

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ARTES, CIÊNCIAS E HUMANIDADES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SUSTENTABILIDADE

ERICK VINICIUS RAMOS VIEIRA

Varição sazonal do aerossol e suas propriedades ópticas em São Paulo

São Paulo

2022

ERICK VINICIUS RAMOS VIEIRA

Variação sazonal do aerossol e suas propriedades ópticas em São Paulo

Versão corrigida

Dissertação apresentada à Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Sustentabilidade pelo Programa de Pós-graduação em Sustentabilidade.

Área de concentração:

Sustentabilidade

Orientadora

Prof.^a Dr.^a Regina Maura de Miranda

São Paulo

2022

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

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Escola de Artes, Ciências e Humanidades,
com os dados inseridos pelo(a) autor(a)
Brenda Fontes Malheiros de Castro CRB 8-7012; Sandra Tokarevicz CRB 8-4936

Ramos Vieira, Érick Vinicius
Variação sazonal do aerossol e suas propriedades
ópticas em São Paulo / Érick Vinicius Ramos Vieira;
orientador, Regina Maura de Miranda. -- São Paulo,
2022.

83 p.

Dissertacao (Mestrado em Ciencias) - Programa de
Pós-Graduação em Sustentabilidade, Escola de Artes,
Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo,
2022.

Versão corrigida

1. AEROSSOL URBANO. 2. MATERIAL PARTICULADO. 3.
BLACK CARBON. 4. PROPRIEDADES ÓPTICAS DO AEROSSOL.
5. SÃO PAULO. 6. POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA. I. Miranda,
Regina Maura de, orient. II. Título.

DEDICATÓRIA

A minha mãe Maria Marina Ramos Vieira (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora Professora Regina Maura de Miranda por acreditar no meu potencial e compartilhar comigo seus conhecimentos e experiências, pelo apoio pessoal e acadêmico, por sua paciência e compreensão.

Aos professores do Programa de pós graduação em Sustentabilidade.

À Rosana, técnica de laboratório LAPAt no IAG por me ajudar com as análises laboratoriais.

Agradeço à Professora Maria de Fátima do IAG pelos ensinamentos em sala de aula.

Agradeço aos técnicos da USP por auxiliarem na manutenção dos equipamentos de amostragem, mesmo durante a pandemia do COVID-19.

Aos amigos do grupo de estudo da EACH Luana, Douglas, Iara e Maria Clara, pelo apoio e auxílio nas discussões sobre o trabalho.

Agradeço aos meus amigos do Instituto de Química da USP, Davi, Charles e Matheus, com quem compartilho até hoje minha vida acadêmica e pessoal.

Aos amigos de sempre Paulo, Nando, Mário, Diego e Juninho, que mostram que a vida é muito mais do que apenas trabalho e estudos.

Aos amigos e colegas de trabalho, Billy, Flávio (*in memoriam*), Koga, Regiane, Zé Eduardo e Milton.

Ao meu Pai Eduardo e minha Mãe Marina (*in memoriam*), por serem os responsáveis por tudo que eu sou e tenho nesta vida, e minhas fontes de inspiração. As minhas irmãs Thais e Thatiane, por ajudarem nos momentos mais difíceis da nossa família.

As minhas avós Raimunda e Ana (*in memoriam*), por cuidarem de mim quando foi preciso. Aos meus tios Carlinhos, Claudio e Maestri por todos os conselhos e conversas.

Agradeço a minha família. Meu filho Yan e minha filha Elis por todo o carinho, e em especial a minha esposa Erika, pelo amor e dedicação durante todos esses anos.

RESUMO

VIEIRA, Érick Vinicius Ramos. **Varição sazonal do aerossol e suas propriedades ópticas em São Paulo**. 2022. Dissertação Mestrado em Sustentabilidade – Escola de Artes, Ciências e Humanidades, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2022.

A poluição atmosférica é um dos grandes problemas na cidade de São Paulo, impactada por fontes locais, principalmente as emissões veiculares. A compreensão dos impactos dos aerossóis no meio ambiente e no clima depende de pesquisas aprofundadas, especialmente com foco na caracterização das propriedades ópticas das partículas e sua composição química. Este estudo caracterizou o material particulado fino MP_{2,5} em superfície, entre agosto de 2019 e agosto de 2020, e comparou a composição química com os dados das de profundidade óptica do aerossol (AOD), coeficiente de Ångström (AE) e albedo simples (SSA), fornecidos por um fotômetro solar da rede AERONET.

As análises do MP_{2,5} mostraram que as concentrações do período amostral ultrapassaram duas vezes o limite da CETESB, e 42,8% das amostras estavam acima da recomendação estabelecida pela OMS. A média anual de concentração de MP_{2,5} e *black carbon* (BC) foram respectivamente $15,92 \pm 10,87$ e $1,81 \pm 1,58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Comparado a estudos anteriores, a média do MP_{2,5} obtida foi menor, enquanto para o BC esses valores foram próximos aos encontrados nesses estudos. Os maiores valores de MP_{2,5} e BC foram encontrados nos meses da estação seca (entre maio e setembro). A análise por PMF revelou quatro principais fontes de aerossóis: veículos pesados (53,7%), poeira do solo (21,5%), veículos leves (12,7%) e fontes locais (12,1%).

A partir matriz de Ångström identificou-se que o aerossol do período analisado possui menor variabilidade nos valores de SAE, apresentando pouca variação no tamanho das partículas. Há forte variabilidade na composição química, com domínio partículas finas (SAE > 1,0) e com menor influência de partículas de poeira mineral (AAE < 1,5). Houve predomínio de aerossóis secundários como o sulfato durante a estação chuvosa. A SSA diminuiu em função do comprimento de onda, indicando a presença de aerossol urbano. O estudo de caso mostrou que a chegada de plumas de queimadas transportadas de longas distâncias, podem afetar a AOD e AE, aumentando seus valores.

Palavras-chave: Aerossol urbano. São Paulo. Material Particulado. *Black Carbon*. Profundidade óptica de aerossol. Albedo simples. Coeficiente de Ångström.

ABSTRACT

VIEIRA, Érick Vinicius Ramos. **Seasonal variation of the aerosol and its optical properties in São Paulo**. 2022. Dissertation (Master in science) - School of Arts, Sciences and Humanities, University of São Paulo, São Paulo.

Atmospheric pollution is one of the significant problems in São Paulo, impacted by local sources, mainly vehicular emissions. Understanding the impacts of aerosols on the environment and climate depends on in-depth research in conjunction with other parameters, such as the optical properties of particles and their chemical composition. This study characterized the fine particulate matter PM_{2.5} between August 2019 and August 2020 and compared the chemical composition with aerosol optical depth (AOD), Ångström coefficient (AE), and simple albedo (SSA) data provided by a solar photometer from the AERONET network.

The PM_{2.5} analyses showed that the sample period's concentrations exceeded the CETESB limit twice, and 42.8% of the samples were outside the standard established by the WHO. The annual average concentrations of PM_{2.5} and black carbon (BC) were respectively 15.92 ± 10.87 and $1.81 \pm 1.58 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Compared to previous studies, the mean MP_{2.5} obtained was lower, while for BC these values were close to those found in these studies. The highest PM_{2.5} values were found in the dry season (between May and September). The analyses by PMF revealed four main sources of aerosols: heavy vehicles (53.7%), soil dust (21.5%), light vehicles (12.7%), and local sources (12.1%).

From the Ångström matrix, it was identified that the aerosol of the analyzed period has less variability in SAE values, with little variation in particle size. There is substantial variability in chemical composition, with a domain of fine particles (SAE > 1.0) and with less influence on mineral dust particles (AAE < 1.5). There was a predominance of secondary aerosols such as sulfate during the rainy season. SSA decreased as a function of wavelength, indicating the presence of urban aerosol. The case study showed that the arrival of fire plumes transported over long distances could affect the AOD and AE, increasing their values.

Keywords: Urban Aerosol. São Paulo. Particulate matter. Black Carbon. Aerosol optical depth. Single scattering albedo. Ångström Exponent.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 Representação da deposição de material particulado no corpo de acordo com o diâmetro da partícula.....20
- Figura 2 Gráfico de barras da forçante radiativa baseado nos compostos emitidos para o período de 1750-2011. Forçante positiva (Vermelho) e Forçante negativa (Azul) com as respectivas barras de erro.22
- Figura 3 Distribuição esquemática do tamanho das partículas de aerossol, suas principais fontes, modas e mecanismos de formação e remoção.24
- Figura 4 Espectro de irradiância solar no topo da atmosfera e ao nível do mar. Regiões hachuradas mostram os comprimentos de onda onde ocorrem absorção pelos gases oxigênio, ozônio, vapor de água e dióxido de carbono. Linha tracejada emissão de radiação de um corpo negro 6.000K.29
- Figura 5 Representação esquemática para o espalhamento Rayleigh, Mie ou Lorenz-Mie, e para partículas maiores que o comprimento de onda da radiação incidente (sentido da seta).30
- Figura 6 Representação esquemática da lei de Beer-Lambert-Bouguer mostrando a atenuação da radiação eletromagnética incidente ao atravessar um meio homogêneo.30
- Figura 7 Vista ampliada da localização da EACH-USP na cidade de São Paulo (esquerda), e a cidade de São Paulo e Região Metropolitana de São Paulo (direita).37
- Figura 8 Foto do fotômetro CE-318 CIMEL instalado no telhado de prédio da EACH (esquerda), e desenho esquemático do funcionamento do fotômetro (direita).38
- Figura 9 Representação esquemática câmara de detecção MAAP com a direção do fluxo de ar, e a posição dos fotodetectores.40
- Figura 10 Foto amostrador Partisol 2025i instalado no prédio da EACH.41
- Figura 11 Foto EDX 700HS; Shimadzu Corporation42
- Figura 12 Gráfico de barras da concentração do MP_{2,5}. Dados obtidos entre agosto de 2019 e agosto de 2020. Linha vermelha (15 µg.m⁻³) representa o valor para o limite OMS e a linha azul (50 µg.m⁻³) representa o valor limite

CETESB para amostragem 24 horas, e a região sombreada delimita o período chuvoso.....	46
Figura 13 Dados meteorológicos.....	48
Figura 14 Média mensal da concentração de MP _{2,5} e principais elementos analisados.	51
Figura 15 Gráfico boxplot da média mensal da concentração BC ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) medidos pelo MAAP entre agosto de 2019 e agosto de 2020.	53
Figura 16 Porcentagem (%) das espécies por fontes de emissão	55
Figura 17 Variação sazonal das fontes de emissão no período	56
Figura 18 Gráfico boxplot da profundidade óptica de aerossol (AOD _{500nm}) entre agosto de 2019 e agosto de 2020.	57
Figura 19 Gráfico da média diária da profundidade óptica de aerossol (AOD _{500nm}) versus a concentração de MP _{2,5} , entre agosto de 2019 e agosto de 2020	58
Figura 20 Gráfico boxplot com a média diária do AE _{440-870 nm} entre agosto/2019 e agosto/2020.....	59
Figura 21 Médias mensais da distribuição volumétrica de tamanho do aerossol, dados obtidos da rede AERONET, entre agosto de 2019 e fevereiro de 2020 (esquerda) e entre março e agosto de 2020 (direita).	60
Figura 22 Gráfico boxplot com a média mensal do SSA _{440 nm} entre agosto de 2019 e agosto de 2020.....	62
Figura 23 Dependência espectral do albedo de espalhamento simples (SSA) para os comprimentos de onda 440, 675, 870 e 1020 nm, entre agosto de 2019 e agosto de 2020.....	64
Figura 24 Matriz de Angstrom AAE vs SAE para comprimentos de onda 440 e 675 nm, com os valores obtidos na rede AERONET entre agosto de 2016 e agosto de 2020.....	66
Figura 25 Gráfico de dispersão da concentração de MP _{2,5} , AOD (500 nm), AE (440-870 nm), enxofre (S) e potássio (K) entre os dias 14 e 24 de setembro de 2019.	68
Figura 26 Trajetória de massas de ar simulada pelo modelo HYSPLIT - NOAA, de 5 dias anteriores até a chegada nos dias 19/09/2019 (esquerda) e 20/09/2019 (direita).	69

Figura 27 Focos de queimadas detectados em países da América do Sul e estados do Brasil, pelo sensor MODIS do satélite AQUA, dos dias 14, 15, 16, 17 e 18 de setembro de 2019.	70
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Padrões de qualidade do ar CETESB e os valores recomendados pela OMS.	19
Tabela 2 FR médio global e anual ($W.m^{-2}$) devido à interação aerossol – radiação entre 1750 e 2011 de sete componentes de aerossol atmosférico para relatórios AR4 e AR5.....	27
Tabela 3 Médias mensais da concentração de $MP_{2,5}$, Temperatura, Umidade Relativa do Ar, Velocidade dos ventos e Precipitação.	47
Tabela 4 Média da concentração de material particulado fino ($MP_{2,5}$) e composição química elementar ($\mu g.m^{-3}$)	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MP – Material Particulado

MP_{2,5} – Material Particulado com até 2,5 µm de diâmetro aerodinâmico

MP_{2,5 - 10} – Material Particulado entre 2,5 e 10 µm de diâmetro aerodinâmico

EACH – USP – Escola de Artes, Ciências e Humanidades da Universidade de São Paulo.

OMS – Organização Mundial da Saúde

WMO – do inglês, *World Meteorological Organization*

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

AOD – do inglês, *Aerosol Optical Depth*

AOD_{500 nm} – do inglês, *Aerosol Optical Depth* para comprimento de onda 500 nm

AE – do inglês, *Ångström Exponent*

AE_{440-870 nm} – do inglês, *Ångström Exponent* para comprimentos de onda 440 e 870 nm

IPCC – do inglês, *Intergovernmental Panel on Climate Change*

INMET – Instituto Nacional de Meteorologia

INPE, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais

AERONET – do inglês, *Aerosol Robotic Network*

NCN – Núcleo de Condensação de Nuvens

FR – Forçante Radiativa

AR5 – do inglês, *Fifth Assessment Report*

AR4 – do inglês, *Fourth Assessment Report*

CPTEC – Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

NASA – do inglês, *National Aeronautics and Space Administration*

TOA – do inglês *Top of the Atmosphere*

SSA – do inglês, *Single Scattering Albedo*

SSA_{440 nm} – do inglês, *Single Scattering Albedo* para comprimento de onda 440 nm

RMSP – Região Metropolitana de São Paulo

UR - Umidade Relativa do Ar

CH₄ – Metano

O₂ – Oxigênio

CO₂ – Gás carbônico

N₂O – Óxido nitroso
NH₃ – Amônia
SO₂ – Dióxido de enxofre
O₃ – Ozônio
CFC – Clorofluorcarbonetos
HFC_s – Hidrofluorcarbonetos
BC – do inglês, *Black Carbon*
BrC – do inglês, *Brown Carbon*
CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
ONU – Organização das Nações Unidas
PMSP – Prefeitura Municipal de São Paulo
ZL – Zona Leste
ZO – Zona Oeste
PMF – do inglês, *Positive Matrix Factorization*
CO₂ – Dióxido de carbono
OC – do inglês, *Organic Carbon*
VOC's – do inglês, *Volatile organic compounds*
DENATRAN – Departamento Nacional de Trânsito
CEMADEN – Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais
METAR TAF – do inglês *Meteorological Aerodrome Report – Terminal Area Forecast*
HYSPLIT – do inglês, *Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory*
NOAA – do inglês, *National Oceanic and Atmospheric Administration*
AAE – *Absorption Ångström Exponent*
SAE – do inglês, *Scattering Ångström Exponent*

LISTA DE SÍMBOLOS

- λ – Comprimento de onda
- c – Velocidade da luz no vácuo ($2,998 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)
- h - Constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$)
- T – Temperatura absoluta
- K_b – Constante de Boltzmann ($1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)
- ω_0 – Albedo simples
- α - Coeficiente de Ångström
- σ – Constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$).
- ε – Emissividade média
- x – Parâmetro da razão entre o tamanho da partícula e o comprimento de onda
- I_λ – Intensidade da radiação incidente
- ρ – Densidade numérica de partículas
- κ_x – Seção de choque de extinção de uma partícula
- b_{ext} – Coeficiente de extinção
- b_{abs} – Coeficiente de absorção
- b_{esp} – Coeficiente de espalhamento
- δ_{esp} – Espessura óptica espalhamento
- δ_{ext} – Espessura óptica de extinção
- δ_{abs} – Espessura óptica de absorção
- θ – Ângulo zenital solar
- τ_{ext} – Profundidade óptica de extinção
- τ_{esp} – Profundidade óptica de espalhamento
- τ_{abs} – Profundidade óptica de absorção
- B – Coeficiente de turbidez

SUMÁRIO

1	Introdução.....	16
2	Revisão Bibliográfica	18
2.1	Breve contextualização sobre poluição atmosférica	18
2.2	Aerossóis atmosféricos	20
2.3	Aerossóis carbonáceos	24
2.4	Radiação eletromagnética.....	25
2.4.1	Balço Radiativo Terrestre e Forçante Radiativa	26
2.4.2	Absorção e espalhamento da radiação	28
2.4.3	Lei de Beer-Lambert-Bouguer	30
2.4.4	Profundidade óptica de extinção (τ)	31
2.4.5	Albedo simples (ω_0).....	32
2.4.6	Coeficiente de Ångström (α).....	33
2.4.7	Coeficiente de Ångström de absorção (AAE) e espalhamento (SAE). ..	33
3	Objetivos.....	35
3.1	Objetivos específicos	35
4	Metodologia	36
4.1	Caracterização da área de estudo	36
4.2	Monitoramento e análises	37
4.2.1	Fotômetro Rede AERONET	37
4.2.2	Medidas de <i>Black Carbon</i> pelo MAAP.....	39
4.2.3	Amostrador de Material Particulado 2,5 μm	40
4.2.4	Análises gravimétricas.....	41
4.2.5	Fluorescência de Raios X (FRX)	42
4.2.6	<i>Positive Matrix Factorization</i> (PMF).....	43
4.2.7	Modelo <i>HYSPLIT</i>	44
4.2.8	Dados de Queimadas	44
5	Resultados e discussões	45
5.1	Caracterização e análise sazonal do $\text{MP}_{2,5}$	45
5.1.1	Composição química elementar do $\text{MP}_{2,5}$	49
5.1.2	<i>Black Carbon</i>	52
5.1.3	Identificação de fontes do aerossol por <i>Positive Matrix Factorization</i> (PMF) ..	54
5.2	Análise das características ópticas do aerossol.....	56
5.2.1	Profundidade óptica do aerossol (AOD)	56
5.2.2	Coeficiente de Ångström (AE)	58
5.2.3	Albedo simples (SSA) e dependência espectral	61

5.2.4	Matriz de Ångström como indicativo dos compostos do aerossol.....	65
5.3	Estudo de Caso.....	67
6	Conclusões.....	72
7	Referências.....	73

1 Introdução

A poluição atmosférica é definida pelo excesso de substâncias presentes no ar nocivas à saúde humana e ao meio ambiente (SEINFELD; PANDIS, 2006). Desde a revolução industrial, a qualidade do ar das grandes cidades tem piorado, tornando-se um grave problema de saúde pública, principalmente pela presença de alguns poluentes em concentrações acima do recomendado pelas legislações nacionais e pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (MAYER, 1999).

As partículas sólidas e/ou líquidas suspensas na atmosfera constituem o aerossol atmosférico, e podem ser emitidos por fontes naturais ou antrópicas. Altas concentrações de aerossol podem acarretar danos à saúde, com o aumento das doenças respiratórias, diminuição de visibilidade e afetar o clima alterando o balanço radiativo da Terra, através de efeitos radiativos diretos e indiretos (FORSTER et al., 2007). Os aerossóis apresentam uma grande variabilidade de tamanhos, sendo comumente classificados em material particulado (MP) grosso e fino. O material particulado grosso constitui-se de partículas com diâmetro entre 2,5 μm e 10 μm , e são gerados por processos naturais e mecânicos. As partículas finas possuem diâmetro menor que 2,5 μm (MP_{2,5}), e são em geral emitidos por combustão ou processos secundários (SEINFELD; PANDIS, 2006).

O ciclo de vida dos aerossóis na atmosfera depende do mecanismo de remoção associado ao tamanho da partícula. O MP grosso permanece por menos tempo na atmosfera por influência da deposição gravitacional, enquanto o MP fino, está sujeito a ação dos ventos, podendo ser transportado por longas distâncias, e ficando suspensas por mais tempo no ar. A remoção das partículas finas ocorre predominantemente pela deposição úmida. Estas partículas podem ser incorporadas como núcleos de condensação durante o processo de formação das nuvens, e são removidas por precipitação. Além disso, as partículas abaixo das nuvens também são removidas por impacto das gotas de chuva, diminuindo sua concentração na atmosfera.

A concentração dos poluentes na atmosfera sofre a influência de diversos fatores, como a localização e intensidade das fontes de emissão, condições meteorológicas, e a topografia da região. A atmosfera da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP) é impactada por diversas fontes de emissão (industriais, veiculares e queima de biomassa e a ressuspensão da poeira do solo) sendo os veículos a

principal fonte de emissão de poluentes (ANDRADE *et al.*, 2010). Segundo Agência Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2020) a RMSPP concentra 48 % da frota veicular do estado de São Paulo, e as emissões veiculares contribuem com 40% do material particulado lançado na atmosfera dessa região. A composição do aerossol atmosférico da cidade de São Paulo também pode sofrer alterações devido a eventos sazonais, como entradas de brisas marítimas durante o verão, e plumas da queima de biomassa, entre agosto e setembro, durante o período de queimadas, sendo transportadas de longas distâncias oriundas das regiões norte e centro-oeste (YAMASOE *et al.*, 2017), e do próprio interior de São Paulo.

Neste estudo, em uma área sujeita a emissões antropogênicas, a variabilidade da composição do aerossol e das propriedades ópticas foi analisada durante um ano (agosto de 2019 a agosto de 2020), para compreender e caracterizar a concentração de aerossol, sua composição química e propriedades ópticas em diferentes estações do ano em São Paulo. Normalmente estes estudos são feitos separadamente, estudando as propriedades ópticas ou a composição química do aerossol atmosférico. Este trabalho teve como objetivo relacionar estes dois aspectos. O MP_{2,5} foi coletado em superfície na Zona Leste de São Paulo concomitantemente com dados complementares de um fotômetro solar da *Aerosol Robotic Network* (AERONET) (HOLBEN *et al.*, 1998), a fim de caracterizar e diferenciar fontes e propriedades ópticas em diferentes estações do ano.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Breve contextualização sobre poluição atmosférica

A composição química atual da atmosfera é muito diferente da composição anterior à Revolução Industrial, devido à mudança no processo produtivo através da utilização de máquinas e mão de obra assalariada, ocorrida entre os séculos XVIII e XIX (DALY, 2007). Ao longo da história, eventos envolvendo a poluição atmosférica causaram a morte de muitas pessoas, como por exemplo, em 1930 no Vale de Meuse na Bélgica, onde uma densa camada de poluição durante cinco dias causou a morte de 63 pessoas, e em 1952, quando um *smog* (fumaça e neblina) causou 4000 mortes na cidade de Londres. Estes acontecimentos mostraram a necessidade de políticas públicas que promovessem a melhoria na qualidade do ar. A Lei do Ar Puro, aprovada pelo parlamento da Inglaterra em 1956, foi a primeira a estabelecer limites para as emissões de poluentes (JACOBSON, 2002).

Com o agravamento dos problemas ambientais, a Organização das Nações Unidas (ONU) promoveu a Conferência de Estocolmo (ONU, 1972), o primeiro grande encontro internacional para discutir os problemas ambientais, oferecendo princípios comuns para melhorar e preservar o meio ambiente e os recursos naturais. Em 1979 foi organizada em Genebra a Primeira Conferência Mundial do Clima, que previa estudos sobre as mudanças climáticas causadas pelo homem, e as implicações para a humanidade e o meio ambiente (*World Meteorological Organization - WMO*, 1979). Uma segunda Conferência Mundial do Clima foi realizada em 1990. Com base no primeiro relatório do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC), os países participantes da Convenção Quadro das Nações Unidas sobre Mudança do Clima em 1992, assumiam como compromisso estabilizar as concentrações dos gases estufa, tais como dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄), óxido nitroso (N₂O) e os gases fluoretados (hidrofluorcarbonetos (HCFC) e clorofluorcarbonetos (CFC)).

