiva do que na extensiva (MP_{2,5}). Os elementos de solo foram significativamente mais altos na campanha intensiva; Al e Ca tiveram concentrações quase 3 vezes maiores. Um padrão similar foi encontrado entre o inverno e o verão pelo estudo de CASTANHO; ARTAXO, (2001), com concentrações mais altas de elementos relacionados à ressuspensão do solo na estação seca.

Como foi observado para snm- K^+ , a concentração de K foi duas vezes mais elevada na campanha intensiva do que na extensiva (MP_{2,5}). Isto pode ser explicado por uma maior contribuição da queima de biomassa na campanha de inverno, que foi realizada em uma época de seca com a ressuspensão do solo mais acentuada e com maior incidência de queimadas.

| | | ~ / | |
|------------|--|---|--------------------------------------|
| Espécies | CI MP _{2,5} | $CE MP_{2,5}$ | CE MP ₁₀ |
| $(ng m^3)$ | Méd (Mín–Máx) | Méd (Mín–Máx) | Méd (Mín–Máx) |
| Li | 0,48 (<ld -1,12)<="" th=""><th>0,27 (<ld -0,70)<="" th=""><th>0,40 (<ld-1,25)< th=""></ld-1,25)<></th></ld></th></ld> | 0,27 (<ld -0,70)<="" th=""><th>0,40 (<ld-1,25)< th=""></ld-1,25)<></th></ld> | 0,40 (<ld-1,25)< th=""></ld-1,25)<> |
| Mg | 210 (5-469) | 93 (5-356) | 154 (<ld-377)< th=""></ld-377)<> |
| Al | 1851 (<ld th="" –2782)<=""><th>691 (<ld -2712)<="" th=""><th>981 (<ld-3014)< th=""></ld-3014)<></th></ld></th></ld> | 691 (<ld -2712)<="" th=""><th>981 (<ld-3014)< th=""></ld-3014)<></th></ld> | 981 (<ld-3014)< th=""></ld-3014)<> |
| K | 1431 (191–3833) | 500 (<ld -1967)<="" th=""><th>600 (<ld-1682)< th=""></ld-1682)<></th></ld> | 600 (<ld-1682)< th=""></ld-1682)<> |
| Ca | 1164 (<ld -3204)<="" th=""><th>397 (<ld th="" –1671)<=""><th>666 (<ld-2160)< th=""></ld-2160)<></th></ld></th></ld> | 397 (<ld th="" –1671)<=""><th>666 (<ld-2160)< th=""></ld-2160)<></th></ld> | 666 (<ld-2160)< th=""></ld-2160)<> |
| Cr | 23 (1-60) | 13 (1-60) | 20 (<ld -54)<="" th=""></ld> |
| Mn | 30 (<ld -64)<="" th=""><th>17 (<ld -49)<="" th=""><th>33 (4–175)</th></ld></th></ld> | 17 (<ld -49)<="" th=""><th>33 (4–175)</th></ld> | 33 (4–175) |
| Fe | 962 (173-2056) | 581 (140–1408) | 1269 (240–3578) |
| Со | 0,45 (0,03–1,06) | 0,23 (0,01-0,78) | 0,59 (0,07–1,74) |
| Ni | 7,3 (2,3–14,8) | 4,6 (<ld -16,1)<="" th=""><th>6,6 (<ld -25,9)<="" th=""></ld></th></ld> | 6,6 (<ld -25,9)<="" th=""></ld> |
| Cu | 181 (7–390) | 109 (7–308) | 188 (32 –976) |
| Zn | 284 (<ld -673)<="" th=""><th>110 (<ld -279)<="" th=""><th>193 (<ld th="" –716)<=""></ld></th></ld></th></ld> | 110 (<ld -279)<="" th=""><th>193 (<ld th="" –716)<=""></ld></th></ld> | 193 (<ld th="" –716)<=""></ld> |
| As | 2,8 (0,06–5,7) | 1,9 (<ld -7,1)<="" th=""><th>2,2 (<ld-7,9)< th=""></ld-7,9)<></th></ld> | 2,2 (<ld-7,9)< th=""></ld-7,9)<> |
| Se | 5,6 (<ld th="" –13,2)<=""><th>2,6 (<ld -7,5)<="" th=""><th>2,6 (<ld -7,9)<="" th=""></ld></th></ld></th></ld> | 2,6 (<ld -7,5)<="" th=""><th>2,6 (<ld -7,9)<="" th=""></ld></th></ld> | 2,6 (<ld -7,9)<="" th=""></ld> |
| Rb | 5,7 (0,4–12,3) | 2,2 (0,1-8,9) | 2,6 (0,2-8,9) |
| Sr | 6,6 (0,4–13,4) | 3,0 (0,2–12,2) | 4,8 (0,4–14,3) |
| Cd | 2,5 (0,2–15,1) | 0,8 (0,1–3,0) | 1,2 (0,2–10,6) |
| Sn | 19,5 (3,2–40,2) | 8,8 (0,3–35,9) | 12,3 (1,6–41,8) |
| Cs | 0,28 (0,07–1,01) | 0,14 (<ld -0,51)<="" th=""><th>0,19 (0,02–0,77)</th></ld> | 0,19 (0,02–0,77) |
| Tl | 0,21 (<ld -0,75)<="" th=""><th>0,13 (<ld -0,38)<="" th=""><th>0,15 (0,03 -0,65)</th></ld></th></ld> | 0,13 (<ld -0,38)<="" th=""><th>0,15 (0,03 -0,65)</th></ld> | 0,15 (0,03 -0,65) |
| Pb | 54 (3–172) | 31 (3–71) | 42 (4–176) |
| Bi | 0,76 (0,06–3,03) | 0,47 (<ld -3,03)<="" th=""><th>0,83 (0,12–3,24)</th></ld> | 0,83 (0,12–3,24) |

Tabela 18. Concentrações médias, máximas e mínimas de elementos para as amostras de
São Paulo (2014).

O cobre tem sido atribuído às emissões veiculares em São Paulo (CASTANHO; ARTAXO, 2001); uma vez que pode ser encontrado no etanol e no gasool. O elemento também é relacionado às emissões relacionadas ao desgaste de freios em veículos (PIO et al., 2013). Na campanha intensiva a sua concentração média foi 70 % mais alta do que na extensiva (MP_{2,5}). Embora não haja diferença significativa nas emissões veiculares ao longo do ano, as condições meteorológicas são mais desfavoráveis para dispersão de poluentes durante o inverno.

Os fatores de enriquecimento (FE) foram calculados com base no elemento Al (traçador de solo) (LEE, 1999) (Figura 28 e Tabela A7). Os elementos com FE abaixo de 10 foram considerados como de origem de fontes crustais (não enriquecidos) e elementos com FE acima de 10, como de origem não crustal (anomalamente enriquecidos) (PEREIRA et al., 2007). Os valores de FE foram mais elevados que 10 para: Cr (exceto para a

campanha intensiva), Cu, Zn, As, Se, Cd, Sn, Tl, Pb e Bi; sugerindo que tais elementos podem ser atribuídos às fontes antrópicas neste sítio (emissões veiculares e industriais). Os elementos com valores mais baixos que 10 foram: K, Mn, Ni, Rb, Sr, Cs, Li, Mg, Ca, Fe, Co e Sr, atribuídos à ressuspensão do solo (DA ROCHA et al., 2012).



Figura 28. Fatores de enriquecimento para cada campanha (FE).

As correlações foram elevadas entre Al e as espécies Li, Mg, K, Ca, Mn, Fe, Rb e Sr na campanha extensiva (MP_{2,5}), com valores acima de 0,85. O alumínio também apresentou correlações altas com Li, Mg, K, Ca e Fe quando se considera MP_{2,5-10}, com valores de R acima de 0,70. As correlações foram fortes entre as espécies iônicas Cl⁻ e NO₃⁻ com Mg, Al, Ca e Fe na campanha extensiva coletada em MP_{2,5} (R > 0,70); algumas reações atmosféricas são esperadas entre espécies ácidas (HCl and HNO₃) e partículas alcalinas do solo (RAO et al., 2016). Os elementos Mg, Al, K, Sr e Fe tiveram correlações negativas com a umidade relativa do ar (R \leq -0,60), sugerindo que a umidade relativa do ar possa influenciar na concentração destas espécies na atmosfera.

4.3.4 Espécies carbonáceas e balanço de massa

As concentrações de espécies carbonáceas (OC e EC) foram mais elevadas na campanha intensiva do que na extensiva (MP_{2,5}), com valores médios de 10,2 μ g m⁻³ para OC e 7,0 μ g m⁻³ para EC (Figura 29 e Tabela A8). Contudo, a diferença de concentrações médias de espécies carbonáceas entre as campanhas não foi estatisticamente significativa.



Figura 29. Concentrações de OC e EC para as campanhas realizadas em São Paulo (2014). Adaptado de PEREIRA et al. (2017b).

As razões OC/EC foram de 1,5, 1,7, e 1,8 para as campanhas, intensiva, e extensivas $MP_{2,5}$ e MP_{10} , respectivamente. Apesar da diferença nas concentrações de OC e EC, as razões OC/EC foram similares nas campanhas, o que pode ser um indicativo que as fontes de OC e EC são similares ao longo do ano. As razões menores que 1 são características de emissões veiculares locais, enquanto valores entre 1,8 e 3,7 são encontrados para sítios urbanos de fundo (*background*) AMATO et al. (2016), com maior contribuição de OC secundário (PIO et al., 2011). Os valores encontrados para OC/EC nas
campanhas de 2014 podem ser atribuídos a uma mistura da contribuição de emissões veiculares e da formação de aerossóis orgânicos secundários.

A matéria particulada orgânica total (MOT) representou 36, 36 e 28 % do total de material particulado para as campanhas, intensiva, e extensivas MP_{2,5} e MP₁₀, respectivamente (Figura 30). O balanço de massa foi determinado considerando os elementos traço como se todos existissem na forma de óxidos (ALVES et al., 2015): Li₂O, MgO, Al₂O₃, K₂O, CaO, Cr₂O₃, MnO₂, Fe₂O₃, CoO, NiO, Cu₂O, ZnO, As₂O₃, SeO₂, Rb₂O, SrO, CdO, SnO₂, Cs₂O, Tl₂O₃, PbO, Bi₂O₃ e SiO₂. A parte não identificada foi de 6, 15 e 26 % para as campanhas, intensiva (MP_{2,5}), e extensivas (MP_{2,5} e MP₁₀), respectivamente. Essa parte do material particulado pode ser atribuída à água adsorvida ou ao fato de que espécies importantes como os carbonatos e silício não foram determinadas, similar ao observado no estudo de PIO et al. (2013).



Figura 30. Balanço de massa para as campanhas realizadas em São Paulo (2014).

Como observado para a campanha intensiva de 2013, as espécies carbonáceas se correlacionaram bem na campanha extensiva (MP_{2,5}), com valores acima de 0,8; a alta correlação sugere uma fonte primária dominante para OC no sítio estudado (AURELA et al., 2011; KUMAR; ATTRI, 2016). A cidade de São Paulo é fortemente impactada por emissões veiculares, apesar da influência da queima de biomassa nos meses de redução de

chuvas (PEREIRA et al., 2017a). As correlações entre as espécies carbonáceas foram altas com as espécies gasosas emitidas por fontes veiculares (NO_x e CO) (R > 0,85, MP_{2,5}). O OC também se correlacionou bem com elementos crustais (Mg e Al) e o snm-K⁺ (R > 0,80 em MP_{2,5}), o que sugere uma associação com a ressuspensão de poeira e uma possível influência da queima de biomassa.

4.3.5 Concentrações de HPA e derivados

As concentrações de HPA, nitro- e oxi-HPA para 2014 estão apresentadas na Tabela 19. A concentração de HPA total foi mais elevada na campanha intensiva do que na extensiva (MP_{2,5}), 23,3 e 18,4 ng m⁻³ respectivamente. A concentração de HPA total em MP₁₀ para a campanha extensiva foi de 24,3 ng m⁻³. A concentração mais baixa de HPA total foi de 2,6 ng m⁻³ na campanha extensiva (MP_{2,5}), e a mais alta, de 115,3 ng m⁻³, na campanha extensiva coletando MP₁₀.

Os valores de HPA total médios foram similares aos obtidos em estudos anteriores no mesmo sítio; 25,9 ng m⁻³ em MP₁₀ na campanha intensiva realizada no inverno de 2008 (VASCONCELLOS et al., 2011a) e 27,4 ng m⁻³ para MP₁₀, na campanha intensiva de inverno de 2003 (VASCONCELLOS et al., 2011b) e maiores do que nas campanhas de 2013 e 2012 realizadas em MP₁₀ (8,7 e 8,2 ng m⁻³, respectivamente) (PEREIRA et al., 2017a). As concentrações médias de HPA totais em um estudo realizado em túneis em São Paulo foram de 56 ng m⁻³ no Túnel Maria Maluf (veículos pesados) e 45 ng m⁻³ no Túnel Jânio Quadros (veículos leves) (BRITO et al., 2013).

| Espécies | CI MP _{2,5} | CE MP _{2,5} | CE MP ₁₀ |
|------------------|---------------------------|---|---------------------|
| $(ng m^{-3})$ | Méd (Mín–Máx) | Méd (Mín–Máx) | Méd (Mín–Máx) |
| Naf | 0,30 (0,17–0,77) | 0,36 (0,02–0,77) | 0,41 (0,09–0,81) |
| Aci | 0,09 (0,06–0,12) | 0,10 (0,03–0,19) | 0,12 (0,05–0,34) |
| Ace | 0,03 (0,02–0,08) | 0,05 (0,02–0,16) | 0,07 (0,02-0,23) |
| Flu | 0,27 (0,15–1,03) | 0,31 (0,06–1,44) | 0,51 (0,10–1,75) |
| Fen | 0,65 (0,30–2,48) | 0,74 (0,12–3,55) | 1,28 (0,28–4,08) |
| Ant | 0,17 (0,10-0,44) | 0,16 (0,06–0,60) | 0,25 (0,08–0,67) |
| Flt | 0,48 (0,21–0,86) | 0,53 (0,06–1,40) | 0,73 (0,19–2,21) |
| Pir | 0,52 (0,20 -0 ,99) | 0,54 (0,07–1,54) | 0,71 (0,19–2,45) |
| BaA | 1,0 (0,3–2,4) | 0,9 (0,1–4,8) | 1,2 (0,3–5,9) |
| Cri | 1,8 (0,5–4,4) | 1,6 (0,3–5,7) | 2,1 (0,5–10,5) |
| BbF | 3,0 (0,9–6,1) | 2,3 (0,5–6,4) | 3,0 (0,7–13,3) |
| BkF | 2,5 (0,6–5,2) | 1,9 (0,2–7,4) | 2,5 (0,4–11,8) |
| BeP | 2,8 (0,6–6,1) | 2,2 (0,3–7,3) | 2,8 (0,5–14,4) |
| BaP | 2,3 (0,4–5,5) | 1,6 (0,2–7,6) | 2,0 (0,3–12,5) |
| Per | 0,35 (0,04–0,79) | 0,27 (<ld-1,27)< th=""><th>0,38 (0,05–1,90)</th></ld-1,27)<> | 0,38 (0,05–1,90) |
| InP | 2,9 (0,6–6,0) | 1,8 (0,3–6,3) | 2,4 (0,4–13,2) |
| DBA | 0,8 (0,1–2,3) | 0,6 (0,0–2,0) | 0,9 (0,0–5,1) |
| BPe | 2,4 (0,5–4,8) | 1,6 (0,2–5,5) | 2,1 (0,4–10,5) |
| Cor | 1,0 (0,1–2,4) | 0,7 (0,0–2,4) | 0,9 (0,1–5,2) |
| Total | 23,3 (6,0–48,8) | 18,4 (2,6–61,6) | 24,3 (5,4–115,3) |
| BaPE | 3,4 (0,6–8,0) | 2,4 (0,3–10,5) | 3,2 (0,5–18,3) |
| Total HPA/OC (%) | 0,23 | 0,27 | 0,31 |
| ΣΗΡΑΙ/ΣΗΡΑΡ | 0,32 | 0,41 | 0,43 |
| Flt/(Flt+Pir) | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| BaA/Cri | 0,5 | 0,6 | 0,5 |
| InP/(InP+BPe) | 0,5 | 0,5 | 0,5 |
| BaP/(BaP+BeP) | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| BPe/BaP | 1 | 1 | 1 |

Tabela 19. HPA determinados para as campanhas realizadas em São Paulo (2014)

As concentrações totais de HPA representaram 0,23, 0,27 e 0,31 % do OC para as campanhas, intensiva (MP_{2,5}) e as extensivas (MP_{2,5} e MP₁₀). Tais espécies representam uma pequena fração do carbono orgânico, porém essas espécies estão entre os constituintes mais carcinogênicos e mutagênicos do aerossol. O BbF foi o HPA mais abundante em todas as campanhas; as porcentagens de BbF sobre os HPA totais foram de respectivamente, 13, 12 e 12 %. BbF, BkF e BaP possuem propriedades carcinogênicas já relatadas em outros estudos (BOSTRÖM et al., 2002; RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008; ZHANG et al., 2009a). O BbF também estava entre os HPA mais abundantes no estudo realizado no Túnel Jânio Quadros, impactado por emissões de veículos leves (BRITO et al., 2013).

As concentrações de DBA foram de 0,8, 0,6 e 0,9 ng m⁻³ para as campanhas, intensiva (MP_{2,5}) e as extensivas (MP_{2,5} e MP₁₀); mais baixas do que em estudos anteriores realizados na cidade de São Paulo (campanhas de verão de 2007 e inverno de 2008, nas quais foram observados em ambas valores de 1,5 ng m⁻³), o composto já foi associado às emissões estacionárias (FANG et al., 2004; VASCONCELLOS et al., 2010).

As correlações foram altas entre todos HPA mais pesados do que o fluoranteno (R > 0,80), o que sugere fontes diferentes para os HPA com massas moleculares mais baixas. A maioria dos HPA mais pesados foram correlacionados negativamente com as temperaturas; a condensação dos compostos orgânicos no aerossol é influenciada pelas temperaturas mais baixas (BANDOWE et al., 2014). O coroneno, um HPA considerado um marcador da queima de combustível (RAVINDRA et al., 2006), teve boas correlações com espécies de origem veicular como Cu, além de CO e NO_x (R > 0,70).

O BaP, um HPA conhecido por seu alto potencial carcinogênico, foi encontrado em maiores concentrações na campanha intensiva de 2014, com valores máximos de 5,5, 7,6 e 12,5 ng m⁻³ para as campanhas, intensiva (MP_{2,5}) e as extensivas coletadas em MP_{2,5} e MP₁₀, respectivamente. Nos estudos em túneis a sua presença foi associada com a contribuição das emissões de veículos leves, atingindo um valor máximo de 6,7 ng m⁻³ (BRITO et al., 2013). A OMS recomenda valores abaixo de 1 ng m⁻³ (WHO, 2000).

A razão diagnóstica BaP/(BaP+BeP) se relaciona com a fotólise das espécies presentes no aerossol. A maior parte das emissões de HPA locais ou recentes apresentam concentrações semelhantes de BeP e BaP, entretanto o BaP é mais propenso a sofrer fotólise ou oxidação (OLIVEIRA et al., 2011). A média BaP/(BaP+BeP) foi de 0,4 para as campanhas de 2014; a razão foi ligeiramente menor do que o índice obtido na campanha

intensiva 2013 (~ 0,5), contudo ainda muito próximo ao valor de 0,5; sugerindo fontes locais para os HPA observados no sítio.

As razões Flt/(Flt+Pir) e InP/(InP+BPe) são menos influenciadas por oxidações atmosféricas, conforme a revisão de TOBISZEWSKI; NAMIEŚNIK, (2012). A razão Flt/(Flt+Pir) esteve próxima de 0,5 para todas campanhas de 2014; na faixa característica para a queima de combustíveis fósseis (0,4-0,5) (DE LA TORRE-ROCHE; LEE; CAMPOS-DÍAZ, 2009).

A razão InP/(InP+BPe) foi de 0,5 nas campanhas de 2014; similar ao obtido no estudo realizado no Túnel Jânio Quadros (0,55), impactado por veículos leves. As razões médias de BaA/Cri variaram entre 0,5 e 0,6 nas campanhas de 2014; também similar ao obtido no Túnel Jânio Quadros (0,48) no estudo realizado por BRITO et al. (2013). A razão BaA/(BaA+Cri) é mais sensível à fotodegradação (TOBISZEWSKI; NAMIESNIK, 2012), no entanto, é possível considerar que a fotodegradação não foi significativa devido à proximidade à fonte de emissão (tráfego local no campus e na Marginal Pinheiros). Todas as razões sugeriram uma maior contribuição de veículos leves para os HPA no local.

É possível observar em todas as campanhas, maiores concentrações dos HPA de maior massa molecular; o predomínio dos HPAP está ligado a emissão pelas frotas com predomínio de veículos leves (MARR et al., 1999). As razões ΣHPAL/ΣHPAP foram consideravelmente baixas em todas as campanhas, com predominância de HPAP. Sabe-se que HPAL estão em sua maior parte na fase gasosa e HPAP, no material particulado (BI et al., 2003; DUAN et al., 2007; AGUDELO-CASTAÑEDA; TEIXEIRA, 2014). Desta forma, os HPAP são encontrados predominantemente na fase particulada devido a uma menor pressão de vapor que HPAL. Os HPAL são mais associados às emissões de veículos

a diesel, enquanto os HPAP são predominantemente emitidos por veículos à gasolina (MIGUEL et al., 1998; CHEN; HU; ZHONG, 2013; CUI et al., 2016).

A razão entre BPe e BaP foi de 1 para todas as campanhas realizadas em 2014, similar à observada em estudos com veículos brasileiros leves a diesel (1,13) (DE ABRANTES; DE ASSUNÇÃO; PESQUERO, 2004) e também à encontrada em uma campanha realizada em São Paulo (1,11), em um período entre fevereiro e maio de 1994 (DE MARTINIS et al., 2002).

Os valores para o índice benzo(a)pireno equivalente (BaPE) variaram entre 0,6 e 8,0 ng m⁻³ para a campanha intensiva em MP_{2,5}, e entre 0,3 e 10,5 ng m⁻³ para a campanha extensiva em MP_{2,5}; a média de BaPE para a campanha intensiva foi consideravelmente mais elevada do que na extensiva em 2014 (3,4 e 2,4 ng m⁻³, respectivamente). Na campanha extensiva (MP₁₀) este índice variou entre 0,5 e 18,3 ng m⁻³, um valor máximo ainda maior do que o valor máximo obtido em 2008, de 12,1 ng m⁻³ (VASCONCELLOS et al., 2011a). Os valores médios para BaPE em MP₁₀ no local foram de 1,9 e 3,7 ng m⁻³ nas campanhas intensivas de, respectivamente, 2007 (estação chuvosa) e 2008 (estação seca); em áreas florestais no estado de São Paulo o valor pode ser baixo como 0,1 ng m⁻³ (VASCONCELLOS et al., 2010). Vale ressaltar que valores de BaPE acima de 1 ng m⁻³ são considerados preocupantes para a saúde (YASSAA et al., 2001).

Mais de 70 % das amostras na campanha extensiva de 2014 em MP_{10} tiveram índices BaPE superiores a 1 ng m⁻³, o que pode ser atribuído ao fato de que 2014 foi um ano relativamente seco, com uma precipitação anual de 13 % abaixo da média (Figura A2) (IAG, 2014).

Os valores do índice de risco de câncer de pulmão ao longo da vida (RCPV) estão representados na Figura 31. Os valores estiveram todos acima de 10⁻⁴, sendo considerados

como de alto risco (CHEN; LIAO, 2006; DE OLIVEIRA GALVÃO et al., 2018) e ficou evidente um aumento dos valores durante a campanha intensiva. Os nitro-HPA carcinogênicos (1-NPir, 4-NPir e 6-NCri) não foram incluídos por estarem abaixo do limite de detecção na maior parte das amostras da campanha extensiva.



Figura 31. Riscos de câncer de pulmão (RCPV) para campanhas realizadas em São Paulo. Adaptado de PEREIRA et al. (2017b).

O DBA apresentou as maiores contribuições para o potencial carcinogênico e o BaP para o potencial mutagênico. Em todas as campanhas, os valores observados foram mais elevados do que os observados na Amazônia (período de queima de biomassa) (DE OLIVEIRA ALVES et al., 2015); estudos realizados em diferentes épocas do ano em áreas urbanas como Nova York e Madrid mostraram riscos carcinogênicos dentro do recomendado por agências ambientais e de saúde (JUNG et al., 2010; MIRANTE et al., 2013).