Em 1997, trinta e sete países industrializados e a comunidade europeia, através do protocolo de Kyoto, concordaram em reduzir suas emissões de gases de efeito estufa, sendo que, somente os Estados Unidos, entre os principais emissores, não assinaram o protocolo (ONU, 1998). O Acordo de Paris em 2015 estabeleceu limitar o aquecimento global a 1,5°C acima de temperaturas pré-industriais. A COP 24, ocorrida em 2018 na Polônia, deveria ratificar as regras estabelecidas no acordo de Paris, mas não houve avanços no cumprimento destas regras, permanecendo apenas

as intenções de reduções. Como visto, a poluição atmosférica é considerada um grande problema ambiental para a humanidade e um grande desafio que ameaça a estabilidade dos sistemas terrestres, impulsionando mudanças climáticas, destruindo ecossistemas e colocando em risco a saúde humana (ROCKSTRÖM *et al.*, 2009).

No Brasil os padrões de qualidade do ar são estabelecidos pela Resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 491/2018, enquanto no estado de São Paulo os padrões são determinados pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo). A tabela 1 mostra os padrões de qualidade do ar para partículas inaláveis da CETESB e OMS para os principais poluentes. Conforme observado, o padrão da CETESB de qualidade do ar, permite concentrações maiores destes poluentes, em relação aos valores recomendados pela OMS.

Tabela 1 Padrões de qualidade do ar CETESB e os valores recomendados pela OMS.

Partículas Inaláveis	Tempo de Amostragem	*CETESB ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	**OMS ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
MP ₁₀	24 horas	100	45
	MAA***	35	15
MP _{2,5}	24 horas	50	15
	MAA***	17	5
SO ₂	24 horas	40	40
	MAA***	30	-
NO ₂	1 hora	240	25
	MAA***	50	10
O ₃	8 horas	130	100

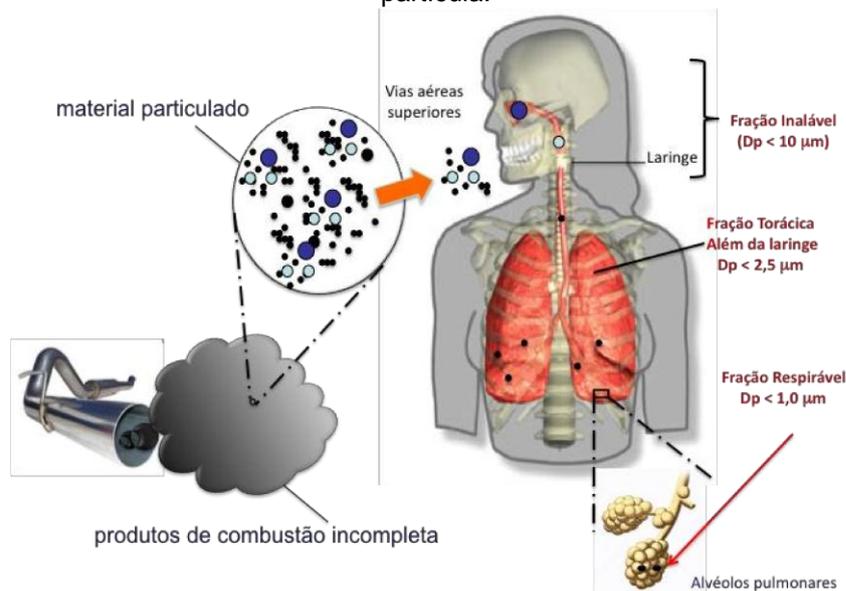
*Meta Intermediária 2 – 2022 (<https://cetesb.sp.gov.br/ar/padroes-de-qualidade-do-ar/>)

**OMS - 2021 (<https://www.who.int/news-room/feature-stories/detail/what-are-the-who-air-quality-guidelines>)

***Média aritmética anual

O MP_{2,5} representa um grande perigo à saúde humana, pois devido ao seu tamanho pode alcançar os alvéolos pulmonares e chegar a corrente sanguínea (figura 1), causando danos ao sistema cardiovascular e respiratório. Altos níveis de poluição atmosférica implicam em um aumento nas taxas de mortalidade e morbidade (SANTOS *et al.*, 2008 e OLMO *et al.*, 2011).

Figura 1 Representação da deposição de material particulado no corpo de acordo com o diâmetro da partícula.



Fonte: GUARIEIRO, L.L.N.; VASCONCELLOS, P.C.; SOLCI, M.C., 2011.

2.2 Aerossóis atmosféricos

O aerossol atmosférico é uma suspensão de partículas sólidas e/ou líquidas de diferentes características físico-químicas, tamanho e forma dispersos em um gás, sendo lançadas na atmosfera a partir de fontes naturais e antrópicas (SEINFELD; PANDIS, 2006). Entre as principais fontes naturais estão as emissões biogênicas (pólen, microrganismos, etc.), erupções vulcânicas, ressuspensão de solo, aerossóis marinhos e incêndio florestais. As fontes antrópicas são principalmente a queima de combustíveis fósseis, queima de biomassa e emissões industriais. Quando emitidas diretamente na atmosfera estas partículas são chamadas de aerossol primário, enquanto o aerossol secundário é formado por transformações gás-partícula a partir da nucleação e condensação dos gases precursores (SEINFELD; PANDIS, 2006).

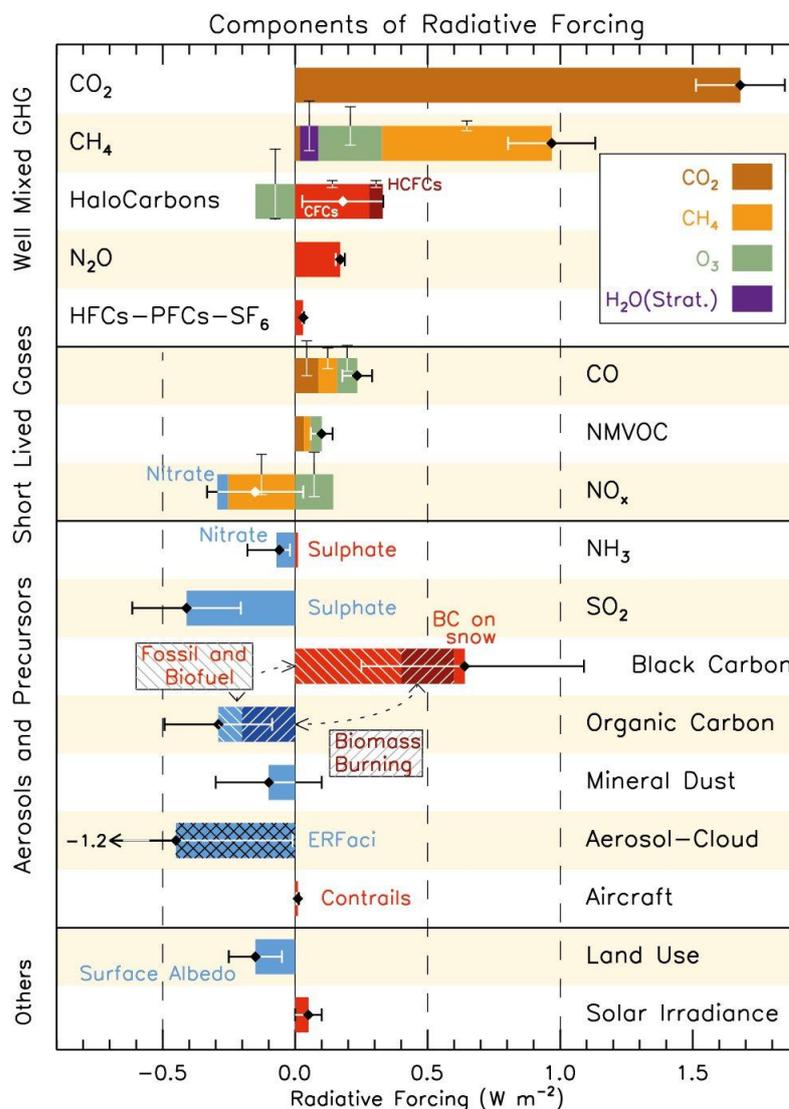
Os principais componentes do aerossol são o sulfato, nitrato, amônia, sal marinho, poeira, *black carbon*, e o carbono orgânico, sendo que a concentração, composição e distribuição de tamanho destes compostos, são temporalmente e espacialmente muito variáveis (PÖSCHL, 2005). As partículas de aerossol podem ser removidas da atmosfera por deposição úmida, quando ocorrem precipitações, ou deposição seca através da deposição/sedimentação do material na superfície terrestre (SEINFELD; PANDIS, 2006).

As partículas de aerossol podem induzir mudanças no clima regional e/ou global, devido às alterações causadas no balanço radiativo terrestre a partir do efeito

direto e indireto, modificando o processo de formação das nuvens e a precipitação, afetando o ciclo hidrológico (SEINFELD; PANDIS, 2006). A interação da radiação com as partículas de aerossol representa o chamado efeito direto resultante da absorção e/ou espalhamento da radiação, que podem causar o aquecimento da atmosfera e o resfriamento da superfície dependendo da concentração, das propriedades físico-químicas e do tamanho das partículas (ARTAXO *et al.*, 2006).

Segundo o IPCC (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2013), gases de efeito estufa como CO₂, CH₄, N₂O e HFC's tem a forçante radiativa positiva provocando um aquecimento na atmosfera e superfície terrestre. Alguns componentes dos aerossóis tais como nitratos, sulfatos, carbono orgânico e poeira mineral, tendem a espalhar a radiação causando um efeito de resfriamento na atmosfera, enquanto o BC tem uma forçante positiva, absorvendo a radiação e aquecendo a atmosfera. A figura 2 mostra os valores das forçantes radiativas médias globais dos diversos compostos encontrados na atmosfera com suas respectivas incertezas, comparando-as com os valores em condições pré-industriais, com início em 1750 até 2011, cuja unidade de medida é o watt por metro quadrado (W.m⁻²).

Figura 2 Gráfico de barras da força radiativa baseado nos compostos emitidos para o período de 1750-2011. Força positiva (Vermelho) e Força negativa (Azul) com as respectivas barras de erro.



Fonte: AR5- *Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2013.

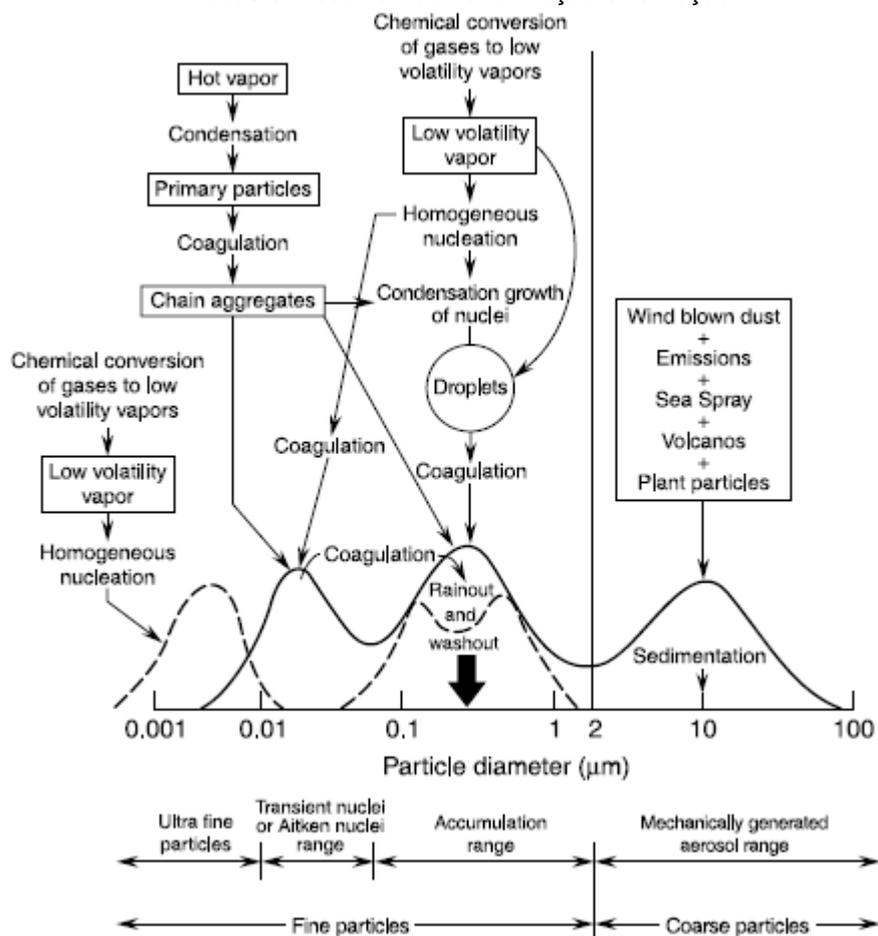
No efeito indireto, os aerossóis atuam como núcleos de condensação de nuvens (NCN), modificando as propriedades microfísicas das nuvens, alterando suas propriedades radiativas e o ciclo de vida útil (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2013). O primeiro efeito indireto se caracteriza pelo aumento na concentração de aerossóis, resultando no aumento de partículas que atuarão como NCNs, e conseqüentemente, diminuindo o tamanho das gotículas de chuva para uma quantidade fixa de água. A maior quantidade de gotículas de menor tamanho, causam um aumento na refletividade da radiação solar (TWOMEY, 1977; RAMANATHAN, 2001). O segundo efeito indireto, estudado inicialmente por Albrecht (1989), se refere a diminuição da eficiência do processo de colisão-coalescência das nuvens. Neste

caso, essas gotículas menores têm menor chance de se aglutinar e formar gotas que precipitem (FREITAS *et al.*, 2005; RAMANATHAN, 2001), aumentando o tempo de residência dessas nuvens na atmosfera.

O material particulado também pode ser classificado de acordo com o diâmetro aerodinâmico das partículas. O diâmetro aerodinâmico é definido para as partículas de aerossol baseando-se no diâmetro ou raio de uma partícula esférica ideal, com densidade unitária de 1 g.cm^{-3} para determinar a sua deposição, no entanto, as partículas atmosféricas são irregulares e assim, utiliza-se o termo “diâmetro equivalente ou efetivo” dependendo das suas propriedades físicas (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000).

As partículas com diâmetro menor que $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{MP}_{2,5}$) são designadas como partículas finas, provenientes principalmente da queima de combustíveis e emissões industriais. Para diâmetros acima $2,5 \mu\text{m}$, temos as partículas grossas, como por exemplo, as originadas por processos mecânicos ou partículas biológicas (pólen, esporos, entre outros). As partículas finas podem ser subdivididas em 3 modas: a moda de nucleação formada por condensação de vapores quentes de combustão, com diâmetro de aproximadamente $0,01 \mu\text{m}$, a moda de Aitken com partículas de diâmetro entre $0,01 \mu\text{m}$ e $0,1 \mu\text{m}$, e a moda de acumulação composta por partículas com diâmetros maiores que $0,1 \mu\text{m}$ até $2,5 \mu\text{m}$, formadas através da coagulação de partículas da moda de nucleação e da condensação de vapores em partículas existentes (SEINFELD; PANDIS, 2006). As partículas com diâmetros menores que $0,01 \mu\text{m}$, formadas por processos de nucleação homogênea, são classificadas na moda das partículas ultrafinas (FINLAYSON-PITTS; PITTS, 2000). A figura 3 mostra um esquema adaptado por Finlayson-Pitts e Pitts da distribuição das partículas originalmente criado por Whitby e Cantrell em 1978.

Figura 3 Distribuição esquemática do tamanho das partículas de aerossol, suas principais fontes, modas e mecanismos de formação e remoção.



Fonte: Finlayson-Pitts e Pitts, 2000.

2.3 Aerossóis carbonáceos

O carbono é um dos elementos mais abundantes encontrados na composição do aerossol atmosférico. Este elemento pode ser emitido na forma de carbono orgânico (OC, do inglês *organic carbon*), ou carbono elementar, também conhecido como *black carbon* (termo utilizado neste estudo). O OC é emitido diretamente da fonte, ou formado por condensação de gases, como exemplo os VOC's (do inglês, *volatile organic compounds*), que representam gases como aldeídos, cetonas, compostos aromáticos entre outros. Uma parte do OC do aerossol carbonáceo absorve pouca radiação do espectro visível, principalmente devido a presença de moléculas orgânicas incolores. A outra parte do OC absorve preferencialmente radiação ultravioleta, e estes compostos mais absorvedores são denominados de *brown carbon* (BrC).

Um dos constituintes dos aerossóis carbonáceos, o *black carbon* (BC), é um subproduto da queima de combustíveis fósseis, biocombustíveis e biomassa, podendo também ocorrer naturalmente. Sua definição pode variar de acordo com as suas propriedades específicas (microestrutura, morfologia, estabilidade térmica, solubilidade e absorção de luz) e protocolos analíticos baseados em métodos termo-ópticos (PETZOLD *et al.*, 2013). É considerado um poluente climático de vida-curta (SLCP, do inglês *short-lived climate pollutants*), tal como o metano (CH₄), ozônio (O₃), e os hidroclorofluorcarbonetos (HFC_s), este poluente possui tempo de residência na atmosfera que pode variar entre dias e semanas. O BC é resistente a transformações químicas e absorve radiação no comprimento de luz visível, podendo se depositar sobre a neve e diminuir o albedo da superfície reduzindo a reflexão de luz solar. O BC proveniente de queima de combustíveis e biocombustíveis, presentes no aerossol, tem forçante radiativa global média de +0.40 (+0.05 a +0.80) W.m⁻², causando um efeito de aquecimento na atmosfera (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2013).

2.4 Radiação eletromagnética

As radiações eletromagnéticas emitidas pelo sol através de sua superfície provêm da reação de fusão termonuclear que ocorre no núcleo, entre átomos de hidrogênio para formação do hélio, liberando energia na forma de fótons, cuja energia está relacionada ao seu comprimento de onda conforme a equação:

$$Q = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot \nu \text{ [J]} (\text{joule}) \quad (1)$$

onde λ = comprimento de onda, $c \approx 2,998 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ (velocidade da luz no vácuo) e $h=6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s (constante de Planck). A radiação solar emite ondas com comprimentos variando da região do ultravioleta (100 nm a 400 nm) ao infravermelho (780 nm a 10⁶ nm). Também ocorrem emissões de raios-X, raios gama, infravermelho térmico, microondas e ondas de rádio, mas correspondem a somente 1% da radiação solar (YAMASOE; CORRÊA, 2016, p.14).

O sol possui um espectro de emissão comparável a um corpo negro com temperatura de aproximadamente 5777 K, com o máximo de intensidade da radiação emitida em cerca de 500 nm (SEINFELD; PANDIS, 2006). A intensidade desta

radiação emitida em função do comprimento de onda, pode ser calculada a partir da função de Planck:

$$B_{\lambda}(T) = \frac{2 \cdot h \cdot c^2}{\lambda^5 \cdot [\exp\left(\frac{h \cdot c}{\lambda \cdot K_b \cdot T}\right) - 1]} [W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot \mu m^{-1}] \quad (2)$$

sendo T a temperatura absoluta e K_b a constante de Boltzmann ($1,3806 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$).

Para determinar o comprimento de onda cuja radiância espectral emitida por um corpo negro é máxima, deriva-se a Equação (2) e iguala-se a zero para obter a lei do deslocamento de Wien:

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} B_{\lambda} = 0 \Rightarrow \lambda = \lambda_m \quad (3)$$

portanto $\lambda_m = 2.897/T$ [μm], inversamente proporcional à temperatura.

A partir da integral da função de Planck calcula-se radiância total emitida pelo corpo negro para todos os comprimentos de onda para λ entre 0 e ∞ :

$$B(T) = \int_0^{\infty} B_{\lambda}(T) d\lambda = \frac{2 \cdot \pi^4 \cdot K_b^4}{15 \cdot h^3 \cdot c^2} \cdot T^4 \quad (4)$$

Ao considerarmos a radiação do corpo negro como isotrópica, pode-se obter a irradiância emitida por este corpo:

$$E(T) = \pi \cdot B(T) = \sigma \cdot T^4 \quad (5)$$

sendo σ a constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$).

A equação (5) mostra que a irradiância depende somente da temperatura absoluta e para um “corpo real” considerando ε sua emissividade média no espectro de emissão tem-se:

$$E(T) = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T^4 \quad (6)$$

A equação (6) é conhecida como a lei de Stefan-Boltzmann.

2.4.1 Balanço Radiativo Terrestre e Forçante Radiativa

O fluxo de radiação solar, as características da superfície, e a concentração do material particulado e dos gases da atmosfera podem modificar o balanço energético,

influenciando o clima. A forçante radiativa (RF do inglês *Radiative Forcing*) é definida como a diferença na irradiância líquida na tropopausa, entre um estado de referência e um estado perturbado por um agente climático externo, sendo uma medida importante para estimar a influência de um fator na alteração do balanço radiativo do sistema terra-atmosfera e seu potencial de impacto climático (*Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013*).

Os aerossóis apresentam variações nas distribuições espacial e temporal devido as diferentes características dos compostos que o compõem, dificultando a determinação da RF e aumentando suas incertezas. A tabela 2 mostra os valores de sete componentes dos aerossóis do relatório AR5 (*Fifth Assessment Report*) do IPCC (2013) em relação ao AR4 (*Fourth Assessment Report, 2005*). Nota-se que houve um aumento no valor da forçante radiativa para o BC presente no aerossol, e uma diminuição para o valor total da forçante radiativa global (-0.35 (-0.85 a $+0.15$) $W.m^{-2}$).

Tabela 2 FR médio global e anual ($W.m^{-2}$) devido à interação aerossol – radiação entre 1750 e 2011 de sete componentes de aerossol atmosférico para relatórios AR4 e AR5.

Forçante radiativa global média ($W.m^{-2}$)		
	AR4	AR5
Sulfato aerossol	-0.40 (-0.60 a -0.20)	-0.40 (-0.60 a -0.20)
BC aerossol *	$+0.20$ ($+0.05$ a $+0.35$)	$+0.40$ ($+0.05$ a $+0.80$)
POA *	-0.05 (0.00 a -0.10)	-0.09 (-0.16 a -0.03)
Queima de biomassa	$+0.03$ (-0.09 a $+0.15$)	-0.0 (-0.20 a $+0.20$)
SOA	Não estimado	-0.03 (-0.27 a $+0.20$)
Nitrato	-0.10 (-0.20 a 0.00)	-0.11 (-0.30 a -0.03)
Poeira	-0.10 (-0.30 a $+0.10$)	-0.10 (-0.30 a $+0.10$)
Total	-0.50 (-0.90 a -0.10)	-0.35 (-0.85 a $+0.15$)

* de combustível fóssil e biocombustível

Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

Valores positivos para a forçante radiativa indicam um efeito líquido de aquecimento no sistema Terra-atmosfera, enquanto valores negativos indicam um

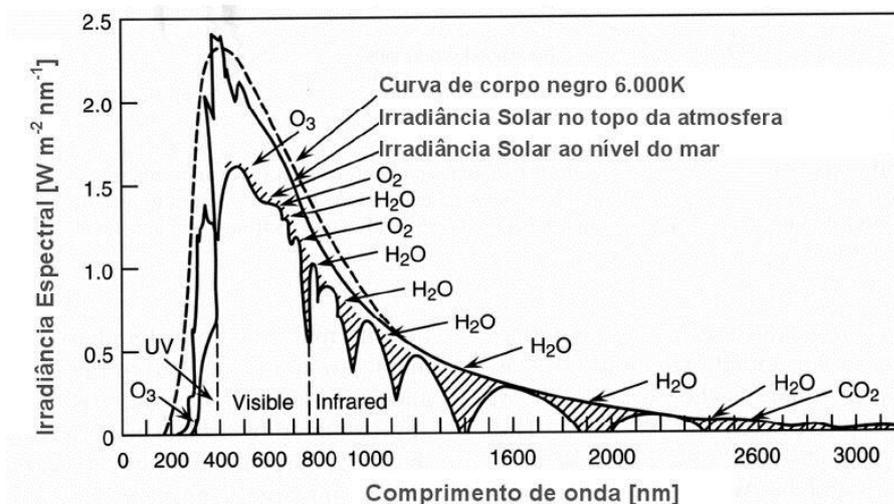
resfriamento deste sistema. Segundo o IPCC (2013) a estimativa da forçante radiativa para o efeito dos aerossóis considera a interação aerossol-radiação (efeito direto), interação aerossol-nuvem e o impacto de BC no albedo de superfícies com neve (efeitos indiretos). Segundo o IPCC (2013) a melhor estimativa para o efeito da interação dos aerossóis é $-0,35$ ($-0,85$ a $+0,15$) $W.m^{-2}$ (figura 2), resultando em um efeito de resfriamento da atmosfera, porém com muitas incertezas, como evidenciam os valores entre parênteses.

2.4.2 Absorção e espalhamento da radiação

Há uma diferença entre o espectro solar no topo da atmosfera (TOA, do inglês *top of the atmosphere*) e o que atinge a superfície terrestre. Parte da radiação solar é absorvida, em determinados comprimentos de onda, pelos gases presentes na atmosfera, denominadas bandas de absorção. Os gases oxigênio (O_2) e ozônio (O_3) absorvem praticamente toda radiação de comprimento de onda menor que 290 nm (SEINFELD; PANDIS, 2006), sendo que o ozônio estratosférico também interage com radiação do espectro visível.

O vapor de água (H_2O) e o dióxido de carbono (CO_2) absorvem a radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre e são responsáveis pelo efeito estufa, juntamente com outros poluentes. As regiões espectrais em que interação entre a radiação e os constituintes da atmosfera se torna desprezível, são conhecidas como “janelas atmosféricas”, por exemplo a região entre 300 nm e 800 nm (SEINFELD; PANDIS, 2006). A figura 4 mostra a diferença entre as irradiâncias no topo da atmosfera e ao nível do mar.

Figura 4 Espectro de irradiância solar no topo da atmosfera e ao nível do mar. Regiões hachuradas mostram os comprimentos de onda onde ocorrem absorção pelos gases oxigênio, ozônio, vapor de água e dióxido de carbono. Linha tracejada emissão de radiação de um corpo negro 6.000K.



Fonte: Figura adaptada Seinfeld e Pandis, 2006.

O espalhamento é um dos processos físicos responsáveis pela atenuação do feixe de radiação solar e o parâmetro de tamanho é o termo físico que representa a razão entre o tamanho da partícula e o comprimento de onda da radiação (LIOU,2002):

$$x = \frac{2 \cdot \pi \cdot r}{\lambda} \quad (7)$$

onde considera-se que a radiação espalhada ou desviada não altera o comprimento de onda e as partículas são consideradas como esferas homogêneas de raio r .

Quando as partículas são muito menores que o comprimento de onda, ou seja, $x \ll 1$ predomina o espalhamento Rayleigh ou molecular. Para partículas com tamanho comparável ao comprimento de onda da radiação, $x \sim 1$ tem-se o chamado espalhamento Mie ou Lorenz-Mie. Se $x \gg 1$ as partículas são muito maiores que o comprimento de onda incidente, e o espalhamento passa a ser regido pelas leis da óptica geométrica. A figura 5 ilustra os três modelos de espalhamento apresentados.

Figura 5 Representação esquemática para o espalhamento Rayleigh, Mie ou Lorenz-Mie, e para partículas maiores que o comprimento de onda da radiação incidente (sentido da seta).

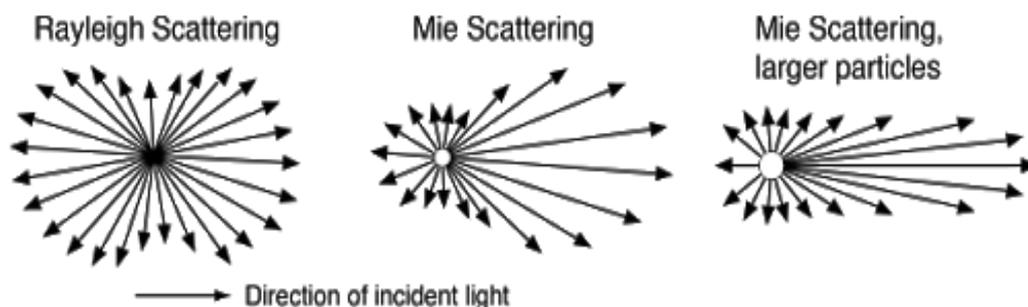
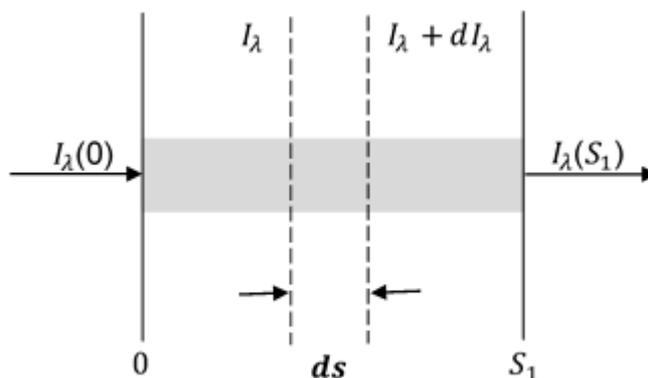


Figura adaptada <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/atmos/blusky.html>

2.4.3 Lei de Beer-Lambert-Bouguer

A atenuação da radiação solar ocorre devido à interação da radiação eletromagnética com os gases e partículas presentes na atmosfera, por meio de absorção ou espalhamento desta radiação. Essa atenuação pode ser descrita pela lei de Beer-Lambert-Bouguer (Figura 6) que expressa a variação na intensidade da radiação.

Figura 6 Representação esquemática da lei de Beer-Lambert-Bouguer mostrando a atenuação da radiação eletromagnética incidente ao atravessar um meio homogêneo.



Fonte: Adaptada LIOU,2002.

A intensidade da radiação incidente $I_\lambda [W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1} \cdot \mu m^{-1}]$, após passar pelo meio material de espessura d_s , sofre uma redução dI_λ considerando a ausência de emissão de radiação difusa causada por espalhamento múltiplo:

$$dI_\lambda = -b_{ext}(s, \lambda) \cdot I_\lambda \cdot d_s \quad (8)$$

onde $b_{ext}(s, \lambda)$ é o coeficiente linear de extinção, definido como o produto entre a seção de choque de extinção de uma partícula κ_x e a densidade numérica de partículas ρ , proporcional à densidade do meio, dado por:

$$b_{ext}(s, \lambda) = \kappa_x \cdot \rho \quad (9)$$

O coeficiente de extinção pode ser obtido através da soma dos coeficientes de absorção b_{abs} e de espalhamento b_{esp} , pois na atmosfera tanto partículas quanto moléculas absorvem e espalham radiação simultaneamente (SEINFELD; PANDIS, 2006).

Integrando a equação (8) entre 0 e S_1 obtêm-se:

$$I_\lambda(S_1) = I_\lambda(0) \exp\left(-\int_0^{S_1} b_{ext}(s, \lambda) ds\right) \quad (10)$$

como resultado tem-se a Lei de extinção de Beer-Lambert-Bouguer (equação 11), onde δ_{ext} é a espessura óptica de extinção do meio material.

$$I_\lambda(S_1) = I_\lambda(0) \exp(-\delta_{ext}(s, \lambda)) \quad (11)$$

2.4.4 Profundidade óptica de extinção (τ)

A espessura óptica de extinção δ_{ext} se refere a extinção da radiação solar na coluna atmosférica, causada pela interação das partículas com a radiação incidente, e pode ser obtida integrando o coeficiente de extinção b_{ext} ao longo do caminho óptico ds :

$$\delta_{ext} = \int_0^{S_1} b_{ext}(s, \lambda) ds \quad (12)$$

Como δ_{ext} representa a soma das propriedades ópticas de absorção e espalhamento, a espessura óptica de extinção pode ser descrita da seguinte forma:

$$\delta_{ext}(\lambda) = \delta_{abs}(\lambda) + \delta_{esp}(\lambda) \quad (13)$$

sendo $\delta_{abs}(\lambda)$ a espessura óptica de absorção e $\delta_{esp}(\lambda)$ a espessura óptica de espalhamento.

A profundidade óptica de extinção τ é definida como a espessura óptica de extinção (δ_{ext}), considerando a aproximação de uma atmosfera plano-paralela, medida verticalmente, para um determinado comprimento de onda:

$$\tau_{ext}(\lambda) = \delta_{ext}(\lambda) \cos\theta \quad (14)$$

onde θ é o ângulo zenital solar. Para este estudo será usado o termo AOD (do inglês, *Aerosol Optical Depth*) para a profundidade óptica de extinção do aerossol $\tau_{ext}(\lambda)$.

Analogamente à equação (13) pode-se representar a profundidade óptica de extinção $\tau_{ext}(\lambda)$ de maneira semelhante, como a soma da profundidade óptica de absorção $\tau_{abs}(\lambda)$ e da profundidade óptica de espalhamento $\tau_{esp}(\lambda)$:

$$\tau_{ext}(\lambda) = \tau_{abs}(\lambda) + \tau_{esp}(\lambda) \quad (15)$$

2.4.5 Albedo simples (ω_0)

O albedo simples (ω_0) é determinado pela razão entre o coeficiente de espalhamento e o coeficiente de extinção e representa a parte da radiação incidente que foi espalhada ao passar pela atmosfera (FOOT; LEESON, 1987):

$$\omega_0(s, \lambda) = \frac{b_{esp}(s, \lambda)}{b_{ext}(s, \lambda)} \quad (16)$$

Quando considerada a coluna atmosférica para o cálculo do ω_0 , deve-se usar os valores da profundidade óptica de espalhamento $\tau_{esp}(\lambda)$ e da profundidade óptica de extinção $\tau_{ext}(\lambda)$:

$$\omega_0(\lambda) = \frac{\tau_{esp}(\lambda)}{\tau_{ext}(\lambda)} \quad (17)$$

Para este estudo será utilizado o termo SSA (do inglês, *Single Scattering Albedo*) no lugar do termo albedo simples. SSA é uma das propriedades intensivas do aerossol utilizadas para determinar índices de refração tanto de espalhamento quanto de absorção. Os valores de SSA podem variar entre 0 e 1, sendo 0 para partículas puramente absorvedoras e 1 para partículas puramente espalhadoras (MOOSMÜLLER; SORENSEN, 2018), e dependem da composição química e do tamanho das partículas do aerossol.

2.4.6 Coeficiente de Ångström (α)

O termo Coeficiente de Ångström (α) depende do comprimento de onda λ da radiação:

$$\tau_{ext} = B \cdot \lambda^\alpha \quad (18)$$

onde B é uma constante denominada coeficiente de turbidez. O Coeficiente de Ångström é inversamente proporcional ao tamanho das partículas de aerossol presentes na atmosfera, portanto quanto menor a partícula maior o coeficiente. Para calcular α pode-se relacionar a profundidade óptica de extinção em dois comprimentos de onda (λ_1) e (λ_2):

$$\alpha = - \frac{\log(\tau_{ext}(\lambda_1)/\tau_{ext}(\lambda_2))}{\log(\lambda_1/\lambda_2)} \quad (19)$$

O termo AE (do inglês, *Ångström Exponent*) será utilizado para representar o termo α . Os valores do coeficiente de Ångström podem variar entre 0 e 4, quanto maior o valor de AE, maior a predominância de partículas da moda fina e quanto menor o valor de AE, maior a presença de partículas da moda grossa no aerossol atmosférico (SCHUSTER *et al.*, 2006).

2.4.7 Coeficiente de Ångström de absorção (AAE) e espalhamento (SAE).

O coeficiente de Ångström de absorção (AAE, do inglês *Absorption Ångström Exponent*) descreve a variação de absorção do aerossol em relação ao comprimento de onda, e pode ser calculado a partir da profundidade óptica de absorção ($\tau_{abs}(\lambda)$), usando a equação 20 (CARZOLA *et al.*, 2013), para diferentes comprimentos de onda (λ_1) e (λ_2). O AAE é influenciado pelo tamanho, forma e composição química das partículas.

$$AAE = - \frac{\log(\tau_{abs}(\lambda_1)/\tau_{abs}(\lambda_2))}{\log(\lambda_1/\lambda_2)} \quad (20)$$

Analogamente, o coeficiente de Ångström de espalhamento (SAE, do inglês *Scattering Ångström Exponent*), descreve a dependência espectral do coeficiente de

espalhamento (b_{esp}) ou da profundidade óptica de espalhamento ($\tau_{esp}(\lambda)$), e pode ser calculado substituindo-se a AAOD pelo SAOD na equação 20:

$$SAE = - \frac{\log \left(\frac{\tau_{esp}(\lambda_1)}{\tau_{esp}(\lambda_2)} \right)}{\log \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)} \quad (21)$$

O SAE depende do modo de tamanho dominante das partículas do aerossol. Os valores podem variar de 0 a 4, onde valores maiores que 2 estão associados a dominância de partículas da moda fina, relacionadas a poluição urbana e queima de biomassa, e valores menores sugerem dominância de partículas da moda grossa, que podem estar associadas a poeira mineral e sal marinho (BERGSTROM *et al.*, 2007).

3 Objetivos

Este trabalho teve o objetivo de caracterizar o material particulado fino ($MP_{2.5}$) coletado em São Paulo ao longo de um ano (agosto de 2019 a agosto de 2020), e analisar as propriedades ópticas do aerossol a partir dos parâmetros ópticos obtidos pela rede AERONET durante o mesmo período.

3.1 Objetivos específicos

- i. Analisar a série temporal de concentrações de $MP_{2.5}$ e *black carbon* ao longo de um ano, correspondente a dados de medições em superfície fornecidos por um amostrador de $MP_{2.5}$ e um monitor de *black carbon*;
- ii. Caracterizar a composição química do aerossol coletado durante o período;
- iii. Identificar principais fontes emissoras através de modelos específicos;
- iv. Analisar as séries temporais das propriedades ópticas do aerossol, tais como a profundidade óptica de aerossol (AOD), albedo simples (SSA) e o coeficiente de Ångström (AE), obtidos por meio de um fotômetro solar (rede AERONET) ao longo de um ano;
- v. Caracterizar as variações sazonais para concentrações, composição química e propriedades ópticas;
- vi. Através de estudo de caso, analisar os dados de concentração e composição química do aerossol em superfície e avaliar sua relação com dados das propriedades ópticas fornecidas pelo fotômetro da AERONET, determinando a possível relação entre essas bases de dados, a fim de identificar possíveis fontes adicionais de material particulado na atmosfera e suas principais características.

4 Metodologia

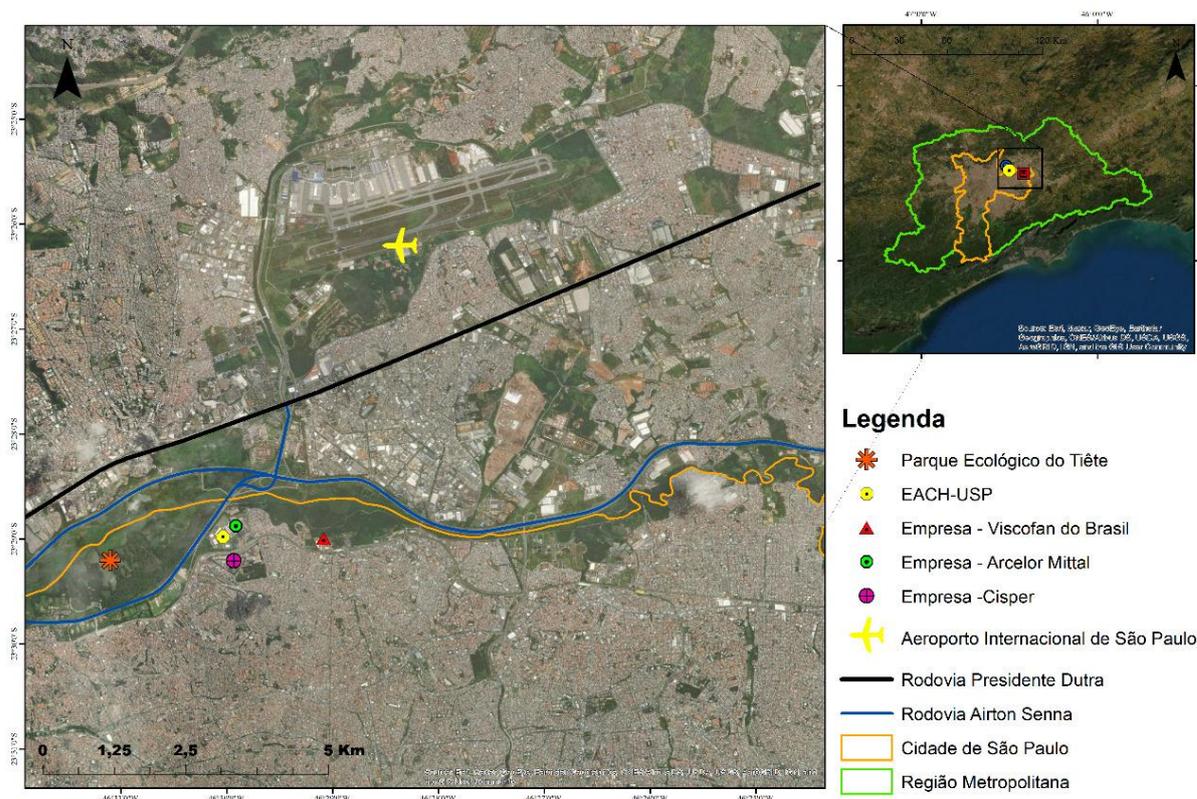
4.1 Caracterização da área de estudo

Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2020), a cidade de São Paulo ocupa uma área de 1.521,110 km², com uma população estimada de 12.325.232 habitantes. Suas características territoriais incluem o relevo acima de 760 m de altitude, localizado entre as Serras do Mar e da Cantareira, cortados pelos rios Tietê, Pinheiros e Tamanduateí. A cidade possui um clima subtropical úmido, sendo que de outubro a abril tem-se uma estação quente e chuvosa, e de maio a setembro, fria e seca (MIRANDA; ANDRADE, 2005), podendo apresentar pequenas variações. A infraestrutura da cidade de São Paulo inclui ferrovias, o aeroporto de Congonhas (na Zona Sul da cidade), e um amplo sistema de rodovias que dão acesso direto a capital São Paulo tais como Anhanguera-Bandeirantes, Dutra-Ayrton Senna, Anchieta-Imigrantes, Raposo Tavares, Castello Branco, Marechal Rondon e Régis Bittencourt, com uma frota veicular registrada na cidade de 8.761.213 milhões (DENATRAN, 2020).

As amostras de material particulado e os dados ópticos foram coletados na Escola de Artes, Ciências e Humanidades EACH-USP (23° 28' 53" S e 46° 30' 01" W), localizada na Zona Leste de São Paulo (figura 7). Esta região da cidade possui uma área de 380,7 km² e uma população de mais de 4 milhões de habitantes (PMSP, 2010). O local do estudo tem nas suas proximidades duas linhas de trem que dão acesso ao aeroporto de Guarulhos e à cidade de Suzano, além de indústrias como, por exemplo: Cisper (embalagens de Vidro), ArcelorMittal (aços longos), Viscofan (colágenos e tripas fibrosas). No entorno da EACH-USP encontra-se o Parque Ecológico do Tietê, com uma área de mais de 14 milhões de m², acompanhando a área de várzea do rio.

Os dados de umidade relativa do ar (%), temperatura (°C) e velocidade dos ventos (m/s), foram obtidos da estação meteorológica METAR-TAF (do inglês, *Meteorological Aerodrome Report-Terminal Area Forecast*) do Aeroporto Internacional de Guarulhos (23° 26' 08" S e 46° 28' 24" W), e os de precipitação (mm) do Centro Nacional de Monitoramento e Alertas de Desastres Naturais (CEMADEN), estação pluviométrica de Cumbica (23° 27' 21" S e 46° 27' 28" W).

Figura 7 Vista ampliada da localização da EACH-USP na cidade de São Paulo (esquerda), e a cidade de São Paulo e Região Metropolitana de São Paulo (direita).



Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

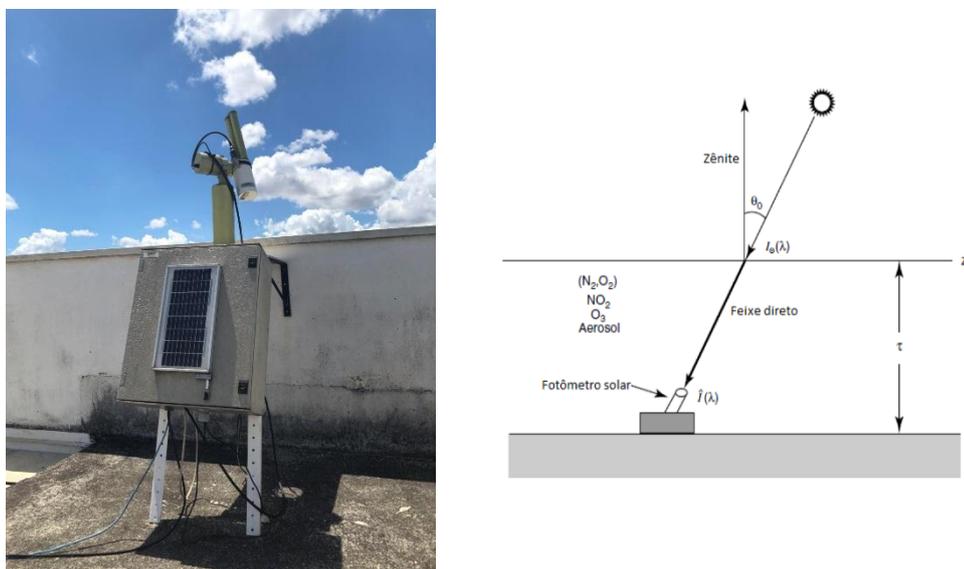
4.2 Monitoramento e análises

4.2.1 Fotômetro Rede AERONET

Para o monitoramento das propriedades ópticas do aerossol utilizou-se um fotômetro CE-318 CIMEL (França, CIMEL Company), instalado na EACH (figura 8) pertencente à rede mundial AERONET – *Aerossol Robotic Network* (<https://aeronet.gsfc.nasa.gov/>), cuja calibração e processamento de dados utilizam um protocolo padronizado, operando de forma autônoma (HOLBEN *et al.*, 1998). Este equipamento efetua medidas da radiância espectral diretamente do sol ou difusas, utilizando um colimador com 8 filtros de canais espectrais 340, 380, 440, 500, 675, 870, 1020 e 1640 nm, cujo tempo de medida para cada comprimento de onda é de 10 s com intervalo de 15 minutos entre os ciclos. O canal 940 nm é utilizado para medidas de vapor d'água integradas na coluna atmosférica.

As medidas da radiância espectral difusa são obtidas utilizando os canais 440, 675, 870 e 1020 nm, observando o almucântar solar (com ângulo zenital fixo e variando o ângulo azimutal), e o plano principal solar (com ângulo de azimute constante, variando o ângulo zenital). A partir destes dados obtém-se informações sobre as propriedades do aerossol como distribuição de tamanho, função de fase e a profundidade óptica (HOLBEN *et al.*, 1998). Quando ocioso, o sensor do fotômetro fica estacionado perto do nadir, evitando a entrada de partículas e gotas de chuva nas janelas ópticas, até o início do próximo ciclo de medidas.