Os derivados nitro- e oxi-HPA em grande parte não foram detectados pela técnica empregada na UFBA, alguns compostos não foram detectados em nenhuma campanha. Algumas modificações na técnica permitiriam a melhoria na detecção e precisão da determinação. A principal modificação seria o recolhimento do extrato e secagem, para posterior reconcentração, para determinação dos compostos menos concentrados. 2-NFlu, e 2-NBF estavam entre os nitro-HPA de concentrações mais elevadas (Tabela 20); 2-NFlu é um componente importante do escape de diesel e é conhecido como um nitro-HPA carcinogênico (DRAPER, 1986; FUJIMOTO et al., 2003).

| | CLMD | | CE MD |
|----------------------|--|--|--------------------------------------|
| Especies | $CI MP_{2,5}$ | $CE MP_{2,5}$ | $CE MP_{10}$ |
| (ng m [°]) | Med (Min–Max) | Med (Min–Max) | Med (Min–Max) |
| 1-NNaf | <ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<> | <ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<> | <ld< th=""></ld<> |
| 1-Metil-4-NNaf | <ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<> | <ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<> | <ld< th=""></ld<> |
| 2-NNaf | <ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<> | <ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<> | <ld< th=""></ld<> |
| 2-NBF | 0,56 (<ld-1,36)< th=""><th>0,56 (<ld-1,36)< th=""><th>1,23 (0,47–2,47)</th></ld-1,36)<></th></ld-1,36)<> | 0,56 (<ld-1,36)< th=""><th>1,23 (0,47–2,47)</th></ld-1,36)<> | 1,23 (0,47–2,47) |
| 1-Metil-5-NNaf | 0,18 (<ld-0,28)< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld-0,28)<> | <ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<> | <ld< th=""></ld<> |
| 1-Metil-6-NNaf | 0,36 (<ld-0,40)< th=""><th>0,27 (<ld-0,41)< th=""><th>0,29 (<ld-0,86)< th=""></ld-0,86)<></th></ld-0,41)<></th></ld-0,40)<> | 0,27 (<ld-0,41)< th=""><th>0,29 (<ld-0,86)< th=""></ld-0,86)<></th></ld-0,41)<> | 0,29 (<ld-0,86)< th=""></ld-0,86)<> |
| 2-Metil-4-NNaf | 0,45 (<ld-0,45)< th=""><th>0,36 (<ld-0,44)< th=""><th>0,42 (<ld-1,26)< th=""></ld-1,26)<></th></ld-0,44)<></th></ld-0,45)<> | 0,36 (<ld-0,44)< th=""><th>0,42 (<ld-1,26)< th=""></ld-1,26)<></th></ld-0,44)<> | 0,42 (<ld-1,26)< th=""></ld-1,26)<> |
| 3-NBF | 0,60 (0,48–0,88) | 0,52 (<ld-0,87)< th=""><th>0,55 (<ld-1,58)< th=""></ld-1,58)<></th></ld-0,87)<> | 0,55 (<ld-1,58)< th=""></ld-1,58)<> |
| 4-NBF | <ld< th=""><th><ld< th=""><th>0,18 (<ld-0,41)< th=""></ld-0,41)<></th></ld<></th></ld<> | <ld< th=""><th>0,18 (<ld-0,41)< th=""></ld-0,41)<></th></ld<> | 0,18 (<ld-0,41)< th=""></ld-0,41)<> |
| 5-NAce | <ld< th=""><th><ld< th=""><th>0,20 (<ld-0,52)< th=""></ld-0,52)<></th></ld<></th></ld<> | <ld< th=""><th>0,20 (<ld-0,52)< th=""></ld-0,52)<></th></ld<> | 0,20 (<ld-0,52)< th=""></ld-0,52)<> |
| 2-NFlu | 0,98 (0,78–1,39) | 0,99 (0,38–1,56) | 1,09 (0,54–1,79) |
| 2-NFen | 0,43 (0,30–0,67) | 0,51 (0,19–1,40) | 0,61 (<ld-1,80)< th=""></ld-1,80)<> |
| 3-NFen | 0,43 (<ld-0,46)< th=""><th>0,44 (<ld-0,68)< th=""><th>0,47 (<ld-1,11)< th=""></ld-1,11)<></th></ld-0,68)<></th></ld-0,46)<> | 0,44 (<ld-0,68)< th=""><th>0,47 (<ld-1,11)< th=""></ld-1,11)<></th></ld-0,68)<> | 0,47 (<ld-1,11)< th=""></ld-1,11)<> |
| 9-NFen | 0,62 (<ld-0,64)< th=""><th>0,52 (<ld-0,64)< th=""><th>0,55 (<ld-0,82)< th=""></ld-0,82)<></th></ld-0,64)<></th></ld-0,64)<> | 0,52 (<ld-0,64)< th=""><th>0,55 (<ld-0,82)< th=""></ld-0,82)<></th></ld-0,64)<> | 0,55 (<ld-0,82)< th=""></ld-0,82)<> |
| 2-Nant | 0,66 (<ld-0,80)< th=""><th>0,56 (<ld-0,80)< th=""><th>0,61 (<ld-0,88)< th=""></ld-0,88)<></th></ld-0,80)<></th></ld-0,80)<> | 0,56 (<ld-0,80)< th=""><th>0,61 (<ld-0,88)< th=""></ld-0,88)<></th></ld-0,80)<> | 0,61 (<ld-0,88)< th=""></ld-0,88)<> |
| 9-Nant | 0,44 (<ld-0,57)< th=""><th>0,42 (<ld-0,69)< th=""><th>0,46 (<ld-1,15)< th=""></ld-1,15)<></th></ld-0,69)<></th></ld-0,57)<> | 0,42 (<ld-0,69)< th=""><th>0,46 (<ld-1,15)< th=""></ld-1,15)<></th></ld-0,69)<> | 0,46 (<ld-1,15)< th=""></ld-1,15)<> |
| 2-NFlt | 1,19 (<ld-1,35)< th=""><th>0,98 (<ld-1,25)< th=""><th>1,02 (<ld-1,43)< th=""></ld-1,43)<></th></ld-1,25)<></th></ld-1,35)<> | 0,98 (<ld-1,25)< th=""><th>1,02 (<ld-1,43)< th=""></ld-1,43)<></th></ld-1,25)<> | 1,02 (<ld-1,43)< th=""></ld-1,43)<> |
| 3-NFlt | 1,45 (<ld-1,48)< th=""><th>1,05 (<ld-1,48)< th=""><th>1,02 (<ld-1,11)< th=""></ld-1,11)<></th></ld-1,48)<></th></ld-1,48)<> | 1,05 (<ld-1,48)< th=""><th>1,02 (<ld-1,11)< th=""></ld-1,11)<></th></ld-1,48)<> | 1,02 (<ld-1,11)< th=""></ld-1,11)<> |
| 1-NPir | 0,98 (<ld-1,12)< th=""><th>0,73 (<ld-0,88)< th=""><th>0,79 (<ld-1,28)< th=""></ld-1,28)<></th></ld-0,88)<></th></ld-1,12)<> | 0,73 (<ld-0,88)< th=""><th>0,79 (<ld-1,28)< th=""></ld-1,28)<></th></ld-0,88)<> | 0,79 (<ld-1,28)< th=""></ld-1,28)<> |
| 2-NPir | 0,94 (<ld-0,99)< th=""><th>0,76 (<ld-0,99)< th=""><th>0,78 (<ld-1,27)< th=""></ld-1,27)<></th></ld-0,99)<></th></ld-0,99)<> | 0,76 (<ld-0,99)< th=""><th>0,78 (<ld-1,27)< th=""></ld-1,27)<></th></ld-0,99)<> | 0,78 (<ld-1,27)< th=""></ld-1,27)<> |
| 4-NPir | 1,61 (<ld-1,67)< th=""><th>1,27 (<ld-1,34)< th=""><th>1,28 (<ld-1,72)< th=""></ld-1,72)<></th></ld-1,34)<></th></ld-1,67)<> | 1,27 (<ld-1,34)< th=""><th>1,28 (<ld-1,72)< th=""></ld-1,72)<></th></ld-1,34)<> | 1,28 (<ld-1,72)< th=""></ld-1,72)<> |
| 7-NBaA | 1,19 (<ld-1,34)< th=""><th>0,91 (<ld-1,06)< th=""><th>1,01 (<ld-1,67)< th=""></ld-1,67)<></th></ld-1,06)<></th></ld-1,34)<> | 0,91 (<ld-1,06)< th=""><th>1,01 (<ld-1,67)< th=""></ld-1,67)<></th></ld-1,06)<> | 1,01 (<ld-1,67)< th=""></ld-1,67)<> |
| 6-NCri | <ld< th=""><th>0,60 (<ld-0,67)< th=""><th>0,69 (0,58–1,10)</th></ld-0,67)<></th></ld<> | 0,60 (<ld-0,67)< th=""><th>0,69 (0,58–1,10)</th></ld-0,67)<> | 0,69 (0,58–1,10) |
| 3-NBA | <ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<> | <ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<> | <ld< th=""></ld<> |
| 6-NBaP | <ld< th=""><th><ld< th=""><th>1,01 (<ld-1,19)< th=""></ld-1,19)<></th></ld<></th></ld<> | <ld< th=""><th>1,01 (<ld-1,19)< th=""></ld-1,19)<></th></ld<> | 1,01 (<ld-1,19)< th=""></ld-1,19)<> |
| 1-NBeP | <ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<> | <ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<> | <ld< th=""></ld<> |
| 3-NBeP | <ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<> | <ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<> | <ld< th=""></ld<> |
| 2-NFlt /1-NPir | 1,3 | 1,3 | 1,3 |
| 1,4-BQ | <ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<> | <ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<> | <ld< th=""></ld<> |
| 1,4-NQ | 0,5 (0,4–0,7) | 0,4 (0,3–0,7) | 0,5 (0,3–1,1) |
| 1,2-NQ | <ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<> | <ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<> | <ld< th=""></ld<> |
| 9,10-AQ | 1,6 (0,8–3,7) | 2,5 (0,3-8,0) | 2,6 (0,4–10,9) |
| 9,10-FQ | <ld< th=""><th><ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<></th></ld<> | <ld< th=""><th><ld< th=""></ld<></th></ld<> | <ld< th=""></ld<> |

Tabela 20. Derivados de HPA determinados para as campanhas realizadas em São Paulo
(2014).

As concentrações de 2-NFlt foram de 1,19 ng m⁻³ para a campanha intensiva $(MP_{2,5})$, de 0,98 e 1,02 ng m⁻³ para as extensivas $MP_{2,5}$ e MP_{10} . Em um estudo realizado em uma região rural em São Paulo (período de queima de cana-de-açúcar), o 2-NFlt teve concentrações médias de 0,20 e 0,98 ng m⁻³ para o período do dia e da noite, respectivamente; o aumento de sua concentração à noite naquele estudo foi relacionado com reações entre Flt e radicais NO₃ (SOUZA et al., 2014b). O 2-NFlt, composto formado fotoquimicamente, teve correlação moderada com Flt (R = 0,40); a espécie pode ser produzida a partir de reações entre Flt gasoso e NO₂ (ALBINET et al., 2008).

O 1-NPir, marcador de emissão de veículo a diesel (SOUZA et al., 2014b) teve valores de 0,98 ng m⁻³ para a campanha intensiva (MP_{2,5}), 0,73 e 0,79 ng m⁻³, para as campanhas extensivas MP_{2,5} e MP₁₀. As razões 2-NFlt/1-NPir estiveram próximas de 1; razões mais baixas que 5 podem indicar a predominância de emissão primária de nitro-HPA (RINGUET et al., 2012); é importante ressaltar que ambos compostos não foram detectados em grande parte das amostras.

O composto 9,10-AQ foi o oxi-HPA mais abundante e pode ser emitido de forma direta ou formado secundariamente. Um estudo recente mostrou que este composto pode ser formado a partir da reação heterogênea entre o NO_2 e Ant adsorvido em partículas de NaCl (sal marinho) (CHEN; ZHU, 2014); uma correlação moderada foi observada entre 9,10-AQ e Ant (R = 0,54).

4.3.6 Concentrações de monossacarídeos

As concentrações mais elevadas de traçadores da queima de biomassa, com valores médios de 509, 45 e 33 ng m⁻³ para levoglucosano, manosano e galactosano,

respectivamente, foram observadas na campanha intensiva (MP_{2,5}), durante o período de queima de biomassa (Figura 32 e Tabela A9). Nesse período 1364 focos de incêndio foram observados no estado de São Paulo (INPE, 2014). Em 65 % dos dias de amostragem as trajetórias de massas de ar passaram por regiões com registro de queimadas.



Figura 32. Concentrações de traçadores de queima de biomassa para as campanhas realizadas em São Paulo (2014). Adaptado de PEREIRA et al. (2017b).

A concentração de levoglucosano obtida na campanha intensiva ($MP_{2,5}$) foi mais elevada do que as observadas nas campanhas intensivas de 2013 e 2012, quando amostras de MP_{10} foram coletadas (474 e 331 ng m⁻³) (CAUMO; CLAEYS; MAENHAUT, 2016; PEREIRA et al., 2017a), e foram duas vezes mais elevadas do que na campanha intensiva de 2008 (284 ng m⁻³), coletada em $MP_{2,5}$ (SOUZA et al., 2014a).

As concentrações mais elevadas desses traçadores de queima de biomassa foram encontradas no dia 01 de julho (concentração média de LEV = 1263 ng m⁻³). Naquele dia

cerca de 100 pontos de queima foram observados (INPE, 2014) no estado de São Paulo e as trajetórias passaram pelo oeste e noroeste do estado (Figura 33A) onde a maior parte dos focos foi observada. No mesmo dia de amostragem focos de incêndio foram observados mesmo dentro dos limites do município, possivelmente relacionados à queima de resíduos urbanos.



Figura 33. Trajetórias de massas de ar (500, 1500 e 3000 m acima do nível do solo) para os dias (A) 01 de julho e (B) 13 de julho. Adaptado de PEREIRA et al. (2017b).

No dia 12 de julho, as massas de ar passaram pelo oceano Atlântico antes de atingir o sítio. No mesmo período, o MP_{2,5} e as concentrações de traçadores de queima de biomassa foram reduzidos. A Figura 33B apresenta as trajetórias para o dia 13 de julho. Algumas das concentrações mais baixas de levoglucosano (80 e 74 ng m⁻³) e MP_{2,5} (28 e 26 μ g m⁻³) da campanha foram observadas nos dias 12 e 13 de julho, respectivamente.

As razões LEV/MAN foram próximas de 11 para a campanha intensiva (MP_{2,5}), e de 10 e 11 para as campanhas extensivas (MP_{2,5} e MP₁₀); similares ao obtido no estudo realizado com emissões da queima de cana-de-açúcar em câmara LEV/MAN = 10) (HALL et al., 2012) e ao observado para a campanha intensiva de 2013 (LEV/MAN = 12) (PEREIRA et al., 2017a). As razões snm-K⁺/LEV foram de 1,6, 1,4 e 1,3, respectivamente; essas razões são similares às observadas na campanha intensiva de 2013 (1,4), atribuídas a uma combinação de processos de queima com e sem chama (KUNDU et al., 2010; PEREIRA et al., 2017a). A queima de combustão com chama já foi observada como predominante no caso das folhas de cana-de-açúcar (HALL et al., 2012; URBAN et al., 2016).

As correlações entre potássio e os monossacarídeos (LEV e MAN) na campanha extensiva (MP_{2,5}) foram altas (R > 0,8), o que sugere que o potássio no MP_{2,5} esteve associado à queima de biomassa ao longo do ano. O potássio da fração grossa é mais associada às fontes de solo e não apresentou uma correlação forte com o levoglucosano. A queima local de biomassa também pode afetar este sítio; alguns restaurantes utilizam lenha em fornos (pizzarias e churrascarias) (KUMAR et al., 2016), e a queima de lixo e resíduos também ocorre em alguns pontos da cidade.

Foram observadas correlações moderadas entre o cloreto e os traçadores da queima de biomassa (LEV e MAN, R > 0,6) na campanha extensiva (MP_{2,5}); o cloreto também é um produto da queima de biomassa, sendo emitido na forma de KCl (ALLEN; CARDOSO; DA ROCHA, 2004), além de também ser emitido como HCl na queima de lixo (CALVO et al., 2013). As espécies carbonáceas apresentaram altas correlações com os monossacarídeos, com R acima de 0,7, na campanha extensiva (MP_{2,5}), sugerindo que essas espécies podem estar associadas à queima de biomassa, como observado para campanha intensiva de 2013.

4.3.7 Distribuição de espécies em partículas finas e grossas – Campanha extensiva

A Figura 34 apresenta a porcentagem de espécies químicas na fração fina (MP_{2,5}) e na fração grossa (MP_{2,5-10}) para as campanhas extensivas de 2014 (Tabela A10). Os traçadores de queima de biomassa estão presentes principalmente no MP_{2,5} (levoglucosano e manosano em mais de 75 %). Neste estudo, 73 % da massa de potássio estava em MP_{2,5}, que pode ser atribuído a emissões de queima da biomassa no sítio; o potássio na fração grossa está mais ligado à ressuspensão de poeira do solo (VASCONCELLOS et al., 2011a; SOUZA et al., 2014a).



Figura 34. Fração das espécies químicas no material particulado fino e no grosso. Adaptado de PEREIRA et al. (2017b).

Em um estudo realizado em uma região agroindustrial no interior de São Paulo entre 58 e 83 % do levoglucosano estava presente em partículas de tamanho inferior a 1,5 µm (URBAN et al., 2014), semelhante ao observado em outros estudos realizados no estado de São Paulo e na Amazônia (SCHKOLNIK et al., 2005; DECESARI et al., 2006; URBAN et al., 2012). A predominância de traçadores de queima de biomassa em MP_{2,5} no sítio também pode ser explicada pelo transporte de longa distância desse tipo de fonte de aerossol para São Paulo (NIEMI et al., 2009).

O coroneno e o cobre, espécies relacionadas às emissões veiculares (RAVINDRA et al., 2006; BRITO et al., 2013), estiveram predominantemente na fração fina (73 e 61 %, respectivamente). Mais de 50 % de ferro e cálcio (elementos crustais) foram observados na moda grossa. Um estudo realizado em uma área urbana na Grécia relacionou fontes tais como a queima de biomassa e combustão de óleo à fração fina (MP₂) e fontes de ressuspensão do solo à fração grossa (MP₂₋₁₀) (KARANASIOU; SISKOS; ELEFTHERIADIS, 2009).

O sulfato foi predominante na fração fina (66 %). Sulfato também foi encontrado predominantemente na moda fina em um estudo anterior realizado em São Paulo entre 1997 e 1998 e sua formação foi atribuída à conversão gás-partícula do SO₂ emitido pelos veículos (CASTANHO; ARTAXO, 2001). O amônio foi o íon com maior predominância na fração fina (~80 % da massa do material particulado). A predominância de amônio e sulfato no MP_{2,5} pode ser atribuída à formação de (NH₄)₂SO₄. Metade do nitrato estava na fração grossa, o que pode ser atribuído às reações heterogêneas de HNO₃ com partículas do solo (TANG et al., 2016); o nitrato da fração fina é muitas vezes encontrado na forma de nitrato de amônio, um sal instável em temperaturas mais elevadas (MAENHAUT et al., 2008).

Cerca de 50 % do cloreto e o sódio estavam na fração grossa; essas espécies são parcialmente relacionadas ao aerossol marinho e são mais frequentemente observadas na fração grossa, como observado no estudo realizado em sítios urbanos no Rio de Janeiro (GODOY et al., 2009). O cloreto presente no material particulado fino também pode ser emitido pela queima de biomassa (ALLEN; CARDOSO; DA ROCHA, 2004).

OC e EC, que estão principalmente relacionados às emissões veiculares em São Paulo, estão em sua maior parte na fração fina (82 e 86 %). O BaP estava predominantemente no MP_{2,5} (acima de 80 %); essa fração é capaz de se depositar na região traqueo-bronquial e alveolar do sistema respiratório humano, aumentando os riscos à saúde (SARIGIANNIS et al., 2015). De forma similar, As, Cd e Pb estavam predominantemente no MP_{2,5} (acima de 75 %), esses elementos têm efeitos carcinogênicos (BEHERA et al., 2015). Desta forma é possível observar um maior risco de carcinogenicidade para as partículas finas.

4.3.8 Fatoração de matriz positiva (PMF) e polar plots

A atribuição de fontes foi realizada com o modelo receptor PMF, incluindo todas as amostras (n = 78). Onze espécies foram consideradas como "fortes" ($SO_4^{2^-}$, snm-K⁺, Mg, Cr, Mn, Fe, Ni, Cd, Pb, OC e EC), seis foram consideradas como "fracas" (LEV, MAN, NO_3^- , NH_4^+ , Ca e Cu) e as concentrações de material particulado foram definidas como variável total. O resultado final foi obtido com um adicional de 25 % de incerteza de modelagem (PEREIRA et al., 2017b). As incertezas foram aumentadas para evitar o descarte das medidas com qualidade inferior; o procedimento foi realizado de acordo com PAATERO; HOPKE (2003). As soluções se mostraram estáveis e as mesmas fontes puderam ser identificadas na maioria das soluções geradas, com diferentes incertezas.

O número de amostras foi relativamente baixo para PMF, desta forma um número restrito de espécies químicas teve de ser escolhido. Algumas variáveis foram desconsideradas devido às suas colinearidades e redundâncias, uma vez que estas não propiciam mais informações a respeito das fontes. Os elementos já estudados previamente e atribuídos às fontes conhecidas em São Paulo foram priorizados.

Em algumas das execuções foi possível observar um perfil de aerossol marinho com Na^+ e Cl⁻, porém após a remoção destas espécies, os outros fatores foram melhorados. Os HPA foram primeiramente incluídos no modelo, porém esta inclusão criou um fator associado às condições meteorológicas, aumentando durante as estações secas, uma vez que as menores condições para dispersão no período favorecem o acúmulo de HPAP em partículas suspensas (RAVINDRA et al., 2006; AGUDELO-CASTAÑEDA; TEIXEIRA, 2014). O levoglucosano foi configurado como "fraco", pois pode ser decomposto na atmosfera (PIO et al., 2008), manosano, devido a algumas concentrações abaixo do limite de detecção, e NO_3^- e NH_4^+ devido às suas instabilidades térmicas. Ca e Cu foram configurados como "fracos", para se obter um modelo de base convergente.

Soluções com três a oito fatores foram testadas e uma solução com cinco fatores foi a que apresentou o melhor resultado, com fatores que puderam ser bem interpretados. Uma solução com cinco fatores foi a que apresentou resultados mais significativos; os $Q_R e Q_T$ foram iguais a 367 e 413, respectivamente (Tabela A11). Algumas restrições foram aplicadas e as contribuições de Cu (traçador veicular) foram maximizadas manualmente para o fator veicular e, as do LEV e MAN (traçadores de queima de biomassa) foram maximizadas para o fator de queima de biomassa; obtendo uma melhor separação entre esses dois fatores (a mudança relativa do valor Q foi de 0,4 %). Os gráficos obtidos no software estão apresentados nas Figuras de A3A a A3K. Os perfis de fontes obtidos nas análises de PMF e a contribuição de cada fator sobre a massa de material particulado estão descritos na Figura 35:



Figura 35. (A) Perfil de espécies para cada fator (FS – Formação secundária, QB – Queima de biomassa, VE - Veicular, IN - Industrial e RS – Ressuspensão do solo (B) Contribuição de fontes para cada campanha. Adaptado de PEREIRA et al. (2017b).

O fator 1 apresentou um perfil marcado pelas espécies Mg, Ca e Fe, elementos anteriormente associados à ressuspensão do solo em DA ROCHA et al. (2012). O fator contabiliza 24,3 % para a campanha intensiva (MP_{2,5}), e 12,5 e 25,7 % para as campanhas

extensivas (MP_{2,5} e MP₁₀), respectivamente; sendo mais relevante para a campanha realizada em MP₁₀. Em alguns dos resultados, Li e Tl foram observados no fator solo, porém as espécies não foram consideradas no modelo final. A contribuição do fator solo aumentou com ventos vindos do noroeste, de velocidade do vento maior e reduziu com os ventos oriundos do sudeste (Figura 36); tal tendência já foi observada anteriormente por SÁNCHEZ-CCOYLLO; ANDRADE, (2002).



Figura 36. Polar plots para contribuições de fontes em São Paulo (ng m⁻³ e m s⁻¹). Ressuspensão do solo (RS), industrial (IN), veicular (VE), queima de biomassa (QB) e formação secundária (FS). Adaptado de PEREIRA et al. (2017b).

O fator de ressuspensão do solo também teve uma pequena contribuição de espécies veiculares como Cu e OC, atribuídas à ressuspensão de poeira das ruas pelo tráfego. Íons como snm-K⁺ e NO_3^- também estiveram associados ao fator solo; HNO₃ gasoso pode interagir com aerossol de origem do solo e formar nitratos no material particulado grosso (TANG et al., 2016). De acordo com o inventário anual da CETESB, uma contribuição de solo similar foi obtida para MP₁₀ (25 %) (CETESB, 2015).

Um estudo realizado em cidades no sul da Europa (projeto AIRUSE-LIFE) a poeira do solo foi observada como uma fonte significativa, representando de 2 a 7 % do $MP_{2,5}$ em sítios urbanos de fundo e sítios suburbanos e de 15 % em uma região de tráfego intenso. Para o MP_{10} as porcentagens chegaram de 7 a 12 %, e 19 %, respectivamente (AMATO et al., 2016).

O fator 2 apresentou um perfil marcado pelos elementos Ni, Pb e Cr, atribuídos às emissões industriais (CASTANHO; ARTAXO, 2001; BOUROTTE et al., 2011). O fator industrial teve contribuições relativamente baixas: 10,5, 9,7 e 9,5 % para as três campanhas, respectivamente. O fator pareceu aumentar com ventos do sudeste, que passam por regiões industriais próximas (sudeste da cidade), porém o perfil não é tão definido quanto o das demais fontes. O crescimento do número indústrias tem reduzido nos últimos anos e a influência veicular tem se tornado a principal fonte de poluentes atmosféricos no município (KUMAR et al., 2016).

O fator 3 ficou marcado por espécies tipicamente ligadas às emissões veiculares (predomínio de EC e Cu, além de OC e Fe) e representou as maiores contribuições para o material particulado; 30,9, 39,1 e 39,2 %, respectivamente. O fator teve uma distribuição relativamente constante quando se compara os períodos seco e chuvoso da campanha extensiva (MP₁₀). O Cu e o Fe já foram encontrados previamente em estudos em um túnel impactado por veículos leves (Túnel Jânio Quadros) em São Paulo; Cu é emitido com o desgaste de pastilhas de freio, aumentando em situações de congestionamento (MIRANDA et al., 2012; BRITO et al., 2013), e também pode ser encontrado no etanol.

O fator veicular aumentou com ventos provenientes do norte e do noroeste (que passam pela via expressa) e diminuiu com ventos do sudeste, como observado anteriormente em SÁNCHEZ-CCOYLLO; ANDRADE, (2002). O fator também

apresentou cargas de levoglucosano e manosano, notando-se uma dificuldade em separar os fatores veicular e queima de biomassa. Com ventos do noroeste, as duas fontes aumentaram, conforme observado nos *polar plots*. Os perfis de *polar plot* para as fontes veicular e de ressuspensão do solo apresentaram um padrão diferente, uma vez que o aerossol oriundo da ressusspensão do solo apresenta um diâmetro aerodinâmico maior (KARANASIOU; SISKOS; ELEFTHERIADIS, 2009) e sua contribuição aumenta com a velocidade do vento.

O fator 4 foi associado à queima de biomassa devido à presença de levoglucosano, manosano e snm-K⁺, além de OC e EC. A contribuição do fator foi maior na campanha intensiva (período de queima de cana-de-açúcar e de incêndios, 18,3 %), mas também foi observado nos outros períodos (11,6 e 7,6 % para as campanhas extensivas, $MP_{2,5}$ e MP_{10}), sugerindo outras fontes de queima de biomassa na cidade, como fogões a lenha em restaurantes (KUMAR et al., 2016). Vários pontos de incêndio foram registrados no estado de São Paulo na campanha intensiva, em alguns dias inclusive nas proximidades da cidade (INPE, 2014).

Na análise dos *polar plots* foi possível observar que o fator aumentou com ventos do noroeste do estado de São Paulo e diminuindo com os ventos do sudeste (de maior umidade) do mar. Os gases CO e NO_x tiveram altas correlações (R > 0,8) com fontes primárias, sendo correlacionados aos fatores veiculares e de queima de biomassa (Tabela A12). Esses gases estão relacionados às emissões veiculares (ALONSO et al., 2010) e as correlações com os fatores de queima de biomassa podem ser explicadas pelo fato de aumentarem com a mesma direção do vento.

O fator 5 foi atribuído à formação secundária de aerossóis e foi caracterizado pelas espécies NO_3^- , SO_4^{-2-} e NH_4^+ e também OC (carbono orgânico secundário). As

contribuições em relação ao material particulado foram de 15,9, 27,1 e 17,9 % para as campanhas, respectivamente. Em 2014, 78 % das emissões de NO_x e 43 % de SO_x na área metropolitana de São Paulo foram atribuídas à frota veicular (CETESB, 2015). Considerando que, em São Paulo, as fontes de SO_x e NO_x não apresentam grandes alterações ao longo do ano, isso poderia explicar a falta de variação do fator ao longo das estações do ano. O *polar plot* mostrou um perfil centralizado para o fator de formação secundária, cuja formação pareceu aumentar com velocidades mais baixas do vento, sugerindo um processo de formação secundária local.