Figura 8 Foto do fotômetro CE-318 CIMEL instalado no telhado de prédio da EACH (esquerda), e desenho esquemático do funcionamento do fotômetro (direita).



Fonte: Arquivo pessoal Prof^a Dr^a Regina M. De Miranda (esquerda). Figura adaptada LIOU, 2002 (direita).

Como a presença de nuvens pode contaminar as medidas do instrumento, é necessária a realização do procedimento de remoção de nuvens (do inglês, *cloud-screening*) para excluir as interferências nestas medidas (SMIRNOV *et al.*, 2000). Os dados da rede AERONET possuem 3 níveis de qualidade: 1.0 para dados sem remoção da contaminação de nuvens; 1.5 para dados com remoção da contaminação de nuvens (automaticamente pelo sistema) e 2.0 para dados com qualidade garantida.

Na versão 2 (V2) do algoritmo AERONET os dados de AOD eram tratados semi-automaticamente, através da aplicação de *cloud-screening*. Após esse procedimento, os equipamentos eram analisados manualmente, para remoção de dados contaminados por nuvens ou anomalias do instrumento para fornecer dados nível 2.0 (qualidade garantida). A Versão 3 (V3), tornou-se necessária, devido a

expansão do número de locais da rede AERONET. Nesta versão os dados são tratados quase em tempo real e automaticamente, para eliminação de anomalias do instrumento e aplicação do *cloud-screening*, e agora os dados nível 2.0 estão disponíveis em até um mês, após a calibração pós-campo (GILES, *et al.*, 2019). Este estudo utilizou os dados nível 1.5.

Entre os produtos fornecidos pela da rede AERONET, tem-se a profundidade óptica do aerossol (AOD), um parâmetro óptico que utiliza a lei de Beer-Lambert-Bouguer para calcular a atenuação da radiação eletromagnética em determinado comprimento de onda, causada pela presença de aerossóis na coluna atmosférica (WALLACE; HOBBS, 2006). A incerteza associada aos valores de AOD para as bandas 440, 500, 670, 870 e 1020 nm é de $\pm 0,01$ e para as bandas 340 e 380 nm é $\pm 0,02$ (HOLBEN *et al.*, 1998). O Coeficiente de Ångström (AE) que permite analisar o tamanho predominante das partículas do aerossol em função da dependência espectral da AOD (ÅNGSTRÖM, 1929), utilizando dois comprimentos de onda distintos.

O albedo simples (SSA) é uma propriedade óptica definida pela razão entre a luz solar incidente espalhada e o total atenuado. O SSA é calculado através dos algoritmos de inversão AERONET que utilizam as medições de radiância do céu com a AOD espectral para recuperar o SSA e outras propriedades ópticas na coluna de aerossol (DUBOVİK *et al.*, 2000). Para minimizar incertezas os dados de nível 2.0 utilizam apenas valores de AOD para 440 nm maiores que 0,4 (DUBOVİK *et al.*, 2000).

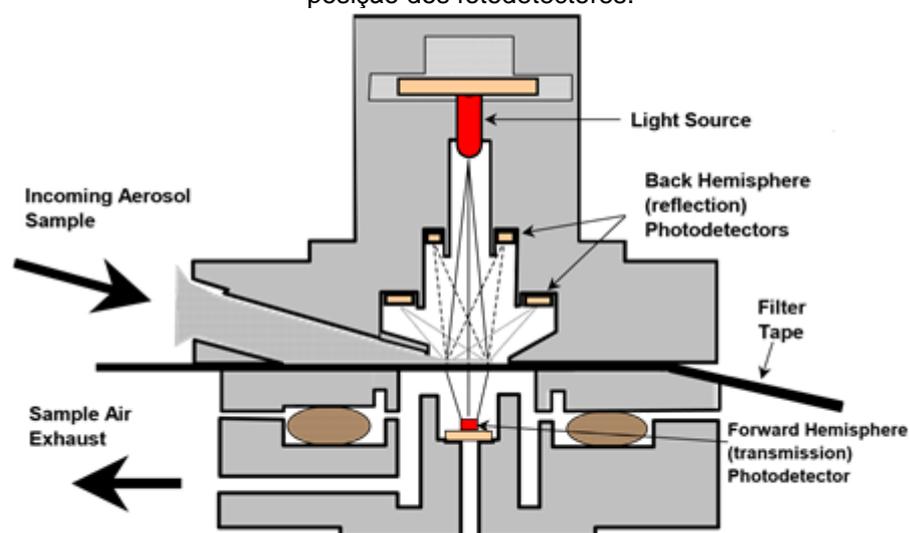
4.2.2 Medidas de *Black Carbon* pelo MAAP

Para a determinação da concentração de *black carbon* (BC) foi utilizado o monitor MAAP 5012 (*Multi Angle Absorption Photometer, Thermo Scientific. Model 5012*) um fotômetro de absorção de múltiplos ângulos que relaciona a fração da radiação absorvida à concentração em massa de BC, considerando a distribuição angular da radiação dispersa que varia conforme a composição do aerossol (PETZOLD; SCHÖNLINNER, 2004).

Neste equipamento a amostra segue para um tubo descendente até atingir a câmara de detecção onde o aerossol se deposita sobre um filtro de fibra de vidro que acumula a amostra até um valor limite, e avança automaticamente antes de atingir a saturação. Conforme a figura 9, dentro da câmara de detecção, uma fonte de radiação

de luz com comprimento de onda de 637 nm (MÜLLER *et al.*, 2011) incide no filtro, com a amostra na direção do hemisfério anterior, sendo refletida para o hemisfério posterior, onde uma série de fotodetectores efetua a medição da radiação refletida. Assim, a atenuação do feixe transmitido pela acumulação da amostra é comparada com um referencial inicial do filtro limpo. As múltiplas intensidades de espalhamento da radiação e o volume de ar são integrados continuamente para fornecer dados em tempo real (*User Manual*, 2009).

Figura 9 Representação esquemática câmara de detecção MAAP com a direção do fluxo de ar, e a posição dos fotodetectores.



Fonte: *Thermo Fisher Scientific Instrucion Manual - Model 5012*, 2009.

Devido a problemas técnicos no monitor MAAP não foi possível obter os dados de concentração de BC de 17/04/2020 a 15/05/2020 e de 20/05/2020 a 10/06/2020.

4.2.3 Amostrador de Material Particulado 2,5 μm

Instalado no telhado de um prédio da EACH a 15 m do solo, 725 m de altitude e aproximadamente 100 m da Rodovia Ayrton Senna, o amostrador Partisol 2025i (<http://www.thermoscientific.com/en/product/partisol-2025i-sequential-air-sampler.html>) (figura 10), possui uma bomba de vácuo que cria um fluxo de ar através dos filtros de amostragem impactando o material particulado em um intervalo de tempo predefinido, permitindo uma amostragem diária não assistida. As trocas de filtros e o armazenamento das amostras são realizadas automaticamente usando pressão pneumática, com capacidade para 16 filtros.

Neste estudo as amostras de $MP_{2.5}$ foram coletadas com tempo de amostragem de 24 horas, a cada três dias (72 horas), em filtros Whatman 7592-104, com membrana de PTFE (do inglês, *polytetrafluoroethylene*) de 46,2 mm de diâmetro e anel de suporte, com o amostrador Partisol operando a uma fluxo de $16,7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ com início em 01/08/2019 e término em 29/08/2020.

Figura 10 Foto amostrador Partisol 2025i instalado no prédio da EACH.



Fonte: Arquivo pessoal Prof^a Dr^a Regina M. De Miranda.

4.2.4 Análises gravimétricas

A gravimetria consiste em pesar os filtros de amostragem antes e depois da coleta. Esta etapa foi realizada no Laboratório de Análises de Processos Atmosféricos (LAPAt) do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) da USP, em sala com temperatura e umidade controladas (aproximadamente $21,3^{\circ}\text{C}$ de temperatura e 45% de umidade relativa). Para a análise gravimétrica os filtros de PTFE Whatman foram acondicionados em placas de petri durante 24h para climatização. Após este período cada filtro foi pesado em duplicata em balança de precisão de seis casas decimais (MX5; Mettler-Toledo, Columbus, OH, USA), após passarem por um equipamento para eliminação de carga estática. Da diferença entre

as pesagens antes e depois da amostragem, obtém-se a massa do material depositado.

4.2.5 Fluorescência de Raios X (FRX)

O princípio desta análise não destrutiva é irradiar a amostra com raios-X e os elementos excitados emitem linhas características próprias de fluorescência. Esta técnica pode ser utilizada em análises elementares qualitativas e quantitativas para elementos com número atômico maior que 8 (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). A análise elementar foi realizada por *Electron Dispersive X-ray Fluorescence* (EDXRF), num espectrômetro modelo EDX 700HS (Shimadzu Corporation, Divisão de Instrumentos Analítico, Japão) pertencentes ao LAPAt, pela técnica Rosana Astolfo do IAG-USP (Figura 11).

Na análise quantitativa, o sistema calcula com precisão as concentrações dos elementos que podem ser determinados através das intensidades de sinal e/ou através de uma curva de calibração adequada obtida com material de referência padrão (Shimadzu Corporation). O material é submetido a análise, e espectros são acumulados por 900 s sob as seguintes condições: filtro Al, vácuo, colimador de 10 mm de diâmetro, faixa de energia de 10 a 20 keV, 50 kV de tensão no tubo kV, um tubo de raios-X de ródio (Rh) e um detector de sício (Si) e lítio (Li). São analisados os elementos Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Zn, Ga, Br, Zr e Pb. Maiores detalhes podem ser encontrados em Verissimo *et al.* (2016).

Figura 11 Foto EDX 700HS; Shimadzu Corporation



Fonte: Arquivo pessoal Prof^a Dr^a Regina M. De Miranda.

4.2.6 Positive Matrix Factorization (PMF)

Para investigar a contribuição das fontes de emissão de poluentes atmosféricos utilizou-se o software *Positive Matrix Factorization* (PMF) ou Fatoração da Matriz Positiva (em português), versão 5.0, desenvolvida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2014). O PMF é um modelo estatístico com base no ajuste dos mínimos quadrados ponderados e na análise fatorial. Descrições detalhadas podem ser encontradas em Paatero e Tapper (1994), Paatero (1997) e Reff *et al.* (2007). Um conjunto de dados inicial pode ser visto como uma matriz de dados X de i por j dimensões, onde i indica o número de amostras e j as espécies químicas medidas, com suas incertezas u correspondentes. Os arquivos de entrada são concentrações de espécies amostradas e valores de incerteza. Neste estudo os arquivos de incerteza foram baseados no limite de detecção do equipamento. A principal característica desta análise fatorial multivariada é resolver o balanço químico de massa entre as concentrações de espécies medidas e perfis de fonte, conforme mostrado na Equação 22, com o número de fatores p , os perfis de espécies f de cada fonte e a quantidade de massa g contribuída por cada fator para cada amostra individual:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (22)$$

onde x_{ij} é a concentração da espécie j medida na amostra i , f_{kj} é a concentração da espécie j no perfil do fator k , g_{ik} é a contribuição relativa do fator k para a amostra i , e e_{ij} é o erro para a espécie j medida na amostra i . A equação 22 pode ser escrita em forma de matriz, como segue:

$$X = G.F + E \quad (23)$$

onde X é uma matriz $n \times m$ com n medidas e m elementos, G é uma matriz de contribuição de fonte $n \times p$ com p fontes, F é uma matriz de perfil de fonte $p \times m$ e E é uma matriz $n \times m$ de resíduos. No PMF, a função objeto Q deve ser minimizada ajustando g_{ik} e f_{kj} para um determinado número de fatores p :

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (24)$$

onde σ_{ij} é a incerteza da concentração de j ésima espécie na amostra i , n é o número de amostras e m é o número de espécies. As amostras faltantes foram substituídas pela média das espécies.

4.2.7 Modelo HYSPLIT

O modelo HYSPLIT (*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory*), desenvolvido pela agência americana NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) e a *Australia's Bureau of Meteorology*, é um sistema que calcula as trajetórias de deslocamento das massas de ar. Ele também produz simulações de transporte, dispersão, transformação química e deposição de poluentes atmosféricos (STEIN *et al.*, 2015) <https://www.arl.noaa.gov/hysplit/>

4.2.8 Dados de Queimadas

Os dados de focos de queimadas foram obtidos no site <http://www.inpe.br/queimadas> do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) para queimadas e incêndios florestais. A detecção e o monitoramento de queimadas são feitos utilizando técnicas de sensoriamento remoto, geoprocessamento e modelagem numérica. Neste estudo as imagens das áreas de queimadas foram obtidas a partir do sensor MODIS a bordo do satélite AQUA, com resolução espacial entre 0,3 e 1 km. Estas imagens são atualizadas automaticamente gerando mapas digitais, tabelas e gráficos, com opções de filtragem dos dados por período, satélites e regiões de interesse.

5 Resultados e discussões

Este capítulo apresenta os resultados das análises de MP_{2,5}, coletados na EACH-USP, e os dados de parâmetros ópticos fornecidos pela rede AERONET, entre agosto de 2019 e agosto de 2020. Na seção 5.1 serão discutidas a caracterização do MP_{2,5}, analisando sua concentração, composição química e *black carbon*, e a identificação das principais fontes de emissão. A seção 5.2 avalia as características das propriedades ópticas do aerossol integradas na coluna atmosférica, e sua variabilidade mensal ao longo do período de estudo. Um estudo de caso é apresentado na seção 5.3, onde se analisa o impacto da chegada de plumas de queimada transportadas para a cidade de São Paulo.

5.1 Caracterização e análise sazonal do MP_{2,5}

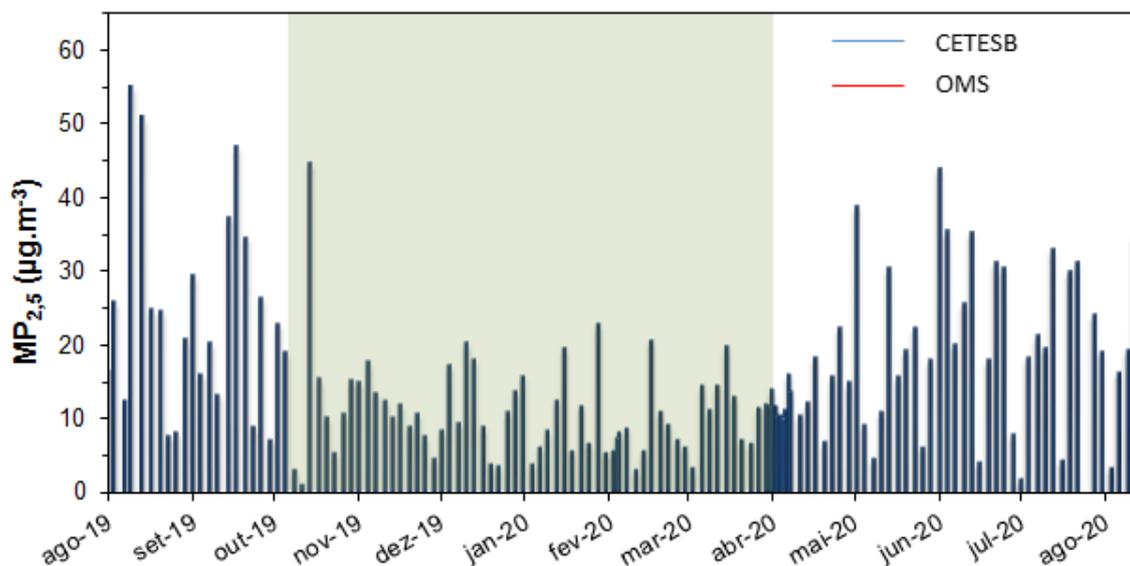
Para a análise da concentração e da composição química do aerossol na ZL, o MP_{2,5} foi coletado em amostragem contínua de 24 horas, a cada três dias (72 horas), iniciadas em 01/08/2019 e finalizadas em 29/08/2020. As amostras passaram por análise gravimétrica para a determinação da concentração, totalizando 138 amostras.

Ao considerarmos o novo padrão de qualidade do ar da CETESB (tabela 1), para o MP_{2,5} (24h), verifica-se que durante o período amostral os dados de concentração de MP_{2,5} (figura 12) ultrapassaram por 2 vezes este novo padrão, nos dias 09 e 13 de agosto de 2019 (54,8 e 50,8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Quando se considera o padrão OMS (tabela 1), observam-se 59 ultrapassagens deste limite (42,8% das amostras), quase metade das amostras, indicando a qualidade ruim do ar e a necessidade de mais estudos nessa região.

A concentração média de MP_{2,5} obtida durante o período analisado (tabela 4), foi de $15,9 \pm 10,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Estudos feitos por Miranda *et al.* (2018) e Vasconcelos (2021) no mesmo local (EACH-USP), apresentaram maiores concentrações médias anuais, com respectivamente $22,1 \pm 13,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e $17,7 \pm 11,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Quando comparados aos resultados obtidos em estudos na Zona Oeste (ZO) de São Paulo feitos por Andrade *et al.* (2010), cuja média foi de $28,1 \pm 13,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (entre junho de 2007 e agosto de 2008), e Pereira *et al.* (2017) com média de $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ em 2014, nota-se que a média obtida neste estudo é muito menor que as obtidas na ZO. Observa-se que este estudo apresentou uma diminuição da concentração média de MP_{2,5}, em relação aos períodos analisados anteriormente, isto pode ter relação com as medidas públicas de controle de emissões veiculares, tais como o PROCONVE, e

no caso deste estudo, as restrições de circulação durante a pandemia.

Figura 12 Gráfico de barras da concentração do $MP_{2,5}$. Dados obtidos entre agosto de 2019 e agosto de 2020. Linha vermelha ($15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) representa o valor para o limite OMS e a linha azul ($50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) representa o valor limite CETESB para amostragem 24 horas, e a região sombreada delimita o período chuvoso.



Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

O clima na cidade de São Paulo pode ser dividido em dois períodos, um seco e frio entre maio e setembro, e um chuvoso e quente entre outubro e abril (MIRANDA; ANDRADE, 2005). Durante o período seco, as condições climáticas propiciam o aumento da concentração de material particulado na atmosfera (figura 12), devido a ocorrência de ventos mais fracos, baixa umidade relativa do ar e poucas chuvas (PEREIRA *et al.*, 2017). Conforme observado na tabela 3, os meses de agosto e setembro de 2019 apresentaram as maiores médias de concentração de $MP_{2,5}$ com valores de $24,6 \pm 16,3$ e $23,9 \pm 13,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivamente. Os três maiores valores nas análises de 24h ocorreram em agosto de 2019, com $54,8$ e $50,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e em setembro de 2019 com $46,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Tabela 3 Médias mensais da concentração de MP_{2,5}, Temperatura, Umidade Relativa do Ar, Velocidade dos ventos e Precipitação.

	MP _{2,5} ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	T (°C)	UR (%)	Vel. Ventos (m.s^{-1})	Precipitação (mm)
Agosto/19	24,6 ± 16,3	17,0 ± 2,7	81,1 ± 7,8	2,7 ± 0,6	9,4
Setembro/19	23,9 ± 13,1	19,5 ± 3,5	82,1 ± 12,4	2,7 ± 0,8	60,4
Outubro/19	14,7 ± 12,6	21,6 ± 2,5	78,6 ± 9,1	2,6 ± 0,5	58,6
Novembro/19	10,4 ± 3,8	21,2 ± 2,4	84,0 ± 7,6	2,9 ± 0,6	124,0
Dezembro/19	11,7 ± 5,6	22,3 ± 1,8	83,3 ± 6,4	2,6 ± 0,7	160,2
Janeiro/20	10,2 ± 6,5	22,6 ± 2,1	84,2 ± 8,4	2,4 ± 0,7	266,0
Fevereiro/20	8,3 ± 4,5	21,8 ± 2,1	89,5 ± 5,2	2,4 ± 0,6	402,0
Março/20	11,5 ± 4,3	21,2 ± 1,7	82,9 ± 4,8	2,5 ± 0,5	71,4
Abril/20	13,1 ± 4,0	19,5 ± 1,7	76,8 ± 4,2	2,5 ± 0,6	6,6
Mai/20	19,8 ± 13,0	16,9 ± 2,0	74,0 ± 7,6	2,8 ± 1,2	14,4
Junho/20	20,9 ± 12,7	18,3 ± 2,0	78,3 ± 9,1	2,6 ± 0,9	119,2
Julho/20	22,2 ± 8,7	17,4 ± 2,1	74,9 ± 9,2	2,9 ± 0,9	6,8
Agosto/20	18,5 ± 13,6	16,8 ± 3,5	77,4 ± 10,3	2,6 ± 0,4	62,2

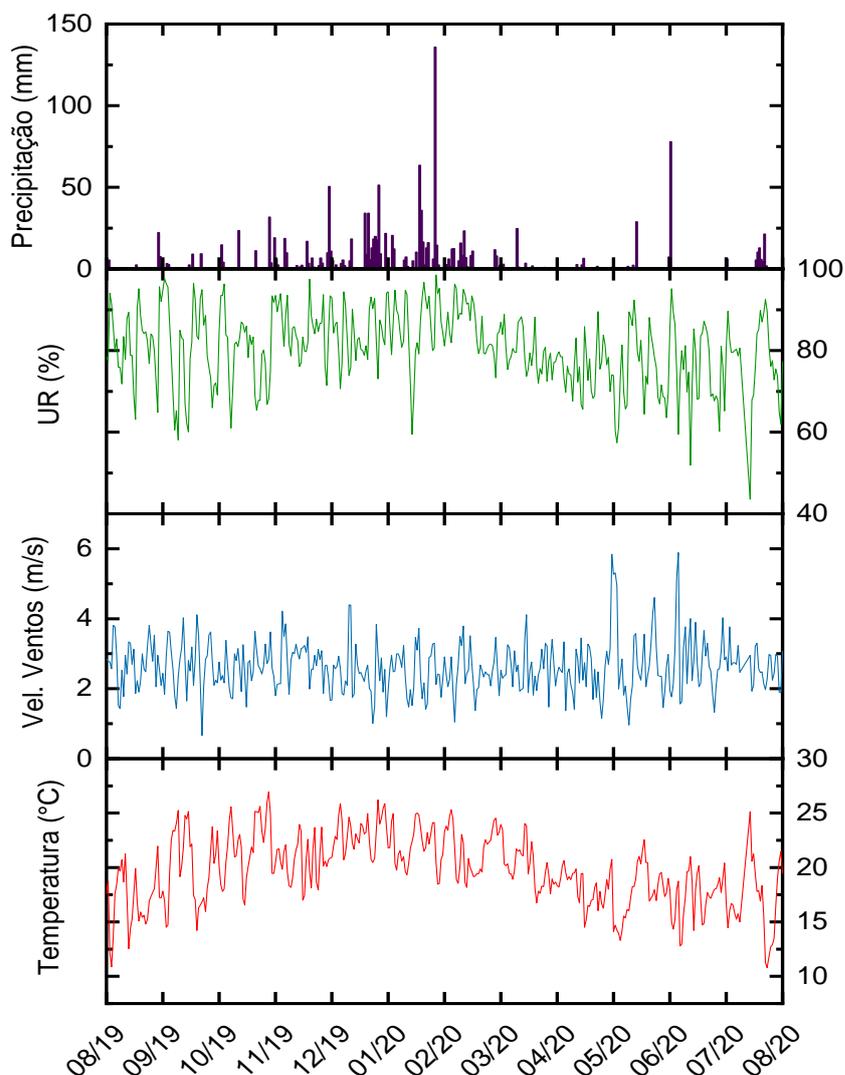
Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

Com a chegada da estação chuvosa, as concentrações de MP_{2,5} diminuíram, apresentando os menores valores, com média mensal máxima em outubro de 2019 de $14,7 \pm 12,6 \mu\text{g.m}^{-3}$ e mínima de $8,3 \pm 4,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ em fevereiro de 2020, isto ocorre devido ao deslocamento de sistemas frontais (frentes frias) (OLIVEIRA; DRUMOND; RIZZO, 2021), e conseqüentemente um aumento na frequência das chuvas e no acumulado mensal (tabela 3 e figura 13), removendo material particulado e diminuindo a concentração de MP_{2,5} na atmosfera. O mês de fevereiro de 2020 teve a menor média de MP_{2,5} no período e o maior índice de precipitação.

Em março de 2020, devido ao agravamento da pandemia causada pela COVID-19, o governo do estado de São Paulo decretou no dia 13 a interrupção gradativa das aulas no estado a partir do dia 16/03/2020, sendo que no dia 23/03/2020 as aulas das redes particular e pública foram totalmente suspensas, e na sequência outras atividades foram paralisadas. Na análise desse período verificou-se uma diminuição da concentração de MP_{2,5} após o início das medidas de isolamento do decreto

estadual, registrando um mínimo de $6,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ no dia 23/03/2020, mesmo com o mês de março registrando um acumulado de apenas 71,4 mm de chuva, sendo considerado o mais seco dos últimos 36 anos cuja média histórica é de 214,5 mm (INMET, 2020), mostrando que a restrição de circulação de pessoas e veículos, também teve impacto na redução de emissão de poluentes para a atmosfera. A partir de maio de 2020, as concentrações de $\text{MP}_{2,5}$ voltaram a aumentar, com a liberação gradativa das atividades e o início da estação seca. A média da concentração de $\text{MP}_{2,5}$ durante a estação seca de $20,4 \pm 1,60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, é maior que a encontrada na cidade de Londrina $10,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (BEAL *et al.*, 2017), mas menor que a média de Hong Kong de $28,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (WING *et al.*, 2022), por exemplo, para o inverno.

Figura 13 Dados meteorológicos



Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

5.1.1 Composição química elementar do MP_{2,5}

As amostras de MP_{2,5} coletadas na EACH-USP foram enviadas para o LAPAt (Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos) do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas (IAG) para serem analisadas através da técnica EDXRF em um espectrômetro EDX 700HS-Shimadzu. Esta análise identificou e determinou as concentrações dos seguintes elementos químicos, com seus respectivos números atômicos entre parênteses, são eles: Na (11), Mg (12), Al (13), Si (14), P (15), S (16), Cl (17), K (19), Ca (20), Ti (22), V (23), Cr (24), Mn (25), Fe (26), Ni (28), Cu (29), Zn (30), Se (34), Br (35) e Pb (82). A tabela 4 traz a média total e os máximos obtidos da concentração destes elementos e do MP_{2,5} durante o período amostrado.

A composição do MP_{2,5} pode variar de acordo com suas principais fontes de emissão. Na cidade de São Paulo os principais componentes do MP_{2,5} são o BC, que pode contribuir com até 21% em massa, a ressuspensão de poeira de solo com 12% e os sulfatos, que podem corresponder a 20% (ANDRADE *et al.*, 2010). O carbono orgânico, que não foi analisado neste estudo, pode contribuir com cerca de 40% da massa do MP_{2,5} (CASTANHO; ARTAXO, 2001).

Tabela 4 Média da concentração de material particulado fino (MP_{2,5}) e composição química elemental ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

	Média	Desvio Padrão	Máximo
MP _{2,5}	15,92	10,87	54,80
Na	0,517	0,647	5,038
Mg	0,002	0,010	0,079
Al	0,129	0,140	0,673
Si	0,285	0,302	2,134
P	0,066	0,231	2,590
S	1,409	0,931	5,072
Cl	0,263	0,441	2,470
K	0,431	0,378	1,863
Ca	0,114	0,063	0,334
Ti	0,006	0,006	0,030
Cr	0,006	0,024	0,242
Mn	0,005	0,012	0,135
Fe	0,141	0,124	0,900
Ni	0,001	0,002	0,020
Cu	0,015	0,016	0,095
Zn	0,133	0,286	2,375
Se	0,012	0,015	0,080
Br	0,004	0,006	0,039
Pb	0,012	0,016	0,089

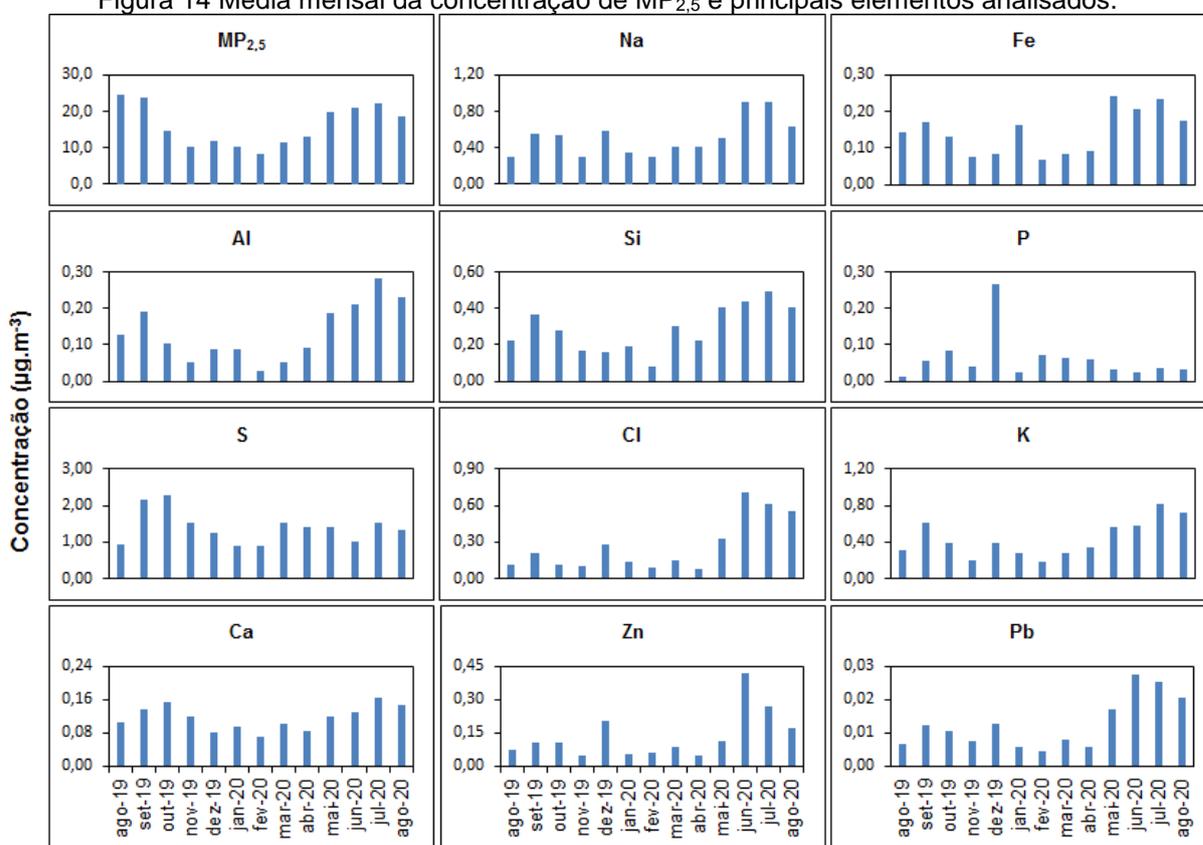
Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

Conforme apresentado na tabela 4, o enxofre (S), é o elemento com maior contribuição no MP_{2,5} das amostras analisadas, com média de $1,409 \pm 0,931 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, valor próximo ao encontrado por de Miranda et al. (2018) de $1,312 \pm 0,881 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, cujo estudo mostra que o enxofre está presente principalmente na forma de sulfato (SO_4^{2-}). Em seguida aparecem o sódio (Na) com $0,517 \pm 0,647 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de média, cuja fontes principais são a brisa marítima e a ressuspensão do solo, e o potássio (K) com $0,431 \pm 0,378 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de média, considerado um importante marcador de queima de biomassa (PEREIRA *et al.*, 2017), mas que também pode ser emitido pelo uso de etanol de cana-de-açúcar como combustível (ANDRADE *et al.*, 2010).

A análise da média mensal do MP_{2,5} e dos seus elementos químicos na figura 14, mostram um aumento da concentração do alumínio (Al), silício (Si), ferro (Fe),

cálcio (Ca), cobre (Cu) e zinco (Zn), nos meses mais secos, entre maio e setembro. As condições nesse período do ano não favorecem a dispersão de poluentes, e os meses de maio, junho e julho de 2020 apresentaram dias com velocidade dos ventos acima de 5 m/s (figura 13), aumentando a ressuspensão das partículas do solo. Segundo Miranda *et al.* (2018) em estudo realizado na EACH-USP verificou que estas partículas podem contribuir com até 26% da massa do MP_{2,5}. Essa maior contribuição de partículas do solo nas amostras coletadas na EACH-USP, podem acontecer porque no seu entorno existem áreas não urbanizadas, como por exemplo o Parque Ecológico do Tietê, e também devido ao grande fluxo de veículos pesados nas vias próximas ao local.

Figura 14 Média mensal da concentração de MP_{2,5} e principais elementos analisados.



Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

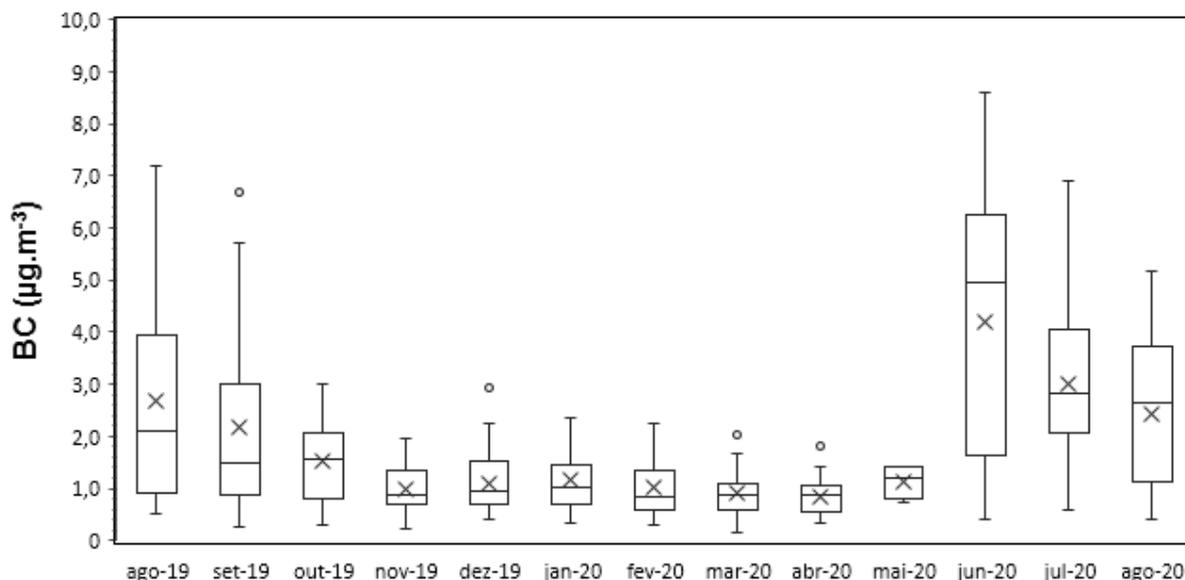
No mês de junho de 2020 os elementos sódio e cloro, apresentaram a maior média mensal de concentração com $0,904 \pm 0,149$ e $0,712 \pm 0,750 \mu\text{g.m}^{-3}$. Esses dois elementos estão mais associados com as partículas do aerossol marinho, mas o sódio também pode ter contribuição da ressuspensão do solo, principalmente durante o período seco. O cloro também pode ser emitido através de partículas finas da queima

de biomassa (PEREIRA *et al.*, 2017), e nesta área de estudo, de Miranda *et al.* (2018) encontrou contribuição de fontes locais e industriais para o cloro. Apesar de junho de 2020 ser o 7º mês mais chuvoso em 78 anos (INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA, 2020), estas chuvas ocorreram apenas no final do mês e não foram suficientes para diminuir significativamente a média da concentração de MP_{2,5}. As altas concentrações de enxofre nos meses de setembro e outubro de 2019 podem estar associadas a eventos de queima de biomassa locais ou transportados de longas distâncias (PEREIRA *et al.*, 2019), já que o enxofre é um importante componente emitido nesses processos.

5.1.2 Black Carbon

A cidade de São Paulo é fortemente impactada pela presença de material particulado durante os meses de inverno, e a queima de biomassa responde por quase 20% de MP_{2,5} (PEREIRA *et al.*, 2017), emitindo *Black Carbon* (BC) como principal produto de combustão. Além disso, a área de estudo e coleta de dados, situa-se entre duas rodovias com grande fluxo de veículos, principalmente veículos pesados, que apesar de corresponderem a 5% da frota de veículos, são responsáveis pela emissão de 47% de BC na atmosfera (BRITO, 2018). Estudos anteriores mostram que a concentração de BC presente nos aerossóis tende a variar muito, de acordo com suas fontes e locais. Andrade *et al.* (2010) mostram uma contribuição de BC de 21%, enquanto para Miranda *et al.* (2012) o BC corresponde a 38%. Na figura 15 são apresentadas as médias mensais das concentrações de BC, medidas pelo monitor MAAP (*Multi Angle Absorption Photometer*) entre agosto de 2019 e agosto de 2020, em um gráfico de boxplot. Neste gráfico os limites superior e inferior das caixas representam, respectivamente, o 1º e 3º quartis, enquanto as barras de erro representam os valores máximo e mínimo, após exclusão de outliers.

Figura 15 Gráfico boxplot da média mensal da concentração BC ($\mu\text{g.m}^{-3}$) medidos pelo MAAP entre agosto de 2019 e agosto de 2020.



Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

Os dados de BC apresentaram média de $1,81 \pm 1,58 \mu\text{g.m}^{-3}$ durante o período analisado, valor muito próximo ao encontrado por Vasconcelos (2021) e Miranda *et al.* (2018), respectivamente $1,86 \pm 1,27$ e $1,86 \pm 1,319 \mu\text{g.m}^{-3}$. Durante os meses da estação chuvosa (outubro a abril) a média de BC foi de $1,08 \pm 0,22 \mu\text{g.m}^{-3}$, e as médias mais baixas ocorreram em março e abril/2020 ($0,90 \pm 0,4$ e $0,84 \pm 0,39 \mu\text{g.m}^{-3}$). Apesar da pouca precipitação durante estes meses (figura 13), houve uma diminuição de BC em comparação com os outros meses da estação chuvosa, mostrando que a restrição à circulação devido a pandemia, iniciada em março, pode ter contribuído com a diminuição da emissão de BC veicular, mesmo com os veículos pesados liberados das restrições. Esta tendência seguiu durante o mês de abril, e voltou a aumentar a partir de maio, com a liberação parcial das atividades.

Os meses de junho, julho e agosto de 2020 apresentaram as maiores médias do período com $4,20 \pm 2,74$, $3,02 \pm 1,66$ e $2,42 \pm 1,41 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente, e a média para os meses da estação seca (maio a setembro) foi $2,60 \pm 1,00 \mu\text{g.m}^{-3}$, mais do que o dobro da estação chuvosa. Este aumento nas médias das concentrações, coincidem com a liberação parcial das atividades econômicas e o aumento da circulação de veículos, mas podem não ser a principal fonte de BC para estes três meses. As queimas de biomassa de fontes locais ou mesmo de fontes muito distantes

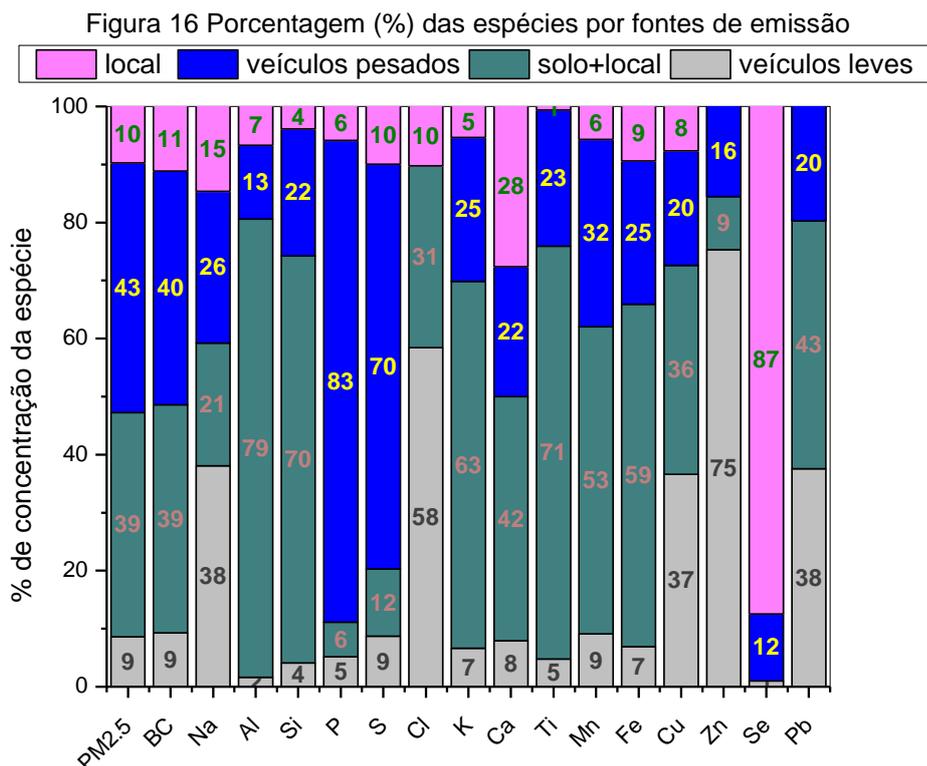
(LEMES *et al.*, 2020; Miranda *et al.*, 2016; MOREIRA *et al.*, 2021) podem ter uma grande contribuição neste aumento, e serão analisadas adiante neste estudo.

Junho de 2020 apresentou a maior variabilidade nos valores das concentrações de BC, isto ocorreu devido à grande quantidade de chuvas registradas nas últimas semanas deste mês (figura 13), diminuindo o valor das concentrações do MP na atmosfera (figura 12) durante esta última semana. Entre maio e junho de 2020 há uma grande diferença na concentração de BC, ocasionado pelos poucos dados obtidos em maio, conforme relatado na seção 4.2.3, diminuindo a média de BC para este mês.

5.1.3 Identificação de fontes do aerossol por *Positive Matrix Factorization* (PMF)

O número de fatores de PMF foi selecionado com base no estudo proposto por Brown *et al.* (2015). Foram consideradas soluções com três a cinco fatores, mas foram encontrados melhores resultados para quatro fatores, ou seja, foram identificadas quatro fontes principais para o MP_{2.5}: veículos pesados (42%), veículos leves (9,9%), partículas do solo (38,7%) e contribuição de fontes locais (8,6%) (Figura 16). A contribuição de veículos leves foi impactada pela pandemia, devido à redução de circulação de até 50% da frota no início das restrições, e 45% no segundo trimestre de 2019 (MARTÍNEZ *et al.*, 2022).

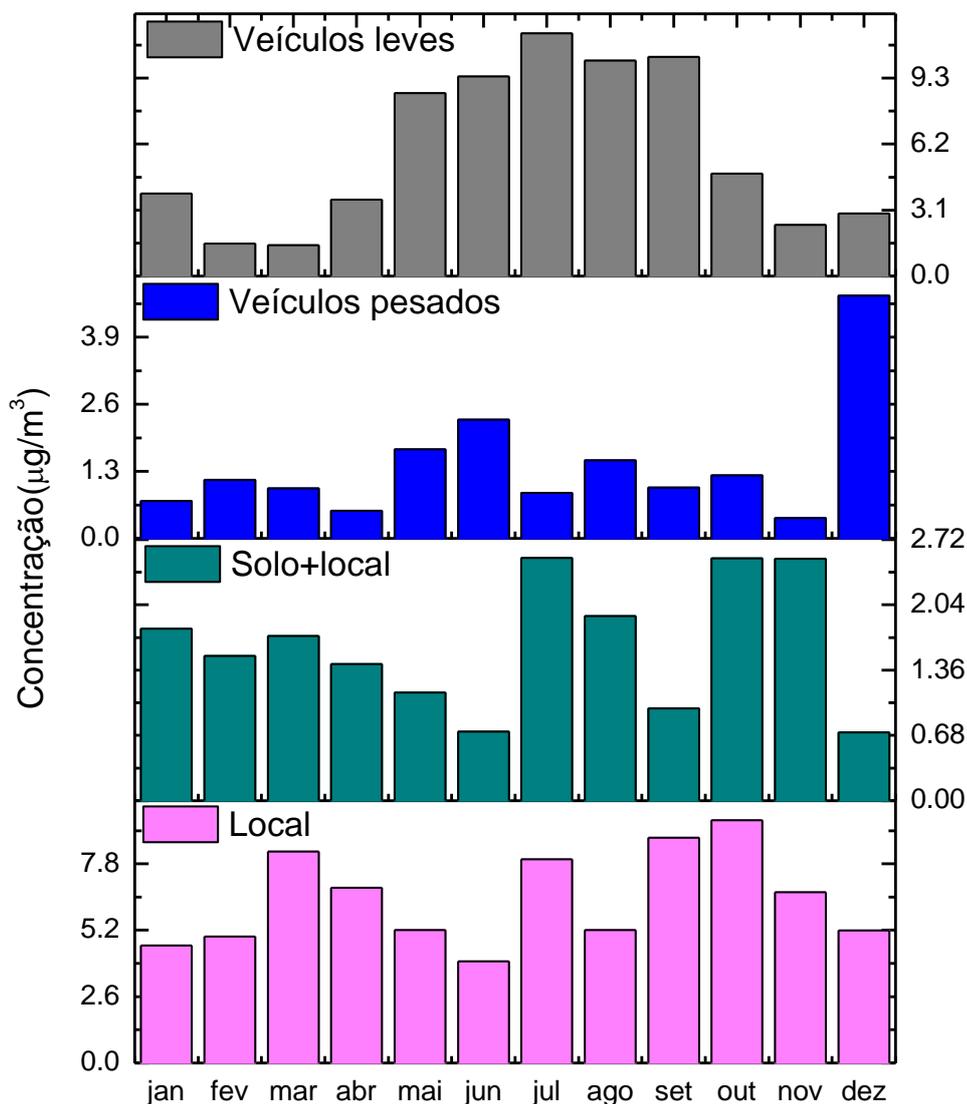
A Figura 16 mostra a concentração de elementos por fator. Em cinza estão as fontes relacionadas às emissões por veículos leves (Na, Cl, Cu, Zn e Pb) (SILVA *et al.*, 2010); em verde estão as fontes do solo, elementos relacionados à ressuspensão de poeira de estradas e pavimentos (HETEM; ANDRADE, 2016) (Al, Si, K, Ca, Ti, Mn e Fe); em azul são provenientes de veículos pesados, a maior concentração de BC, S, P, Pb; e em rosa estão as concentrações de espécies relacionadas às emissões locais (Na, Ca, Se), que podem ser originadas da queima de resíduos e também estar relacionadas às indústrias do entorno. O BC contribui com todas as fontes, porém sua principal fonte em áreas urbanas são os veículos pesados (SÁNCHEZ-CCOYLLO *et al.*, 2009; MIRANDA *et al.*, 2019). O selênio pode estar relacionado a atividades humanas como queima de combustíveis fósseis e incineração de lixo, pneus, papel, queima de óleo de carvão, indústrias de vidro (MEHDI *et al.*, 2013).



Fonte: Erick V. R. Vieira, 2022.

Analisando a contribuição sazonal por fator resultante do PMF (figura 17), verifica-se que os elementos do solo contribuem mais nos meses secos, como também mostra a figura 14, isto ocorre devido a ressuspensão do solo neste período. O enxofre está relacionado à maior contribuição da fonte “veículos pesados” nos meses de maio, junho de 2020 e dezembro de 2019. Para os veículos leves, as concentrações de Cu, Zn e Pb (figura 14), podem estar relacionadas ao maior tráfego de veículos na Rodovia Ayrton Senna nos meses de férias. As fontes de emissões locais contribuem mais nos meses mais secos e podem conter MP de indústrias e queima de lixo doméstico. Observa-se a presença de elementos que provavelmente são de fontes locais no fator solo, como o K e o BC. Em estudo no mesmo local, Vasconcelos (2021) identificou que essas fontes podem contribuir com até 21,7% em massa do MP_{2,5}, e ser responsáveis pelo aumento na concentração dos elementos Pb, Cl, Br e Mg.