Os *polar plots* apresentados na Figura 37 mostram que Na⁺ tende a aumentar com ventos mais fortes provenientes do mar, enquanto o íon Cl⁻ apresentou um padrão diferente. O cloreto do aerossol marinho pode ser eliminado após reações atmosféricas com espécies ácidas (WHITE, 2008; CALVO et al., 2013). Assim como o fator de queima de biomassa, o levoglucosano tende a aumentar com os ventos do noroeste. No entanto, é possível também observar fontes locais para esta espécie, uma vez que também foi observado em condições de vento de baixa velocidade.

As espécies formadas secundariamente, como NO_3^- e SO_4^{2-} , tiveram um perfil centralizado, aumentando com uma menor velocidade do vento. Sugere-se também que EC, Cri e Cor sejam majoritariamente de fontes locais, emissões veiculares (RAVINDRA; SOKHI; VAN GRIEKEN, 2008; ALVES et al., 2016a). Por outro lado, Flt (HPA leve) pareceu ter sido influenciado por diferentes massas de ar, sugerindo diferentes fontes. É interessante observar que o metilsulfonato (MSA⁻) esteve associado com ventos do noroeste, porém a espécie é mais comumente associada à decomposição do dimetilsulfeto (DMS), que é emitido pelo oceano (BARDOUKI et al., 2003). Mais estudos serão necessários para identificar fontes de MSA⁻ no sítio.



Figura 37. Polar plots para diferentes espécies (LEV, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, MSA⁻, Na⁺, Mg, Al, Ca, Flt, Cri, Cor, OC, EC e MP) (ng m⁻³ e m s⁻¹). Adaptado de PEREIRA et al. (2017b).

5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, traçadores de queima de biomassa, íons solúveis em água, elementos, OC e EC foram identificados e quantificados no material particulado coletado nas cidades de São Paulo, Lima e Medellín

No sítio de Medellín, o material particulado foi atribuído às emissões industriais, veiculares e à queima de biomassa; em Lima, à fonte marinha, às emissões industriais (fundição de metais), à queima de óleo combustível e à formação secundária. No geral, as concentrações de HPA, nitro- e oxi-HPA foram mais elevadas em São Paulo e Medellín do que em Lima. Os valores do índice benzo(a)pireno equivalente foram inferiores ao valor limite de 1 ng m⁻³ para todas as amostras de Lima. Os valores mais baixos em Lima podem ser explicados pelo fato de que a campanha foi realizada em um período menos poluído.

Novos estudos a respeito dos aerossóis são fundamentais para Lima e Medellín, uma vez que ainda são escassos e as fontes de emissão de material particulado podem ter alterado na última década. Durante a campanha em Medellín foi possível observar que parte das trajetórias de massas de ar passaram por áreas da Amazônia antes de atingir o sítio, ainda é necessária uma melhor compreensão desse transporte.

Nas campanhas realizadas em São Paulo foi observado que nas intensivas (2010, 2013 e 2014) a maioria das amostras tiveram concentrações de material particulado acima do recomendado pela Organização Mundial de Saúde (concentrações diárias máximas de $MP_{10} e MP_{2,5} de 50 e 25 \mu g m^{-3}$, respectivamente). As médias dos índices de risco de câncer de pulmão ao longo da vida para São Paulo foram elevadas para todas as campanhas (intensivas e extensivas); os valores estiveram acima de 10^{-4} , indicando uma exposição de alto risco.

As concentrações mais elevadas de monossacarídeos em São Paulo durante as campanhas de inverno, indicam uma maior influência da queima de biomassa neste período; isso é evidenciado pelas fortes correlações das espécies carbonáceas com traçadores de queima de biomassa. As razões de levoglucosano e manosano, juntamente com as trajetórias de massas de ar corroboraram a contribuição da queima da cana-de-açúcar.

Uma análise de PMF foi realizada para as campanhas realizadas no ano de 2014 em São Paulo e permitiu uma compreensão mais detalhada a respeito das contribuições das fontes de emissão. Os fatores obtidos foram: ressuspensão do solo, industrial, veicular, queima de biomassa e formação secundária. A contribuição da queima de biomassa foi mais elevada na campanha intensiva, chegando a quase 20 % da massa do MP_{2,5}, nesse período são observados a queima de cana-de-açúcar e incêndios.

A análise de PMF também revelou uma grande influência das fontes associadas ao tráfego de veículos e uma baixa influência de emissões industriais. Tem sido observado em outros estudos em São Paulo que, com o crescimento limitado de novas indústrias, a frota veicular tem se estabelecido como principal fonte de emissão de poluentes nos últimos anos.

Os objetivos do projeto foram alcançados com a avaliação das fontes do material particulado urbano, proporcionada pelo uso do PMF. Porém, novos estudos podem realizados, com a determinação de um número maior de fatores (fontes). Há uma grande importância na continuidade do estudo, inclusive com a avaliação das contribuições do aerossol de origem biogênica. Um novo projeto também poderia aprofundar o estudo dos processos de formação dos aerossóis orgânicos e inorgânicos secundários na atmosfera urbana. As coletas tanto da fase particulada como da fase gasosa dos poluentes orgânicos poderão ser empregadas nos novos estudos.

6 Bibliografia

ABBATT, J. P. D.; BENZ, S.; CZICZO, D. J.; KANJI, Z.; LOHMANN, U.; MOHLER, O. Solid Ammonium Sulfate Aerosols as Ice Nuclei: A Pathway for Cirrus Cloud Formation. **Science**, v. 313, p. 1770–1773, 2006.

AGUDELO-CASTAÑEDA, D. M.; TEIXEIRA, E. C. Seasonal changes, identification and source apportionment of PAH in PM1.0. **Atmospheric Environment**, v. 96, p. 186–200, 2014.

ALBINET, A.; LEOZ-GARZIANDIA, E.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), nitrated PAHs and oxygenated PAHs in ambient air of the Marseilles area (South of France): Concentrations and sources. **Science of the Total Environment**, v. 384, n. 1–3, p. 280–292, 2007.

ALBINET, A.; LEOZ-GARZIANDIA, E.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E.; JAFFREZO, J. Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys Part 1 : Concentrations, sources and gas / particle partitioning. **Atmospheric Environment**, v. 42, p. 43–54, 2008.

ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; DA ROCHA, G. O. Influence of sugar cane burning on aerosol soluble ion composition in Southeastern Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 30, p. 5025–5038, 2004.

ALONSO, M. F.; LONGO, K. M.; FREITAS, S. R.; MELLO DA FONSECA, R.; MARÉCAL, V.; PIRRE, M.; KLENNER, L. G. An urban emissions inventory for South America and its application in numerical modeling of atmospheric chemical composition at local and regional scales. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 39, p. 5072–5083, 2010.

ALVAREZ, H. B.; ECHEVERRIA, R. S.; ALVAREZ, P. S.; KRUPA, S. Air Quality Standards for Particulate Matter (PM) at high altitude cities. **Environmental Pollution**, v. 173, p. 255–256, 2013.

ALVES, C. A. Aerossóis atmosféricos: perspectiva histórica, fontes, processos químicos de formação e composição orgânica. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 859–870, 2005.

ALVES, C. A. Characterisation of solvent extractable organic constituents in atmospheric particulate matter: An overview. **Anais da Academia Brasileira de Ciencias**, v. 80, n. 1, p. 21–82, 2008.

ALVES, C. A.; GOMES, J.; NUNES, T.; DUARTE, M.; CALVO, A.; CUSTÓDIO, D.; PIO, C.; KARANASIOU, A.; QUEROL, X. Size-segregated particulate matter and gaseous emissions from motor vehicles in a road tunnel. **Atmospheric Research**, v. 153, p. 134–144, 2015.

ALVES, C. A.; OLIVEIRA, C.; MARTINS, N.; MIRANTE, F.; CASEIRO, A.; PIO, C.; MATOS, M.; SILVA, H. F.; OLIVEIRA, C.; CAMÕES, F. Road tunnel, roadside, and urban background measurements of aliphatic compounds in size-segregated particulate matter. **Atmospheric Research**, v. 168, p. 139–148, 2016a.

ALVES, C. A.; VICENTE, A. M. P.; GOMES, J.; NUNES, T.; DUARTE, M.; BANDOWE, B. A. M. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their derivatives

(oxygenated-PAHs, nitrated-PAHs and azaarenes) in size-fractionated particles emitted in an urban road tunnel. **Atmospheric Research**, v. 180, p. 128–137, 2016b.

AMARILLO, A. C.; CARRERAS, H. Quantifying the influence of meteorological variables on particle-bound PAHs in urban environments. **Atmospheric Pollution Research**, v. 7, p. 597–602, 2016.

AMATO, F.; ALASTUEY, A.; KARANASIOU, A.; LUCARELLI, F.; NAVA, S.; CALZOLAI, G.; SEVERI, M.; BECAGLI, S.; GIANELLE, V. L.; COLOMBI, C.; ALVES, C.; CUSTÓDIO, D.; NUNES, T.; CERQUEIRA, M.; PIO, C.; ELEFTHERIADIS, K.; DIAPOULI, E.; RECHE, C.; MINGUILLÓN, C.; MANOUSAKAS, M.; MAGGOS, T.; VRATOLIS, S.; HARRISON, R. M.; QUEROL, X. AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. **Atmosphereic Chemistry and Physics**, v. 16, p. 3289–3309, 2016.

AMATO, F.; RIVAS, I.; VIANA, M.; MORENO, T.; BOUSO, L.; RECHE, C.; ÁLVAREZ-PEDREROL, M.; ALASTUEY, A.; SUNYER, J.; QUEROL, X. Sources of indoor and outdoor PM2.5 concentrations in primary schools. **Science of the Total Environment**, v. 490, p. 757–765, 2014.

AMVA. Simulaciones especiales - Area 1: Actualización del inventario de emisiones atmosféricas - Área Metropolitana Valle de Aburrá (In Spanish). Disponível em: http://www.metropol.gov.co/CalidadAire/lsdocFuentesMoviles/Monitoreo_fuentes_movil es.pdf>. Acesso em: 15 maio. 2018.

ANDRADE, M. de 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.; ZHANG, Y. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. **Atmospheric Environment**, v. 159, p. 66–82, 2017.

ANDRADE, M. de F.; MIRANDA, R. M.; FORNARO, A.; KERR, A.; OYAMA, B.; DE ANDRÉ, P. A.; SALDIVA, P. Vehicle emissions and PM2.5 mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality Atmosphere and Health**, v. 5, p. 79–88, 2012.

ANDRADE, M. de F.; ORSINI, C.; MAENHAUT, W. Relation between aerosol sources and meteorological parameters for inhable atmospheric particles in São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 28, n. 14, p. 2307–2309, 1994.

AURELA, M.; SAARIKOSKI, S.; TIMONEN, H.; AALTO, P.; KERONEN, P.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; KULMALA, M.; HILLAMO, R. Carbonaceous aerosol at a forested and an urban background sites in Southern Finland. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 7, p. 1394–1401, 2011.

ÁVILA, S. G. de. Determinação de íons solúveis em água no material particulado atmosférico MP2,5 coletado na cidade de São Paulo, durante a campanha 2009 / 2010. 2010. 2010.

BAKER, A. R.; THOMAS, M.; BANGE, H. W.; PLASENCIA SANCHEZ, E. Soluble trace metals in aerosols over the tropical south-east Pacific offshore of Peru. **Biogeosciences**, v. 13, n. 3, p. 817–825, 2016.

BANDOWE, B. A. M. Oxygen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (OPAHs)

and their parent-PAHs in soil - analysis, sources and fate -. 2010. 2010.

BANDOWE, B. A. M.; MEUSEL, H.; HUANG, R.; HO, K.; CAO, J.; HOFFMANN, T.; WILCKE, W. PM2.5-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment. **Science of the Total Environment**, v. 473–474, p. 77–87, 2014.

BARDOUKI, H.; BERRESHEIM, H.; VREKOUSSIS, M.; SCIARE, J.; KOUVARAKIS, G.; OIKONOMOU, K.; SCHNEIDER, J.; MIHALOPOULOS, N. Gaseous (DMS, MSA, SO2, H2SO4 and DMSO) and particulate (sulfate and methanesulfonate) sulfur species over the northeastern coast of Crete. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 3, n. 4, p. 1871–1886, 2003.

BARRADO, A. I.; GARCÍA, S.; CASTRILLEJO, Y.; BARRADO, E. Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM10-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors. **Atmospheric Environment**, v. 67, p. 385–393, 2013a.

BARRADO, A. I.; GARCÍA, S.; SEVILLANO, M. L.; RODRÍGUEZ, J. A.; BARRADO, E. Vapor-phase concentrations of PAHs and their derivatives determined in a large city: Correlations with their atmospheric aerosol concentrations. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1678–1684, 2013b.

BEHERA, S. N.; CHENG, J.; HUANG, X.; ZHU, Q.; LIU, P.; BALASUBRAMANIAN, R. Chemical composition and acidity of size-fractionated inorganic aerosols of 2013-14 winter haze in Shanghai and associated health risk of toxic elements. **Atmospheric Environment**, v. 122, p. 259–271, 2015.

BELIS, C. A.; KARAGULIAN, F.; LARSEN, B. R.; HOPKE, P. K. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 69, p. 94–108, 2013.

BI, X.; SHENG, G.; PENG, P.; CHEN, Y.; ZHANG, Z.; FU, J. Distribution of particulateand vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China. **Atmospheric Environment**, v. 37, n. 2, p. 289–298, 2003.

BOND, T. C.; DOHERTY, S. J.; FAHEY, D. W.; FORSTER, P. M.; BERNTSEN, T.; DEANGELO, B. J.; FLANNER, M. G.; GHAN, S.; KÄRCHER, B.; KOCH, D.; KINNE, S.; KONDO, Y.; QUINN, P. K.; SAROFIM, M. C.; SCHULTZ, M. G.; SCHULZ, M.; VENKATARAMAN, C.; ZHANG, H.; ZHANG, S.; BELLOUIN, N.; GUTTIKUNDA, S. K.; HOPKE, P. K.; JACOBSON, M. Z.; KAISER, J. W.; KLIMONT, Z.; LOHMANN, U.; SCHWARZ, J. P.; SHINDELL, D.; STORELVMO, T.; WARREN, S. G.; ZENDER, C. S. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. Journal of Geophysical Research Atmospheres, v. 118, n. 11, p. 5380–5552, 2013.

BOSTRÖM, C.-E.; GERDE, P.; HANBERG, A.; JERNSTRÖM, B.; JOHANSSON, C.; KYRKLUND, T.; RANNUG, A.; TÖRNQVIST, M.; VICTORIN, K.; WESTERHOLM, R. Cancer Risk Assessment, Indicators, and Guidelines for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Ambient Air. **Environmental Health Perspectives**, v. 110, p. 451–488, 2002.

BOUGIATIOTI, A.; ZARMPAS, P.; KOULOURI, E.; ANTONIOU, M.; THEODOSI, C.;

KOUVARAKIS, G.; SAARIKOSKI, S. Organic , elemental and water-soluble organic carbon in size segregated aerosols , in the marine boundary layer of the Eastern Mediterranean. **Atmospheric Environment**, v. 64, p. 251–262, 2013.

BOUROTTE, C.; FORTI, M.-C.; TANIGUCHI, S.; BÍCEGO, M. C.; LOTUFO, P. A. A wintertime study of PAHs in fine and coarse aerosols in São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 39, n. 21, p. 3799–3811, 2005.

BOUROTTE, C.; FORTI, M. C.; MELFI, A. J.; LUCAS, Y. Morphology and solutes content of atmospheric particles in an urban and a natural area of São Paulo State, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 170, n. 1–4, p. 301–316, 2006.

BOUROTTE, C. L. M.; SANCHEZ-CCOYLLO, O. R.; FORTI, M. C. .; MELFI, A. J. Chemical composition of atmospheric particulate matter soluble fraction and meteorological variables in São Paulo state, Brazil. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 26, n. 3, p. 419–432, 2011.

BRASSEUR, G. P.; ORLANDO, J. J.; TYNDALL, G. S. Atmospheric chemistry and global change. 1st. ed. Oxford University Press, 1999.

BRIGGS, N. L.; LONG, C. M. Critical review of black carbon and elemental carbon source apportionment in Europe and the United States. **Atmospheric Environment**, v. 144, p. 409–427, 2016.

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 characterization of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area. **Atmos. Chem. Phys**, v. 13, p. 12199–12213, 2013.

BROWN, S. G.; EBERLY, S.; PAATERO, P.; NORRIS, G. A. Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. **Science of the Total Environment**, v. 518–519, p. 626–635, 2015.

CAI, Y.; SHAO, Y.; WANG, C. The association of air pollution with the patients' visits to the department of respiratory diseases. **Journal of Clinical Medicine Research**, v. 7, n. 7, p. 551–555, 2015.

CALLÉN, M. S.; ITURMENDI, A.; LÓPEZ, J. M. Source apportionment of atmospheric PM2.5-bound polycyclic aromatic hydrocarbons by a PMF receptor model. Assessment of potential risk for human health. Environmental pollution (Barking, Essex: 1987), v. 195C, p. 167–177, 2014.

CALVO, A. I.; ALVES, C.; CASTRO, A.; PONT, V.; VICENTE, A. M.; FRAILE, R. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. **Atmospheric Research**, v. 120–121, p. 1–28, 2013.

CANÇADO, J. E. D.; SALDIVA, P. H. N.; PEREIRA, L. A. A.; LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; ARBEX, M. A.; ZANOBETTI, A.; BRAGA, A. L. F. The impact of sugar cane-burning emissions on the respiratory system of children and the elderly. **Environmental Health Perspectives**, v. 114, n. 5, p. 725–729, 2006.

CARRERAS, H. A.; GÓMEZ-ARROYO, S.; MURILLO-TOVAR, M. A.; AMADOR-

MUÑOZ, O. Composition and mutagenicity of PAHs associated with urban airborne particles in Córdoba, Argentina. **Environmental Pollution**, v. 178, p. 403–410, 2013.

CARVALHO-OLIVEIRA, R.; POZO, R. M. K.; LOBO, D. J. A.; LICHTENFELS, A. J. F. C.; MARTINS-JUNIOR, H. A.; BUSTILHO, J. O. W. V.; SAIKI, M.; SATO, I. M.; SALDIVA, P. H. N. Diesel emissions significantly influence composition and mutagenicity of ambient particles: A case study in São Paulo, Brazil. **Environmental Research**, v. 98, n. 1, p. 1–7, 2005.

CASTANHO, A. D. A.; ARTAXO, P. Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 29, p. 4889–4902, 2001.

CAUMO, S.; CLAEYS, M.; MAENHAUT, W. Physicochemical characterization of winter PM10 aerosol impacted by sugarcane burning from São Paulo city, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 145, p. 272–279, 2016.

CETESB. Qualidade do ar no estado de São Paulo - 2008 - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2009.

CETESB. Qualidade do ar no estado de São Paulo - 2010 - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2011.

CETESB. Qualidade do ar no estado de São Paulo - 2013 - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2014a.

CETESB. **CETESB - Qualidade do ar - Dados Horários**, 2014b. Disponível em: http://s.ambiente.sp.gov.br/html-ar/dados-horarios.html. Acesso em: 1 ago. 2016.

CETESB. Qualidade do ar no estado de São Paulo - 2014 - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, 2015.

CETESB. **CETESB - Redes de monitoramento**, 2018. . Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/ar/redes-de-monitoramento/>. Acesso em: 4 ago. 2018.

CHARLSON, R. J.; SCHWARTZ, S. E.; HALES, J. M.; CESS, R. D.; COAKLEY, J. a.; HANSEN, J. E.; HOFMANN, D. J. Climate forcing by anthropogenic aerosols. **Science**, v. 255, n. January, p. 423–430, 1992.

CHEN, F.; HU, W.; ZHONG, Q. Emissions of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Fu Gui-shan Tunnel of Nanjing, China. **Atmospheric Research**, v. 124, p. 53–60, 2013.

CHEN, S. C.; LIAO, C. M. Health risk assessment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources. **Science of the Total Environment**, v. 366, n. 1, p. 112–123, 2006.

CHEN, W.; ZHU, T. Formation of nitroanthracene and anthraquinone from the heterogeneous reaction between NO2 and anthracene adsorbed on NaCl particles. **Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 15, p. 8671–8678, 2014.

CHENG, S.; YANG, L.; ZHOU, X.; XUE, L.; GAO, X.; ZHOU, Y.; WANG, W. Size-fractionated water-soluble ions, situ pH and water content in aerosol on hazy days and the influences on visibility impairment in Jinan, China. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 27, p. 4631–4640, 2011.

CHIANG, P. C.; CHIANG, Y. C.; CHANG, E. E.; CHANG, S. C. Characteristics of polynuclear aromatic hydrocarbons in ambient air through a long-term sampling program at a metropolitan city in Taiwan. **Aerosol Science and Technology**, v. 37, n. 2, p. 133–144, 2003.

CHITHRA, V. S.; SHIVA NAGENDRA, S. M. Chemical and morphological characteristics of indoor and outdoor particulate matter in an urban environment. **Atmospheric Environment**, v. 77, p. 579–587, 2013.

CIAIS, P.; SABINE, C.; BALA, G.; BOPP, L.; BROVKIN, V.; CANADELL, J.; CHHABRA, A.; DEFRIES, R.; GALLOWAY, J.; HEIMANN, M.; JONES, C.; QUÉRÉ, C. Le; MYNENI, R. B.; PIAO, S.; THORNTON, P. Capítulo 6 - Carbon and Other Biogeochemical Cycles. 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, 2013.

CONAMA. Conselho Nacional de Meio Ambiente - Resolução n°03/1990, 1990.

CONAMA. Conselho Nacional de MEio Ambiente - Resolução n°491/19 de novembro de 2018, 2018.

CONTINI, D.; CESARI, D.; CONTE, M.; DONATEO, A. Application of PMF and CMB receptor models for the evaluation of the contribution of a large coal-fired power plant to PM10 concentrations. **Science of the Total Environment**, v. 560–561, p. 131–140, 2016.

CONTINI, D.; CESARI, D.; GENGA, A.; SICILIANO, M.; IELPO, P.; GUASCITO, M. R.; CONTE, M. Source apportionment of size-segregated atmospheric particles based on the major water-soluble components in Lecce (Italy). **Science of the Total Environment**, v. 472, p. 248–261, 2014.

CRIMMINS, B. S.; BAKER, J. E. Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter. **Atmospheric Environment**, v. 40, p. 6764–6779, 2006.

CUI, M.; CHEN, Y.; TIAN, C.; ZHANG, F.; YAN, C.; ZHENG, M. Chemical composition of PM2.5 from two tunnels with different vehicular fleet characteristics. **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 123–132, 2016.

CUSTÓDIO, D.; CERQUEIRA, M.; ALVES, C.; NUNES, T.; PIO, C.; ESTEVES, V.; FROSINI, D.; LUCARELLI, F.; QUEROL, X. A one-year record of carbonaceous components and major ions in aerosols from an urban kerbside location in Oporto, Portugal. **Science of the Total Environment**, v. 562, p. 822–833, 2016.

DA ROCHA, G. O.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. Influence of Agricultural Biomass Burning on Aerosol Size Distribution and Dry Deposition in Southeastern Brazil. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 5293–5301, 2005.

DA ROCHA, G. O.; FRANCO, A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Sources of atmospheric acidity in an agricultural-industrial region of São Paulo State, Brazil. Journal of Geophysical Research, v. 108, n. D7, p. 1–11, 2003.

DA ROCHA, G. O.; VASCONCELLOS, P. de C.; ÁVILA, S. G.; SOUZA, D. Z.; REIS, E. A. O.; OLIVEIRA, P. V.; SANCHEZ-CCOYLLO, O. Seasonal distribution of airborne

trace elements and water-soluble ions in São Paulo Megacity, Brazil. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 23, n. 10, p. 1915–1924, 2012.

DA SILVA, M. F.; DE ASSUNÇÃO, J. V.; DE FÁTIMA ANDRADE, M.; PESQUERO, C. R. Characterization of metal and trace element contents of particulate matter (PM10) emitted by vehicles running on Brazilian fuels\-hydrated ethanol and gasoline with 22% of anhydrous ethanol. Journal of Toxicology and Environmental Health - Part A: Current Issues, v. 73, n. 13–14, p. 901–909, 2010.

DAWIDOWSKI, L.; SÁNCHEZ CCOYLLO, O.; ALARCÓN, N. Estimación de Emisiones Vehiculares en Lima Metropolitana - Informe final (In Spanish), 2014.

DE ABRANTES, R.; DE ASSUNÇÃO, J. V.; PESQUERO, C. R. Emission of polycyclic aromatic hydrocarbons from light-duty diesel vehicles exhaust. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 11, p. 1631–1640, 2004.

DE ANDRADE, S. J.; CRISTALE, J.; SILVA, F. S.; JULIÃO ZOCOLO, G.; MARCHI, M. R. R. Contribution of sugar-cane harvesting season to atmospheric contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Araraquara city, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 24, p. 2913–2919, 2010.

DE LA TORRE-ROCHE, R. J.; LEE, W. Y.; CAMPOS-DÍAZ, S. I. Soil-borne polycyclic aromatic hydrocarbons in El Paso, Texas: analysis of a potential problem in the United States/Mexico border region. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2–3, p. 946–958, 2009.

DE MARTINIS, B. S.; OKAMOTO, R. A.; KADO, N. Y.; GUNDEL, L. A.; CARVALHO, L. R. F. Polycyclic aromatic hydrocarbons in a bioassay-fractionated extract of PM10 collected in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 36, n. 2, p. 307–314, 2002.

DE OLIVEIRA ALVES, N.; BRITO, J.; CAUMO, S.; ARANA, A.; HACON, S. de S.; ARTAXO, P.; HILLAMO, R.; TEINILÄ, K.; DE MEDEIROS, S. R. B.; VASCONCELLOS, P. de C. Biomass burning in the Amazon region: Aerosol source apportionment and associated health risk assessment. **Atmospheric Environment**, v. 120, p. 277–285, 2015.

DE OLIVEIRA ALVES, N.; HACON, S. de S.; GALVÃO, M. F. de O.; PEIXOTO, M. S.; ARTAXO, P.; VASCONCELLOS, P. de C.; DE MEDEIROS, S. R. B. Genetic damage of organic matter in the Brazilian Amazon: A comparative study between intense and moderate biomass burning. **Environmental Research**, v. 130, p. 51–58, 2014.

DE OLIVEIRA GALVÃO, M. F.; DE OLIVEIRA ALVES, N.; FERREIRA, P. A.; CAUMO, S.; DE CASTRO VASCONCELLOS, P.; ARTAXO, P.; DE SOUZA HACON, S.; ROUBICEK, D. A.; BATISTUZZO DE MEDEIROS, S. R. Biomass burning particles in the Brazilian Amazon region: Mutagenic effects of nitro and oxy-PAHs and assessment of health risks. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 960–970, 2018.

DECESARI, S.; FUZZI, S.; FACCHINI, M. C.; MIRCEA, M.; EMBLICO, L.; CAVALLI, F.; MAENHAUT, W.; CHI, X.; SCHKOLNIK, G.; FALKOVICH, A.; RUDICH, Y.; CLAEYS, M.; PASHYNSKA, V.; VAS, G.; KOURTCHEV, I.; VERMEYLEN, R.; HOFFER, A.; ANDREAE, M. O.; TAGLIAVINI, E.; MORETTI, F.; ARTAXO, P.

Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 6, p. 375–402, 2006.

DEUMAN AND WALSH. Estudio de línea base ambiental COSAC I. Lima: Deuman International/Walsh Perú Ingenieros y Científicos Consultores., 2005.

DIGESA. Resultados del inventario de emisiones de fuentes fijas cuenca atmosférica de la ciudad de Lima –Callao. Lima: Dirección General de Salud Ambiental. Disponível em:

<http://www.digesa.minsa.gob.pe/DEPA/inventario_aire/fuentes_fijas/Informe Inventario FUENTES FIJAS Lima-Callao1.pdf>. Acesso em: 4 jun. 2018.

DRAPER, W. M. Quantitation of nitro- and dinitropol ycyclic aromatic hydrocarbons in diesel exhaust particulate matter. **Chemosphere**, v. 15, n. 4, p. 437–447, 1986.

DRAXLER, R.; ROLPH, G. **HYSPLIT** (**Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory**) model, NOAA Air Resour. Lab., Silver Spring, MD. Disponível em: http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html. Acesso em: 4 jun. 2018.

DU, H.; KONG, L.; CHENG, T.; CHEN, J.; DU, J.; LI, L.; XIA, X.; LENG, C.; HUANG, G. Insights into summertime haze pollution events over Shanghai based on online water-soluble ionic composition of aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 29, p. 5131–5137, 2011.

DUAN, F.; LIU, X.; YU, T.; CACHIER, H. Identification and estimate of biomass burning contribution to the urban aerosol organic carbon concentrations in Beijing. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 9, p. 1275–1282, 2004.

DUAN, J.; BI, X.; TAN, J.; SHENG, G.; FU, J. Seasonal variation on size distribution and concentration of PAHs in Guangzhou city, China. **Chemosphere**, v. 67, n. 3, p. 614–622, 2007.

EEA. European Environment Agency - Air quality in Europe — 2016 report (em inglês), 2016.

ENERGÉTICA. **Energética - Amostradores de partículas**. Disponível em: https://www.energetica.ind.br/categoria-produto/amostradores-da-qualidade-do-ar/amostradores-de-particulas/. Acesso em: 27 ago. 2018.

ENGLING, G.; LEE, J. J.; SIE, H. J.; WU, Y. C.; I, Y. P. Anhydrosugar characteristics in biomass smoke aerosol-case study of environmental influence on particle-size of rice straw burning aerosol. **Journal of Aerosol Science**, v. 56, p. 2–14, 2013.

EPA. United States Environmental Protection Agency - Compendium Method TO13A - Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in ambient air using gas chromatography/mass spectromentry (GC/MS), 1999.

EPA. United States Environmental Protection Agency - Detection Limit / Quantitation Limit Summary Table, 2010. .

EPA. **Dashboard - EPA (United States Environmental Agency)**. Disponível em: https://comptox.epa.gov/dashboard/. Acesso em: 1 ago. 2018.

FAJERSZTAJN, L.; VERAS, M.; BARROZO, L. V.; SALDIVA, P. Air pollution: a

potentially modifiable risk factor for lung cancer. **Nature reviews. Cancer**, v. 13, n. 9, p. 674–8, 2013.

FANG, G.; CHANG, C.; WU, Y.; FU, P. P.; YANG, I. Characterization, identification of ambient air and road dust polycyclic aromatic hydrocarbons in central Taiwan, Taichung. **Science of The Total Environment**, v. 327, p. 135–146, 2004.

FINLAYSON-PITTS, B. J.; PITTS, J. N. Tropospheric Air Pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles. **Science**, v. 276, n. 5315, p. 1045–1052, 1997.

FRANCO, A. Nitro- and oxi-PAH in atmospheric particulate material: some contributions from integrated sources. 2006. 2006.

FUJIMOTO, T.; KITAMURA, S.; SANOH, S.; SUGIHARA, K.; YOSHIHARA, S.; FUJIMOTO, N.; OHTA, S. Estrogenic activity of an environmental pollutant, 2nitrofluorene, after metabolic activation by rat liver microsomes. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 303, p. 419–426, 2003.

GENG, N.; WANG, J.; XU, Y.; ZHANG, W.; CHEN, C.; ZHANG, R. PM2.5 in an industrial district of Zhengzhou, China: Chemical composition and source apportionment. **Particuology**, v. 11, p. 99–109, 2013.

GODOY, M. L. D. P.; GODOY, J. M.; ROLDÃO, L. A.; SOLURI, D. S.; DONAGEMMA, R. A. Coarse and fine aerosol source apportionment in Rio de Janeiro, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 14, p. 2366–2374, 2009.

GOLDFARB, J. L.; SUUBERG, E. M. Vapor pressures and thermodynamics of oxygencontaining polycyclic aromatic hydrocarbons measured using knudsen effusion. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 27, n. 6, p. 1244–1249, 2008.

GRAHAM, B.; GUYON, P.; TAYLOR, P. E.; ARTAXO, P.; MAENHAUT, W.; GLOVSKY, M. M.; FLAGAN, R. C.; ANDREAE, M. O. Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography-mass spectrometry. **Journal of Geophysical Research**, v. 108, n. D24, 2003.

GRAHAM, B.; MAYOL-BRACERO, O. L.; GUYON, P.; ROBERTS, G. C.; DECESARI, S.; FACCHINI, M. C.; ARTAXO, P.; MAENHAUT, W. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia 1. Characterization by NMR and GC-MS. Journal of Geophysical Research Atmospheres banner, v. 107, n. D20, 2002.

GUO, S.; HU, M.; WANG, Z. B.; SLANINA, J.; ZHAO, Y. L. Size-resolved aerosol water-soluble ionic compositions in the summer of Beijing: implication of regional secondary formation. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 10, p. 947–959, 2010.

HALL, D.; WU, C.-Y.; HSU, Y.-M.; STORMER, J.; ENGLING, G.; CAPETO, K.; WANG, J.; BROWN, S.; LI, H.-W.; YU, K.-M. PAHs, carbonyls, VOCs and PM2.5 emission factors for pre-harvest burning of Florida sugarcane. **Atmospheric Environment**, v. 55, p. 164–172, 2012.

HANEDAR, A.; ALP, K.; KAYNAK, B.; BAEK, J.; AVSAR, E.; ODMAN, M. T. Concentrations and sources of PAHs at three stations in Istanbul, Turkey. **Atmospheric Research**, v. 99, n. 3–4, p. 391–399, 2011.

HE, K.; ZHAO, Q.; MA, Y.; DUAN, F.; YANG, F.; SHI, Z.; CHEN, G. Spatial and seasonal variability of PM 2.5 acidity at two Chinese megacities: Insights into the formation of secondary inorganic aerosols. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 12, p. 1377–1395, 2012.

HIDY, G. M. Surface-Level Fine Particle Mass Concentrations: From Hemispheric Distributions to Megacity Sources. Journal of the Air & Waste Management Association, v. 59, n. 7, p. 770–789, 2009.

HOLMES, N. S. A review of particle formation events and growth in the atmosphere in the various environments and discussion of mechanistic implications. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 10, p. 2183–2201, 2007.

HOWARD, P. H.; MEYLAN, W. M. Handbook of Physical Properties of Organic Chemicals. 1st. ed. Lewis Publishers, 1997.

HU, X.; ZHANG, Y.; DING, Z.; WANG, T.; LIAN, H.; SUN, Y.; WU, J. Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM2.5 in Nanjing, China. **Atmospheric Environment**, v. 57, p. 146–152, 2012.

HUANG, X.; LIU, Z.; ZHANG, J.; WEN, T.; JI, D.; WANG, Y. Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing. **Atmospheric Research**, v. 168, p. 70–79, 2016.

IAG.BOLETIM CLIMATOLÓGICO ANUAL DA ESTAÇÃO METEOROLÓGICADOIAG/USP-2010,2010.Disponívelem:<http://www.estacao.iag.usp.br/Boletins/2010.pdf>.Acesso em: 1 fev. 2018.

IAG. BOLETIM CLIMATOLÓGICO ANUAL DA ESTAÇÃO METEOROLÓGICA DO IAG / USP - 2013, 2013. Disponível em: http://www.estacao.iag.usp.br/Boletins/2013.pdf>.

IAG. **BOLETIM CLIMATOLÓGICO ANUAL DA ESTAÇÃO METEOROLÓGICA DO IAG / USP - 2014**, 2014. Disponível em: <http://www.estacao.iag.usp.br/Boletins/2014.pdf>.

IANNIELLO, A.; SPATARO, F.; ESPOSITO, G.; ALLEGRINI, I.; HU, M.; ZHU, T. Chemical characteristics of inorganic ammonium salts in PM2.5 in the atmosphere of Beijing (China). **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 11, n. 21, p. 10803–10822, 2011.

IARC. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - Some tradicional herb medicines, some mycotoxins, naphtalene an styrene, 2002. . Disponível em: https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol82/mono82-8.pdf>. Acesso em: 1 ago. 2018.

IARC. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER - Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans - Volume 92, 2010. . Disponível em: http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol92/mono92.pdf>. Acesso em: 1 ago. 2018.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (Brazilian Institute of Geography and Statistics). Disponível em: <m: http://www.ibge.gov.br/home>. Acesso em: 31 maio. 2018.

ICH. INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION OF **TECHNICAL** REOUIREMENTS FOR REGISTRATION OF PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE - VALIDATION OF ANALYTICAL TEXT AND METHODOLOGY **PROCEDURES: Q2(R1)**. Disponível em: <https://www.ich.org/fileadmin/Public_Web_Site/ICH_Products/Guidelines/Quality/Q2_R 1/Step4/Q2 R1 Guideline.pdf>. Acesso em: 1 ago. 2018.

IDEAM. Data sent from Institute of Hydrology, Meteorology and Environmental Studies - Colombia. Disponível em: http://www.ideam.gov.co/solicitud-de-informacion. Acesso em: 1 maio. 2018.

INEI. Estadísticas Ambientales - Febrero 2018 - Informe Técnico No. 3 Marzo 2018 - Instituto Nacional de Estadística e Informatica, 2018.

INPE. INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) - 2010 - Portal do Monitoramento de Queimadas (In Portuguese). Disponível em: . Acesso em: 1 jun. 2018">https://prodwww-queimadas.dgi.inpe.br/bdqueimadas/#>. Acesso em: 1 jun. 2018.

INPE. INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) - 2013 - Portal do Monitoramento de Queimadas (In Portuguese). Disponível em: . Acesso em: 1 out. 2013">https://prodwww-queimadas.dgi.inpe.br/bdqueimadas/#>. Acesso em: 1 out. 2013.

INPE. INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais) - 2014 - Portal do Monitoramento de Queimadas (In Portuguese). Disponível em: . Acesso em: 1 ago. 2015.">https://prodwww-queimadas.dgi.inpe.br/bdqueimadas/#>.

JACOB, D. J. Introduction to Atmospheric Chemistry. 1st. ed. Princeton University Press, 1999.

JACOBSON, M. Z. Atmospheric pollution: History, science, and regulation. 1st. ed. Cambridge University Press, 2002.

JENA, S.; SINGH, G. Human health risk assessment of airborne trace elements in Dhanbad, India. **Atmospheric Pollution Research**, v. 8, n. 3, p. 490–502, 2017.

JUNG, J.; LEE, H.; KIM, Y. J.; LIU, X.; ZHANG, Y.; GU, J.; FAN, S. Aerosol chemistry and the effect of aerosol water content on visibility impairment and radiative forcing in Guangzhou during the 2006 Pearl River Delta campaign. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 11, p. 3231–3244, 2009.

JUNG, J.; LEE, S.; KIM, H.; KIM, D.; LEE, H.; OH, S. Quantitative determination of the biomass-burning contribution to atmospheric carbonaceous aerosols in Daejeon, Korea, during the rice-harvest period. **Atmospheric Environment**, v. 89, p. 642–650, 2014.

JUNG, K. H.; YAN, B.; CHILLRUD, S. N.; PERERA, F. P.; WHYATT, R.; CAMANN, D.; KINNEY, P. L.; MILLER, R. L. Assessment of Benzo(a)pyrene-equivalent Carcinogenicity and mutagenicity of residential indoor versus outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons exposing young children in New York city. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, n. 5, p. 1889–1900, 2010.

KAI, Z.; YUESI, W.; TIANXUE, W.; YOUSEF, M.; FRANK, M. Properties of nitrate, sulfate and ammonium in typical polluted atmospheric aerosols (PM10) in Beijing. **Atmospheric Research**, v. 84, p. 67–77, 2007.

KARANASIOU, A. A.; SISKOS, P. A.; ELEFTHERIADIS, K. Assessment of source apportionment by Positive Matrix Factorization analysis on fine and coarse urban aerosol size fractions. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 21, p. 3385–3395, 2009.

KARTHIKEYAN, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Determination of water-soluble inorganic and organic species in atmospheric fine particulate matter. **Microchemical Journal**, v. 82, n. 1, p. 49–55, 2006.

KASSOMENOS, P. A.; VARDOULAKIS, S.; CHALOULAKOU, A.; PASCHALIDOU, A. K.; GRIVAS, G.; BORGE, R.; LUMBRERAS, J. Study of PM10 and PM2.5 levels in three European cities: Analysis of intra and inter urban variations. **Atmospheric Environment**, v. 87, p. 153–163, 2014.

KELLY, F. J.; FUSSELL, J. C. Size , source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. **Atmospheric Environment**, v. 60, p. 504–526, 2012.

KENNEDY, I. M. The health effects of combustion-generated aerosols. **Proceedings of the Combustion Institute**, v. 31, p. 2757–2770, 2007.

KHODER, M. I.; HASSAN, S. K. Weekday/weekend differences in ambient aerosol level and chemical characteristics of water-soluble components in the city centre. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 32, p. 7483–7493, 2008.

KONG, S.; WEN, B.; CHEN, K.; YIN, Y.; LI, L.; LI, Q.; YUAN, L.; LI, X.; SUN, X. Ion chemistry for atmospheric size-segregated aerosol and depositions at an offshore site of Yangtze River Delta region, China. **Atmospheric Research**, v. 147–148, p. 205–226, 2014.

KUMAR, A.; ATTRI, A. K. Biomass Combustion a Dominant Source of Carbonaceous Aerosols in the Ambient Environment of Western Himalayas. Aerosol and Air Quality **Research**, v. 16, p. 519–529, 2016.

KUMAR, P.; ANDRADE, M. de F.; YNOUE, R. Y.; FORNARO, A.; DE FREITAS, E. D.; 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**, v. 140, p. 364–369, 2016.

KUMAR, P.; MORAWSKA, L.; BIRMILI, W.; PAASONEN, P.; HU, M.; KULMALA, M.; HARRISON, R. M.; NORFORD, L.; BRITTER, R. Ultra fine particles in cities. **Environment International**, v. 66, p. 1–10, 2014.

KUMAR, S.; AGGARWAL, S. G.; GUPTA, P. K.; KAWAMURA, K. Investigation of the tracers for plastic-enriched waste burning aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 108, p. 49–58, 2015.

KUMP, L. R.; KASTING, J. F.; CRANE, R. G. The earth system. 3rd. ed. Pearson, 2010.

KUNDU, S.; KAWAMURA, K.; ANDREAE, T. W.; HOFFER, A.; ANDREAE, M. O. Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondônia, Brazil. Journal of Aerosol Science, v. 41, n. 1, p. 118–
133, 2010.

LAI, S. C.; ZOU, S. C.; CAO, J. J.; LEE, S. C.; HO, K. F. Characterizing ionic species in PM2.5 and PM10 in four Pearl River Delta cities, South China. Journal of Environmental Sciences, v. 19, n. 8, p. 939–947, 2007.

LANG, Y.-H.; LI, G.; WANG, X.-M.; PENG, P. Combination of Unmix and PMF receptor model to apportion the potential sources and contributions of PAHs in wetland soils from Jiaozhou Bay, China. **Marine Pollution Bulletin**, v. 90, n. 1–2, p. 129–134, 2015.

LANZACO, B. L.; OLCESE, L. E.; QUEROL, X.; TOSELLI, B. M. Analysis of PM2.5 in Córdoba, Argentina under the effects of the El Niño Southern Oscillation. **Atmospheric Environment**, v. 171, p. 49–58, 2017.

LEE, J. D. Concise Inorganic Chemistry. 5th. ed. Willey, 1999.

LEE, T.; SULLIVAN, A. P.; MACK, L.; JIMENEZ, J. L.; KREIDENWEIS, S. M.; ONASCH, T. B.; WORSNOP, D. R.; MALM, W.; WOLD, C. E.; HAO, W. M.; COLLETT, J. L. Chemical smoke marker emissions during flaming and smoldering phases of laboratory open burning of wildland fuels. **Aerosol Science and Technology**, v. 44, n. 9, 2010.

LEE, Y. L.; SEQUEIRA, R. Water-soluble aerosol and visibility degradation in Hong Kong during autumn and early winter, 1998. **Environmental Pollution**, v. 116, n. 2, p. 225–233, 2002.

LI, X.; WANG, L.; WANG, Y.; WEN, T.; YANG, Y.; ZHAO, Y.; WANG, Y. Chemical composition and size distribution of airborne particulate matters in Beijing during the 2008 Olympics. **Atmospheric Environment**, v. 50, p. 278–286, 2012.

LIN, Y.; QIU, X.; MA, Y.; MA, J.; ZHENG, M.; SHAO, M. Concentrations and spatial distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) in the atmosphere of North China, and the transformation from PAHs to NPAHs. **Environmental Pollution**, v. 196, p. 164–170, 2014.

LOCKER, H. B. The use of levoglucosan to assess the environmental impact of residential wood-burning on air quality. 1988. 1988.

LUNDSTEDT, S.; WHITE, P.; LEMIEUX, C.; LYNES, K.; LAMBERT, I.; OBERG, L.; HAGLUND, P.; TYSKLIND, M. Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites. **Ambio**, v. 36, p. 475–485, 2007.

MACKAY, D.; SHIU, W.-Y.; MA, K.-C.; LEE, S.C. Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals. 2nd. ed. CRC Press, 2006.

MAENHAUT, W.; RAES, N.; CHI, X.; CAFMEYER, J.; WANG, W. Chemical composition and mass closure for PM2.5 and PM10 aerosols at K-puszta, Hungary, in summer 2006. **X-Ray Spectrometry**, v. 37, n. 2, p. 193–197, 2008.

MAENHAUT, W.; VERMEYLEN, R.; CLAEYS, M.; VERCAUTEREN, J.; MATHEEUSSEN, C.; ROEKENS, E. Assessment of the contribution from wood burning to the PM10 aerosol in Flanders, Belgium. **Science of The Total Environment**, v. 437, p. 226–236, 2012.

MAGALHÃES, D.; BRUNS, R. E.; VASCONCELLOS, P. D. C. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos como traçadores da queima de cana-deaçúcar: Uma abordagem estatística. **Quimica Nova**, v. 30, n. 3, p. 577–581, 2007.

MANAHAN, S. E. Environmental Chemistry. 9th. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2009.

MARR, L. C.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. A.; ANTONIO H. MIGUEL, SUSANNE V. HERING, K. H. Characterization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Motor Vehicle Fuels and Exhaust Emissions. **Environmental Science & Technology**, v. 33, p. 3091–3099, 1999.

MASTRAL, A. M.; CALLÉN, M. S.; LÓPEZ, J. M.; MURILLO, R.; GARCÍA, T.; NAVARRO, M. V. Critical review on atmospheric PAH. Assessment of reported data in the Mediterranean basin. **Fuel Processing Technology**, v. 80, n. 2, p. 183–193, 2003.

MAVDT. **Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial - Resolución 601 de** 2006. Disponível em: <http://www.minambiente.gov.co/images/normativa/app/resoluciones/59-Resolución 601 de 2006 - calidad del aire.pdf>. Acesso em: 1 maio. 2018.

MIGUEL, A. H.; KIRCHSTETTER, T. W.; HARLEY, R. A.; HERING, S. V. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. **Environmental Science and Technology**, v. 32, n. 4, p. 450–455, 1998.

MIRANDA, R. M.; ANDRADE, M. F. Physicochemical characteristics of atmospheric aerosol during winter in the São Paulo Metropolitan area in Brazil. Atmospheric **Environment**, v. 39, n. 33, p. 6188–6193, 2005.

MIRANDA, R. M. de; ANDRADE, M. de F.; FORNARO, A.; ASTOLFO, R.; DE ANDRÉ, P. A.; SALDIVA, P. Urban air pollution: A representative survey of PM2.5 mass concentrations in six Brazilian cities. **Air Quality, Atmosphere and Health**, v. 5, n. 1, p. 63–77, 2012.

MIRANTE, F.; ALVES, C.; PIO, C.; PINDADO, O.; PEREZ, R.; REVUELTA, M. A.; ARTIÑANO, B. Organic composition of size segregated atmospheric particulate matter, during summer and winter sampling campaigns at representative sites in Madrid, Spain. **Atmospheric Research**, v. 132–133, p. 345–361, 2013.

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

MMA. Ministerio del Medio Ambiente (MMA) Progress Report on Santiago's Pollution Prevention Plan (in Spanish). Disponível em: <http://www.sinia.cl/1292/articles-55841_InformeFINALSeguimientoPPDA2012_RM.pdf (2014>.

MOLINA, C.; TORO A, R.; MORALES S, R. G. .; MANZANO, C.; LEIVA-GUZMÁN, M. A. Particulate matter in urban areas of south-central Chile exceeds air quality standards. Air Quality, Atmosphere & Health, v. 10, n. 5, p. 653–667, 2017.

MORAWSKA, L.; ZHANG, J. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. **Chemosphere**, v. 49, n. 9, p. 1045–1058, 2002.

MOULI, P. C.; MOHAN, S. V.; REDDY, S. J. A study on major inorganic ion composition of atmospheric aerosols at Tirupati. **Journal of Hazardous Materials**, v. 96, n. 2–3, p. 217–228, 2003.

NATA. Guidelines for the validation and verification of quantitative and qualitative test methods - National Association of Testing Authorities, Australia, 2012. . Disponível em: http://www.demarcheiso17025.com/document/Guidelines for the validation and verification of quantitative and qualitative test methods.pdf>.

NAVA, S.; LUCARELLI, F.; AMATO, F.; BECAGLI, S.; CALZOLAI, G.; CHIARI, M.; GIANNONI, M.; TRAVERSI, R.; UDISTI, R. Biomass burning contributions estimated by synergistic coupling of daily and hourly aerosol composition records. **Science of the Total Environment**, v. 511, p. 11–20, 2015.

NAYEBARE, S. R.; ABURIZAIZA, O. S.; KHWAJA, H. A.; SIDDIQUE, A.; HUSSAIN, M. M.; ZEB, J.; KHATIB, F.; CARPENTER, D. O.; BLAKE, D. R. Chemical Characterization and Source Apportionment of PM2.5 in Rabigh, Saudi Arabia. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 16, p. 3114–3129, 2016.

NETTO, A. D. P.; MOREIRA, J. C.; DIAS, A. E. X. O.; ARBILLA, G.; FERREIRA, L. F. V; OLIVEIRA, A. S.; BAREK, J. Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados nitrados (NHPAs): Uma revisão metodológica. **Quimica Nova**, v. 23, n. 6, p. 765–773, 2000.

NEWBY, D. E.; MANNUCCI, P. M.; TELL, G. S.; BACCARELLI, A. A.; BROOK, R. D.; DONALDSON, K.; FORASTIERE, F.; FRANCHINI, M.; FRANCO, O. H.; GRAHAM, I.; HOEK, G.; HOFFMANN, B.; HOYLAERTS, M. F.; KÜNZLI, N.; MILLS, N.; PEKKANEN, J.; PETERS, A.; PIEPOLI, M. F.; RAJAGOPALAN, S.; STOREY, R. F. Expert position paper on air pollution and cardiovascular disease. **European Heart Journal**, v. 36, n. 2, p. 83–93, 2015.

NIEMI, J. V.; SAARIKOSKI, S.; AURELA, M.; TERVAHATTU, H.; HILLAMO, R.; WESTPHAL, D. L.; AARNIO, P.; KOSKENTALO, T.; MAKKONEN, U.; VEHKAMÄKI, H.; KULMALA, M. Long-range transport episodes of fine particles in southern Finland during 1999-2007. Atmospheric Environment, v. 43, n. 6, p. 1255–1264, 2009.

NIST. **NIST Livro de Química na Web**. Disponível em: https://webbook.nist.gov/chemistry/. Acesso em: 1 ago. 2018.

NORRIS, G.; DUVALL, R.; BROWN, S.; BAI, S. **EPA Positive Matrix Factorization** (**PMF**) **5.0 Fundamentals and User Guide**. Disponível em: https://www.epa.gov/air-research/epa-positive-matrix-factorization-50-fundamentals-and-user-guide>. Acesso em: 1 jan. 2016.

OKONA-MENSAH, K. B.; BATTERSHILL, J.; BOOBIS, A.; FIELDER, R. An approach to investigating the importance of high potency polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the induction of lung cancer by air pollution. **Food and Chemical Toxicology**, v. 43, n. 7, p. 1103–1116, 2005.

OLIVEIRA, C.; MARTINS, N.; TAVARES, J.; PIO, C.; CERQUEIRA, M.; MATOS, M.; SILVA, H.; OLIVEIRA, C.; CAMÕES, F. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel in Lisbon, Portugal. **Chemosphere**, v. 83, n. 11, p. 1588–1596, 2011.

ORDÓÑEZ-AQUINO, C.; SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. Characterization of the PM2,5 chemical - morphological in Lima metropolitan with scanning electronic microscopy (SEM) (In Spanish). Acta Nova, v. 8, p. 397–420, 2017.

OYAMA, B. S.; ANDRADE, M. D. F.; HERCKES, P.; DUSEK, U.; RÖCKMANN, T.; HOLZINGER, R. Chemical characterization of organic particulate matter from on-road traffic in São Paulo, Brazil. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, p. 14397–14408, 2016.

PAATERO, P.; HOPKE, P. K. Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. **Analytica Chimica Acta**, v. 490, n. 1–2, p. 277–289, 2003.

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

PACHECO, M. T.; PARMIGIANI, M. M. M.; ANDRADE, M. de F.; MORAWSKA, L.; KUMAR, P. A review of emissions and concentrations of particulate matter in the three major metropolitan areas of Brazil. **Journal of Transport & Health**, v. 4, p. 53–72, 2017.

PACHON, J. E.; SARMIENTO VELA, H. Heavy metal determination and source emission identification in an industrial location of Bogota-Colombia. **Revista Facultad De Ingenieria-Universidad De Antioquia**, v. 43, p. 120–133, 2008.

PARAISO, M. L. de S.; GOUVEIA, N. Health risks due to pre-harvesting sugarcane burning in São Paulo State, Brazil. **Revista Brasileira de Epidemiologia**, v. 18, n. 3, p. 691–701, 2015.

PASHYNSKA, V.; VERMEYLEN, R.; VAS, G.; MAENHAUT, W.; CLAEYS, M. Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric metod for the determination of levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 37, n. 12, p. 1249–1257, 2002.

PATHAK, R. K.; WU, W. S.; WANG, T. Summertime PM2.5 ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 9, n. 5, p. 1711–1722, 2009.

PEEL, M. C.; FINLAYSON, B. L.; MCMAHON, T. A. Updated world map of the Köppen-Geiger climate classification. **Hydrology and Earth System Sciences.**, v. 11, p. 1633–1644, 2007.

PENG, R. D.; BELL, M. L.; GEYH, A. S.; MCDERMOTT, A.; ZEGER, S. L.; SAMET, J. M. Emergency admissions for cardiovascular and respiratory diseases and the chemical composition of fine particle air pollution. **Environmental Health Perspectives**, v. 117, n. 6, p. 957–963, 2009.

PEREIRA, D. C. de A. Poluição em ambientes internos. Caracterização de espécies no

material particulado de atmosferas escolares. 2018. 2018.

PEREIRA, G. M.; ALVES, N. O.; CAUMO, S. E. S.; SOARES, S.; TEINILÄ, K.; CUSTÓDIO, D.; HILLAMO, R.; ALVES, C.; VASCONCELLOS, P. C. Chemical composition of aerosol in São Paulo, Brazil: Influence of the transport of pollutants. Air Quality Atmosphere and Health, v. 10, p. 457–468, 2017a.

PEREIRA, G. M.; TEINILÄ, K.; CUSTÓDIO, D.; SANTOS, A. G.; XIAN, H.; HILLAMO, R.; ALVES, C. A.; ANDRADE, J. B. de; DA ROCHA, G. O.; KUMAR, P.; BALASUBRAMANIAN, R.; ANDRADE, M. de F.; VASCONCELLOS, P. C. Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment. **Atmos. Chem. Phys.**, v. 17, p. 11943–11969, 2017b.

PEREIRA, P. A. de P.; LOPES, W. A.; CARVALHO, L. S.; DA ROCHA, G. O.; CARVALHO, N. De; LOYOLA, J.; QUITERIO, S. L.; ESCALEIRA, V.; ARBILLA, G.; ANDRADE, J. B. de. Atmospheric concentrations and dry deposition fluxes of particulate trace metals in Salvador, Bahia, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 36, p. 7837–7850, 2007.

PERRONE, M. G.; CARBONE, C.; FAEDO, D.; FERRERO, L.; MAGGIONI, A.; SANGIORGI, G.; BOLZACCHINI, E. Exhaust emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons, n-alkanes and phenols from vehicles coming within different European classes. **Atmospheric Environment**, v. 82, p. 391–400, 2014.

PETER, W. Chemistry of the Natural Atmosphere - Chapter 7: The Atmospheric Aerosol. **International Geophysics**, v. 71, p. 346–450, 1988.

PINHEIRO, S. de L. L. de A.; SALDIVA, P. H. N.; SCHWARTZ, J.; ZANOBETTI, A. Isolated and synergistic effects of PM10 and average temperature on cardiovascular and respiratory mortality. **Revista de Saúde Píblica**, v. 48, p. 881–888, 2014.

PIO, C. A.; 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**, v. 45, n. 34, p. 6121–6132, 2011.

PIO, C. A.; LEGRAND, M.; ALVES, C. A.; OLIVEIRA, T.; AFONSO, J.; CASEIRO, A.; PUXBAUM, H.; SANCHEZ-OCHOA, A.; GELENCSÉR, A. Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 32, p. 7530–7543, 2008.

PIO, C. A.; MIRANTE, F.; OLIVEIRA, C.; MATOS, M.; CASEIRO, A.; OLIVEIRA, C.; QUEROL, X.; ALVES, C.; MARTINS, N.; CERQUEIRA, M.; CAMÕES, F.; SILVA, H.; PLANA, F. Size-segregated chemical composition of aerosol emissions in an urban road tunnel in Portugal. **Atmospheric Environment**, v. 71, p. 15–25, 2013.

PITTS, J. N.; SWEETMAN, J. A.; ZIELINSKA, B.; WINER, A. M.; ATKINSON, R. Determination of 2-Nitrofluoranthene and 2- Nitropyrene in Ambient Particulate Organic Matter : Evidence for Atmospheric Reactions. **Atmospheric Environment (1967)**, v. 19, p. 1601–1608, 1985.

PÖSCHL, U. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health

effects. Angewandte Chemie - International Edition, v. 44, n. 46, p. 7520–7540, 2005.

POZZA, S. A.; BRUNO, R. L.; TAZINASSI, M. G. G.; SILVEIRA, J. A.; FILHO, V. F. do N.; BARROZO, M. A. S.; COURY, J. R. Sources of particulate matter: emission profile of biomass burning. **Int. J. Environment and Pollution**, v. 36, p. 276–286, 2009.

PREFEITURA DE MEDELLÍN. **Medellín y su población**. Disponível em: <https://www.medellin.gov.co/irj/go/km/docs/wpccontent/Sites/Subportal del Ciudadano/Plan de Desarrollo/Secciones/Información General/Documentos/POT/medellinPoblacion.pdf>. Acesso em: 4 jun. 2018.

PUTAUD, J. P.; VAN DINGENEN, R.; RAES, F.; BALTENSPERGER, U.; CHARRON, A.; FACCHINI, M. C.; DECESARI, S.; FUZZI, S.; GEHRIG, R.; HANSSON, H. C.; HARRISON, R. M.; HÜGLIN, C.; JONES, A. M.; LAJ, P.; LORBEER, G.; MAENHAUT, W.; PALMGREN, F.; QUEROL, X.; RODRIGUEZ, S.; SCHNEIDER, J.; TEN BRINK, H.; TUNVED, P.; TØRSETH, K.; WEHNER, B.; WEINGARTNER, E.; WIEDENSOHLER, A.; WÅHLIN, P. A European aerosol phenomenology - 1: Physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 16, p. 2561–2577, 2004.

QADIR, R. M.; ABBASZADE, G.; SCHNELLE-KREIS, J.; CHOW, J. C.; ZIMMERMANN, R. Concentrations and source contributions of particulate organic matter before and after implementation of a low emission zone in Munich, Germany. **Environmental Pollution**, v. 175, n. 2, p. 158–167, 2013.

RAM, K.; SARIN, M. M.; TRIPATHI, S. N. A 1 year record of carbonaceous aerosols from an urban site in the Indo-Gangetic Plain: Characterization, sources, and temporal variability. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 115, n. 24, p. 1–14, 2010.

RAMÍREZ, O.; SÁNCHEZ DE LA CAMPA, A. M.; AMATO, F.; CATACOLÍ, R. A.; ROJAS, N. Y.; DE LA ROSA, J. Chemical composition and source apportionment of PM10 at an urban background site in a high-altitude Latin American megacity (Bogota, Colombia). **Environmental Pollution**, v. 233, p. 142–155, 2018.

RAO, P. S. P.; TIWARI, S.; MATWALE, J. L.; PERVEZ, S.; TUNVED, P.; SAFAI, P. D.; SRIVASTAVA, A. K.; BISHT, D. S.; SINGH, S.; HOPKE, P. K. Sources of chemical species in rainwater during monsoon and non- monsoonal periods over two mega cities in India and dominant source region of secondary aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 146, p. 90–99, 2016.

RASTOGI, N.; SARIN, M. M. Quantitative chemical composition and characteristics of aerosols over western India: One-year record of temporal variability. **Atmospheric Environment**, v. 43, n. 22–23, p. 3481–3488, 2009.

RAVINDRA, K.; BENCS, L.; WAUTERS, E.; DE HOOG, J.; DEUTSCH, F.; ROEKENS, E.; BLEUX, N.; BERGHMANS, P.; VAN GRIEKEN, R. Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 4, p. 771–785, 2006.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 2895–2921, 2008.

RINGUET, J.; ALBINET, A.; LEOZ-GARZIANDIA, E.; BUDZINSKI, H.; VILLENAVE, E. Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France). **Science of the Total Environment**, v. 437, p. 297–305, 2012.

ROBBAT, A.; WILTON, N. M. A new spectral deconvolution - Selected ion monitoring method for the analysis of alkylated polycyclic aromatic hydrocarbons in complex mixtures. **Talanta**, v. 125, p. 114–124, 2014.

ROBINSON, C. L.; BAUMANN, L. M.; GILMAN, R. H.; ROMERO, K.; COMBE, J. M.; CABRERA, L.; HANSEL, N. N.; BARNES, K.; GONZALVEZ, G.; WISE, R. A.; BREYSSE, P. N.; CHECKLEY, W. The Peru urban versus rural asthma (PURA) study: Methods and baseline quality control data from a cross-sectional investigation into the prevalence, severity, genetics, immunology and environmental factors affecting asthma in adolescence in Peru. **BMJ Open**, v. 2, n. 1, 2012.

ROGULA-KOZŁOWSKA, W. Size-segregated urban particulate matter: mass closure, chemical composition, and primary and secondary matter content. Air Quality, Atmosphere & Health, v. 9, p. 533–330, 2016.

ROMERO-LANKAO, P.; QIN, H.; BORBOR-CORDOVA, M. Exploration of health risks related to air pollution and temperature in three Latin American cities. **Social Science and Medicine**, v. 83, p. 110–118, 2013.

RUSSELL, A. G.; MCRAE, G. J.; CASS, G. R. Mathematical modeling of the formation and transport of ammonium nitrate aerosol. **Atmospheric Environment** (**1967**), v. 17, n. 5, p. 949–964, 1983.

SAARIKOSKI, S.; SILLANPÄÄ, M.; SOFIEV, M.; TIMONEN, H.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; KARPPINEN, A.; KUKKONEN, J.; HILLAMO, R. Chemical composition of aerosols during a major biomass burning episode over northern Europe in spring 2006: Experimental and modelling assessments. **Atmospheric Environment**, v. 41, n. 17, p. 3577–3589, 2007.

SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; AURELA, M.; TIMONEN, H.; HILLAMO, R. Highperformance anion-exchange chromatography-mass spectrometry method for determination of levoglucosan, mannosan, and galactosan in atmospheric fine particulate matter. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 398, n. 5, p. 2253–2264, 2010.

SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; SAARIKOSKI, S.; CARBONE, S.; GILARDONI, S.; TIMONEN, H.; AURELA, M.; HILLAMO, R. Online determination of levoglucosan in ambient aerosols with particle-into-liquid sampler – High-performance anion-exchange chromatography – mass spectrometry (PILS–HPAEC–MS). Atmospheric Measurement Techniques, v. 6, n. 10, p. 2839–2849, 2013.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; ANDRADE, M. d. F. The influence of meteorological conditions on the behavior of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 116, n. 2, p. 257–263, 2002.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; ORDOÑEZ-AQUINO, C.; MARTINEZ, R. A.; GÁLVEZ, J. O.; VEJA, A. Determinación cuantitativa de fuentes de material particulado en la atmosfera de la ciudad de Lima-Perú (in spanish). **Revista interdisciplinaria de la**

Universidad Antonio Ruiz de Montoya, p. 109–121, 2015.

SÁNCHEZ-CCOYLLO, O. R.; YNOUE, R. Y.; MARTINS, L. D.; ASTOLFO, R.; MIRANDA, R. M.; FREITAS, E. D.; BORGES, A. S.; FORNARO, A.; FREITAS, H.; MOREIRA, A.; ANDRADE, M. F. Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 149, n. 1–4, p. 241–249, 2009.

SANCHEZ, C. H. Z.; LONDOÑO, N. A. C. Inhalable Particulate Matter Measurements (PM2.5) In The Metropolitan Area Of Valle De Aburrá . Colombia. Journal of Engineering Research and Applications, v. 4, n. 2, p. 179–185, 2014.

SANTOS, A. C. A. Caracterização de aerossóis no pantanal mato-grossense. 2014. 2014.

SANTOS, A. G. Determinação simultânea de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), nitro-HPAs e oxi-HPAs (quinonas) associado ao material particulado coletado em ambientes fechado e aberto. 2016. 2016.

SANTOS, A. G.; REGIS, A. C. D.; DA ROCHA, G. O.; BEZERRA, M. de A.; DE JESUS, R. M.; DE ANDRADE, J. B. A simple, comprehensive, and miniaturized solvent extraction method for determination of particulate-phase polycyclic aromatic compounds in air. **Journal of chromatography. A**, v. 1435, p. 6–17, 2016.

SARIGIANNIS, D. A.; KARAKITSIOS, S. P.; ZIKOPOULOS, D.; NIKOLAKI, S.; KERMENIDOU, M. Lung cancer risk from PAHs emitted from biomass combustion. **Environmental Research**, v. 137, p. 147–156, 2015.

SCARAMBONI, C.; URBAN, R. C.; LIMA-SOUZA, M.; NOGUEIRA, R. F. P.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G.; CAMPOS, M. L. A. M. Total sugars in atmospheric aerosols: An alternative tracer for biomass burning. **Atmospheric Environment**, v. 100, p. 185–192, 2015.

SCHKOLNIK, G.; FALKOVICH, A. H.; RUDICH, Y.; MAENHAUT, W.; ARTAXO, P. A new method for the determination of levoglucosan, methyl-erythritol and related compounds and its application for rainwater and smoke samples. **Environmental Science & Technology**, v. 39, n. 8, p. 2744–2752, 2005.

SCHKOLNIK, G.; RUDICH, Y. Detection and quantification of levoglucosan in atmospheric aerosols: A review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, n. 1, p. 26–33, 2006.

SDA. Secretaria Distrital Ambiente (SDA) - Alcadia Mayor de Bogotá D.C - Informe anual de Calidad del Aire de Bogotá - Año 2006, 2007.

SDA. Secretaria Distrital Ambiente (SDA) - Alcadia Mayor de Bogotá D.C - Informe Anual de Calidad del Aire de Bogotá - Año 2010, 2011.

SEADE. **SP Demografico - Resenha de Estatísticas Vitais do Estado de São Paulo: Diferenciais regionais de fecundidade no município de São Paulo**. Disponível em: <http://www.seade.gov.br/produtos/midia/2016/06/N.2_jun2016-final.pdf>. Acesso em:01 jul. 2017

SEGALIN, B.; KUMAR, P.; MICADEI, K.; FORNARO, A.; FÁBIO L T, G. Size-

segregated particulate matter inside residences of elderly in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 148, p. 139–151, 2017.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. 2nd. ed. John Wiley & Sons, New York (2006), 2006.

SEINFELD, J. H.; PANKOW, J. F. Organic atmospheric particulate matter. Annual Review of Physical Chemistry, v. 54, n. 1, p. 121–140, 2003.

SENAMHI. **Evaluación de la calidad del aire en Lima Metropolitana 2011 (In Spanish)**. Disponível em: http://www2.congreso.gob.pe/sicr/cendocbib/con4_uibd.nsf/E926CA7DFE4EE59905257 CCA00528B1E/\$FILE/1_EvalCalidadAireLima2011.pdf>.

ŞENGÜL, Ü. Comparing determination methods of detection and quantification limits for aflatoxin analysis in hazelnut. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 24, n. 1, p. 56–62, 2016.

SHANG, Y.; LU, P. Airborne quinones induce cytotoxicity and DNA damage in human lung epithelial A549 cells: The role of reactive oxygen species. **Chemosphere**, v. 100, p. 42–49, 2014.

SHRIVASTAVA, A.; GUPTA, V. B. Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. **Chronicles of Young Scientists**, v. 2, n. 1, p. 21–25, 2011.

SICRE, M. A.; MARTY, J. C.; SALIOT, A.; APARICIO, X.; GRIMALT, J.; ALBAIGES, J. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over the Mediterranean Sea: Occurrence and origin. **Atmospheric Environment** (**1967**), v. 21, n. 10, p. 2247–2259, 1987.

SILVA, J.; ROJAS, J.; NORABUENA, M.; MOLINA, C.; TORO, R. A.; LEIVA-GUZMÁN, M. A. Particulate matter levels in a South American megacity: the metropolitan area of Lima-Callao, Peru. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, n. 635, 2017.

SIMONEIT, B. R. T. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 129–162, 2002.

SIMONEIT, B. R. T.; SCHAUER, J. J.; NOLTE, C. G.; OROS, D. R.; ELIAS, V. O.; FRASER, M. P.; ROGGE, W. F.; CASS, G. R. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. **Atmospheric Environment**, v. 33, n. 2, p. 173–182, 1999.

SOUZA, D. Z.; VASCONCELLOS, P. C.; LEE, H.; AURELA, M.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; HILLAMO, R. Composition of PM2.5 and PM10 collected at Urban Sites in Brazil. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 14, n. 1, p. 168–176, 2014a.

SOUZA, K. F.; CARVALHO, L. R. F.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A. Diurnal and nocturnal measurements of PAH, nitro-PAH, and oxy-PAH compounds in atmospheric particulate matter of a sugar cane burning region. **Atmospheric Environment**, v. 83, p. 193–201, 2014b.

SOUZA, D. Z. De. Levoglucosano e íons solúveis em água no material particulado

atmosférico MP10 e MP2,5. Caracterização de sítios sul-americanos. 2011. 2011.

SRCINC.PhysPropDatabase.Disponívelem:<http://esc.srcinc.com/fatepointer/search.asp>.Acesso em: 1 ago. 2018.

SZIDAT, S.; JENK, T. M.; SYNAL, H.-A.; KALBERER, M.; WACKER, L.; HAJDAS, I.; KASPER-GIEBL, A.; BALTENSPERGER, U. Contributions of fossil fuel, biomassburning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by 14C. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 111, n. 7, p. 1–12, 2006.

TANG, X.; ZHANG, X.; CI, Z.; GUO, J.; WANG, J. Speciation of the major inorganic salts in atmospheric aerosols of Beijing, China: Measurements and comparison with model. **Atmospheric Environment**, v. 133, p. 123–134, 2016.

TIMONEN, H.; CARBONE, S.; AURELA, M.; SAARNIO, K.; SAARIKOSKI, S.; NG, N. L.; CANAGARATNA, M. R.; KULMALA, M.; KERMINEN, V. M.; WORSNOP, D. R.; HILLAMO, R. Characteristics, sources and water-solubility of ambient submicron organic aerosol in springtime in Helsinki, Finland. **Journal of Aerosol Science**, v. 56, p. 61–77, 2013.

TIWARI, S.; DUMKA, U. C.; KASKAOUTIS, D. G.; RAM, K.; PANICKER, A. S.; SRIVASTAVA, M. K.; TIWARI, S.; ATTRI, S. D.; SONI, V. K.; PANDEY, A. K. Aerosol chemical characterization and role of carbonaceous aerosol on radiative effect over Varanasi in central Indo-Gangetic Plain. **Atmospheric Environment**, v. 125, p. 437–449, 2016.

TOBISZEWSKI, M.; NAMIEŚNIK, J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. **Environmental Pollution**, v. 162, p. 110–119, 2012.

UN-HABITAT. State of Latin American and Caribbean cities: Towards a new urban transition. Nairobi: UN-HABITAT, 2012.

UNDERHILL, L. J.; BOSE, S.; WILLIAMS, D. L.; ROMERO, K. M.; MALPARTIDA, G.; BREYSSE, P. N.; KLASEN, E. M.; COMBE, J. M.; CHECKLEY, W.; HANSEL, N. N. Association of roadway proximity with indoor air pollution in a Peri-urban community in Lima, Peru. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 12, n. 10, p. 13466–13481, 2015.

URBAN, R. C.; ALVES, C. A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; CAMPOS, M. L. A. M. Organic aerosols in a Brazilian agro-industrial area: Speciation and impact of biomass burning. **Atmospheric Research**, v. 169, p. 271–279, 2016.

URBAN, R. C.; ALVES, C. A.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; QUEIROZ, M. E. C.; CAMPOS, M. L. A. M. Sugar markers in aerosol particles from an agro-industrial region in Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 90, p. 106–112, 2014.

URBAN, R. C.; LIMA-SOUZA, M.; CAETANO-SILVA, L.; QUEIROZ, M. E. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; ALLEN, A. G.; CARDOSO, A. A.; HELD, G.; CAMPOS, M. L. A. M. Use of levoglucosan, potassium, and water-soluble organic carbon to characterize the origins of biomass-burning aerosols. **Atmospheric Environment**, v. 61, p. 562–569, 2012.

VALLE-HERNÁNDEZ, B. L.; MUGICA-ÁLVAREZ, V.; SALINAS-TALAVERA, E.; AMADOR-MUÑOZ, O.; MURILLO-TOVAR, M. A.; VILLALOBOS-PIETRINI, R.; DE VIZCAYA-RUÍZ, A. Temporal variation of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in PM10 and PM2.5 collected in Northern Mexico City. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 22, p. 5429–5438, 2010.

VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. Environmental chemistry: a global perspective. 2nd. ed. Oxford, 2005.

VARA-VELA, A.; ANDRADE, M. F.; KUMAR, P.; YNOUE, R. Y.; MUÑOZ, A. G. Impact of vehicular emissions on the formation of fine particles in the Sao Paulo Metropolitan Area: a numerical study with the WRF-Chem model. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 16, p. 777–797, 2016.

VARGAS, F. A.; ROJAS, N. Y.; PACHON, J. E.; RUSSELL, A. G. PM10 characterization and source apportionment at two residential areas in Bogota. **Atmospheric Pollution Research**, v. 3, n. 1, p. 72–80, 2012.

VASCONCELLOS, P. C.; BALASUBRAMANIAN, R.; BRUNS, R. E.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.; ANDRADE, M. F.; FLUES, M. Water-soluble ions and trace metals in airborne particles over urban areas of the state of São Paulo, Brazil: Influences of local sources and long range transport. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 186, n. 1, p. 63–73, 2007.

VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; AVILA, S. G.; ARAUJO, M. P.; NAOTO, E.; NASCIMENTO, K. H.; CAVALCANTE, F. S.; DOS SANTOS, M.; SMICHOWSKI, P.; BEHRENTZ, E. Comparative study of the atmospheric chemical composition of three South American cities. **Atmospheric Environment**, v. 45, n. 32, p. 5770–5777, 2011a.

VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; MAGALHÃES, D.; DA ROCHA, G. O. Seasonal variation of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations in PM10 samples collected at urban sites of São Paulo State, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 222, n. 1, p. 325–336, 2011b.

VASCONCELLOS, P. C.; SOUZA, D. Z.; SANCHEZ-CCOYLLO, O.; BUSTILLOS, J. O. V; LEE, H.; SANTOS, F. C.; NASCIMENTO, K. H.; ARAÚJO, M. P.; SAARNIO, K.; TEINILÄ, K.; HILLAMO, R. Determination of anthropogenic and biogenic compounds on atmospheric aerosol collected in urban, biomass burning and forest areas in São Paulo, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 408, n. 23, p. 5836–5844, 2010.

VASCONCELLOS, P. de C. Um estudo sobre a caracterização de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e seus derivados, e hidrocarbonetos alifáticos saturados em material particulado atmosférico proveniente de sítios urbanos, suburbano e florestais. 1996. 1996.

VIEIRA-FILHO, M.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Water-soluble ions species of size-resolved aerosols: Implications for the atmospheric acidity in São Paulo megacity, Brazil. **Atmospheric Research**, v. 181, p. 281–287, 2016.

VIEIRA-FILHO, M. S.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Contribution of long and midrange transport on the sodium and potassium concentrations in rainwater samples, São Paulo megacity, Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 79, p. 299–307, 2013.

VILLALOBOS, A. M.; BARRAZA, F.; JORQUERA, H.; SCHAUER, J. J. Chemical speciation and source apportionment of fine particulate matter in Santiago, Chile, 2013.

Science of the Total Environment, v. 512–513, p. 133–142, 2015.

VIONE, D.; BARRA, S.; GENNARO, G. de; RIENZO, M. de; GILARDONI, S.; PERRONE, M. G.; POZZOLI, L. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmosphere: Monitoring, Sources, Sinks and Fate. II: Sinks and Fate. Annali di Chimica, v. 94, p. 257–268, 2004.

WALGRAEVE, C.; CHANTARA, S.; SOPAJAREE, K.; DE WISPELAERE, P.; DEMEESTERE, K.; VAN LANGENHOVE, H. Quantification of PAHs and oxy-PAHs on airborne particulate matter in Chiang Mai, Thailand, using gas chromatography high resolution mass spectrometry. **Atmospheric Environment**, v. 107, p. 262–272, 2015.

WALGRAEVE, C.; DEMEESTERE, K.; DEWULF, J.; ZIMMERMANN, R.; VAN LANGENHOVE, H. Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence. **Atmospheric Environment**, v. 44, n. 15, p. 1831–1846, 2010.

WANG, Y.; ZHANG, Q. Q.; HE, K.; ZHANG, Q.; CHAI, L. Sulfate-nitrate-ammonium aerosols over China: Response to 2000-2015 emission changes of sulfur dioxide, nitrogen oxides, and ammonia. **Atmospheric Chemistry and Physics**, v. 13, n. 5, p. 2635–2652, 2013.

WANG, Y.; ZHUANG, G.; SUN, Y.; AN, Z. The variation of characteristics and formation mechanisms of aerosols in dust, haze, and clear days in Beijing. **Atmospheric Environment**, v. 40, n. 34, p. 6579–6591, 2006.

WHITE, W. H. Chemical markers for sea salt in IMPROVE aerosol data. Atmospheric Environment, v. 42, n. 2, p. 261–274, 2008.

WHO. Air quality guidelines for Europe. **WHO Regional Publications, European Series, No. 91**, v. Second Edi, 2000. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/BF02986808%5Cnhttp://www.springerlink.com/index/1 0.1007/BF02986808>.

WHO. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005: summary of risk assessment. **Geneva: World Health Organization**, p. 1–22, 2006. Disponível em: http://whqlibdoc.who.int/hq/2006/WHO_SDE_PHE_OEH_06.02_eng.pdf?ua=1>.

WILLIAMS, P. T.; BESLER, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons in waste derived pyrolytic oils. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, v. 30, n. 1, p. 17–33, 1994.

WINCHESTER, L. Harmony and Dissonance between Human Settlements and the Environment in Latin America and the CaribbeanUnited Nations, 2015.

XUE, J.; YUAN, Z.; LAU, A. K. H.; YU, J. Z. Insights into factors affecting nitrate in PM2.5 in a polluted high NOx environment through hourly observations and size distribution measurements. Journal of Geophysical Research Atmospheres, v. 119, p. 4888–4902, 2014.

YANG, Y.; ZHOU, R.; WU, J.; YU, Y.; MA, Z.; ZHANG, L.; DI, Y. Seasonal variations and size distributions of water-soluble ions in atmospheric aerosols in Beijing, 2012. **Journal of Environmental Sciences**, v. 34, n. 1, p. 197–205, 2015.

YASSAA, N.; MEKLATI, B. Y.; CECINATO, A.; MARINO, F. Particulate n-alkanes, nalkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers City Area. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 10, p. 1843–1851, 2001.

YU, G.; ZHANG, Y.; CHO, S.; PARK, S. Influence of haze pollution on water-soluble chemical species in PM2.5 and size-resolved particles at an urban site during fall. **Journal of Environmental Sciences**, v. 57, p. 370–382, 2017.

YU, H. Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: photochemistry and phototoxicity. Journal of Environmental Science and Health, Part C, v. 20, p. 149–83, 2002.

YUNKER, M. B.; MACDONALD, R. W.; VINGARZAN, R.; MITCHELL, H.; GOYETTE, D.; SYLVESTRE, S. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 489–515, 2002.

ZHANG, R.; HO, K.-F.; CAO, J.; HAN, Z.; ZHANG, M.; CHENG, Y.; LEE, S. C. Organic carbon and elemental carbon associated with PM10 in Beijing during spring time. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 970–977, 2009a.