Figura 17 Variação sazonal das fontes de emissão no período
jan fev mar abr mai jun jul ago set out nov dez



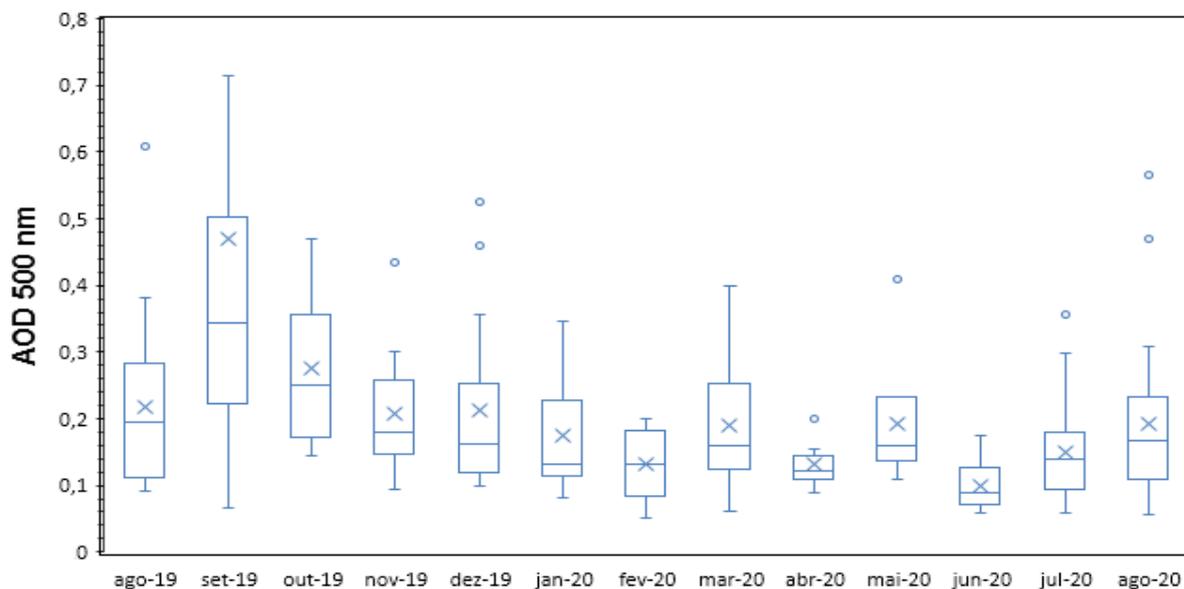
Fonte: Erick V. R. Vieira, 2022.

5.2 Análise das características ópticas do aerossol

5.2.1 Profundidade óptica do aerossol (AOD)

A partir dos dados obtidos pelo fotômetro CIMEL, pertencente a rede AERONET, e instalado na EACH-USP, determinou-se a média mensal da profundidade óptica de aerossol para comprimento de onda de 500nm (AOD_{500nm}) (figura 18). A análise da variabilidade temporal da AOD_{500nm} durante este período, registrou média anual de $0,20 \pm 0,15$, com mínima de $0,10 \pm 0,04$ para junho/20 e máxima de $0,47 \pm 0,42$ para setembro/2019.

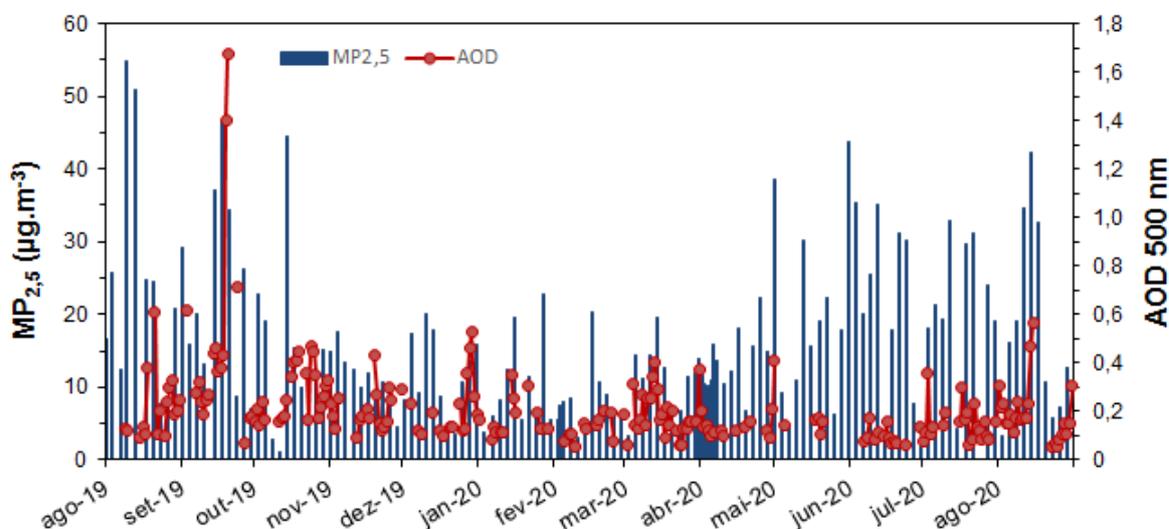
Figura 18 Gráfico boxplot da profundidade óptica de aerossol (AOD_{500nm}) entre agosto de 2019 e agosto de 2020.



Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

Além da maior média de AOD_{500nm} , o mês de setembro de 2019 apresentou a maior variabilidade de valores médios diários, com mínimo de $0,06 \pm 0,01$ no dia 27 e máximo de $1,67 \pm 0,06$ no dia 20. Essa maior variabilidade nos valores de AOD_{500nm} , pode estar relacionada com as emissões provenientes de queimadas, principalmente entre agosto e setembro, vindo da região amazônica, do centro-oeste e também de fontes locais. As maiores médias diárias de AOD_{500nm} , foram registradas nos dias 19 ($1,39 \pm 0,19$) e 20 ($1,67 \pm 0,06$) e coincidem com o aumento na concentração de $MP_{2,5}$, coletados nos dias 17 ($46,71 \mu g.m^{-3}$) e 20 ($34,39 \mu g.m^{-3}$) (figura 19), e os motivos serão analisados no estudo de caso. Os valores destes dois dias foram removidos da figura 18 por estarem muito acima do limite máximo do boxplot (outliers), e não prejudicar a visualização dos demais dados.

Figura 19 Gráfico da média diária da profundidade óptica de aerossol (AOD_{500nm}) versus a concentração de $MP_{2,5}$, entre agosto de 2019 e agosto de 2020



Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

Apesar de alguns dias apresentarem alguma correlação com a concentração de $MP_{2,5}$ analisada, em geral, observa-se uma baixa correlação ($r= 0,33$) entre a AOD_{500nm} e o $MP_{2,5}$. Como exemplo, a média mensal de AOD_{500nm} de junho/2020 ($0,10 \pm 0,04$) foi a menor registrada, enquanto a média da concentração de $MP_{2,5}$ deste mês foi de $20,87 \pm 12,73 \mu g \cdot m^{-3}$ (tabela 3), a quarta maior média do estudo, e em outubro/2019, mesmo sendo um mês do período chuvoso, foi registrada a segunda maior média de AOD ($0,27 \pm 0,11$), mas a concentração de $MP_{2,5}$ foi de $14,68 \pm 12,62 \mu g \cdot m^{-3}$, apenas a sétima maior. Isto ocorre porque a AOD_{500nm} é obtida analisando-se o aerossol distribuído na coluna atmosférica, enquanto $MP_{2,5}$ foi coletado próximo a superfície, e representa apenas uma fração do total. Além disso outros fatores podem influenciar as medidas de $MP_{2,5}$, como fontes locais e a altura da camada limite planetária (CLP).

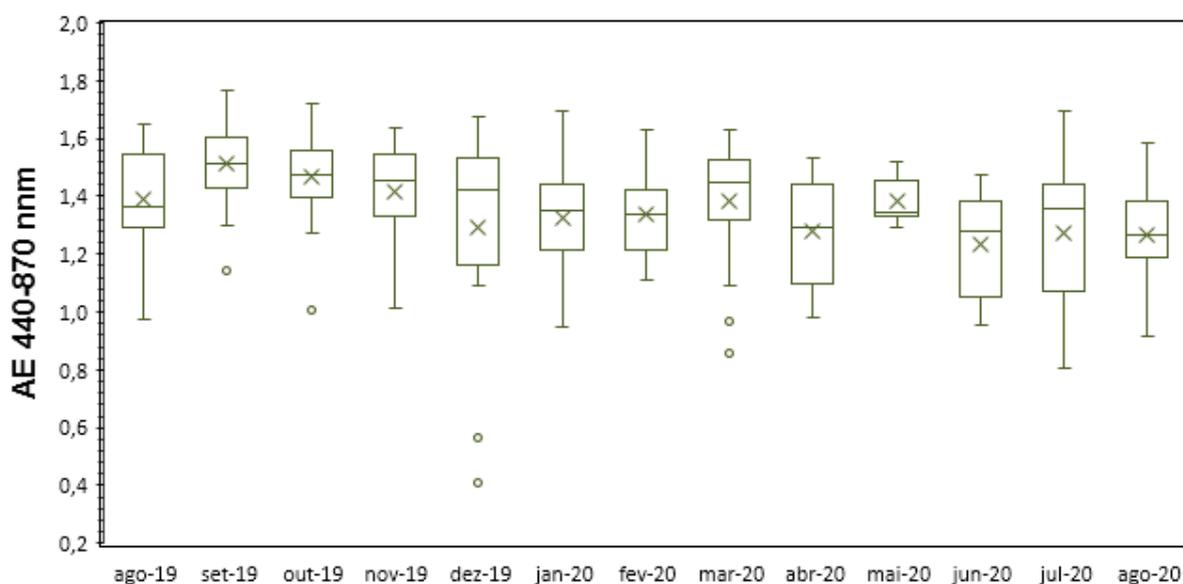
5.2.2 Coeficiente de Ångström (AE)

A figura 20 mostra a média mensal do AE para comprimentos de onda 440-870 nm ($AE_{440-870 nm}$). Os valores de $AE_{440-870 nm}$ apresentaram mínimo de 1,16 em junho e julho/2020 e máximo de 1,52 em setembro de 2019, com média anual de $1,30 \pm 0,11$. Esta grande variabilidade do coeficiente Ångström durante o período analisado, também pode ser vista na distribuição do volume das partículas (figura 20), já que este parâmetro está relacionado do tamanho do aerossol. Segundo Schuster *et al.* (2006),

esta variação está associada com a distribuição bimodal de tamanhos de aerossóis, com contribuição tanto de partículas da moda fina como da moda grossa.

O mês de setembro de 2019 apresentou a maior média mensal de $AE_{440-870\text{ nm}}$ ($1,52 \pm 0,15$), com valor semelhante ao encontrado por Landulfo et al. (2009) para setembro/2007 cuja média $AE_{440-870\text{ nm}}$ foi de $1,50 \pm 0,12$. Como visto anteriormente, este mês também apresentou a maior média de $AOD_{500\text{ nm}}$ ($0,47 \pm 0,42$), e este aumento na concentração de aerossóis, acompanha um aumento na distribuição de volume de partículas, com raios volumétricos médios de $0,14$ e $5\text{ }\mu\text{m}$ (figura 21) e predominância de partículas finas (maior AE), indicando a presença de partículas provenientes de emissões veiculares e de outras fontes, como a queima de biomassa (este mês apresentou altas concentrações de BC e enxofre).

Figura 20 Gráfico boxplot com a média diária do $AE_{440-870\text{ nm}}$ entre agosto/2019 e agosto/2020.



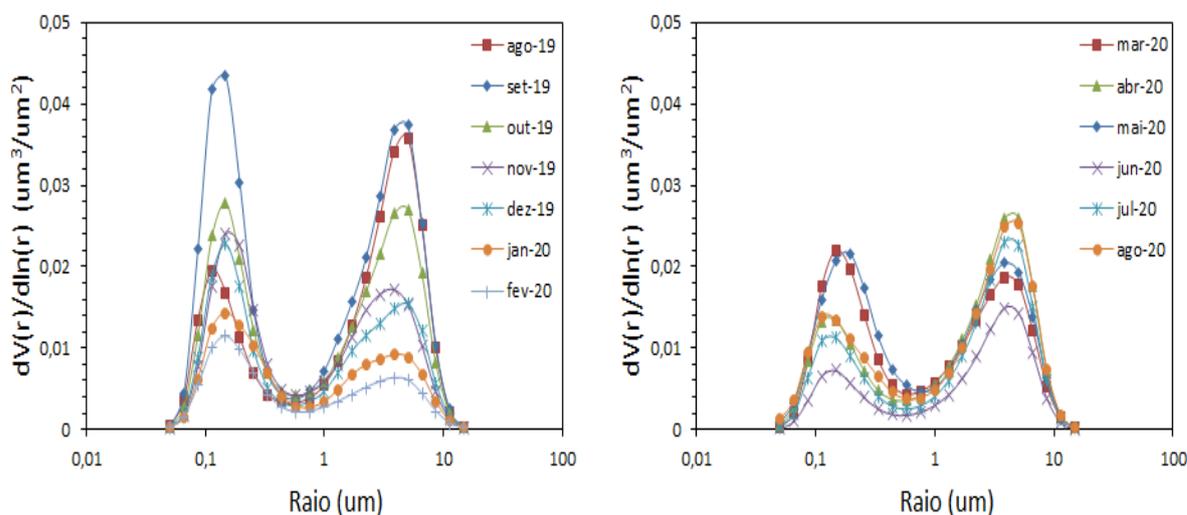
Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

Alguns meses do período analisado apresentaram grande amplitude nos valores de $AE_{440-870\text{ nm}}$, e diferentes distribuições bimodais para o tamanho das partículas. Dezembro de 2019 obteve média $AE_{440-870\text{ nm}}$ de $1,29 \pm 0,34$, máximo de $1,67$ e mínimo de $1,09$, e outliers nos dias 16 ($0,38$) e 21 ($0,53$) (figura 20), com predominância de partículas finas de raio volumétrico médio de $0,14\text{ }\mu\text{m}$. Abril de 2020 apresentou média de $1,17 \pm 0,22$, máximo de $1,53$ e mínimo de $0,98$ (figura 20), representando a dominância das partículas da moda grossa, com raio volumétrico médio de $5\text{ }\mu\text{m}$ (figura 21). Foi o mês com menor índice de precipitação no período analisado, o que pode ter contribuído com maior ressuspensão de poeira de solo

(partículas maiores em suspensão).

Junho de 20 também apresentou alta variabilidade de $AE_{440-870\text{ nm}}$ (máximo 1,43 e mínimo 0,89), com média de $1,16 \pm 0,22$ (figura 20), indicando a presença em maior número de partículas da moda grossa (raio volumétrico médio $3,8\ \mu\text{m}$), mas com menor distribuição de volume (figura 21). Isto pode ter ocorrido porque este mês teve a menor média mensal de $AOD_{500\text{ nm}}$ do período analisado, representando uma menor carga de aerossóis (figura 18), em decorrência do acumulado de chuvas na última semana do mês (figura 13), diminuindo a concentração de partículas em suspensão na atmosfera.

Figura 21 Médias mensais da distribuição volumétrica de tamanho do aerossol, dados obtidos da rede AERONET, entre agosto de 2019 e fevereiro de 2020 (esquerda) e entre março e agosto de 2020 (direita).



Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

A distribuição do tamanho de partículas na figura 21, para os meses de agosto de 2019, junho, julho e agosto de 2020, mostra uma distribuição com maior dominância de partículas da moda grossa, cujos raios volumétricos médios variaram entre $3,8$ e $6,6\ \mu\text{m}$, e baixos valores de $AE_{440-870\text{ nm}}$. O fator que pode contribuir com o aumento na distribuição de partículas da moda grossa é a ressuspensão do solo, provocada pela baixa umidade e ventos mais fortes durante os meses do período seco (tabela 3), e conforme visto anteriormente na figura 14, esses meses tiveram um aumento dos elementos químicos Al, Si, Fe e Ca associados a partículas do solo.

Os meses de outubro de 2019 e março de 2020 apresentaram igual distribuição de volume para partículas grossas (raios volumétricos médios $3,8$ e $5\ \mu\text{m}$, respectivamente) e finas (raio volumétrico médio $0,14\ \mu\text{m}$). Estas partículas da moda grossa podem estar associadas ao transporte de brisas marítimas, e segundo Da

Rocha *et al.* (2012) podem corresponder a 11,7% da composição do aerossol em São Paulo.

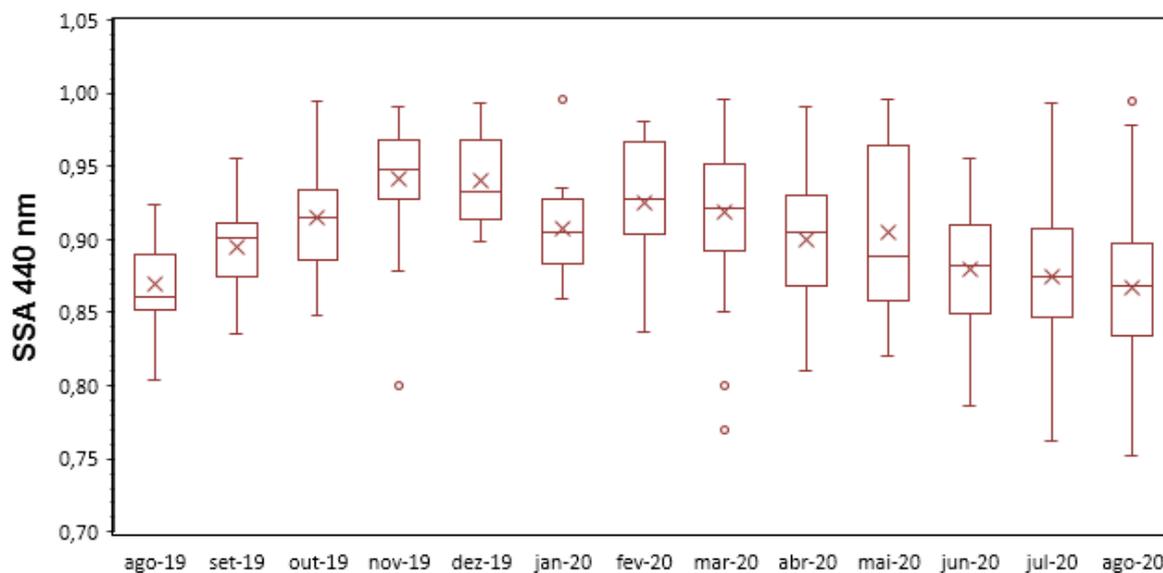
5.2.3 Albedo simples (SSA) e dependência espectral

As propriedades de espalhamento e absorção dos aerossóis têm um papel importante no balanço radiativo na atmosfera, através de efeitos diretos. Os aerossóis são misturas complexas, de diversas fontes de emissões (naturais ou antropogênicas), e podem ser modificados por processos físicos e químicos na atmosfera, causando mudanças na forçante radiativa. O albedo simples (SSA) representa a contribuição relativa do espalhamento para a extinção da radiação na coluna atmosférica, trazendo informações sobre a natureza intrínseca das partículas.

A figura 22 apresenta as médias mensais de SSA, para comprimento de onda 440 nm ($SSA_{440\text{ nm}}$), com valor mínimo de 0,87 e máximo de 0,94. Esta grande variabilidade mensal de $SSA_{440\text{ nm}}$, mostra a complexidade da composição do aerossol na cidade de São Paulo, podendo variar muito devido as suas várias fontes de emissão, reações fotoquímicas, transporte (local e regional) e crescimento higroscópico.

Em maio de 2020 verifica-se a maior variabilidade nos valores de $SSA_{440\text{ nm}}$, com média de SSA $0,90 \pm 0,06$. Este valor mais alto em relação aos outros meses do período seco, pode estar relacionado com a menor concentração de BC (partícula mais absorvedora) para o mês, cuja média foi de $1,14 \pm 0,35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Neste mês ainda haviam restrições a circulação devido a pandemia, o que ocasionou a diminuição das emissões veiculares. Além disso, neste mês houve uma igual distribuição do volume de partículas tanto da moda grossa como da moda fina, e a análise química indicou um aumento na concentração de elementos associados a partículas do solo (Si, Cu, Na e Fe), que são mais espalhadoras de radiação (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2013).

Figura 22 Gráfico boxplot com a média mensal do SSA_{440 nm} entre agosto de 2019 e agosto de 2020



Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

Setembro de 2019 apresentou média de SSA_{440 nm} ($0,90 \pm 0,03$) igual a maio de 2020, mas com algumas características diferentes nas fontes de emissão. A maior média de AOD_{500nm} ($0,47 \pm 0,42$) foi registrada em setembro de 2019, e alguns dias apresentaram valores maiores que 1 (dias 19 e 20), indicando um grande aumento na concentração de partículas na atmosfera durante o mês. Como este mês foi anterior ao início da pandemia, as emissões veiculares tiveram uma contribuição maior, impactando no aumento da concentração de BC ($2,17 \pm 1,74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) em relação a maio de 2020.

Os meses de inverno (entre maio e setembro) são fortemente afetados pela chegada de partículas de queima de biomassa de longas distâncias, e segundo Yamasoe *et al.* (2017) as partículas de aerossóis destas fontes, são menos absorvedoras que as de fontes locais. Neste estudo, a média mensal de SSA_{440 nm} durante estes meses indicou a dominância de partículas mais absorvedoras, isto ocorre porque mesmo com estes eventos de queima trazendo partículas menos absorvedoras, na média as emissões locais, principalmente de BC, são mais dominantes.

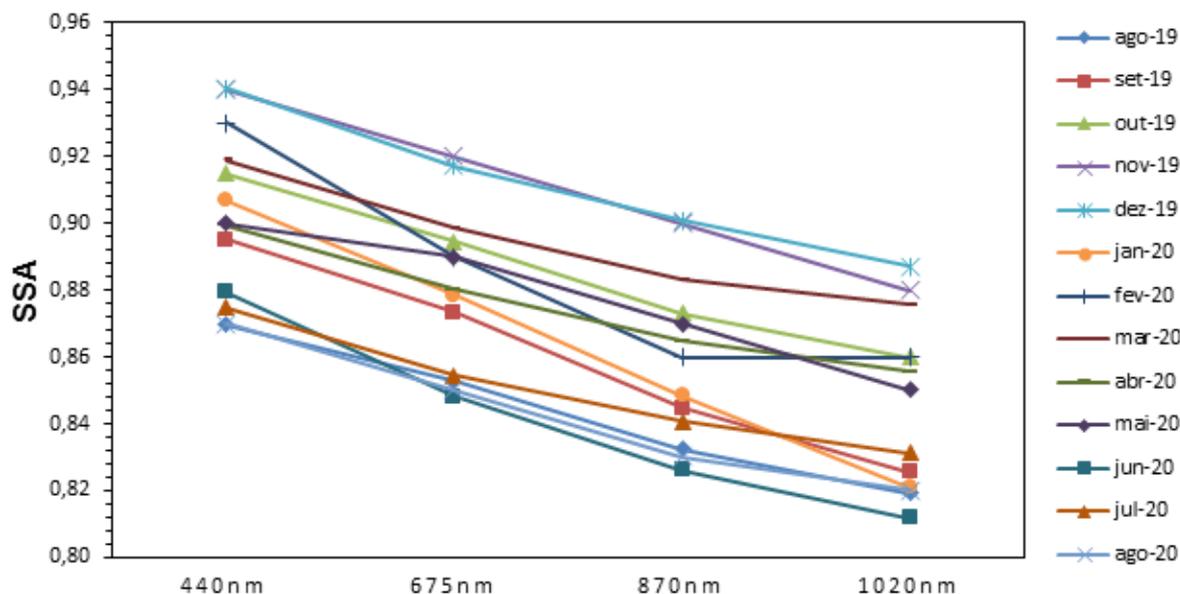
Valores mais altos de SSA_{440 nm} em março, novembro e dezembro podem estar associados a concentrações mais altas de aerossóis secundários, principalmente na forma de sulfatos (SO_4^{2-}), devido a oxidação em fase gasosa do dióxido de enxofre

(SO_2), emitido pela queima de combustíveis e biomassa. Os sulfatos são partículas mais espalhadoras da radiação incidente (*Intergovernmental Panel on Climate Change*, 2013), e segundo estudo realizado por Vasconcelos (2021) na ZL de São Paulo, podem representar até 13,6% em massa do $MP_{2,5}$. A alta umidade relativa do ar pode favorecer processos de coagulação de partículas finas, e/ou crescimento higroscópico (ECK *et al.*, 2010).

A dependência espectral de SSA pode ser útil para determinar a composição química e física das partículas. Partículas de poeira, por exemplo, principalmente na forma de íons, apresentam forte absorção no UV e comprimentos de ondas curtos, mas fraca absorção no infravermelho (ECK *et al.*, 2010), portanto sua SSA tende a aumentar com o comprimento de onda. Enquanto que para aerossóis com predominância de partículas provenientes de queima de biomassa e combustíveis, a absorção é mais forte nos comprimentos de onda de luz visível, e mais fraca em comprimentos de onda maiores, por isso a SSA tende a diminuir com o comprimento de onda (BERGSTROM *et al.*, 2007).

A figura 23 mostra que a dependência espectral registrada em todos os meses, confirmando que São Paulo é fortemente impactada por emissões veiculares e de queima de biomassa, devido ao decréscimo da SSA com o aumento do comprimento de onda. As menores médias mensais de $SSA_{440\text{ nm}}$ foram encontrados nos meses de agosto de 2019 ($0,87 \pm 0,03$), julho de 2020 ($0,87 \pm 0,05$), agosto de 2020 ($0,87 \pm 0,05$) e junho de 2020 ($0,88 \pm 0,04$). Este resultado pode ter influência do aumento da concentração de BC (figura 15), durante os meses do período seco, que são partículas altamente absorvedoras e emitidas principalmente por fontes veiculares.

Figura 23 Dependência espectral do albedo de espalhamento simples (SSA) para os comprimentos de onda 440, 675, 870 e 1020 nm, entre agosto de 2019 e agosto de 2020.



Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

Em novembro, dezembro de 2019, janeiro, e fevereiro de 2020 a quantidade de dados ópticos foi menor, porque a condição para obter os valores de SSA com os fotômetros da rede AERONET é com AOD > 0,4. Nestes meses tem-se uma menor concentração de partículas na atmosfera devido ao período de chuvas, e em fevereiro de 2020, registrou-se uma grande quantidade de chuva, chegando ao acumulado de 402 mm (tabela 3). Entre outubro de 2019 e abril de 2020, a média mensal de SSA₄₄₀ nm variou entre 0,90 e 0,94 (figura 22), sendo que novembro e dezembro/2019 apresentaram os maiores valores mensais de SSA ($0,94 \pm 0,04$ e $0,94 \pm 0,03$), indicando uma maior contribuição de partículas espalhadoras.

Durante o período das chuvas, entre outubro de 2019 e março de 2020, houve uma predominância de partículas finas, da moda de acumulação, com raio volumétrico médio de $0,14 \mu\text{m}$. Estas partículas podem estar associadas as emissões veiculares de gases precursores SO_2 e NO_x (óxidos de nitrogênio), produzidos na queima de combustível, e também podem ser emitidos por indústrias próximas ao local de estudo. Esses gases SO_2 reagem na atmosfera formando sulfatos (SO_4^{2-}), enquanto o NO_x reage para formar nitratos (NO_3^-), e amônio (NH_4^+), partículas fortemente espalhadoras de radiação solar (WALLACE; HOBBS, 2006). Sulfatos (13,6%), nitratos (2,9%) e amônio (2,8%), podem corresponder com até 20% da massa de MP_{2,5} em São Paulo (VASCONCELOS, 2021), como já discutido acima. Também durante esse

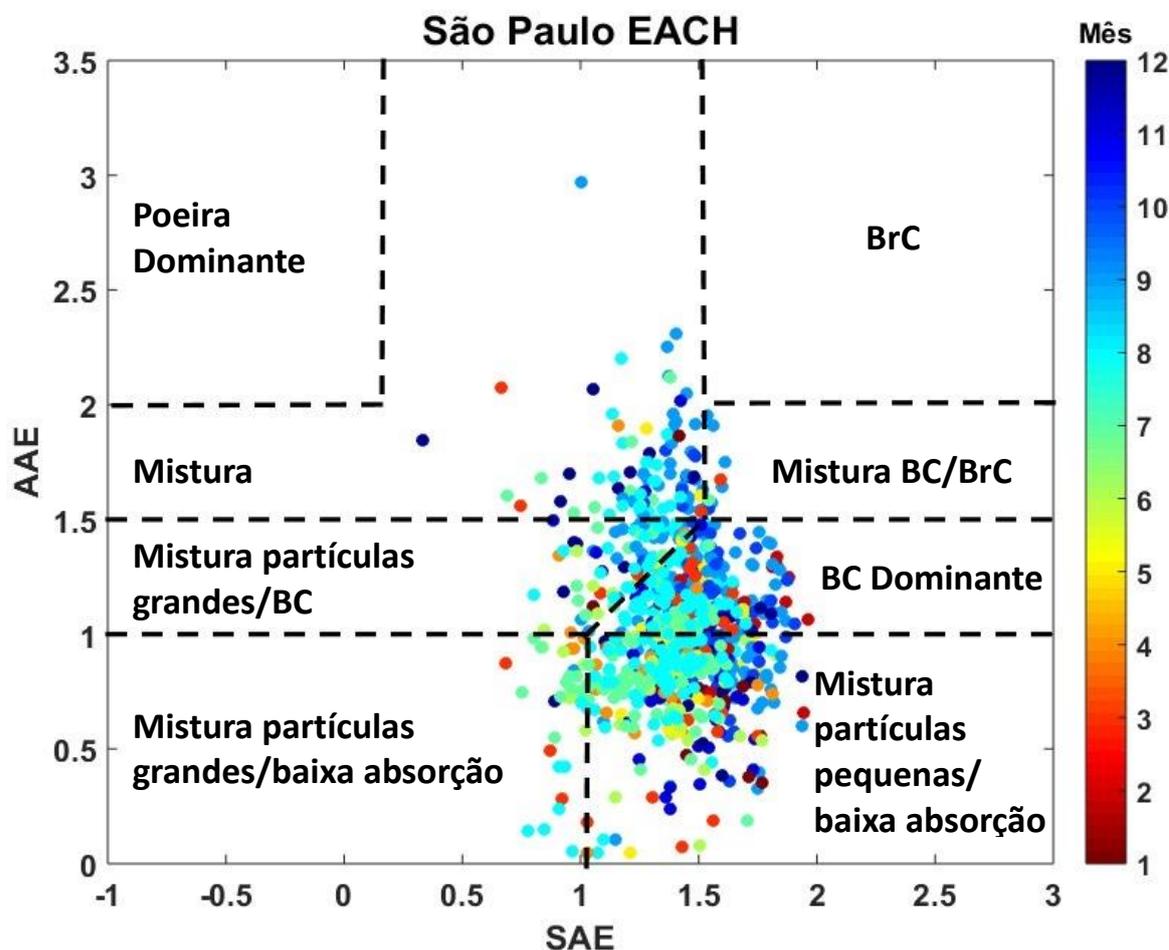
período, registraram-se as menores concentrações de BC (figura 15), diminuindo os efeitos de absorção da radiação.

5.2.4 Matriz de Ångström como indicativo dos compostos do aerossol

Para identificar os tipos de aerossóis predominantes e suas variações mensais, este estudo utilizou o método descrito por Cazorla *et al.* (2013). Este método utiliza a relação entre a dependência espectral do coeficiente de absorção AAE, como indicador da composição química do aerossol e a SAE, como indicativo do tamanho dominante das partículas. Valores de SAE superiores a 1,0 indicam a predominância de partículas finas, geralmente associadas à poluição urbana ou queima de biomassa, enquanto valores de SAE menores que 1,0 indicam a presença de partículas da moda grossa, tipicamente associadas a sal marinho e poeira mineral. Por exemplo, valores mais baixos de SAE e valores mais altos de AAE geralmente estão relacionados a poeira mineral (RUSSELL *et al.*, 2010), enquanto o BC tem uma dependência espectral inversamente proporcional ao comprimento de onda (λ^{-1}), com valores de AAE em torno de 1,0 (BERGSTROM *et al.*, 2001).

Os valores de AAE e SAE foram obtidos a partir do cálculo descrito na seção 2.4.7, utilizando-se os produtos de inversão de profundidade óptica de absorção e de espalhamento, disponibilizados na rede AERONET para os comprimentos de onda 440 e 675 nm. A partir desses valores obtemos um gráfico de dispersão, a chamada matriz de Ångström, que permite classificar os tipos de aerossóis dominantes a partir de suas características ópticas. A figura 24 apresenta a aplicação da matriz de Ångström para os dados da AERONET obtidos entre agosto de 2016 e agosto de 2020. Foi utilizada uma base de dados maior para melhor caracterização dos tipos de aerossóis com maior contribuição em São Paulo.

Figura 24 Matriz de Angstrom AAE vs SAE para comprimentos de onda 440 e 675 nm, com os valores obtidos na rede AERONET entre agosto de 2016 e agosto de 2020.



Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

Os dados do período apresentaram menor variabilidade nos valores de SAE (valores entre 1 e 2), ou seja, pouca variação no tamanho das partículas. Há forte variabilidade na composição química, maior variação nos valores de AAE (valores entre 0 e 2,5). CAZORLA *et al.* (2013) encontraram o SAE entre 1 e 2 para poluentes derivados da combustão de combustíveis fósseis (como BC), e o AAE entre 0,5 e 1,5 em área urbana. Pode-se observar que a atmosfera de São Paulo é dominada por partículas finas ($SAE > 1,0$), com maior contribuição de BC. As partículas de poeira mineral com $AAE > 1,5$ (LACK e CAPPA, 2010), tiveram menor influência, pois a AAE teve poucos dados acima de 1,5 (na região de mistura) e nenhum dado na região de poeira dominante.

O intervalo de valores encontrado foi maior para os meses úmidos. Durante a estação chuvosa as partículas pequenas e menos absorventes foram as mais

dominantes. Dezembro de 2020 e janeiro de 2019 apresentaram os maiores valores de SSA devido ao predomínio de aerossóis secundários como o sulfato (menos absorvedor e mais espalhador da radiação). A Figura 14 também apresentou concentração de enxofre elevado nos meses de março, abril e maio de 2020. Como a quantidade de dados foi limitada, será necessário a obtenção de mais valores para uma estatística mais significativa.

5.3 Estudo de Caso

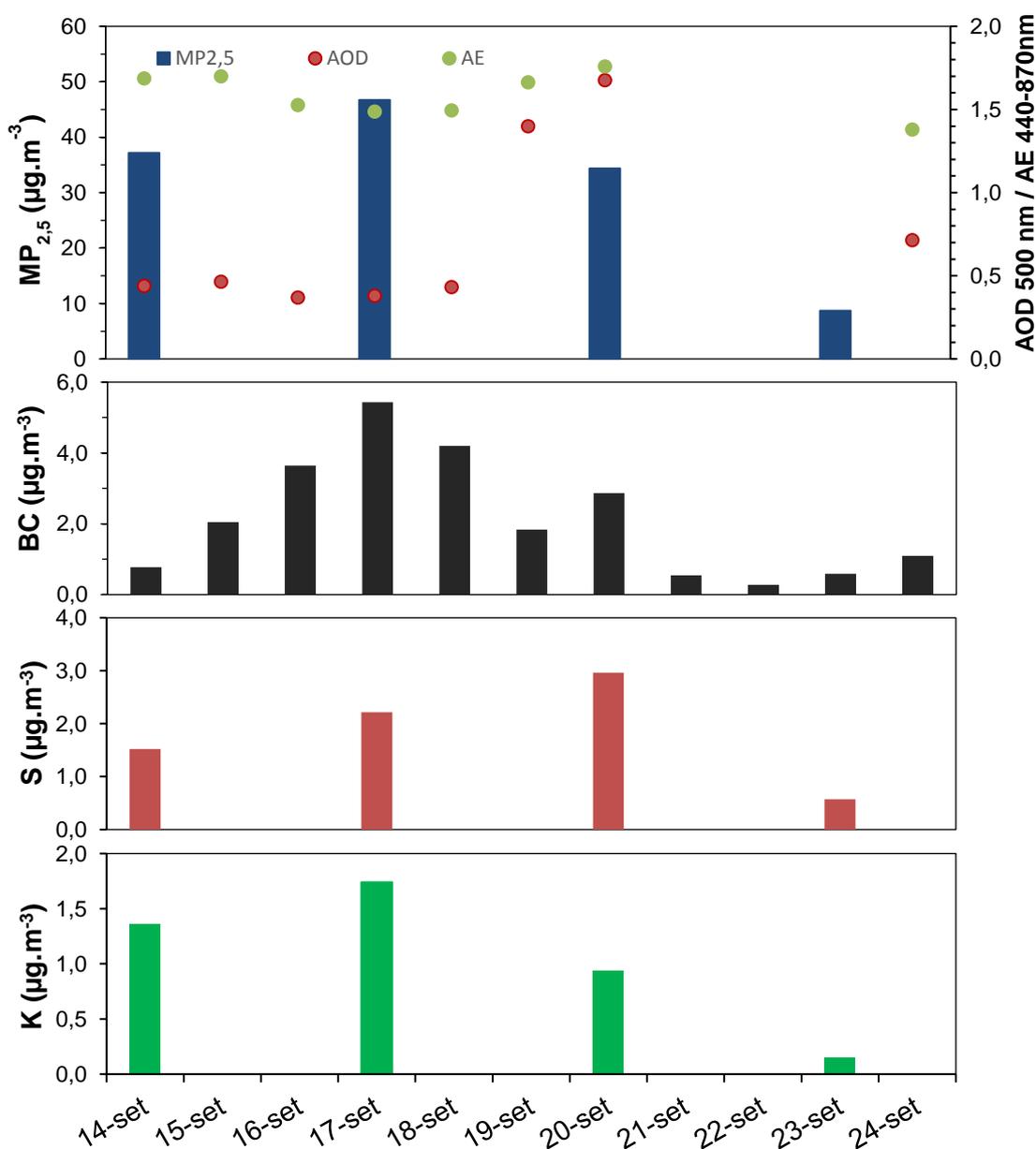
Como visto anteriormente, setembro de 2019 apresentou a maior média mensal de AOD_{500nm} ($0,47 \pm 0,42$). Esta média mais alta de AOD deve-se principalmente aos valores encontrados nos dias 19 e 20, cujas médias diárias foram as maiores durante o estudo, com respectivamente $1,40 \pm 0,19$ e $1,68 \pm 0,06$, indicando uma fonte de emissão adicional. Para identificar a possível causa destes picos de AOD_{500nm} , foram analisados os valores de AOD_{500nm} e $AE_{440-870 nm}$ e as concentrações de $MP_{2,5}$ e BC, enxofre (S) e potássio (K), obtidas entre os dias 14 e 24 de setembro de 2019, como mostra a figura 25.

Ao analisar os dias anteriores a este evento, entre os dias 14 e 18 de setembro/2019, nota-se que os valores de AOD_{500nm} variaram entre 0,37 e 0,46, bem mais baixos que as médias registradas nos dias 19 e 20. Neste período os valores de $AE_{440-870 nm}$ obtiveram média de 1,58, mostrando a dominância de MP da moda fina. A concentração de $MP_{2,5}$ nos dias 14 ($37,16 \mu g.m^{-3}$) e 17 ($46,71 \mu g.m^{-3}$) registrou um aumento em relação à média de setembro/2019 ($23,9 \pm 13,1 \mu g.m^{-3}$). Neste mesmo período o BC apresentou aumento de concentração com máximo de $5,43 \mu g.m^{-3}$ no dia 17. Estes dias apresentaram estabilidade atmosférica, causadas pelo predomínio de massas de ar quente e seco, com ausência de chuvas (figura 13), o que dificultou a dispersão de poluentes próximo a superfície, aumentando a concentração de $MP_{2,5}$ e BC. A análise elementar mostrou um aumento na concentração de S e K durante este período, indicando uma possível contribuição de queimadas de fontes locais, como o lixo.

Os valores de AOD_{500nm} não acompanharam o aumento na concentração de $MP_{2,5}$, durante o período, pois conforme relatado na seção 5.2.1, a correlação entre o $MP_{2,5}$ e a AOD_{500nm} é baixa ($r = 0,33$). No dia 19 ocorre um aumento na média diária de AOD_{500nm} , atingindo seu valor máximo no dia 20, indicando uma alta carga de aerossóis na atmosfera da cidade de São Paulo durante esses dois dias. Ao analisar

os valores de BC, nota-se uma diminuição da concentração no dia 19, com leve aumento no dia 20. A concentração de $MP_{2,5}$ ($34,39 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) registrada no dia 20, também diminuiu em relação a análise do dia 17, mostrando que houve uma redução da concentração de MP e BC próximo a superfície, mas uma fonte de emissão adicional causou o aumento da AOD em altitudes mais elevadas.

Figura 25 Gráfico de dispersão da concentração de $MP_{2,5}$, AOD (500 nm), AE (440-870 nm), enxofre (S) e potássio (K) entre os dias 14 e 24 de setembro de 2019.

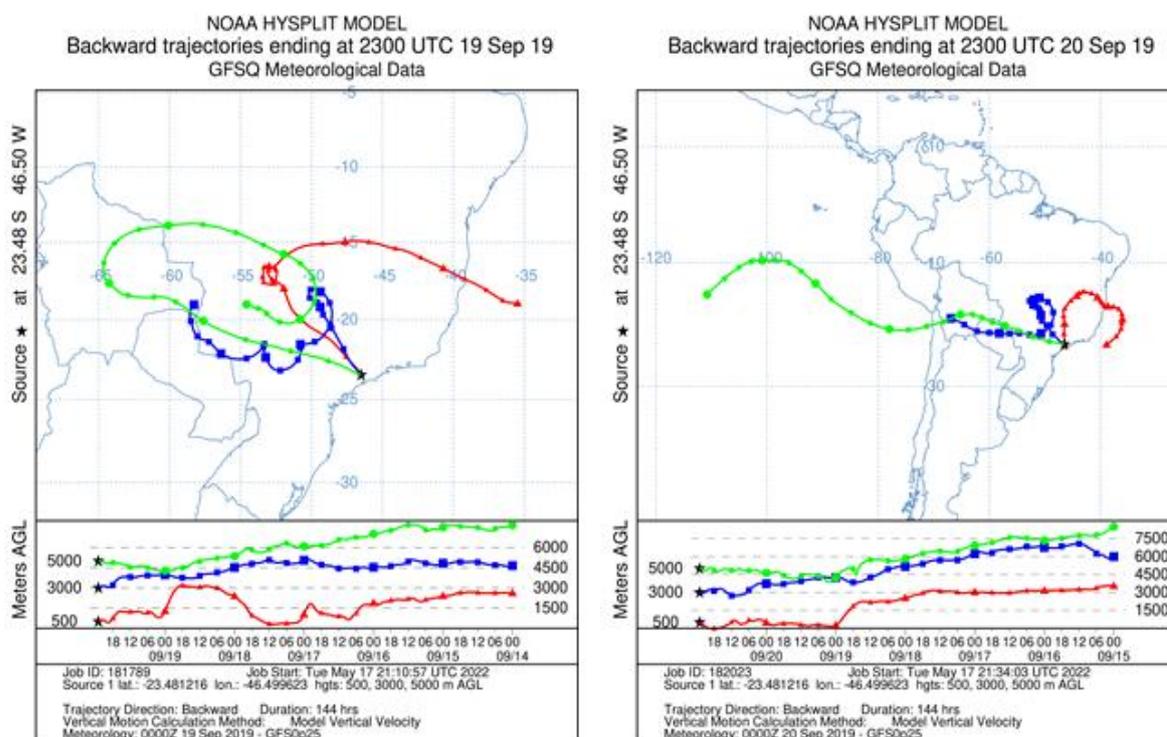


Fonte: Erick V. R. Vieira, 2021.

Para identificar a origem desse MP utilizou-se modelo HYSPLIT - NOAA, para a obtenção das trajetórias de deslocamento das massas de ar em diferentes altitudes.

A figura 26 mostra as trajetórias de 5 dias anteriores aos dias 19 e 20, para massas de ar que se deslocaram para a cidade de São Paulo durante esse período. Observa-se que as massas de ar que se deslocaram de altitudes de 3000 m (em vermelho), oriundas do oceano atlântico, passando pelo estado de Minas Gerais, região centro-oeste e chegando na capital a 500 m da superfície. Outras massas de ar de em altitudes mais elevadas (em verde e azul), tiveram suas trajetórias passando por países como Bolívia e Paraguai, e pela região centro-oeste, antes de chegarem a São Paulo.

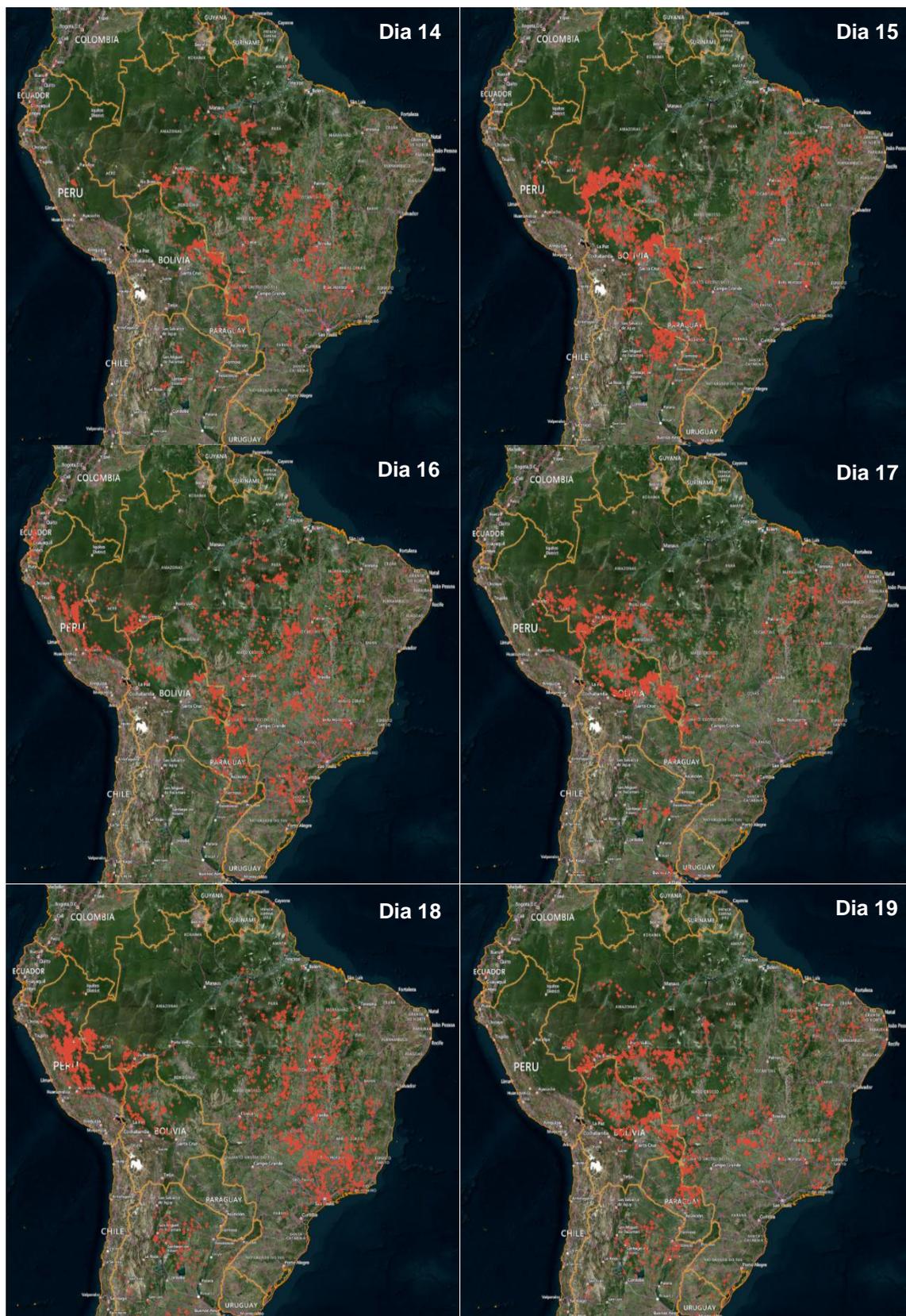
Figura 26 Trajetória de massas de ar simulada pelo modelo HYSPLIT - NOAA, de 5 dias anteriores até a chegada nos dias 19/09/2019 (esquerda) e 20/09/2019 (direita).