ZHANG, Y.; TAO, S.; SHEN, H.; MA, J. Inhalation exposure to ambient polycyclic aromatic hydrocarbons and lung cancer risk of Chinese population. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 106, n. 50, p. 21063–21067, 2009b.

ZHANG, Z.; GAO, J.; ENGLING, G.; TAO, J.; CHAI, F. Characteristics and applications of size-segregated biomass burning tracers in China's Pearl River Delta region. **Atmospheric Environment**, v. 102, n. 101, p. 290–301, 2015.

ZHANG, Z.; KHLYSTOV, A.; NORFORD, L. K.; TAN, Z.; BALASUBRAMANIAN, R. Characterization of traffic-related ambient fine particulate matter (PM2.5) in an Asian city: Environmental and health implications. **Atmospheric Environment**, v. 161, p. 132–143, 2017.

ZHAO, J.; ZHANG, F.; XU, Y.; CHEN, J. Characterization of water-soluble inorganic ions in size-segregated aerosols in coastal city, Xiamen. **Atmospheric Research**, v. 99, n. 3–4, p. 546–562, 2011.

ZHENG, J.; HU, M.; PENG, J.; WU, Z.; KUMAR, P.; LI, M.; WANG, Y.; GUO, S. Spatial distributions and chemical properties of PM2.5 based on 21 field campaigns at 17 sites in China. **Chemosphere**, v. 159, p. 480–487, 2016.

ZHOU, S.; WENGER, J. C. Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone. **Atmospheric Environment**, v. 75, p. 103–112, 2013.

ZIELINSKA, B.; SAGEBIEL, J.; MC DONALD, J. D.; WHITNEY, K.; LAWSON, D. R. Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles. **Journal of the Air and Waste Management Association**, v. 54, n. 9, p. 1138–1150, 2004.

ZIMMERMANN, K.; JARIYASOPIT, N.; SIMONICH, S. L. M.; TAO, S.; ATKINSON,

R.; AREY, J. Formation of nitro-PAHs from the heterogeneous reaction of ambient particle-bound PAHs with N2O5/NO3/NO2. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 15, p. 8434–8442, 2013.

APÊNDICE A – TABELAS E FIGURAS

| | MED | LIM | SPA |
|------------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| $(\mu g m^{-3})$ | Média (Mín-Máx) | Média (Mín-Máx) | Média (Mín-Máx) |
| OC | 9,1 (4-13) | 3,9 (2,8-5,5) | 9,6 (1,8 -18,3) |
| EC | 6,7 (1,9-9,8) | 1,8 (1,2-2,5) | 6,6 (0,9-17,4) |
| ТС | 15,7 (5,8-22,9) | 5,6 (4,0-7,7) | 16,2 (2,7 – 26,8) |
| OC/EC | 1,4 | 2,2 | 1,5 |

Tabela A1. Espécies carbonáceas para Medellín, Lima e São Paulo (2010).

Tabela A2. Fatores de enriquecimento para Medellín, Lima e São Paulo (2010).

| | MED | LIM | SPA |
|----|-------|-------|-------|
| K | 1,3 | 1,1 | 4,1 |
| Mn | 0,4 | 0,7 | 3,0 |
| Fe | 0,3 | 0,4 | 2,6 |
| Со | 0,7 | 0,4 | 1,4 |
| Ni | 1,3 | 3,0 | 4,1 |
| Cu | 15,9 | 10,8 | 168,1 |
| Zn | 100,3 | 96,4 | 428,9 |
| As | 70,3 | 89,1 | 205,0 |
| Sr | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| Cd | 295,1 | 189,3 | 956,5 |
| Cs | 1,9 | 4,2 | 6,6 |
| Tl | 18,9 | 7,6 | 21,6 |
| Pb | 230,5 | 81,1 | 391,5 |

Tabela A3. Riscos ERC e QP para exposição aos elementos (crianças e adultos).

| | MED | | | LIM | | | SPA | | |
|------|-----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| | ERC ¹ | | QP ² | ERC ¹ | | QP ² | ERC ¹ | | QP ² |
| | Criança | Adulto | Criança e adulto | Criança | Adulto | Criança e adulto | Criança | Adulto | Criança e adulto |
| Mn | - | - | 0,39 | - | - | 0,36 | - | - | 0,68 |
| Co | 6,87×10 ⁻⁷ | 2,75×10 ⁻⁶ | 0,15 | 2,20×10 ⁻⁷ | 8,80×10 ⁻⁷ | 0,05 | 3,25×10 ⁻⁷ | 1,30×10 ⁻⁶ | 0,07 |
| Ni | 1,10×10 ⁻⁷ | 4,41×10 ⁻⁷ | 0,11 | 1,37×10 ⁻⁷ | 5,48×10 ⁻⁷ | 0,13 | 8,95×10 ⁻⁸ | 3,58×10 ⁻⁷ | 0,09 |
| As | 1,97×10 ⁻⁶ | 7,87×10 ⁻⁶ | 0,36 | 1,33×10 ⁻⁶ | 5,32×10 ⁻⁶ | 0,24 | 1,46×10 ⁻⁶ | 5,84×10 ⁻⁶ | 0,26 |
| Cd | 3,07×10 ⁻⁷ | 1,23×10 ⁻⁶ | 0,20 | 1,05×10 ⁻⁷ | 4,21×10 ⁻⁷ | 0,07 | 2,54×10 ⁻⁷ | 1,01×10 ⁻⁶ | 0,16 |
| Pb | 8,67×10 ⁻⁷ | 3,47×10 ⁻⁶ | - | 1,63×10 ⁻⁷ | 6,51×10 ⁻⁷ | - | 3,75×10 ⁻⁷ | 1,50×10 ⁻⁶ | - |
| Soma | 3,94×10 ⁻⁶ | 1,58×10 ⁻⁵ | 1,20 | 1,96×10 ⁻⁶ | 7,82×10 ⁻⁶ | 0,84 | 2,50×10 ⁻⁶ | 1,00×10 ⁻⁵ | 1,27 |

Tabela A3 (Continuação). Riscos ERC e QP para exposição aos elementos (crianças e adultos).

¹Os valores de risco carcinogênico para os elementos foram calculados de acordo com a equação: ECR = (C x TEx x FEx x DEx)/TM x URI

Onde C é concentração dos elementos, TEx tempo de exposição (24 horas por dia), FEx frequencia de exposição (365 dias por ano), DEx duração de exposição (6 anos para crianças e 24 anos para adultos), TM tempo médio (70 anos x 365 dias/ano x 24 horas) e URI unidade de risco de inalação (0,009, 0,00024, 0,0043, 0,0018 e 0,00008 (µg m³)⁻¹ para Co, Ni, As, Cd e Pb).

²Os valores de quoeficiente de perigo de acordo com a equação:

 $QP = (C \times TEx \times FEx \times DEx)/(TM \times CRI \times 1000 \ \mu g \ mg^{-1})$

Onde C é concentração dos elementos, TEx igual a 24 horas por dia, FEx igual a 365 dias por ano, TM é igual a DEx x 365 dias/ano x 24 horas e CRI é a concentração referência de inalação (0,00005, 0,000006, 0,00005, 0,000015 e 0,00001 mg m⁻³, para Mn, Co, Ni, As e Cd, respectivamente).

| | LEV | MAN | GAL | Cľ | NO ₃ | SO ₄ ²⁻ | MSA ⁻ | Snm-K ⁺ | OC |
|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------|-----------------|--------------------------------------|------------------|--------------------|-------------------|
| MAN | 0,99 ² | - | - | - | - | - | - | - | - |
| GAL | $0,97^{2}$ | 0,95 ² | - | - | - | - | - | - | - |
| NO ₃ | - | - | - | $0,86^{2}$ | - | - | - | - | - |
| SO ₄ ²⁻ | - | - | - | $0,70^{1}$ | $0,82^{2}$ | - | - | - | - |
| C_2O_4 | - | - | - | - | - | 0,50 | $0,87^{2}$ | - | - |
| $\mathbf{NH_4}^+$ | - | - | - | $0,68^{1}$ | 0,59 | $0,79^2$ | - | - | - |
| Snm-K ⁺ | 0,73 ¹ | $0,74^{2}$ | $0,79^{2}$ | - | - | - | - | - | - |
| OC | $0,70^{1}$ | $0,75^{2}$ | $0,62^{1}$ | $0,78^{2}$ | $0,71^{1}$ | - | - | 0,48 | - |
| EC | 0,78 ² | $0,79^2$ | 0,68 ¹ | - | - | - | - | 0,49 | 0,84 ² |

Tabela A4. Coeficiente de correlações de Pearson para 2013 em São Paulo.

²A correlação é significativa no nível 0,01 (bicaudal).

¹ A correlação é significativa no nível 0,05 (bicaudal).

Tabela A5. Correlações entre MP₁₀, MP_{2,5} e variáveis meteorológicas.

| | | | - | | - | | - | | |
|-------------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|-----------------|------------|------------|------------|--|
| | Temp. Mín. | Temp. Méd. | Temp. Max. | Ampl. Term. | Precip. Méd. | UR Mín. | UR Méd. | VV Méd. | |
| MP ₁₀ | -0,52 | -0,28 | 0,02 | 0,58 | -0,23 | -0,53 | -0,38 | -0,49 | |
| MP ₂₅ | -0,48 | -0,21 | 0,04 | 0,56 | -0,21 | -0,55 | -0,26 | -0,54 | |

Tabela A6. Correlações de Pearson para a campanha extensiva $MP_{2.5}$ (parte e inferior) e

MP_{2.5-10} (parte superior).

| | | Lev | Man | C) | NOT | s042- | 0x | 898- | Na ⁺ | NH4+ | Ea | Phe | Aut | Eit | Pyr | BiA | Chr | BЪF | BM | BeP | BaP | Per | L=P | DBA | BPer | Car | LMW | ныw | Tot | 3NBP | 2 | 2NEB | 1 | 1,4 | 9,10 |
|----|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|--------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
| - | Variable Lex | | 0.90 | 6.31 | 0.04 | .0.14 | .0.26 | -0.09 | -0.78 | -0.14 | 0.73 | 0.53 | 0.84 | 0.93 | 6.93 | 0.90 | 6.89 | 6.96 | 0.90 | 0.88 | 0.89 | 0.80 | 0.88 | 0.63 | 0.88 | 0.81 | 4.91 | 0.89 | 0.89 | 0.47 | 0.31 | 0.60 | 6.21 | 0.05 | 0.15 |
| h | Man | 0.99 | | 0.44 | 0.21 | -0.10 | -0.24 | 0.08 | -4.23 | -0.02 | 0.45 | 0.60 | 0.04 | 4.86 | 0.83 | 0.80 | 4.76 | 0.78 | 0.75 | 0.72 | 0.73 | 0.68 | 0.73 | 0.53 | 0.74 | 0.65 | 0.75 | 0.74 | 0.75 | 0.31 | 0.35 | 0.42 | 0.04 | 10.0 | 0.07 |
| | CT | 0.68 | 0.66 | | 0.47 | 0.16 | 0.02 | -0.01 | 0.35 | 0.07 | 0.04 | 0.14 | 4.11 | 0.27 | 0.22 | 0.22 | 4.18 | 0.27 | 0.26 | 0.26 | 0.27 | 0.25 | 032 | 0.32 | 0.32 | 0.33 | 0.18 | 0.29 | 0.27 | -0.04 | -0.12 | 0.22 | -0.23 | -0.08 | 0.25 |
| Ļ | NO5 | 0.57 | 0.55 | 0.82 | | 0.54 | 0.45 | 0.41 | 0.56 | 0.54 | -0.24 | -0.18 | -0.21 | 0.01 | -0.05 | -0.09 | -0.12 | -0.08 | -0.11 | -0.12 | -0.12 | -0.08 | -0.09 | 0.11 | -0.10 | -0.08 | -0.12 | -0.09 | -0.10 | -0.27 | 0.00 | -0.08 | -0.24 | 0.25 | 0.06 |
| - | \$04° | 0.07 | 0.04 | 0.14 | 0.52 | 0.61 | 0.85 | 0.11 | 9.61 | 0.08 | -0.26 | -0.28 | -0.30 | -0.22 | -0.22 | -0.26 | -0.27 | -0.24 | -0.26 | -0.20 | -0.35 | -0.26 | -0.25 | -0.05 | -0.25 | -0.22 | -0.25 | -0.24 | -0.24 | -0.12 | 0.11 | -0.14 | -4.2.3 | 0.08 | 0.04 |
| ŀ | ms-K* | 0.84 | 0.82 | 0.81 | 0.80 | 0.32 | 0.68 | 0.00 | 0.29 | 0.67 | -0.23 | -0.22 | -0.18 | -0.13 | -0.15 | -0.11 | -0.15 | -0.17 | -0.19 | -0.21 | -1.18 | -0.18 | -0.19 | 0.20 | -0.20 | -0.12 | -0.16 | -0.16 | -0.16 | -0.27 | -0.14 | 0.11 | 0.19 | -0.09 | 0.22 |
| | Na ⁺ | 0.58 | 0.57 | 0.78 | 0.80 | 0.34 | 0.71 | 0.85 | | 0.22 | -0.29 | -0.37 | -0.39 | -0.41 | -0.41 | -0.40 | -0.40 | -0.40 | -0.41 | -0.43 | -0.39 | -0.36 | -0.39 | -0.21 | -0.39 | -8.35 | -0.39 | -0.38 | -0.39 | -0.14 | -0.32 | -0.14 | -0.16 | 0.05 | 0.14 |
| - | NH4* | 0.46 | 0.42 | 0.62 | 0.85 | 0.79 | 0.66 | 0.75 | 0.68 | | -0.13 | -6.12 | -0.14 | -0.13 | -0.15 | -0.11 | -0.15 | -0.12 | -0.14 | -0.14 | -0.12 | -0.08 | -0.10 | 0.19 | -0.11 | -0.02 | -0.16 | -0.09 | -0.11 | -0.17 | -0.10 | 0.10 | 0.05 | 0.39 | 0.03 |
| ŀ | Fla | -0.09 | -0.09 | -0.07 | 0.05 | 0.00 | 0.11 | -0.05 | 0.02 | -0.07 | 0.03 | 4.97 | 1.96 | 4.76 | 0.81 | 4.86 | 0.89 | 0.85 | 0.89 | 0.89 | 0.90 | 0.79 | 0.87 | 0.62 | 0.87 | 0.36 | 0.91 | 0.38 | 0.89 | 6.83 | 0.25 | 0.72 | 0.48 | 0.20 | 0.23 |
| ŀ | Aat | 6.27 | 0.25 | 0.15 | 0.22 | 0.01 | 0.22 | 0.24 | 0.19 | 0.10 | 0.85 | 0.97 | 4.19 | 0.89 | 4.92 | 1.94 | 4.97 | 6.94 | 6.97 | 0.96 | 0.97 | 0.86 | 0.95 | 0.0 | 0.95 | 0.91 | 0.98 | 0.96 | 4.97 | 0.78 | 4.35 | 0.73 | 0.45 | 0.16 | 0.20 |
| | FB | 0.57 | 0.52 | 0.37 | 0.46 | 0.14 | 0.26 | 0.54 | 0.33 | 0.37 | 4.33 | 4.55 | 0.67 | | 0.99 | 0.96 | 0.96 | 0.96 | 0.95 | 0.94 | 0.94 | 0.86 | 0.92 | 0.68 | 0.92 | 6.85 | 0.95 | 0.94 | 0.94 | 0.55 | 0.48 | 0.60 | 4.2.3 | 0.08 | 0.1.4 |
| - | Pyr | 0.64 | 0.59 | 0.39 | 0.43 | 0.07 | 0.26 | 0.55 | 0.33 | 0.33 | 0.36 | 0.58 | 0.72 | 0.98 | | 0.97 | 0.98 | 0.97 | 0.97 | 0.96 | 0.95 | 0.85 | 0.93 | 0.67 | 0.93 | 0.86 | 0.98 | 0.95 | 6.96 | 0.61 | 0.48 | 0.61 | 0.28 | 0.09 | 0.14 |
| - | BaA | 0.75 | 0.70 | 0.52 | 0.37 | -0.09 | 0.16 | 0.55 | 0.32 | 0.26 | 0.17 | 0.39 | 0.57 | 0.81 | 0.89 | 0.05 | 0.99 | 0.97 | 0.97 | 0.96 | 0.97 | 0.92 | 0.96 | 0.74 | 0.95 | 0.92 | 0.98 | -0.97 | 0.97 | 9.67 | 0.42 | 0.68 | 0.35 | 0.11 | 0.20 |
| ŀ | BbF | 0.71 | 0.09 | 0.56 | 0.53 | 0.03 | 0.37 | 0.65 | 0.49 | 0.37 | 0.24 | 0.47 | 6.6.3 | 0.84 | 4.88 | 0.84 | 4.98 | 137 | 0.99 | 0.99 | 0.98 | 0.87 | 0.98 | 0.72 | 0.98 | 0.92 | 0.98 | 0.99 | 4.99 | 6.63 | 0.46 | 0.69 | 0.28 | 0.08 | 0.21 |
| | BkF | 0.76 | 0.72 | 0.61 | 0.53 | 0.00 | 0.30 | 0.66 | 0.46 | 0.38 | 0.28 | 4.51 | 0.68 | 0.88 | 0.93 | 0.95 | 4.97 | 0.95 | | 1.00 | 1.00 | 0.88 | 0.99 | 0.34 | 0.99 | 0.94 | 0.99 | 0.99 | 1.00 | 1468 | 0.39 | 0.74 | 0.34 | 0.11 | 0.22 |
| - | BeP | 0.72 | 94.0 | 0.56 | 0.52 | 0.02 | 0.33 | 0.64 | 0.46 | 0.36 | 0.26 | 0.49 | 0.45 | 0.87 | 0.91 | 0.88 | 0.99 | 0.99 | 8.97 | | 0.99 | 0.87 | 0.99 | 0.72 | 0.99 | 0.94 | 0.98 | 0.99 | 1.00 | 4.68 | 0.41 | 0.74 | 0.32 | 0.10 | 0.21 |
| - | BaP | 0.81 | 0.78 | 0.64 | 0.49 | -0.00 | 0.28 | 0.67 | 0.40 | 0.34 a 34 | 0.21 | 0.43 | 0.62 | 0.81 | 4.88 | 0.97 | 0.94 | 0.90 | 0.98 | 893 | 0.99 | 0.90 | 0.99 | 0.75 | 0.99 | 0.90 | 0.98 | 1.00 | 1.00 | 0.70 | 0.35 | 0.02 | 0.34 | 0.11 | 0.21 |
| ŀ | LaP | 0.81 | 0.79 | 0.70 | 0.61 | 0.01 | 0.39 | 0.75 | 0.57 | 0.42 | 4.27 | 0.49 | 1.66 | 1.82 | 0.87 | 0.90 | 4.93 | 0.93 | 0.98 | 0.95 | 898 | 0.97 | 4.94 | 0.77 | 1.00 | 0.97 | 0.96 | 1.00 | 0.99 | 444 | 0.35 | 0.78 | 0.31 | 0.10 | 0.21 |
| | DBA | 0.79 | 0.77 | 0.74 | 0.66 | 0.07 | 0.43 | 0.77 | 0.63 | 0.48 | 0.22 | 0.46 | 0.63 | 0.82 | 0.85 | 0.85 | 0.91 | 0.93 | 0.95 | 9.94 | 0.94 | 0.94 | 0.98 | | 0.76 | 0.86 | 0.68 | 0.79 | 0.76 | 0.43 | 0.25 | 0.85 | 0.46 | 0.04 | 0.49 |
| - | BPer | 0.78 | 0.75 | 0.63 | 0.56 | 0.01 | 0.35 | 0.70 | 0.52 | 0.39 | 0.33 | 0.55 | 0.71 | 0.85 | 0.90 | 0.91 | 0.95 | 0.94 | 0.99 | 0.96 | 0.98 | 0.97 | 0.99 | 0.97 | | 0.97 | 0.96 | 1.00 | 0.99 | 4.65 | 0.36 | 0.77 | 0.31 | 0.10 | 0.21 |
| - | LNIW | 0.80 | 0.78 | 0.08 | 0.40 | 0.00 | 0.38 | 0.54 | 0.37 | 0.41 | 0.29 | 0.50 | 0.83 | 0.90 | 0.85 | 0.88 | 0.89 | 0.88 | 0.95 | 0.91 | 0.96 | 0.95 | 0.99 | 0.97 | 0.98 | 0.88 | 0.90 | 0.97 | 0.95 | 0.64 | 0.42 | 0.69 | 0.36 | 0.10 | 0.28 |
| - | HMW | 0.78 | 0.76 | 0.64 | 0.56 | 0.00 | 0.35 | 0.20 | 0.51 | 0.39 | 0.26 | 0.50 | 0.67 | 0.84 | 4.91 | 0.92 | 4.97 | 0.96 | 0.99 | 0.98 | 6.98 | 0.98 | 0.99 | 0.97 | 0.99 | 0.97 | 0.93 | | 1.00 | 0.66 | 0.38 | 0.78 | 0.34 | 0.10 | 0.24 |
| | TPAH | 0.75 | 0.72 | 0.59 | 0.53 | 0.00 | 0.33 | 0.66 | 0.47 | 0.36 | 0.32 | 4.55 | 0.71 | 0.88 | 4.93: | 6.93 | 0.98 | 0.96 | 1.00 | 9.98 | 0.97 | 0.97 | 0.98 | 0.96 | -0.99 | 0.96 | 0.96 | 1.00 | | 0.67 | 0.39 | 0.76 | 0.35 | 0.10 | 0.23 |
| - | 3NBP | 0.43 | 0.41 | 0.35 | 0.47 | 0.08 | 0.31 | 0.51 | 0.42 | 0.33 | 0.66 | 0.77 | 0.83 | 8.72 | 4.75 | 0.58 | 4.71 | 0.72 | 0.74 | 0.73 | 0.65 | 0.66 | 0.73 | 0.72 | 0.76 | 0.73 | 0.81 | 0.73 | 0.76 | | 0.19 | 0.56 | 0.41 | 0.28 | 0.18 |
| ŀ | 23740 2NEB | -0.05 | -0.12 | -0.24 | -0.03 | 0.14 | 0.00 | -0.06 | -0.06 | 0.06 | 6.23 | 0.34 | 0.35 | 0.40 | 0.38 | 0.74 | 0.26 | 0.18 | 0.21 | 0.20 | 0.14 | 0.20 | 0.10 | 0.12 | 0.15 | 0.11 | 0.36 | 0.16 | 6.21 | 0.23 | 0.17 | 0.10 | 0.56 | 0.0.9 | 0.41 |
| | 1 NPy r | 0.08 | 0.04 | 0.34 | 0.36 | 0.14 | 0.19 | 0.19 | 0.38 | 0.27 | 0.07 | 6.23 | 0.28 | 0.35 | 4.31 | 0.28 | 4.30 | 0.34 | 0.35 | 0.33 | 0.30 | 0.35 | 0.33 | 0.42 | 0.33 | 0.35 | 0.32 | 0.34 | 0.34 | 0.28 | 0.36 | 0.52 | | 0.10 | 0.45 |
| - | 1,4NQ | 0.68 | 0.65 | 6.48 | 0.55 | 0.13 | 0.49 | 0.71 | 0.50 | 0.42 | 0.38 | 0.50 | 0.63 | 4.79 | 0.82 | 0.70 | 0.83 | 0.80 | 0.80 | 0.51 | 0.76 | 0.75 | 0.88 | 0.78 | 0.81 | 0.78 | 6.83 | 0.81 | 0.82 | 0.81 | 0.65 | 0.18 | 0.07 | | -0.10 |
| - | 9,10AQ | 0.09 | 0.07 | 0.10 | 0.14 | -0.64 | 0.05 | 0.06 | 0.12 | 0.04 | 0.37 | 0.52 | 0.54 | 0.35 | 0.35 | 0.25 | 0.28 | 0.31 | 0.33 | 0.30 | 0.26 | 0.32 | 0.32 | 0.42 | 0.34 | 0.38 | 0.39 | 0.32 | 0.34 | 0.47 | 0.17 | 0.32 | 0.47 | 0.20 | 016 |
| ŀ | Mg | 0.74 | 0.75 | 0.84 | 0.75 | 0.14 | 0.60 | 0.86 | 0.87 | 0.55 | 0.09 | 0.17 | 0.31 | 0.40 | 0.43 | 0.48 | 4.51 | 0.57 | 0.61 | 0.57 | 0.04 | 0.60 | 0.74 | 0.75 | 0.68 | 0.75 | 0.45 | 0.66 | 0.62 | 0.46 | 0.64 | -0.15 | 0.32 | 0.57 | 0.19 |
| Ē | Al | 0.76 | 0.77 | 0.73 | 0.70 | 0.16 | 0.66 | 0.84 | 0.82 | 0.51 | 0.22 | 0.30 | 0.44 | 0.46 | 0.49 | 0.49 | 0.54 | 0.60 | 0.62 | 0.59 | 0.65 | 0.61 | 0.75 | 0.74 | 0.71 | 6.77 | 0.51 | 0.67 | 0.64 | 0.53 | 0.60 | -0.09 | 0.23 | 0.64 | 0.20 |
| - | к | 0.80 | 0.80 | 0.81 | 0.27 | 0.15 | 0.65 | 0.90 | 0.82 | 0.58 | 0.24 | 4.37 | 0.51 | 0.56 | 0.60 | 0.59 | 0.70 | 0.76 | 0.76 | 0.75 | 0.76 | 0.72 | 0.86 | 0.87 | 0.82 | 6.85 | 0.64 | 0.90 | 0.78 | 0.68 | 0.62 | -0.10 | 0.24 | 0.77 | 0.24 |
| - | Ci Cr | 0.07 | 0.08 | 0.90 | 0.29 | 0.12 | 0.54 | 0.81 | 0.87 | 0.46 | 0.01 | 0.07 | 0.20 | 0.32 | 0.33 | 0.40 | 0.42 | 0.51 | 0.53 | 0.50 | 0.56 | 0.53 | 0.00 | 0.20 | 0.60 | 0.68 | 0.35 | 0.58 | 0.53 | 0.38 | 0.58 | -0.22 | 0.36 | 0.49 | 0.20 |
| t | Ma | 0.82 | 0.82 | 0.84 | 0.78 | 0.25 | 0.62 | 6.90 | 0.85 | 0.64 | 0.10 | 0.22 | 0.38 | 0.53 | 0.56 | 0.59 | 4.61 | 0.67 | 0.71 | 9.67 | 0.73 | 0.70 | 0.81 | 0.82 | 0.76 | 0.81 | 0.50 | 0.74 | 1.71 | 4.52 | 466 | -0.06 | 0.32 | 0.64 | 0.20 |
| - | Fe | 0.73 | 0.71 | 0.77 | 0.76 | 0.29 | 0.65 | 0.84 | 0.85 | 0.61 | 0.25 | 0.35 | 0.47 | 0.52 | 0.55 | 0.54 | 4.56 | 0.61 | 0.66 | 0.62 | 0.67 | 0.64 | 0.76 | 0.77 | 0.72 | 0.77 | 0.56 | 0.49 | 0.67 | 0.55 | 0.63 | 0.02 | 0.34 | 0.63 | 0.25 |
| ŀ | Co Ni | 0.64 | 0.62 | 0.83 | 0.74 | 0.23 | 0.47 | 0.75 | 0.79 | 0.50 | -0.05 | 0.05 | 0.17 | 0.34 | 0.35 | 0.41 | 0.37 | 0.42 | 0.51 | 0.44 | 0.54 | 0.52 | 0.62 | 0.64 | 0.56 | 0.64 | 0.33 | 0.54 | 0.49 | 0.32 | 0.45 | -0.15 | 0.41 | 0.41 | 0.14 |
| ŀ | Ca | 0.04 | 0.63 | 0.71 | 0.72 | 0.13 | 0.46 | 0.78 | 0.67 | 0.55 | 0.15 | 4.21 | 0.34 | 4.55 | 4.56 | 0.54 | 4.61 | 0.65 | 0.00 | 0.65 | 0.65 | 0.63 | 0.72 | 0.72 | 0.09 | 0.74 | 0.50 | 0.09 | 1.66 | 4.56 | 0.64 | -0.00 | 417 | 0.67 | 0.17 |
| Ľ | Za | 0.54 | 0.52 | 0.55 | 0.71 | 0.08 | 0.28 | 0.09 | 0.64 | 0.53 | -0.02 | 0.07 | 4.16 | 0.41 | 0.40 | 0.46 | 0.41 | 0.46 | 0.55 | 0.48 | 0.57 | 0.55 | 0.62 | 0.65 | 0.57 | 0.61 | 0.37 | 0.56 | 0.52 | 0.32 | 0.57 | -0.23 | 0.35 | 0.36 | 0.11 |
| - | As | 0.54 | 0.53 | 0.46 | 0.47 | 0.26 | 0.28 | 0.57 | 0.45 | 0.47 | -0.23 | -0.07 | 0.03 | 0.52 | 0.44 | 0.34 | 0.33 | 0.34 | 0.40 | 0.36 | 0.42 | 0.41 | 0.46 | 0.51 | 0.42 | 0.48 | 0.28 | 0.42 | 0.39 | 0.13 | 0.45 | 0.06 | 0.31 | 0.31 | 0.17 |
| - | Se Rb | 0.20 | 0.22 | 0.48 | 0.82 | 0.12 | 0.04 | 0.42 | 0.35 | 0.41 | 0.10 | 0.22 | 4.36 | 0.53 | 0.27 | 0.21 | 0.61 | 0.10 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.25 | 0.31 | 0.29 | 0.25 | 0.28 | 0.10 | 0.24 | 0.23 | 0.13 | 0.32 | -0.14 | 0.22 | 0.25 | 0.17 |
| | Sr | 0.76 | 0.77 | 0.77 | 0.70 | 0.10 | 0.59 | 0.84 | 0.85 | 0.49 | 0.10 | 4.18 | 0.33 | 0.42 | 0.45 | 0.48 | 0.51 | 0.58 | 0.60 | 0.57 | 0.63 | 0.59 | 0.73 | 0.74 | 0.68 | 0.75 | 0.46 | 0.45 | 0.61 | 0.46 | 0.61 | -0.11 | 0.29 | 0.59 | 0.24 |
| Į. | Cd | 0.56 | 0.55 | 0.97 | 0.84 | 0.24 | 0.50 | 0.77 | 0.79 | 0.68 | -0.08 | -0.01 | 0.09 | 0.28 | 0.27 | 0.36 | 0.36 | 0.46 | 0.48 | 0.45 | 0.49 | 0.47 | 0.58 | 0.65 | 0.51 | 0.57 | 0.28 | 0.52 | 0.46 | 0.31 | 0.53 | -0.26 | 0.36 | 0.40 | 0.12 |
| - | Sa | 0.40 | 0.39 | 0.66 | 0.63 | 0.17 | 0.27 | 0.62 | 0.55 | 0.52 | 0.05 | 0.10 | 0.14 | 0.39 | 0.35 | 0.29 | 0.30 | 0.35 | 0.41 | 0.37 | 0.41 | 0.40 | 0.48 | 0.49 | 0.45 | 0.48 | 0.29 | 0.43 | 0.40 | 0.35 | 0.55 | -0.16 | 0.28 | 0.33 | -0.04 |
| ŀ | TI | 0.66 | 0.65 | 0.85 | 0.89 | 0.42 | 0.00 | 0.84 | 0.73 | 0.29 | 0.02 | 0.02 | 0.23 | 0.51 | 0.47 | 0.40 | 0.45 | 0.52 | 0.56 | 0.52 | 0.54 | 0.51 | 0.65 | 0.20 | 0.60 | 0.65 | 0.41 | 0.58 | 0.55 | 0.46 | 0.54 | -0.13 | 0.25 | 0.57 | 0.14 |
| E | Pb | 9.67 | 9.64 | 0.90 | 0.88 | 0.30 | 0.59 | 0.88 | 0.82 | 0.74 | 0.15 | 0.24 | 0.35 | 0.59 | 0.58 | 4.53 | 0.58 | 0.63 | 0.67 | 9.64 | 0.65 | 0.64 | 0.74 | 0.79 | 0.70 | 0.74 | 9.55 | 11.69 | 6.67 | 4.57 | 444 | -0.05 | 0.32 | 9.68 | 0.21 |
| - | Bi | 0.83 | 0.85 | 0.73 | 0.53 | 0.00 | 0.38 | 0.77 | 0.99 | 0.44 | -0.12 | 0.03 | 0.21 | 0.46 | 0.51 | 0.66 | 0.64 | 0.66 | 0.70 | 0.66 | 0.76 | 0.72 | 0.28 | 0.77 | 0.23 | 0.36 | 0.51 | 0.73 | 0.69 | 0.37 | 0.44 | -0.28 | 0.15 | 0.51 | 0.80 |
| ŀ | OC EC | 0.77 | 0.74 | 0.78 | 0.65 | 0.48 | 0.30 | 0.88 | 0.77 | 0.79 | 0.18 | 0.32 | 0.44 | 0.65 | 6.52 | 0.59 | 0.00 | 0.72 | 0.73 | 0.72 | 0.70 | 0.69 | 0.79 | 0.81 | 0.36 | 0.77 | 0.43 | 0.75 | 0.53 | 0.60 | 0.62 | 0.09 | 0.34 | 0.71 | 0.21 |
| b | din Temp | -0.59 | -1.57 | -0.54 | -0.45 | 0.23 | -0.08 | -0.90 | -11.36 | -0.19 | -0.25 | -0.39 | -0.51 | -0.68 | -4.72 | -0.75 | -0.73 | -0.70 | -0.77 | -0.73 | -0.77 | -0.77 | -0.78 | -0.78 | -0.78 | -0.80 | -4.73 | -0.77 | -4.77 | -0.63 | -0.64 | 0.00 | -0.19 | -4.62 | -11.43 |
| E | RH | -1.48 | -0.46 | -0.24 | -0.31 | 0.00 | 4.41 | -0.51 | -11.57 | -0.15 | -4.5.3 | -0.50 | -4.58 | -0.46 | -150 | -0.34 | 41.45 | -0.44 | -0.40 | -11.45 | -1.46 | -0.43 | -11.52 | -0.47 | -4.53 | -11.55 | -0.92 | -1.49 | -0.50 | -0.59 | -1.43 | -0.23 | -0.12 | -1.65 | -0.21 |
| - | WS CO | -0.23 | -0.20 | -0.24 | -0.44 | 40.71 | 4.53 | -0.28 | -8.19 | -0.62 | 0.05 | -0.11 | -0.16 | -0.27 | -0.24 | -0.18 | -0.24 | -0.30 | -0.26 | -1.28 | -0.31 | -0.23 | -0.24 | -0.31 | -0.24 | -0.23 | -0.22 | -8.26 | -0.25 | -0.17 | -0.11 | -0.21 | -0.37 | -0.18 | -0.22 |
| - | NOs | 0.89 | 0.85 | 0.70 | 0.64 | 0.18 | 0.42 | 0.30 | 0.52 | 0.56 | 0.09 | 0.31 | 0.49 | 4.77 | 0.82 | 0.88 | 0.86 | 0.84 | 0.91 | 0.87 | 0.92 | 0.92 | 0.9t | 0.91 | 0.90 | 0.89 | 0.81 | 0.91 | 0.90 | 0.59 | 0.68 | 0.16 | 0.28 | 0.25 | 0.29 |

| Tabela A6 (Continuação). Correlações de Pearson para a campanha extensiva MP _{2.5} (part | e |
|---|---|
| e inferior) e $MP_{2,5-10}$ (parte superior). | |

| 1 mildalar | Li | Mg | Al | к | Ca | Cr | Ma | Fe | Co | Ni | Cu. | Zn | As | 80 | Rb | Sr | Cd | St | Cs. | п | Ръ | Bi | oc | EC | Min Toma | RH | ws | 00 | NO _i |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|--------|--|--------|-----------------|
| Lev | 0.36 | 0.12 | 0.36 | 0.15 | 0.20 | 0.12 | -0.02 | 0.49 | 0.15 | -0.03 | -0.10 | 6.21 | 0.94 | 0.72 | 0.26 | 0.27 | 0.28 | 0.05 | 0.19 | 0.30 | 0.39 | -4.07 | 0.31 | 0.25 | -0.43 | -0.45 | -0.19 | 0.71 | 86.0 |
| 5 da m | 0.66 | 0.39 | 0.64 | 0.41 | 0.44 | 0.40 | 0.05 | 0.73 | 4.29 | 0.01 | -0.08 | 0.25 | 0.12 | 0.49 | 0.51 | 0.56 | 0.44 | 0.26 | 0.32 | 6.39 | 0.48 | 4.07 | 0.31 | 0.38 | -0.52 | -8.37 | -0.26 | 0.74 | 0.79 |
| CT . | 0.21 | 0.48 | 0.13 | 0.20 | 0.32 | 0.12 | -0.07 | 0.25 | 0.26 | 0.02 | -0.02 | 4.18 | 0.03 | -0.01 | 0.08 | 0.19 | 0.10 | -0.06 | -0.04 | -0.11 | 0.11 | -0.02 | -0.04 | 0.24 | -0.47 | -0.12 | 0.1.4 | 0.22 | 0.32 |
| NO ₅ | 0.37 | 0.47 | 0.35 | 0.33 | 0.35 | 0.33 | -0.19 | 6.37 | 0.14 | 0.06 | 0.32 | 0.36 | 0.42 | -0.05 | 0.26 | 0.33 | 0.47 | 0.34 | 0.31 | 0.06 | 0.38 | 0.10 | 0.32 | 0.38 | -1.34 | -0.07 | 0.06 | 0.09 | 0.1.3 |
| \$0 ₁ 3 | -0.07 | 0.13 | -0.02 | -0.01 | 0.01 | -0.07 | 0.00 | -0.06 | 0.07 | 0.19 | 0.34 | 0.25 | 0.30 | -0.11 | -0.09 | -0.04 | 0.26 | 9.11 | 0.13 | 0.07 | 0.17 | -0.17 | 0.06 | 0.03 | 4.11 | 4.1.3 | 9.18 | -0.25 | -0.31 |
| | -0.17 | 0.00 | -0.13 | -0.10 | -0.08 | -0.13 | -0.15 | -0.20 | -0.20 | -0.04 | 0.40 | 0.03 | 0.40 | -0.17 | -0.17 | -0.14 | 0.17 | 0.16 | 0.21 | 0.07 | -0.04 | -4.17 | 0.15 | an | 0.09 | 0.07 | 0.25 | -0.30 | -0.33 |
| Na ⁺ | 0.30 | 0.20 | 0.34 | 0.10 | 0.09 | 0.20 | -0.14 | 0.23 | -0.22 | -0.08 | -0.07 | 0.58 | 0.00 | 0.00 | 0.15 | .0.2.3 | 0.30 | 0.31 | 0.10 | 0.20 | 0.45 | -0.07 | .0.02 | 0.19 | 0.04 | 0.13 | 0.20 | -0.10 | 0.07 |
| NH4 ⁺ | 0.10 | -0.04 | 0.04 | -0.07 | -0.13 | -0.01 | -0.16 | 0.03 | -0.06 | -0.20 | 0.32 | 6.26 | 0.37 | -0.08 | -0.07 | -0.02 | 0.23 | 0.29 | 0.30 | 0.05 | 0.20 | -0.05 | 0.17 | 0.37 | -0.35 | 0.16 | 0.07 | -0.03 | 0.05 |
| Fla | -0.10 | -0.18 | -0.10 | -0.14 | -0.17 | -8.17 | -4.13 | -0.02 | -0.18 | -0.16 | -8.87 | -8.85 | -8.84 | 0.82 | -0.11 | -0.16 | -0.13 | -0.29 | -0.10 | -0.15 | 0.06 | -0.07 | 0.30 | 0.12 | -0.40 | -0.40 | 0.02 | 0.52 | 0.48 |
| Phy | 0.04 | -0.11 | 0.03 | -0.04 | -0.07 | -8.66 | -0.10 | 0.13 | -0.09 | -0.14 | -0.08 | -0.01 | -0.01 | 0.78 | 0.02 | -0.04 | -0.02 | -0.24 | -0.02 | -0.06 | 0.13 | 0.00 | 0.33 | 0.16 | -0.45 | -0.38 | -0.88 | 0.62 | 0.60 |
| Aat | 0.12 | -0.06 | 0.10 | 0.00 | -0.02 | 0.00 | -0.08 | 0.20 | -0.07 | -0.1.3 | -0.11 | 0.00 | -0.04 | 0.78 | 80.0 | 0.02 | 0.00 | -0.20 | -0.02 | -0.03 | 0.17 | -0.01 | 0.33 | 0.19 | -0.45 | -0.41 | -0.09 | 0.66 | 0.66 |
| FII | 0.43 | 0.18 | 0.43 | 0.26 | 0.27 | 0.26 | 0.00 | 0.54 | 0.14 | -0.05 | -0.1.3 | 0.15 | 0.03 | 0.66 | 0.37 | 0.35 | 0.27 | -0.04 | 0.15 | 0.16 | 0.35 | 0.10 | 6.39 | 0.18 | -0.48 | -0.35 | -0.25 | 0.79 | 0.77 |
| BaA | 0.39 | 0.14 | 0.30 | 0.16 | 0.15 | 0.17 | -0.01 | 0.45 | 0.07 | -0.00 | -0.3.2 | 0.13 | 441 | 0.70 | 0.34 | 0.30 | 0.14 | -0.07 | 0.15 | 0.14 | 0.33 | 0.04 | 0.40 | 0.22 | -0.43 | -0.15 | -0.23 | 0.75 | 0.75 |
| Chr | 0.29 | 0.08 | 0.28 | 0.16 | 0.14 | 0.14 | -0.04 | 0.37 | 0.02 | -0.11 | -0.13 | 0.08 | -0.02 | 0.74 | 0.24 | 0.20 | 0.13 | -0.12 | 0.05 | 0.04 | 0.29 | 0.05 | 0.38 | 0.17 | -0.47 | -0.40 | -0.16 | 0.74 | 0.73 |
| BbF | 0.29 | 0.07 | 0.27 | 0.14 | 0.13 | 0.10 | -0.05 | 0.38 | 0.05 | -0.1.2 | -0.13 | 0.07 | -0.02 | 9.67 | 0.21 | 0.18 | 0.13 | -0.12 | 0.05 | 0.05 | 0.29 | 4.43 | 0.33 | 4.17 | -0.45 | -0.36 | -0.21 | 0.72 | 0.73 |
| BkF | 0.22 | 0.01 | 0.19 | 0.08 | 0.68 | 0.05 | -0.06 | 6.31 | 0.04 | -0.11 | -0.14 | 0.06 | -0.04 | 0.70 | 0.16 | 0.1.2 | 0.08 | -0.18 | 0.02 | 0.02 | 0.22 | 0.03 | 0.31 | 0.17 | -0.46 | -0.38 | -0.16 | 0.21 | 0.70 |
| BeP | 0.20 | 0.0.0 | 9.17 | 0.07 | 0.05 | 0.03 | -0.07 | 0.29 | 0.02 | -0.1.3 | -0.14 | 0.03 | -0.05 | 0.68 | 0.1.3 | 0.09 | 0.04 | -0.20 | -0.01 | -0.01 | 0.21 | 0.02 | 0.29 | 0.16 | -0.44 | -0.37 | -0.18 | 0.70 | 0.69 |
| Bar | 0.18 | -0.02 | 0.15 | 0.04 | 0.04 | 0.02 | -0.07 | 0.28 | 4.01 | -0.14 | -9.34 | 0.04 | -0.05 | 0.70 | 0.11 | 80.0 | 0.03 | -0.20 | -0.01 | -0.01 | 0.19 | -0.01 | 0.28 | 0.20 | -1.48 | -1.40 | -0.17 | 0.71 | 0.72 |
| InP | 0.10 | -0.01 | 0.15 | 0.02 | 0.00 | 0.05 | -0.08 | 0.26 | -0.00 | -0.15 | -0.14 | 4.03 | -0.05 | 0.64 | 0.00 | 0.09 | 0.01 | -0.18 | -0.04 | -0.04 | 0.10 | 4.01 | 4.22 | 0.20 | -0.54 | -0.40 | -0.20 | 0.79 | 0.72 |
| DBA | 0.10 | -0.05 | 0.07 | -0.05 | -0.05 | 0.00 | -0.10 | 0.16 | -0.05 | -0.14 | -0.16 | 0.30 | -0.12 | 0.45 | -0.01 | 0.00 | 0.10 | -0.20 | -0.11 | -0.03 | 0.31 | -4.04 | 0.12 | 0.08 | -0.49 | -0.34 | 0.08 | 0.55 | 0.53 |
| BPer | 0.18 | -0.43 | 0.14 | 0.03 | 9.02 | 0.01 | -0.08 | 0.27 | 0.03 | -0.14 | -0.14 | 0.02 | -0.06 | 9.64 | 0.10 | 0.06 | 0.02 | -0.22 | -0.03 | -0.03 | 0.17 | 0.02 | 0.24 | 0.21 | -0.48 | -0.38 | -0.18 | 0.70 | 0.71 |
| Car | 0.07 | -0.12 | 0.02 | -0.08 | -0.08 | -0.07 | -0.10 | 6.16 | -0.04 | -0.18 | -0.17 | 6.63 | -0.11 | 0.60 | -0.03 | -0.05 | -0.07 | -0.29 | -0.13 | -0.12 | 0.12 | -0.03 | 0.15 | 0.20 | -0.51 | -8.42 | -0.12 | 0.68 | 0.68 |
| LMW | 0.26 | 0.06 | 0.25 | 0.14 | 0.12 | 0.11 | -0.05 | 0.34 | 0.01 | -0.10 | -0.14 | 0.07 | -0.03 | 0.76 | 0.22 | 0.17 | 0.11 | -0.15 | 0.04 | 0.03 | 0.26 | 0.05 | 0.37 | 0.16 | -0.45 | -0.38 | -0.15 | 0.70 | 0.70 |
| TPAR | 0.20 | -0.01 | 0.16 | 0.05 | 0.04 | 6.03 | -0.08 | 0.29 | 4.62 | -0.14 | -0.15 | 0.06 | -0.06 | 0.67 | 0.12 | 0.09 | 0.05 | -0.20 | -0.02 | -0.01 | 0.22 | 0.01 | 0.27 | 0.18 | -0.48 | -0.39 | -0.16 | 0.71 | 0.71 |
| 3NBP | 0.21 | 4.17 | 0.10 | -0.23 | 0.00 | .0.27 | -0.07 | -0.09 | -0.11 | -0.13 | 0.04 | .0.11 | -0.05 | 0.50 | 0.15 | 1.0 | 0.07 | -0.15 | -0.00 | .0.08 | 0.25 | .0.27 | 0.30 | 014 | -0.47 | -0.18 | 0.06 | 0.44 | 0.34 |
| 2N Ant | 0.27 | 0.07 | 0.33 | 0.22 | 0.12 | 0.17 | 0.13 | 6.29 | 4.06 | 0.05 | 0.11 | -0.03 | 0.19 | 0.12 | 6.29 | 0.23 | 0.30 | 0.03 | 0.18 | 0.06 | 0.33 | 0.35 | 0.31 | -0.01 | -0.11 | 4.04 | -0.17 | 0.29 | 0.28 |
| 2 NEH | -0.12 | -0.22 | -0.18 | -0.26 | -0.29 | -0.24 | -0.15 | -0.08 | -0.11 | -0.17 | -0.17 | 4.11 | -0.17 | 0.47 | -11.23 | -0.23 | -0.11 | -0.21 | -0.11 | 0.00 | 0.08 | -0.07 | 0.00 | 4.15 | -0.33 | -0.29 | 0.09 | 0.38 | 0.38 |
| 1 NPyr | -0.09 | -0.19 | -0.07 | -0.16 | -0.20 | -0.06 | -0.15 | -0.18 | -0.29 | -0.14 | -0.18 | 0.1.3 | -0.22 | 0.42 | -0.04 | -0.15 | -0.07 | -0.20 | -0.07 | -0.05 | 0.01 | 0.07 | 4.01 | -0.05 | -0.19 | -0.37 | 0.48 | 0.05 | 0.05 |
| 1,4NQ | -0.08 | -0.20 | -0.08 | -0.14 | -0.15 | -0.12 | 0.01 | -0.04 | -0.23 | -0.20 | 0.71 | -0.24 | 0.84 | 0.00 | -0.06 | -0.11 | 0.28 | 0.31 | 0.63 | 0.17 | -0.14 | 0.20 | 0.63 | 0.54 | -0.34 | 0.14 | 0.03 | 11.0 | 0.04 |
| 9,10 AQ | 10.0 | 0.1.2 | -0.07 | -0.08 | 0.21 | -0.07 | -0.14 | -0.07 | 0.02 | -0.03 | -0.13 | 0.40 | -0.11 | 0.26 | -0.04 | 0.09 | 0.11 | -0.13 | -0.12 | -0.12 | 0.26 | -0.07 | 0.14 | -0.20 | -0.35 | -0.21 | 0.62 | -0.01 | 0.03 |
| Mg | 0.98 | 0.75 | 0.23 | 0.30 | 0.86 | 0.35 | 0.15 | 4.63 | 0.24 | 4.16 | -0.04 | 0.29 | 0.15 | 0.02 | 0.33 | 0.59 | 0.40 | 0.32 | 0.40 | 0.15 | 0.44 | 0.21 | 0.28 | 0.02 | -0.31 | -0.14 | 0.11 | 0.52 | 0.29 |
| Al | 0.96 | 0.96 | | 0.88 | 0.82 | 0.89 | 0.21 | 0.91 | 0.39 | 0.27 | 0.02 | 4.37 | 0.19 | 0.1.3 | 0.94 | 0.94 | 80.0 | 0.53 | 0.46 | 0.44 | 0.62 | 0.36 | 0.41 | 0.19 | -0.34 | -0.15 | -0.21 | 0.49 | 0.54 |
| к | 0.91 | 0.92 | 0.93 | | 0.87 | 0.90 | 0.28 | 0.74 | 0.28 | 0.27 | -0.08 | 0.24 | 0.10 | 0.02 | 0.90 | 0.87 | 0.49 | 0.36 | 0.28 | 0.23 | 0.46 | 0.40 | 0.35 | 0.00 | -0.25 | -0.07 | -0.09 | 0.32 | 0.38 |
| Ca | 0.95 | 0.96 | 0.89 | 0.86 | | 0.83 | 0.26 | 0.78 | 0.43 | 0.30 | -0.05 | 6.37 | 0.13 | 6.08 | 0.85 | 0.94 | 0.54 | 0.35 | 0.26 | 0.21 | 0.49 | 0.27 | 0.41 | -0.02 | -0.35 | -0.12 | -0.01 | 0.35 | 0.39 |
| - Cr Ma | 0.88 | 0.91 | 0.89 | 0.89 | 0.84 | 0.02 | 0.16 | 0.81 | 0.37 | 0.34 | -0.04 | 0.29 | 0.07 | 10.0 | 0.93 | 88.0 | 0.51 | 0.36 | 0.23 | 0.16 | 0.42 | 0.52 | 0.34 | 0.16 | -0.34 | -0.1.3 | -0.16 | 0.44 | 0.51 |
| Fe | 0.97 | 0.90 | 0.95 | 0.90 | 0.91 | 0.95 | 0.92 | 0.25 | 0.28 | 0.21 | -0.03 | 0.41 | 0.13 | 0.09 | 0.25 | 0.29 | 0.11 | 0.41 | 0.03 | 0.25 | 0.10 | 0.02 | 0.45 | 0.14 | 0.02 | 0.29 | 90.00- | 0.0.5 | 0.03 |
| Co | 0.89 | 0.88 | 0.80 | 0.54 | 0.90 | 0.78 | 0.87 | 4.85 | 4.94 | 0.83 | 0.27 | 0.60 | 0.09 | 0.08 | 0.39 | 0.45 | 0.43 | 0.35 | 0.06 | 0.15 | 0.53 | 0.11 | 0.07 | 0.25 | -0.26 | 0.14 | -0.21 | 0.34 | 0.31 |
| Ni | 0.72 | 0.70 | 0.66 | 0.00 | 0.66 | 0.61 | 0.09 | 0.69 | 8.66 | | 0.39 | 0.54 | 0.10 | 0.1.3 | 0.31 | 0.27 | 0.40 | 0.32 | 0.03 | 6.10 | 0.48 | 0.14 | 4.03 | 0.10 | -0.14 | 4.11 | 0.00 | 0.14 | 0.03 |
| Ca | 0.25 | 0.74 | 0.70 | 0.80 | 0.71 | 0.71 | 6.73 | 0.67 | 4.57 | 0.53 | | 4.11 | 0.86 | 0.01 | -0.01 | -0.03 | 0.5t | 0.99 | 6.63 | 0.25 | 0.21 | 0.10 | 0.51 | 0.54 | -0.30 | 6.28 | 0.00 | 0.04 | -0.05 |
| Za | 0.74 | 0.72 | 0.59 | 0.66 | 0.80 | 0.63 | 0.72 | 0.66 | 0.79 | 0.51 | 0.62 | | 0.04 | 0.36 | 0.31 | 0.39 | 0.57 | 0.26 | 0.07 | 0.24 | 0.78 | -0.12 | 0.22 | -0.01 | -0.29 | 0.07 | 0.23 | 0.14 | 0.12 |
| As | 0.58 | 0.53 | 0.50 | 0.44 | 0.53 | 0.53 | 0.58 | 0.52 | 0.64 | 0.28 | 0.40 | 0.61 | 0.64 | 0.02 | 81.0 | 0.18 | 0.64 | 0.62 | 0.82 | 0.41 | 0.20 | 0.16 | 0.73 | 0.53 | -0.34 | 0.31 | 0.02 | 0.06 | 0.0.3 |
| Rb | 0.96 | 0.95 | 0.93 | 0.96 | 0.91 | 0.92 | 0.97 | 0.93 | 0.86 | 0.64 | 0.77 | 0.76 | 0.59 | 0.43 | 0.00 | 0.93 | 0.64 | 0.43 | 0.41 | 0.35 | 0.47 | 0.52 | 0.45 | 0.12 | -0.26 | -0.03 | -0.16 | 0.41 | 0.48 |
| Sr | 0.95 | 0.98 | 0.96 | 0.90 | 0.94 | 0.90 | 8.94 | 8.93 | 0.85 | 1.66 | 0.72 | 0.68 | 4.57 | 0.31 | 0.92 | | 0.64 | 0.50 | 0.38 | 0.36 | 4.57 | 0.33 | 0.45 | 0.12 | -0.36 | -0.08 | -0.15 | 0.43 | 0.50 |
| Cd | 0.85 | 0.82 | 0.20 | 0.77 | 0.90 | 0.70 | 0.81 | 0.75 | 0.84 | 0.60 | 0.65 | 0.86 | 0.46 | 0.51 | 0.85 | 0.74 | | 0.68 | 0.75 | 0.68 | 0.72 | 0.21 | 4.66 | 0.28 | -0.29 | 0.24 | 9.64 | 0.19 | 0.19 |
| Sa | 0.59 | 0.57 | 0.48 | 0.55 | 0.60 | 0.50 | 0.56 | 0.51 | 0.64 | 0.35 | 4.65 | 0.86 | 0.59 | 0.70 | 9.64 | 0.52 | 0.66 | | 0.29 | 6.73 | 0.52 | 0.13 | 0.43 | 0.51 | -0.20 | 0.09 | -0.09 | 0.15 | 0.1.3 |
| <u>Cs</u> | 0.86 | 0.79 | 0.73 | 0.25 | 0.82 | 0.69 | 6.83 | 0.79 | 0.83 | 0.54 | 0.65 | 0.80 | 0.72 | 0.59 | 6.88 | 0.75 | 0.89 | 0.49 | 24.20 | 0.76 | 0.29 | 0.21 | 0.62 | 0.42 | 81.0- | 0.24 | -0.0.3 | 0.08 | 0.06 |
| | 0.83 | 0.78 | 0.74 | 0.79 | 0.80 | 0.70 | 0.81 | 0.97 | 0.79 | 0.48 | 0.07 | 0.99 | 0.07 | 0.55 | 0.89 | 0.24 | 0.30 | 0.09 | 0.90 | 0.00 | 038 | -0.02 | 0.27 | 416 | 0.10 | 411 | -0.07 | 0.08 | 0.01 |
| Bi | 0.75 | 0.76 | 0.72 | 0.78 | 0.73 | 0.80 | 0.80 | 0.68 | 0.66 | 0.54 | 0.62 | 0.66 | 0.51 | 0.31 | 0.81 | 0.74 | 0.65 | 0.49 | 0.62 | 0.63 | 0.65 | - and | 0.26 | 0.26 | -0.18 | 0.10 | -0.01 | 0.21 | 0.22 |
| oc | 0.87 | 0.81 | 0.83 | 0.87 | 0.77 | 0.78 | 0.91 | 0.90 | 0.77 | 0.57 | 0.70 | 0.68 | 0.58 | 0.44 | 0.93 | 0.79 | 0.77 | 0.58 | 0.86 | 0.88 | 0.89 | 0.68 | | 0.36 | -0.41 | 417 | 0.03 | 0.30 | 0.32 |
| EC | 0.83 | 0.80 | 0.79 | 0.85 | 0.76 | 0.89 | 0.90 | 4.82 | 0.74 | 0.58 | 0.69 | 0.70 | 0.57 | 0.39 | 0.89 | 0.79 | 0.73 | 0.50 | 0.76 | 6.% | 0.82 | 0.83 | 0.87 | | -0.52 | -0.10 | -0.13 | 0.39 | 0.51 |
| Min Teng | -0.45 | -0.47 | -0.43 | -0.50 | -0.48 | -0.55 | -0.50 | -0.43 | -0.40 | -0.27 | eat- | -0.56 | -0.30 | -0.20 | -0.53 | -0.49 | -0.42 | -0.44 | -0.39 | -0.49 | -8.59 | -0.52 | -0.46 | -0.04 | | 0.33 | -0.12 | -0.62 | -0.67 |
| RH | 11.58 | 10.8- | -0.72 | -4.61 | -0.48 | -0.56 | -0.60 | -0.70 | -0.44 | -0.33 | -0.47 | -0.20 | -0.28 | -0.13 | 1.5 | -11.47 | -0.19 | -0.22 | -0.29 | -0.31 | -0.40 | -0.33 | -0.52 | -0.44 | 0.33 | | -0.11 | -0.43 | -1.39 |
| 00 | 0.28 | 0.70 | 0.21 | 0.81 | -0.10 | 0.71 | 1.83 | 0.70 | -0.23 | 0.29 | 0.18 | -0.06 | 0.44 | 0.32 | 0.32 | 0.21 | 0.46 | 0.47 | 0.21 | 0.94 | 0.74 | -0.19 | 0.88 | 0.12 | -0.12 | -0.11 | -1.45 | -11.45 | 0.91 |
| NOs | 0.71 | 0.67 | 0.68 | 0.78 | 0.62 | 0.80 | 0.80 | 0.74 | 4.61 | 0.49 | 0.66 | 0.60 | 0.52 | 0.36 | 0.80 | 0.66 | 0.40 | 0.42 | 0.66 | 0.69 | 0.34 | 0.36 | 0.85 | 0.94 | -0.67 | -0.30 | -0.41 | 0.91 | |
| | | | | | | | - | | | - | | | | | | | | | | | 1000 | | | | | - | and the owner of the local division of the l | | |