Fonte: HYSPLIT - NOAA

O período analisado neste estudo de caso ocorreu durante a estação seca entre julho e setembro, onde tem-se um aumento dos focos de queimadas por todo o país, principalmente nas regiões norte e centro-oeste, e também nos países vizinhos. No estado de São Paulo os focos de queimadas são gerados principalmente pela queima da cana-de-açúcar. A figura 27 mostra os focos de queimadas dos 5 dias anteriores ao aumento na AOD dos dias 19 e 20, obtidos do banco de dados de queimadas do INPE.

Figura 27 Focos de queimadas detectados em países da América do Sul e estados do Brasil, pelo sensor MODIS do satélite AQUA, dos dias 14, 15, 16, 17 e 18 de setembro de 2019.



Fonte: INPE- Queimadas

As imagens dos dias 14, 15 e 16 mostram muitos focos de queimadas na Bolívia, Argentina e no Paraguai por onde passaram as massas de maior altitude. Ao passar por essas regiões, com o auxílio das circulações atmosféricas de movimento ascendente e as altas temperaturas produzidas durante a combustão da biomassa, este material particulado consegue atingir alturas entre 3 e 10 km (baixa e média troposfera) (FREITAS *et al.*, 2005). Na troposfera com a velocidade maior dos fluxos de ar, o MP pode ser transportado por grandes distâncias causando impactos na atmosfera em escala local, regional e/ou global, além de dificultar sua remoção que é mais eficiente dentro da camada limite superior, aumentando o tempo de vida médio do MP na atmosfera. No dia 18 ocorre um aumento de focos de queimada nos estados de Minas Gérias e Rio de Janeiro e na região centro-oeste, por onde passou a massa de ar (em vermelho) que chegou em São Paulo nos dias 19 e 20, a 500m de altitude.

A chegada dessas massas de ar com plumas de queimadas, impactaram diretamente a profundidade óptica (AOD_{500nm}), entre os dias 19 e 20. O alto valor de $AE_{440-870 nm}$ desses dias, indica que essas partículas de queima de biomassa também pertencem predominantemente a moda fina. A análise química da composição do $MP_{2,5}$ do dia 20 (figura 25) indicou um aumento na concentração de elementos ligados a queima de biomassa. Houve um aumento na concentração de BC, enxofre, e o potássio manteve-se em níveis elevados, mostrando que houve uma distribuição de parte deste MP nas camadas mais próximas a superfície.

Nos dias seguintes 21 e 22, há registro de chuvas, ocasionando a diminuição das concentrações de BC e de $MP_{2,5}$ registrado no dia 23. Nesses dias não foi possível obter os dados ópticos devido as chuvas, mas no dia 24 o fotômetro registrou a diminuição da AOD_{500nm} e do $AE_{440-870 nm}$, indicando menor carga de aerossol na atmosfera, e um aumento no tamanho das partículas dominantes.

6 Conclusões

Os resultados das análises das amostras de $MP_{2,5}$ e BC realizadas na EACH-USP entre agosto de 2019 e agosto de 2020, mostraram um aumento das concentrações durante os meses de inverno. A média de concentração de $MP_{2,5}$ foi de $15,92 \pm 10,87$ e 42,8% das amostras estavam fora do padrão estabelecido pela OMS. Essas concentrações foram impactadas principalmente pela emissão veicular, oriundas de tráfego local, com contribuição de 42% para veículos pesados e 9,9% para veículos leves. A média da concentração de BC para os meses da estação seca (maio a setembro) foi mais do que o dobro registrado na estação chuvosa.

Entre março e maio houve uma redução nos valores de $MP_{2,5}$ e BC, devido às restrições de circulação na pandemia. Na análise elementar o enxofre foi o elemento mais abundante no $MP_{2,5}$, por ser emitido de diversas fontes, e com maior contribuição das fontes associadas a queima de combustível. Elementos associados a poeira do solo (Al, Si, Fe, Ca, Cu e Zn) tiveram grande contribuição nos períodos secos, indicando a ressuspensão destas partículas.

Os dados fornecidos pela rede AERONET, permitiram determinar as características do aerossol, através da profundidade óptica (AOD_{500nm}), albedo simples (SSA_{440nm}) e Coeficiente de Ångström ($AE_{440-870nm}$). A média para AOD_{500nm} do período analisado foi de $0,20 \pm 0,15$, com valores maiores, durante os meses do período seco. Nesses meses os valores de $AE_{440-870nm}$ também aumentaram, indicando mais partículas finas na atmosfera, tanto de queima de biomassa quanto de emissões veiculares. A dependência espectral mostrou que a SSA diminuiu com o aumento do comprimento de onda, característica de áreas urbanas. A classificação da matriz Ångström confirmou a predominância de partículas finas associadas principalmente ao BC, enquanto no período chuvoso houve predomínio de aerossóis secundários (menos absorventes) como o sulfato.

O estudo de caso mostrou que os eventos de queimadas locais impactam mais diretamente as concentrações de $MP_{2,5}$, BC e dos elementos relacionados a essa fonte, medidos em superfície. O aumento na AOD_{500nm} ocorreu após a entrada de massas de ar com alta carga de aerossóis, principalmente devido ao transporte de queima de biomassa de longas distâncias. O $AE_{440-870nm}$ mostrou que essas partículas de queimadas são predominantemente finas.

Os resultados mostram que as concentrações de $MP_{2,5}$ e BC encontradas são altas, principalmente devido ao tráfego de veículos em áreas próximas ao local de estudo. Apenas durante o início do período de restrição a circulação devido a pandemia, as concentrações diminuíram para níveis próximos ao da OMS.

Estes resultados buscam dar conhecimento sobre os impactos dos aerossóis na qualidade do ar, clima e meio ambiente, indicando a necessidade de implantação de políticas públicas que possam minimizar os impactos de emissões veiculares, incentivando o uso de alternativas, como o transporte público e bicicletas. Mais estudos devem ser realizados, principalmente relacionados à identificação de fontes de aerossóis, assim como os efeitos radiativos das partículas, que podem modificar o clima da região.

7 Referências

ALBRECHT, B. **Aerosols, Cloud Microphysics, and Fractional Cloudiness.** Science, 245, 1227-1230, 1989.

ANDRADE, M. F. et al. **Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities**. Air Qual. Atmos. Health v.4, 100, 2010

ARTAXO, P.; et al. **Efeitos climáticos de partículas de aerossóis biogênicos e emitidos em queimadas na Amazônia**. Revista Brasileira de Meteorologia, v.21, n.3, 168-189, 2006.

BEAL, A. et al. **Inorganic Chemical Composition of Fine Particulates in Medium-Sized Urban Areas: A Case Study of Brazilian Cities**, Aerosol and Air Quality Research, 17: 920–932, 2017. ISSN: 1680-8584 print / 2071-1409 online doi:10.4209/aaqr.2016.07.0317.

BERGSTROM. R.W.; PILEWSKIE. P.; RUSSELL. P.B.; REDEMANN. J.; BOND. T.C.; QUINN. P.K.; SIERAU. B. **Spectral absorption properties of atmospheric aerosols**. Atmospheric Chemistry and Physics, v. 7, n. 23, p. 5937-5943, 2007.

BERGSTROM. R.W.; RUSSELL. P.B.; HIGNETT. P. Wavelength dependence of the absorption of black carbon particles: **Predictions and results from the TARFOX experiment and implications for the aerosol single scattering albedo**. Journal of

BRAGA, A. et al. **Poluição atmosférica e saúde humana**. Revista USP, (51), 58-71, 2001. <https://doi.org/10.11606/issn.2316-9036.v0i51p58-71>.

BRITO, J. et al. **Disentangling vehicular emission impact on urban air pollution using ethanol as a tracer**. Sci Rep 8, 10679 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29138-7>.

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**. Sci. Tot. Environ. 518–519, 626–635. 2015.

CASTANHO, A., D. A.; ARTAXO, P. **Wintertime and summertime São Paulo aerosol source apportionment study**. 2001. Atmospheric Environment 3, 4889-902.

CAZORLA. A.; BAHADUR. R.; SUSKI. K.J.; CAHILL. J.F.; CHAND. D.; SCHMID. B.; RAMANATHAN. V.; PRATHER. K.A. **Relating aerosol absorption due to soot**

organic carbon and dust to emission sources determined from in-situ chemical measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 13, p. 9337-9350, 2013.

CETESB. **Relatório de qualidade do ar no Estado de São Paulo.** 2020.

(disponível em www.cetesb.sp.gov.br).

DA ROCHA, G. O. et al. **Seasonal distribution of airborne trace elements and water-soluble ions in São Paulo Megacity, Brazil.** *J. Braz. Chem. Soc.*, São Paulo, v. 23, n. 10, p. 1915-1924, Oct. 2012. Available from <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532012001000022&lng=en&nrm=iso>. access on 30 Nov. 2020. Epub Nov 06, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532012005000062>.

DALY, A.; ZANNETTI, P. **An Introduction to Air Pollution – Definitions, Classifications, and History.** Chapter 1 of AMBIENT AIR POLLUTION, 2007. Published by The Arab School for Science and Technology (ASST) (<http://www.arabschool.org.sy>) and The EnviroComp Institute (<http://www.envirocomp.org/>).

DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO-DENATRAN. 2020.

<https://www.gov.br/infraestrutura/pt-br/assuntos/transito/conteudo-denatran/frota-de-veiculos-2020>. Acesso em 01/12/2020.

DUBOVIK, O.; SMIRNOV, A.; HOLBEN, B. N.; KING, M. D.; KAUFMAN, Y. J.; ECK, T. F.; SLUTSKER, I. **Accuracy assessments of aerosol optical properties retrieved from Aerosol Robotic Network (AERONET) Sun and sky radiance measurements.** 2000. *J. Geophys. Res.*, **105** (D8) , 9791-9806 .

ECK, T.F.; et al. **Climatological aspects of the optical properties of fine/coarse mode aerosol mixtures.** *Journal of Geophysical Research*, v. 115, p. D19205, 2010.

FINLAYSON-PITTS B. J.; PITTS J. N. **Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere.** Cambridge: Academic Press, 2000. ISBN 9780122570605.

FOOT, J.S; LEESON, M.J. (1987). **Aerosol single-scattering albedo: A method for obtaining climatological data.** *Atmospheric Environment* (1987), 21 (7), 1665–1670. doi: 10.1016 / 0004-6981 (87) 90328-3.

FORSTER, P., et al (Ed.). (2007). **Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing Chapter 2**. United Kingdom: Cambridge University Press.

FREITAS, S. R.; et al. **Emissões de queimadas em ecossistemas da América do Sul**. Estudos Avançados, São Paulo, v. 19, n. 53, p. 167-185, 2005. DOI: 10.1590/s0103-40142005000100011.

FREITAS, S. R.; LONGO, K. M.; SILVA DIAS, M. A. F.; SILVA DIAS, P. L. **Emissões de queimadas em ecossistemas da América do Sul**. Estudos Avançados, v. 19 (53), 2005.

GILES, D. M., SINYUK, A., SOROKIN, M. G., SCHAFER, J. S, SMIRNOV, A., SLUTSKER, I., ECK, T. F., HOLBEN, B. N., LEWIS, J. R., CAMPBELL, J. R., WELTON, E. J., KORKIN, S. V. e LYAPUSTIN, A. I. **Advancements in the Aerosol Robotic Network (AERONET) Version 3 database – automated near-real-time quality control algorithm with improved cloud screening for Sun photometer aerosol optical depth (AOD) measurements**. Atmos. Meas. Tech., 12, 169–209, 2019. <https://doi.org/10.5194/amt-12-169-201>.

HETEM, I. G.; ANDRADE, M. F. **Characterization of Fine Particulate Matter Emitted from the Resuspension of Road and Pavement Dust in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil**. Atmos. 7: 31. 2016.

HOLBEN, B. N. et al. **AERONET – A federated instrument network and data archive for aerosol characterization**. Remote Sensing of Environment, vol. 66, 1-16, 1998.

HOLLER, F. James; SKOOG, Douglas A.; CROUCH, Stanley R. **Princípios De Análise Instrumental**. Tradução: Célio Pasquini et al. 6.ed. Porto alegre: Bookman, 2009. 332 p.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA-INMET. **São Paulo capital, balanço das condições de tempo no mês de setembro de 2020**.

https://portal.inmet.gov.br/uploads/notastecnicas/BOLETIM-SP_CAPITAL_SETEMBRO_2020.pdf, 2020. Acessado em 28/11/2020.

INTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. 2020.
<https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-paulo/panorama>, acesso em 04/06/2021.

IPCC. Fifth Assessment Report: Climate Change 2013. **Intergovernmental Panel on Climate Change**. Cambridge Univ. Press, 2013.

JACOBSON, M.Z. 2002. **Atmospheric Pollution: history, science and regulation**. Cambridge University Press, 412 p.

KAUFMAN, Y. J.; FRASER, R. S. **The Effect of Smoke Particles on Clouds and Climate Forcing**. *Science* 12 Sep 1997: Vol. 277, Issue 5332, pp. 1636-1639 DOI: 10.1126/science.277.5332.1636.

LANDULFO, E.; FREITAS, S.R.; LONGO, K.M.; UEHARA, S.T.; SAWAMURA, P. A **comparison study of regional atmospheric simulations with and elastic backscattering lidar and sunphotometry in an urban area**. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 9, n. 18, p. 6767-6774, 2009.

LEMES, M. C. R., RENOITA, M. S., CAPUCIN, B. C. **Impactos das queimadas na Amazônia no tempo em São Paulo na tarde do dia 19 de agosto de 2019**. *Revista Brasileira de Geografia Física* 13(3): 983-993, 2020.
<https://periodicos.ufpe.br/revistas/rbgfe>)

LIOU, K. N. **An introduction to atmospheric radiation**. San Diego: Academic Press, 2002.

MARTÍNEZ, Pedro José Pérez et al. **Effects of the COVID-19 pandemic on the air quality of the metropolitan region of São Paulo: analysis based on satellite data, monitoring stations and records of annual average daily traffic volumes on the main access roads to the city**. *Atmosphere*, v. 13, n. 1, p. 01-26, 2022.

MAYER, H. **Air pollution in cities**. *Atmospheric Environment* 33 (1999) 4029-4037.

MEHDI, Y.; HORNICK, J.C.; ISTASSE, L.; DUFRASNE; I. **Selenium in the Environment, Metabolism and Involvement in Body Functions**. *Molecules* 218, 3292-3311. 2013. doi:10.3390/molecules18033292

MIRANDA, R. M. et al. **Urban air pollution: a representative survey of PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities.** Air Qual. Atmos. Health (2012) 5: 63. <https://doi.org/10.1007/s11869-010-0124-1>.

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

MIRANDA, R.M. et al. **Source apportionment of fine particulate matter by positive matrix factorization in the metropolitan area of São Paulo, Brazil.** Journal of Cleaner Production, 202. 2018.

MIRANDA, R.M.; LOPES, F., ROSARIO, N. E., YAMASOE, M. A., LANDULFO, E., ANDRADE, M.F. **The Relationship between aerosol particles chemical composition and optical properties to identify the biomass burning contribution to fine particles concentration: a case study for São Paulo city, Brazil.** Environ Mon Assess 189(1): 1-15, 2016. doi: 10.1007/s10661-016-5659-7.

MIRANDA, Regina Maura de et al. **Relationship between black carbon (BC) and heavy traffic in São Paulo, Brazil.** Transportation Research Part D: Transport and Environment, v. 68, p. 84-98, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.trd.2017.09.002>. Acesso em: 16 jun. 2022.

MOOSMÜLLER, H. e SORENSEN, C.M. **Single scattering albedo of homogeneous, spherical particles in the transition regime.** Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, Volume 219, 2018. Pages 333-338, ISSN 0022-4073. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2018.08.015>.

MOREIRA, G.A., ANDRADE, I.S., CACHEFO, A., LOPES, F.J.S., YOSHIDA, A.C., GOMES, A.A., DA SILVA, J.J., LANDULFO, E. **Influence of a Biomass-Burning Event in PM_{2.5} Concentration and Air Quality: A Case Study in the Metropolitan Area of São Paulo.** Sensors 21: 425, 2021.

MÜLLER, T., et al. (2011). **Characterization and intercomparison of aerosol absorption photometers: result of two intercomparison workshops.** Atmospheric Measurement Techniques 4(2): 245-268.

OLIVEIRA, M.C.Q.D., DRUMOND, A.; RIZZO, L.V. **Air pollution persistent exceedance events in the Brazilian metropolis of Sao Paulo and associated surface weather patterns.** *Int. J. Environ. Sci. Technol.* (2021).

<https://doi.org/10.1007/s13762-021-03778-1>. CrossRef:1; Web of Science:1.

OLMO N.R.S., et al. **A review of low-level air pollution and adverse effects on human health: implications for epidemiological studies and public policy.**

Clinics. 2011;66(4):681-690.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS - ONU. **Kyoto protocol to the united nations framework convention on climate change.**1998.

<https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS – ONU. **Report of the United Nations Conference on the Human environment.** Stockholm, 1972. <http://www.un-documents.net/aconf48-14r1.pdf>;

acessado em 04/07/2019.

OYAMA, B. S. et al. **Chemical characterization of organic particulate matter from on-road traffic in São Paulo, Brazil.** *Atmos. Chem. Phys.*, 2016. Copernicus

Publications 1680-7324. <https://acp.copernicus.org/articles/16/14397/2016/acp-16-14397-2016.pdf>.

PAATERO, P. **Least squares formulation of robust non-negative factor analysis.** *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 37, 23–35, 1997.

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

PEREIRA, G. M. et al. **Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment.**

Atmos. Chem. Phys., 17, 11943–11969, <https://doi.org/10.5194/acp-17-11943-2017>, 2017.

PEREIRA, G.; CAUMO, S.; GRANDIS, A.; NASCIMENTO, E.; CORREIA, A.; BARBOSA, H.; MARCONDES, M.; BUCKERIDGE, M.; VASCONCELLOS, P. 2021.

Physical and chemical characterization of the 2019 “black rain” event in the Metropolitan Area of São Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment.* 248. 118229. [10.1016/j.atmosenv.2021.118229](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118229).

- PETZOLD, A. et al. **Recommendations for reporting “black carbon” measurements.** *Atmospheric Chemistry Physics*, v.13, p. 8365–8379, 2013.
- PETZOLD, A.; SCHLOESSER, H.; SHERIDAN, P.; ARNOTT, W.; OGREN, J.; VIRKKULA, A. **Evaluation of Multiangle Absorption Photometry for Measuring Aerosol Light Absorption.** 2005. *Aerosol Science and Technology*. 39. 40-51. 10.1080/027868290901945.
- PETZOLD, A.; SCHÖNLINNER, M. **Multi-Angle Absorption Photometry - A New Method for the Measurement of Aerosol Light Absorption and Atmospheric Black Carbon.** *Journal of Aerosol Science*. 35. 421-441, 2004.
- RAMANATHAN, V.; CRUTZEN, P.J.; KIEHL, J.T.; ROSENFELD, D. **Aerosols, climate, and the hydrological cycle.** *Science*. 2001 Dec 7;294(5549):2119-24. doi: 10.1126/science.1064034. PMID: 117399 47.
- REFF, A.; EBERLY, S.I.; BHAVE, P.V. **Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods.** *J. Air Waste Manage. Assoc.* 57, 146–154, 2007.
- ROCKSTRÖM, J. et al. (2009). **A safe operating space for humanity.** *Nature* 461, 472–475. doi: 10.1038/461472^a.
- RUSSELL. P.B.; BERGSTROM. R.W.; SHINOZUKA. Y.; CLARKE. A.D.; DECARLO. P.F.; JIMENEZ. J.L.; LIVINGSTON. J.M.; REDEMANN. J.; DUBOVIK. O.; STRAWA. A. **Absorption Angstrom Exponent in AERONET and related data as an indicator of aerosol composition.** *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 10, p. 1155-1169, 2010.
- SÁNCHEZ-CCOYLLO, Odón R et al. **Vehicular particulate matter emissions in road tunnels in Sao Paulo, Brazil.** *Environmental monitoring and assessment* vol. 149,1-4 (2009): 241-9. doi:10.1007/s10661-008-0198-5
- SANTOS U.P., TERRA-FILHO M., LIN C.A., PEREIRA L.A., VIEIRA T.C., SALDIVA P.H., et al. **Cardiac arrhythmia emergency room visits and environmental air pollution in Sao Paulo, Brazil.** *J Epidemiol Community Health* 2008; 62: 267–272, doi: 10.1136/jech.2006.058123.

SCHUSTER, G. L.; DUBOVIK, O.; HOLBEN, B. N. **Angstrom exponent and bimodal size distributions**. J. Geophys. Res. 111. 1-14, 2006.
10.1029/2005JD006328.

SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. **Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change**. 2° Edition, Wiley, New Jersey, 2006.

STEIN, A.F.; DRAXLER, R.R.; ROLPH, G.D.; STUNDER, B.J.B; COHEN, M.D. e NGAN, F. **NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System**. 2015. Boletim da American Meteorological Society 96, 12 (2015): 2059-2077. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>

TWOMEY, S. **Pollution and the planetary albedo**. Atmospheric Environment, v. 8, p. 1251-1256, 1974.

VERÍSSIMO, T. G. **Análise do aerossol atmosférico em Acra, capital de Gana**. Dissertação (Mestre em Física) - Instituto de Física da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2016.

WALLACE, J. M.; HOBBS, P. V. **Atmospheric Science an Introductory Survey**. Second Ed. Elsevier. 2006

WHITBY, K. T. **The physical characteristics of sulfur aerosols**. Atmospheric Environment. Vol 12. pp 135.159, 1978, Printed in Great Britain.

WING, Sze Chow et al. **Measurement Report: Ten-year trend of PM_{2.5} major components and source tracers from 2008 to 2017 in an urban site of Hong Kong, China**. Preprint. Discussion started: 7 March, 2022.
<https://doi.org/10.5194/acp-2022-100>

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION - WMO. **Proceedings of the World Climate Conference**. Geneva, February 1979.

YAMASOE, M. A.; ARTAXO, P.; MIGUEL, A. H.; ALLEN, A. G. **Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of biomass burning in the Amazon Basin: Water-soluble species and trace elements**. Atmos. Environ., 34, 1641–1652, 2000.

YAMASOE, M. A.; CORRÊA, M. DE P. **Processos radiativos na atmosfera. Fundamentos.** Oficina de Textos. São Paulo, 2016.

YAMASOE, M. A.; ROSARIO, N.; BARROS, K. **Downward solar global irradiance at the surface in São Paulo city—The climatological effects of aerosol and clouds.** 2017. Journal of Geophysical Research: Atmospheres. 122. 10.1002/20.