| | CI MP _{2,5} | CE MP _{2,5} | CE MP ₁₀ |
|----|----------------------|-----------------------------|---------------------|
| Li | 1,2 | 1,9 | 1,9 |
| Mg | 0,34 | 0,44 | 0,47 |
| K | 3,5 | 3,5 | 2,8 |
| Ca | 1,1 | 1,0 | 1,2 |
| Cr | 8,5 | 14,0 | 13,5 |
| Mn | 1,3 | 2,3 | 2,6 |
| Fe | 0,7 | 1,4 | 1,7 |
| Со | 0,7 | 1,2 | 1,7 |
| Ni | 3,3 | 7,0 | 5,6 |
| Cu | 120 | 229 | 233 |
| Zn | 168 | 207 | 215 |
| As | 69 | 158 | 103 |
| Se | 5011 | 7496 | 4417 |
| Rb | 3,3 | 3,8 | 2,8 |
| Sr | 0,8 | 1,0 | 1,1 |
| Cd | 710 | 754 | 642 |
| Sn | 417 | 639 | 495 |
| Cs | 4,9 | 7,6 | 6,1 |
| Tl | 13,7 | 27,9 | 18,7 |
| Pb | 187 | 363 | 276 |
| Bi | 4233 | 7388 | 8822 |

Tabela A7. Fatores de enriquecimento para CI MP_{2,5}, CE MP_{2,5} e CE MP₁₀ (São Paulo).

Tabela A8. Espécies carbonáceas para CI MP_{2,5}, CE MP_{2,5} e CE MP₁₀ (São Paulo).

| | CI MP _{2,5} | CE MP _{2,5} | CE MP ₁₀ |
|-----------------------|----------------------|-----------------------------|---------------------|
| (µg m ⁻³) | Média (Mín - Máx) | Média (Mín - Máx) | Média (Mín - Máx) |
| OC | 10,2 (3,0–20,8) | 6,7 (2,3–14,1) | 7,8 (2,6–17,7) |
| EC | 7,0 (0,6–15,9) | 4,1 (0,6–13,4) | 4,4 (0,3–17,6) |
| ТОМ | 16,4 | 10,7 | 12,5 |
| OC/EC | 1,5 | 1,7 | 1,8 |

Tabela A9. Traçadores de queima de biomassa para CI MP2,5, CE MP2,5 e CE MP10 (São

| Paulo). |
|---------|
|---------|

| | CI MP _{2,5} | CE MP _{2.5} | CE MP ₁₀ |
|-------------------------------|----------------------|---|---------------------|
| (ng m ⁻³) | Média (Mín-Máx) | Média (Mín-Máx) | Média (Mín-Máx) |
| LEV | 509 (69–1263) | 262 (15-1263) | 319 (11–1854) |
| MAN | 45 (6–137) | 26 (<dl-137)< th=""><th>29 (3–158)</th></dl-137)<> | 29 (3–158) |
| GAL | 33 (5-89) | 21 (<dl-89)< th=""><th>30 (4–159)</th></dl-89)<> | 30 (4–159) |
| NssK ⁺ | 809 (237-2007) | 366 (49–1137) | 413 (63–1181) |
| LEV/MAN | 11,3 | 10,1 | 11 |
| Snm-K ⁺ /LEV | 1,6 | 1,4 | 1,3 |

| | MP _{2,5} | MP _{2,5-10} | | MP _{2,5} | MP _{2,5-10} |
|-----------------------------|--------------------------|----------------------|-----|-------------------|----------------------|
| LEV | 76 | 24 | Cor | 73 | 27 |
| MAN | 77 | 23 | Ca | 34 | 66 |
| Cl | 49 | 51 | Fe | 46 | 54 |
| NO ₃ | 45 | 55 | Cu | 61 | 39 |
| SO ₄ | 66 | 34 | As | 78 | 22 |
| Na^+ | 51 | 49 | Cd | 82 | 18 |
| $\mathbf{NH_4}^+$ | 80 | 20 | Pb | 77 | 23 |
| $\mathbf{Snm} \mathbf{K}^+$ | 73 | 27 | OC | 82 | 18 |
| BaP | 82 | 18 | EC | 86 | 14 |

Tabela A10. Fração das espécies na moda fina e grossa.

Frações calculadas para os dias em que MP_{10} e $MP_{2,5}$ foram coletados.

Tabela A11. Análise de Q_R e Q_T para avaliar o número de fatores.

| | 3 fatores | 4 fatores | 5 fatores | 6 fatores |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $Q_R (= Q_{true})$ | 623 | 466 | 367 | 291 |
| QT | 591 | 502 | 413 | 324 |
| Q_R / Q_T | 1,05 | 0,93 | 0,89 | 0,9 |

Tabela A12. Correlações entre os fatores (PMF) para MP_{10} (A) e $MP_{2,5}$ (B).

| (A) | RS | IN | VE | QB | FS | CO | NO _x |
|-----------------------------|-------------------|---------------------------|--|------------------------------------|--|------------------------------------|---|
| RS | 1,00 | 0,19 | 0,20 | 0,38 | -0,23 | 0,32 | 0,30 |
| IN | | 1,00 | 0,42 | 0,38 | 0,14 | 0,39 | 0,43 |
| VE | | | 1,00 | 0,89 | -0,05 | 0,88 | 0,91 |
| QB | | | | 1,00 | -0,07 | 0,85 | 0,92 |
| FS | | | | | 1,00 | 0,00 | -0,08 |
| | | | | | | | |
| | | | | | | | |
| (B) | RS | IN | VE | QB | FS | СО | NO _x |
| (B) RS | RS 1,00 | IN 0,29 | VE 0,28 | QB 0,56 | FS -0,34 | CO 0,42 | NO _x 0,39 |
| (B) RS IN | RS 1,00 | IN 0,29 1,00 | VE 0,28 0,41 | QB 0,56 0,52 | FS -0,34 0,16 | CO 0,42 0,45 | NO _x 0,39 0,49 |
| (B) RS IN VE | RS 1,00 | IN 0,29 1,00 | VE 0,28 0,41 1,00 | QB 0,56 0,52 0,73 | FS -0,34 0,16 -0,15 | CO 0,42 0,45 0,82 | NO _x 0,39 0,49 0,87 |
| (B) RS IN VE QB | RS 1,00 | IN 0,29 1,00 | VE 0,28 0,41 1,00 | QB 0,56 0,52 0,73 1,00 | FS -0,34 0,16 -0,15 -0,28 | CO 0,42 0,45 0,82 0,85 | NO _x 0,39 0,49 0,87 0,82 |



Figura A1. Focos de incêndio para a América do Sul entre 14 e 29 de junho.



Figura A2. Comparação das temperaturas médias mensais para 2014 e para o período entre 1991-2014. Em inglês adaptado de PEREIRA et al., (2017b)



Figura A3. Gráficos gerados no PMF. Contribuições dos fatores (A). Perfis dos fatores (B, C, D, E e F). Estimativas de erro (G, H, I, J e K).





Figura A3 (Continuação). Gráficos gerados no PMF. Contribuições dos fatores (A). Perfis dos fatores (B, C, D, E e F). Estimativas de erro (G, H, I, J e K).



Figura A3 (Continuação). Gráficos gerados no PMF. Contribuições dos fatores (A). Perfis dos fatores (B, C, D, E e F). Estimativas de erro (G, H, I, J e K).

APÊNDICE B – RESULTADOS ANALÍTICOS

As equações das curvas analíticas e seus coeficientes de linearidade, os limites de detecção e quantificação, e os percentuais de recuperação para HPA e derivados (IQ/USP) estão resumidos na Tabela B1. As curvas analíticas foram elaboradas com injeções de soluções de mistura de padrões, com cinco níveis de concentração. A faixa de concentração da curva analítica dos HPA foi de 60 - 1250 ng mL⁻¹, e dos oxi- e nitro-HPA, de 250 - 4000 ng mL⁻¹.

| | Lincoridada (\mathbf{P}^2) | Equações das curvas | LD | LQ | Recup. |
|----------|------------------------------|------------------------------------|----------------|----------------|--------|
| | Lillearidade (K) | $(ng mL^{-1})$ | $(ng mL^{-1})$ | $(ng mL^{-1})$ | (%) |
| Flu | 0,993 | $y = 5 \times 10^{-7} x + 0,0087$ | 0,25 | 1 | 63 |
| Fen | 0,997 | $y = 3 \times 10^{-7} x - 0,012$ | 0,5 | 5 | 76 |
| Ant | 0,996 | $y = 4 \times 10^{-7} x + 0,0106$ | 0,5 | 5 | 43 |
| Flt | 0,993 | $y = 4 \times 10^{-7} x + 0.0165$ | 0,25 | 5 | 71 |
| Pir | 0,992 | $y = 3 \times 10^{-7} x + 0,0145$ | 0,25 | 5 | 62 |
| BaA | 0,996 | $y = 5 \times 10^{-7} x + 0,0287$ | 5 | 10 | 52 |
| Cri | 0,998 | $y = 5 \times 10^{-7} x - 0,0014$ | 5 | 10 | 56 |
| BbF | 0,995 | $y = 6 \times 10^{-7} x + 0,0491$ | 10 | 20 | 66 |
| BkF | 0,998 | $y = 5 \times 10^{-7} x + 0,0305$ | 10 | 20 | 59 |
| BeP | 0,996 | $y = 6 \times 10^{-7} x + 0,0383$ | 5 | 20 | 79 |
| BaP | 0,993 | $y = 4 \times 10^{-7} x + 0,0696$ | 10 | 20 | 54 |
| InP | 0,990 | $y = 9 \times 10^{-7} x + 0,0776$ | 10 | 30 | 69 |
| DBA | 0,990 | $y = 2 \times 10^{-6} x + 0,0765$ | 10 | 30 | 70 |
| Bper | 0,991 | $y = 9 \times 10^{-7} x + 0,0735$ | 10 | 20 | 72 |
| Cor | 0,990 | $y = 2 \times 10^{-6} x + 0,0895$ | 10 | 30 | 102 |
| 9-FO | 0,999 | $y = 8 \times 10^{-8} x + 0,0124$ | 31 | 63 | 101 |
| 9,10-AQ | 0,995 | $y = 5 \times 10^{-7} x + 0,0823$ | 65 | 104 | 105 |
| 2-MAQ | 0,998 | $y = 4 \times 10^{-7} x + 0,0325$ | 54 | 86 | 101 |
| 7,12-BAQ | 0,999 | $y = 1 \times 10^{-6} x + 0,013$ | 51 | 82 | 127 |
| 9-NFen | 0,990 | $y = 7,6 \times 10^{-6} x - 0,032$ | 250 | 500 | 101 |
| 3-NFlt | 0,991 | $y = 3.8 \times 10^{-6} x + 0.12$ | 250 | 500 | 155 |
| 4-NPir | 0,989 | $y = 8,2 \times 10^{-6} x + 0,17$ | 125 | 250 | 73 |
| 1-NPir | 0,986 | $y = 8,3 \times 10^{-6} x + 0,235$ | 250 | 500 | 114 |
| 7-NB(a)A | 0,994 | $y = 6,2 \times 10^{-6} x - 0,03$ | 250 | 500 | 81 |
| 6-NCri | 0,989 | $y = 1,2 \times 10^{-5} x - 0,1$ | 250 | 500 | 93 |

Tabela B1. Equações das curvas, coeficientes de linearidade, limites de detecção e quantificação e porcentuais de recuperação para os analitos determinados no IQ/USP.

Os cromatogramas para as análises das soluções padrão de HPA (A), oxi- (B) e nitro-HPA (C) estão apresentados na Figura B1:



Figura B1. Cromatograma de íons totais para soluções padrão de HPA (A), oxi-HPA (B) e nitro-HPA (C) em CG-EM (coluna VF-5ms da Agilent).

As equações das curvas analíticas e seus coeficientes de linearidade, os limites de detecção e quantificação, e os percentuais de recuperação para HPA e derivados (UFBA) estão resumidos nas Tabelas B2 e B3. Os valores de recuperação para HPA variaram entre 86 % (DBA) e 145 % (BkF); os valores de recuperação para os derivados de HPA variaram entre 88 % (9,10-AQ) e 102 % (9,10-FQ) para as quinonas e entre 75 % (4-NPir) e 107 % (2-NNaf). Os limites de detecção variaram entre 0,5 pg (BaP) e 2,1 pg (DBA) para os HPA;

PQ) (SANTOS et al., 2016).

Tabela B2. Linearidades, equações das curvas, limites de detecção e quantificação e percentuais de recuperação para os analitos determinados na UFBA. Adaptado de SANTOS, (2016).

| | Linearidade (R ²) | Equações das curvas (ng mL ⁻¹) | LD (pg) | LQ (pg) | Recup. (%) |
|------|-------------------------------|---|---------|---------|------------|
| Naf | 0,998 | y=0,00043x -0,06 | 11,1 | 3,6 | 90 |
| Aci | 0,999 | y = 0,00056 + 0,98 | 1,4 | 4,8 | 77 |
| Ace | 0,999 | y = 0,00062x + 0,082 | 1,4 | 4,5 | 109 |
| Flu | 0,996 | y=0,00074+1,47 | 1,5 | 5 | 88 |
| Fen | 0,997 | y=0,0006 + 3,23 | 1,3 | 4,3 | 113 |
| Ant | 0,998 | y=0,00077x+1,69 | 1,4 | 4,8 | 103 |
| Flt | 0,998 | y=0,00068x+0,94 | 1,6 | 5,3 | 116 |
| Pir | 0,998 | y=0,00063x + 1,08 | 1 | 3,3 | 114 |
| BaA | 0,996 | y = 0,00145x + 2,45 | 1 | 3,2 | 131 |
| Cri | 0,991 | y = 0,00115 + 5,45 | 1,6 | 5,2 | 106 |
| BbF | 0,989 | y=0,00118x + 12,2 | 1,2 | 4,2 | 107 |
| BkF | 0,991 | y = 0,00137x + 5,06 | 1,1 | 3,8 | 145 |
| BaP | 0,995 | y = 0,0018x + 4,26 | 0,5 | 1,8 | 86 |
| Per | 0,995 | y = 0,00154 + 0,105 | 1,6 | 5,4 | 105 |
| InP | 0,99 | y=0,0028x+5,75 | 1,3 | 4,4 | 113 |
| DBA | 0,99 | y = 0,00571x - 1,72 | 2,1 | 7,1 | 87 |
| BPer | 0,995 | y = 0,00173x + 4,2 | 1,4 | 4,7 | 99 |
| Cor | 0,993 | y=0,00243 - 1,21 | 1,2 | 4,2 | 107 |

Tabela B3. Linearidades, equações das retas, limites de detecção e quantificação e percentuais de recuperação para os analitos determinados na UFBA. Adaptado de SANTOS, (2016).

| | Linearidade | Eq. (ng mL ⁻¹) | LD (pg) | LQ (pg) | Recup. (%) |
|---------------|-------------|---|---------|---------|------------|
| 1,4-BQ | 0,995 | y = 0,0057x + 29,8 | 16,9 | 56,3 | 94 |
| 1,4-NQ | 0,997 | y = 0,0031x + 18,6 | 11,5 | 38,4 | 100 |
| 1,2-NQ | 0,968 | y = 0,047x + 2733 | 448 | 1483 | 98 |
| 9,10-AQ | 0,995 | y = 0,0065x + 3,3 | 11,7 | 39 | 88 |
| 9,10-FQ | 0,953 | y = 0,0057x + 2422 | 458 | 1389 | 102 |
| 1-NNaf | 0,99 | y = 0,0039x + 0,2831 | 22 | 73,4 | 90 |
| 1-Metil-4NNaf | 0,994 | y = 0,0025x + 0,9955 | 18,3 | 61 | 82 |
| 2-NNaf | 0,992 | y = 0,0027x + 1,1022 | 16,4 | 54,8 | 107 |
| 2-NBF | 0,981 | y = 0,0217x + 1,6864 | 16,8 | 55,9 | 90 |
| 1-Metil-5NNaf | 0,984 | y = 0,0034x + 3,3666 | 14,6 | 48,5 | 93 |
| 1-Metil-6NNaf | 0,977 | y = 0,0037x + 4,9337 | 16,4 | 54,5 | 98 |
| 2-Metil-4NNaf | 0,992 | y = 0,0027x + 10,506 | 18,6 | 62,1 | 88 |
| 3-NBF | 0,987 | y = 0,002x + 11,188 | 19,1 | 63,8 | 95 |
| 4-NBF | 0,991 | y = 0,0055x + 2,6721 | 16,4 | 54,6 | 95 |

| | Linearidade | Eq. (ng mL ⁻¹) | LD (pg) | LQ (pg) | Recup. (%) |
|--------|-------------|----------------------------|---------|---------|------------|
| 5-NAce | 0,988 | y = 0,0032x + 2,8355 | 15,8 | 52,6 | 81 |
| 2-NFlu | 0,975 | y = 0,0046x + 9,7911 | 8,8 | 26,6 | 96 |
| 2-NFen | 0,979 | y = 0,0029x + 5,519 | 15,9 | 53,1 | 86 |
| 3-NFen | 0,993 | y = 0,0083x + 7,2669 | 22,2 | 74,1 | 79 |
| 9-NFen | 0,996 | y = 0,0022x + 14,729 | 11,5 | 34,7 | 85 |
| 2-NAnt | 0,977 | y = 0,0033x + 13,52 | 10,9 | 33,1 | 89 |
| 9-NAnt | 0,979 | y = 0,0121x + 6,8127 | 4,5 | 14,9 | 93 |
| 2-NFlt | 0,978 | y = 0,0079x + 26,014 | 11,5 | 39,3 | 96 |
| 3-NFlt | 0,995 | y = 0,0087x + 28,097 | 10,8 | 36 | 86 |
| 1-NPir | 0,997 | y = 0,0101x + 16,574 | 14,5 | 48,4 | 94 |
| 2-NPir | 0,992 | y = 0,0056x + 21,023 | 8,1 | 27,1 | 99 |
| 4-NPir | 0,988 | y = 0,0064x + 36,792 | 7,4 | 22,3 | 75 |
| 7-NBaA | 0,993 | y = 0,0073x + 25,938 | 17,7 | 53,5 | 96 |
| 6-NCri | 0,997 | y = 0,0132x + 14,065 | 8 | 24,3 | 91 |
| 6-NBaP | 0,96 | y = 0,0249x + 16,671 | 8,5 | 28,4 | 81 |
| 1-NBeP | 0,992 | y = 0,035x + 17,492 | 3,2 | 10,7 | 85 |

Tabela B3 (Continuação). Linearidades, equações das retas, limites de detecção e quantificação e percentuais de recuperação para os analitos determinados na UFBA. Adaptado de SANTOS, (2016).

As recuperações obtidas no método de microextração aplicado na UFBA se mostraram mais próximas de 100 % do que no método utilizado no laboratório em São Paulo, pois os analitos passam por menos processos que possam causar perdas por volatilização e por decomposição. O BaP tem recuperação consideravelmente maior (86%), sendo o composto importante pela sua carcinogenicidade.

SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Guilherme Martins Pereira Local e data de nascimento: 11 de outubro de 1989, São Paulo – SP, Brasil

EDUCAÇÃO

Colégio Anglo, Campinas – SP, 2005-2007.

Bacharelado em Química - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

Bolsista de mestrado, CNPq, 2013-2015. Bolsista de doutorado, CAPES, 2015-2018.

EXPERIÊNCIAS EM OUTRAS UNIVERSIDADES E CENTROS DE PESQUISA

- 1. Estágio no Instituto Meteorológico Finlandês, outubro 2014. **Bolsa Santander**. Colaborador Dr. Risto Hillamo.
- Participação do Mini-curso Black Carbon Course La Paz, na Bolívia e apresentação de pôster intitulado: *"Aerosol composition in three south american cities"*. 22 a 27 de junho de 2015. Bolsa IGAC International Global Atmospheric Chemistry Project.
- Estadia na UFBA. Fevereiro e março de 2016. Auxílio do Projeto INCT Energia e Ambiente. Colaboradores Prof. Dr. Jaílson Bittencourt de Andrade e Profa. Dra. Gisele Olímpio da Rocha.

 Estágio no Departamento de Engenharia Ambiental e Civil, Universidade de Surrey, junho-agosto de 2016. Bolsa do Projeto UGPN-USP. Colaborador Prof. Dr. Prashant Kumar.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS NACIONAIS E INTERNACIONAIS

Participação do IV Encontro de Pós-Graduação do IQ – USP, apresentação do trabalho: "Quantificação de compostos orgânicos coletados na atmosfera de Bogotá, Colombia". 05 e 06 de setembro de 2013.

Participação do congresso do IGAC (International Global Atmospheric Chemistry)
"Occurrence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the São Paulo atmosphere: a comparative study – Winter 2012/2013". 22 a 26 de setembro de 2014.

- Participação do congresso da IUPAC-2017. "Aerosol chemical speciation in Latin American urban sites: A comparative study of Lima, Medellín and Sâo Paulo". 09 a 14 de julho de 2017.

ARTIGOS PUBLICADOS

 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., de Fátima Andrade, M., and de Castro Vasconcellos, P., 2017. Airborne particles in the Brazilian city of São Paulo: One-year investigation for the chemical composition and source apportionment. Atmospheric Chemistry and Physics 17, 11943-11969. <u>https://doi.org/10.5194/acp-2017-317</u>.

- Pereira, G. M., De Oliveira Alves, N., Caumo, S. E., Soares, S., Teinila, K., Custódio, D., Hillamo, R., Alves, C., Vasconcellos, P.C., 2016. Chemical composition of aerosol in São Paulo, Brazil: influence of the transport of pollutants. Air Quality and Atmosphere Health 9, 1-12. <u>https://doi.org/10.1007/s11869-016-0437-9</u>
- Duarte, R.M.B.O., Matos, J.T.V., Paula, A.S., et al., 2017. Structural sgnatures of water-soluble organic aerossol in contrating environments in South America and Western Europe. Environmental Pollution 227, 513-525. <u>https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.011</u>